

浮選法による水酸化鉄(III)沈殿の迅速除去を利用する 鉄マトリックス中のマグネシウムの定量

善木 道雄^①， 中口 真司^{*}， 桐栄 恭二^{**}

(1980 年 7 月 7 日受理)

水酸化鉄(III)沈殿の迅速ろ別除去を目的として、起ほう分離法の適用を考えた。マグネシウムは、pH 5.0~7.5 の範囲内で水酸化鉄(III)と共沈せず溶液中に完全に残る。一方、水酸化鉄(III)沈殿はオレイン酸ナトリウム存在下で、小気ほうを捕らえて完全に浮上分離する。これを吸引ろ過すれば、ろ材の目詰まりを起こすことなく簡単迅速にろ過できる。

本法は、鉄マトリックスの迅速除去法として有用性があり、又、水酸化鉄(III)と共沈する元素も同時に除去できると考えられ、妨害元素の除去法としても利用できる。本法を鉄鉱石、ボーキサイト、セメント中のマグネシウムの定量に応用し、満足すべき結果を得た。

1 緒 言

一般に、鉄マトリックス中の微量金属元素を定量分析する場合、大過剰存在する鉄がその分析法を妨害するため、なんらかの鉄の除去法が必要となる。溶媒抽出法、水銀陰極電解法、イオン交換分離法などが利用されるが、長時間を必要とし操作も比較的煩雑である。沈殿分離法も適用されるが、水酸化鉄(III)沈殿がゲル状でかさばっており、ろ材の目詰まりを起こし特に多量の試料の分析には適さない。

水池ら¹⁾²⁾は、水酸化鉄(III)沈殿を中心とする共沈浮選法を検討し、水溶液中の目的微量元素を気ほうを用い浮上分離濃縮した。その際、水酸化鉄(III)沈殿はすべて液面に存在し、又、沈殿がろ別しやすい形態に変わっているため、直接ろ過する方法に比べ、迅速な操作ができることを報告している。

著者らは、起ほう分離の迅速なる別操作に着眼し、この方法を濃縮捕集の目的ではなく、大過剰の鉄マトリックスの分離除去の目的に利用することを考えた。一般に、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及びある種の金属は、水酸化鉄(III)沈殿と共沈しないことが知られている³⁾。従って、これらの元素に対しては、起ほう分離法を用いれば迅速に鉄を除去できると考えられる。

本法は、元素としてマグネシウムを選び、起ほう分離のための基礎的条件について検討した。そして、これを利用して鉄鉱石、ボーキサイト、セメント中のマグネシウムの定量に応用し満足すべき結果を得た。

2 実 験

2.1 試 薬

マグネシウム標準溶液：和光純薬製原子吸光用標準溶液(1000 ppm)を希釈して用いた。

鉄(III)溶液：硫酸鉄(III)アンモニウム二十四水合物の 9.64 g を水に溶かして 100 ml とした (11 mg Fe/ml)。

オレイン酸ナトリウム：和光純薬製 I 級粉末 0.1 g を水に溶かして 100 ml とした (0.1%)。

他の試薬はすべて市販特級品を用いた。

2.2 装 置

浮選セル：市販のガラスろ過器 (No. 4) に同径のガラス管をつないで、内径 37 mm、全長 195 mm (内容積約 100 ml) のものを作製した。

ポンプ：木下理化学工業製ミニポンプ (AP-TLC) を使用し、70 ml/min の流速で空気を通気した。

原子吸光装置：日本ジャーレル・アッシュ社 AA-782C 型を用い、Table 1 の条件で使用した。

pH メーター：日立-堀場 F-7ss を使用した。

2.3 標準操作

マグネシウム 100 µg 以下を含む酸性鉄溶液を 50 ml ビーカーに採り、エタノール 1 ml を加える。アンモニ

* 岡山理科大学理学部化学科：岡山県岡山市理大町 1-1

** 岡山大学理学部：岡山県岡山市津島中 3-1-1

Table 1 Operating conditions for the determination of magnesium

Wavelength	285.2 nm
Lamp current	10 mA
Slit width	0.1 mm
Burner height	4 mm
Burner	100 mm slot burner (SA-62)
Air pressure	1.5 kg/cm ² (6.5 l/min)
Acetylene pressure	0.5 kg/cm ² (1.0 l/min)
Recorder	Yanako YR-110 (10 mV full scale)

ア水 (3 M 及び 0.1 M) で pH を 6 ± 0.5 に調節し、水酸化鉄(III) の沈殿を生成させる。これを浮選セルに定量的に移し、オレイン酸ナトリウム溶液 1 ml を加え、セルの下部から空気を 10 秒間通じて水酸化鉄の沈殿を浮上分離させる。溶液を 50 ml もしくは 100 ml のメスフラスコに受けて吸引ろ過し、更にセル上部から蒸留水をスプレーして沈殿を 3 回洗浄した後、水で標線に合わせる。この溶液を用い、塩の影響を除外するため⁴⁾ 標準添加法により原子吸光分析する。

3 結果と討論

3.1 pH の影響

マグネシウム 25 μ g を採り、鉄として硫酸鉄(III) アンモニウム 1 ml (11 mg Fe) を加え、2.3 の操作に従って種々の pH で水酸化鉄(III) を浮選分離した後、マグネシウムの残存率を調べた。結果を Fig. 1 に示す。pH 5 以下では、水酸化鉄(III) の沈殿生成が不完全で、pH 3 以下では全く沈殿が生成しなかった。又、pH 7.8 以上では急激に残存率が低下する。これは、マグネシウムが水酸化鉄と共沈するためと考えられる。従って、

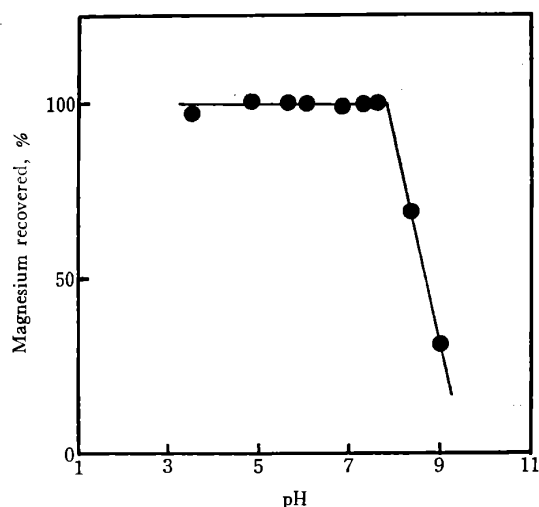


Fig. 1 Effect of pH on the recovery of magnesium
Magnesium : 25 μ g; Fe(III) : 11 mg; Final volume : 50 ml

pH は 5.5~7.0 が最適で、以後の実験では pH は 6.0 ± 0.5 に保つことにした。

3.2 鉄量

硫酸鉄(III) アンモニウムの添加量を変化させ、2.3 の操作に従って、pH 6 でマグネシウム残存率を調べた。(1~33) mg の鉄の添加はマグネシウムの定量に影響を与えない。しかしながら、33 mg 以上の鉄の添加は浮上沈殿の体積が多すぎるため、本実験に用いたセルでは分離、洗浄とも不可能であった。従って、多量の溶液及び鉄含量の多い溶液の浮選分離には大型のセルを用意する必要がある。

3.3 その他添加剤の影響

微細気ほう、及び疎水性沈殿の生成のため用いるエタノール、オレイン酸ナトリウムの影響を調べた。エタノール、オレイン酸ナトリウムとも 1 ml の添加で完全に浮選でき、又その後の定量にもほとんど影響を与えなかった。

3.4 通気量

水酸化鉄(III) の浮選率は、セルの形状、半融ガラス板の孔径、気ほう流路などに影響される²⁾と考えられるが、本実験では、70 ml/min の流速で 10 秒間空気を通気すれば完全に浮選できた。

3.5 アルミニウムの妨害除去

マグネシウムの原子吸光分析において、耐火性化合物を生成する元素は大きな負の妨害をすることが知られている⁵⁾。本実験ではアルミニウムについてのみ検討した。マグネシウム 25 μ g を含む溶液にアルミニウムを適宜加え、硫酸鉄アンモニウム溶液 1 ml を加えて、2.3 の操作法に従ってマグネシウムの残存率を調べた。結果を Table 2 に示す。

Table 2 Effect of aluminum on the determination of magnesium

Aluminum added (mg)	0.5	1	2	4	6	8	10
Magnesium found (%)	100	99	98	101	102	105	90

† Solution contained 25 μ g of magnesium and 11 mg of Fe(III); pH : 6.0; Final volume : 50 ml

添加した鉄とほぼ等量のアルミニウムの妨害が除去できる。これはアルミニウムが水酸化鉄(III) と完全に共沈したか、もしくは水酸化アルミニウムとして浮上分離したためと考えられる。

4 実試料への応用

以上の実験結果に基づき, 次のようにして鉄鉱石, ポーキサイト, セメント中の微量マグネシウムの分離定量を行った。

4.1 鉄鉱石

試料 (0.1~0.5)g を 100 ml ビーカーに採り, 王水 10 ml と水 20 ml を加え, 緩やかに加熱分解する。冷却後, 不溶残さのある場合はろ過して, ろ液及び洗液を 50 ml メスフラスコに完全に移し, 水で標線まで合わせる。この 10 ml を分取し, 2.3 で述べた操作法に従って, マグネシウムの分離定量を行った。結果を Table 3 に示す。

Table 3 Determination of magnesium in iron ores

Sample	Type	Sample taken (g)	Magnesium (%)	
			Found†	Certified
JSS 800-3	Rompin hematite	0.0926	0.13 ±0.01	0.13
		0.1963	0.13 ±0.01	
JSS 801-3	Indian hematite	0.2107	0.012±0.001	0.012
		0.5083	0.012±0.002	
JSS 813-2	Algarrobo iron ore	0.1253	0.62 ±0.01	0.62
		0.1834	0.64 ±0.01	
JSS 830-2	Phillippine iron sand	0.1328	1.27 ±0.01	1.31
		0.2046	1.29 ±0.01	
JSS 852-1	Savage river pellet	0.0917	0.50 ±0.01	0.50
		0.1892	0.48 ±0.01	
BCS 301/1	Lincolnshire iron ore	0.0969	1.03 ±0.02	1.04
		0.1215	1.04 ±0.01	
BCS 378	Iron ore sinter	0.0885	0.085±0.003	0.078
		0.1068	0.087±0.001	

† Average of three determinations

4.2 ポーキサイト, セメント

試料 0.5 g に (1+1) 塩酸 20 ml を加え加熱分解する。乾固直前まで加熱を続けて冷却後, 塩酸 8 ml を加える。2 分間放置後, 温水 50 ml を加えろ過する。ろ液は 200 ml メスフラスコに受け, 残さを希塩酸で 10 回, 温水で 5 回洗浄後, 水で標線に合わせる⁶⁾。この溶液 10 ml を採り, 硫酸鉄アンモニウム溶液 (1~3) ml を加え, 2.3 の操作法に従ってマグネシウムの分離定量を行う。結果を Table 4 に示す。

6 結 語

起ほう分離法を, 従来の濃縮, 捕集の目的でなくマトリックスの迅速分離, 除去の目的へ応用することを試みた。マグネシウムは, pH(5.0~7.5) の範囲内では水酸化鉄(III) 沈殿と共沈せず溶液中にすべて存在する。従って, 気ほうを用い水酸化鉄(III) 沈殿を浮上分離後,

Table 4 Determination of magnesium in portland cements and bauxite

Sample	Sample taken (g)	Fe(III) added (mg)	Magnesium	
			Found†	Certified
NBS 633 (portland cement)	0.4998 0.5125	11	0.64 ±0.01	0.63
		11	0.64 ±0.01	
		22	0.64 ±0.01	
		33	0.65 ±0.01	
211K†† (portland cement)	0.5024 0.5249	11	0.66 ±0	0.66
		11	0.68 ±0.01	
		22	0.68 ±0.01	
		33	0.63 ±0.02	
BCS 395 (bauxite)	0.5180 0.5131	11	0.012±0.001	0.0.2
		11	0.012±0.001	
		22	0.012±0.001	
		33	0.012±0.001	

† Average of three determinations; †† Supplied by Japanese Cement Association

ろ過すれば簡単, 迅速に大過剰の鉄を除去できる。本法を用いれば, 酸で試料を溶解してから測定まで約 2 時間で鉄鉱石中のマグネシウムを精度よく定量できる。

又本法は, 水酸化鉄(III) 沈殿と共沈する元素の除去, すなわち妨害元素の除去法としても利用できる可能性があると考えられる。

(1980年 6 月, 本会第41回討論会において一部発表)

文 献

- 1) 平出正孝, 水池 敦: 分化, **26**, 47 (1977).
- 2) 平出正孝, 水池 敦: ぶんせき, **1978**, 96.
- 3) 水池 敦: ぶんせき, **1975**, 461.
- 4) W. A. Magill, G. Svehla: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **269**, 337 (1974).
- 5) F. J. Wallace: *Analyst* (London), **88**, 259 (1963).
- 6) A. Nestoridis: *Analyst* (London), **95**, 51 (1970).

☆

Determination of magnesium in iron matrices with the rapid removal of iron(III) hydroxide precipitate by flotation method. Michio ZENKI, Sinji NAKAGUCHI* and Kyoji TÔEI** (*Department of Chemistry, Okayama University of Science, 1-1, Ridai-cho, Okayama-shi, Okayama; **Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi, Okayama)

The a.a.s. method for the determination of trace magnesium in iron matrices requires a preliminary separation of iron. As a separation method of iron(III) hydroxide has been proposed, because it is more rapid and convenient than filtration and centrifugation. It is found that magnesium ion does not co-precipitate with iron(III) hydroxide in the pH range from 5.0 to 7.5 and remains entirely in the mother liquor, while aluminum ion which causes serious errors for the determination of magnesium, co-precipitates with iron(III) hydroxide perfectly in this condition. Therefore, this flotation method is available

not only for the removal of iron matrices but also for the exclusion of an interfering component like as aluminum ion. This method was applied for the determination of magnesium contents in natural samples such as iron ore, bauxite and cement. The procedure is as followed; Place a 10 ml aliquot of acidic sample solution containing up to 100 μg of magnesium in a 50 ml beaker, and add 1 ml of ethanol. When samples are prepared from bauxite or cement, a proper amount of iron(III) is introduced by adding (1~3) ml of 0.1 M ammonium iron(III) sulfate solution. Adjust the pH to 6 ± 0.5 with aqueous ammonia to precipitate iron(III) hydroxide. Transfer the contents of the beaker completely to a flotation cell, and add 1 ml of 0.1% sodium oleate. By bubbling the sample solution with air from the lower end of the cell, agitate the iron(III) hydroxide

to float up. Filter with suction and wash the precipitate by spraying water. The filtrate and washings are combined into a 50 ml of volumetric flask and dilute to the mark with water. Magnesium concentration in the solution was determined by a.a.s. The standard addition was always carried out to exclude interferences from alkali and ammonium salts.

(Received July 7, 1980)

Keywords

Flotation

Iron

Iron(III) hydroxide precipitate

Magnesium determination

粉末 X 線回折法による亜鉛末中の酸化亜鉛の定量*

中村 利廣[®], 貴家 恕夫**

(1980 年 4 月 28 日受理)

粉末 X 線回折法を用いて、従来正確な定量法のなかった亜鉛末中の酸化亜鉛の定量方法を検討した。亜鉛末中の酸化亜鉛と同じ半値幅になるように加熱結晶化された標準酸化亜鉛を用いて検量線を作成することにより、結晶化度の差に原因する誤差を取り除いた。更に、加熱結晶化する方法と粉碎して結晶化度を低くする方法で調製した酸化亜鉛について、格子ひずみ量を比較して、加熱結晶化した酸化亜鉛のほうが、亜鉛末中の酸化亜鉛に近く、検量線作成用標準物質として適していることを見いだした。この標準酸化亜鉛を用いて、標準添加法で酸化亜鉛 (1.9~5.9)% の試料を定量した。定量下限は 0.27 %, 定量値 3.9 % のときの変動係数は 5.8 % であった。

1 緒 言

粉末 X 線回折法を用いた結晶相の定量分析の誤差は、検量線を作成する標準結晶粉末と定量しようとする結晶の間に結晶子の配向性や結晶化度に差があることに原因していると考えられる。従来の結晶相の定量分析に関する報告では、この点に関してわずかな検討しか行われていない。検討されているものには、石英の粉碎時間と回

折 X 線強度の関係¹⁾、水酸化カルシウムの粉碎時間と回折 X 線強度の関係²⁾、パイライトとマグネタイトの粒度と強度測定との再現性の関係³⁾ 及び水酸化ニッケルの粉碎時間と回折 X 線プロファイルの関係⁴⁾ などがある。しかし、これらの検討例はいずれも定性的であり、定量方法に十分反映されているとは言えない。

著者はこうした状況を考慮して、フッ化カルシウムについて粉碎あるいは加熱して、様々な配向性と結晶化度の結晶粉末を作製し、回折 X 線強度と回折 X 線プロファイルの変化について検討した⁵⁾。更に、大気浮遊粒子状物質と降下粉じん中の硫酸カルシウム二水和物の定量⁶⁾⁷⁾ では、試料中の硫酸カルシウム二水和物と同じ回折 X 線ピーク半値幅になるように粉碎した標準硫酸カルシウム

* 粉末 X 線回折分析における試料調製方法の研究 (第 3 報). 前報は中村利廣, 貴家恕夫: 分化, **29**, 467 (1980)

** 明治大学工学部工業化学科: 神奈川県川崎市多摩区生田 5158