

灰吹法による有用金属回収試験結果(1)

1995年5月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

灰吹法による有用金属回収試験結果 (1)

明珍宗孝*、川口浩一*、和田幸男*

要 旨

使用済燃料の再処理溶解工程で発生する不溶解残渣から白金族元素等の有用金属を回収するプロセスにおいて、従来より検討してきた鉛抽出法の後工程として灰吹法（キューペレーション）を適用し鉛相から白金族元素を分離する方法に関して基礎的検討を実施した。

鉛抽出によって白金族元素を抽出した鉛相から鉛のみを灰吹法によって除去し白金族元素を分離できれば、その後の相互分離工程の簡素化に大きく貢献できる。不溶解残渣に含まれる白金族元素はルテニウム、ロジウム及びパラジウムの3元素であり、これらの白金族元素の分離回収に灰吹法を適用した結果はこれまで報告されていない。

本試験ではルテニウム、ロジウム及びパラジウムを抽出した鉛相への灰吹法の適用性を評価するための第一段階として、模擬不溶解残渣を用いて鉛抽出及び灰吹処理を行ったときの各元素の分離回収挙動を調べた。その結果、灰吹法がルテニウム、ロジウム及びパラジウムの鉛相からの回収に適用可能であり、各元素の回収率は90～97%となることが明らかとなった。

*核燃料技術開発部先端技術開発室

目 次

1. 緒言	1
2. 序論	2
2.1 有用金属回収技術について	2
2.2 灰吹法の目的と概要	2
3. 試験方法	4
3.1 供試不溶解残渣	4
3.2 鉛抽出試験	4
3.3 回収試金法試験	5
3.4 灰吹法試験	5
3.5 鉛ボタン、貴金属ビード及びキューペル中含有元素の分析方法	6
4. 結果及び考察	7
4.1 鉛抽出試験及び回収試金法試験	7
4.2 灰吹法試験	7
4.3 物質収支	8
5. まとめ	10
参考文献	11
補遺 (文献抄訳)	35

1. 緒言

使用済燃料の再処理溶解工程で発生する不溶解残渣から白金族元素等の有用金属を回収するプロセスにおいて、従来より検討してきた鉛抽出法の後工程として灰吹法（キューペレーション）を適用し鉛相から白金族元素を分離する方法について基礎的検討を実施した。

灰吹法は鉛相に固溶した金及び銀を分離するのに用いられる方法であり、古くから試金法と称して分析手段として利用されてきている。一方、鉛抽出法は不溶解残渣を鉛及びフラックス（ガラス）とともに混合熔融し、鉛相に白金族元素等をガラス相にその他のFP元素を抽出する乾式元素分離法の一つである。この鉛抽出によって白金族元素を抽出した鉛相から鉛のみを灰吹法によって除去し白金族元素を分離できれば、その後の相互分離工程の簡素化に大きく貢献できる。しかしながら不溶解残渣に含まれる白金族元素はルテニウム、ロジウム及びパラジウムの3元素であり、これらの白金族元素の分離回収に灰吹法を適用した例は報告されていない。

本試験ではルテニウム、ロジウム及びパラジウムを抽出した鉛相への灰吹法の適用性を評価するための第一段階として、模擬不溶解残渣を用いて鉛抽出及び灰吹処理を行ったときの各元素の分離回収挙動を調べた。

2. 序論

2.1 有用金属回収技術について

使用済燃料に含まれる白金族元素等の有用金属を回収する技術についてこれまでコールド及びホット試験を行い図1に示すような概念フローを構築した[1,2,3]。この工程は主として再処理溶解工程で生じる不溶解残渣を対象にRu、Rh、Pd、Tc等を分離回収しようとするものである。この工程においては最初に鉛抽出法によって鉛相中に有用元素を粗分離回収する。次にこの鉛相を硝酸溶解し、Ruの大部分をスラッジとして回収する。スラッジを除去しさらに微量溶解したルテニウムをオゾン酸化処理により除去した濾過液はグローブボックス中で取り扱うことができ、この濾過液から溶媒抽出法を主体とする湿式元素分離法によりPd、Rh等を分離回収するものである。元素によってはさらに同位体分離を行い、利用に供することになる。

回収工程の第一段階で用いる鉛抽出法は不溶解残渣を鉛及びフラックス（ガラス）とともに混合熔融し、酸化物生成自由エネルギーの差によって鉛相に白金族元素等を、ガラス相にその他のFP元素を抽出する乾式元素分離法の一種である。不溶解残渣はセル内では溶液化に困難を伴うし、またあえてアルカリ熔融等の湿式法により処理することは煩雑でありまた廃棄物発生量を多くすることになるので少量の高温融体を用いて処理を行う鉛抽出法は合理的であると考えられる。また鉛抽出を行うことによって不溶解残渣の合金組成が壊されて鉛と合金化したロジウム及びパラジウムは硝酸に可溶となる。さらに好都合なのはルテニウムは硝酸に溶解せず不溶解物として分離できるため溶解液の比放射能を下げるができることである。

2.2 灰吹法の目的と概要

上述のように不溶解残渣から白金族元素等を分離回収する技術として鉛抽出法は多くの利点を有しているが、鉛の使用量が不溶解残渣量に比較すると多量となる（不溶解残渣の10～50倍量）ことからなお改善の余地はあるものと考えられる。すなわち鉛相の溶液化にあたって必要な硝酸及び水の量は硝酸鉛の溶解度によって決まるので多量の硝酸が必要となり、以降のロジウムとパラジウムの相互分離工程では白金族元素濃度が相当に薄まった溶解液を対象として分離回収処理を行わなければならないということになる。これは工程技術としては不利であり設備及び操業コストに悪影響を与えるであろうし、廃棄物の発生量も多くなると考えられる。

灰吹法は鉛相に固溶した金及び銀を分離するのに用いられる方法であり、古くから試金法と称して分析手段として利用されてきている[4]。この方法は通常リン酸カルシウムを主成分とする比較的多孔質のろつば（キューベル）を用い、この上に金、銀を含む鉛を置いて酸化性雰囲気中で溶融すると鉛のみが酸化鉛としてキューベルに吸収され、ビードと称する貴金属塊を得るものである。

有用金属回収工程において鉛抽出によって不溶解残渣中の白金族元素を抽出した鉛相から灰吹法によって鉛を除去し白金族元素を分離できれば、鉛抽出工程以降の相互分離工程における上記のような問題点を解決するひとつの方策となり得るものと考えられる。しかしながら不溶解残渣に含まれる白金族元素はルテニウム、ロジウム及びパラジウムの3元素であり、これらの白金族元素の分離回収に灰吹法を適用した例は報告されていない。したがってこれらの白金族元素の分離回収に灰吹法が応用可能かどうかを検討し有用金属回収工程への適用性を評価するための第一段階とするために、本試験を実施した。

3. 試験方法

3.1 供試不溶解残渣

本試験においてはFBR組成及びLWR組成の不溶解残渣を模擬した表1に示すような組成を有するRu-Rh-Pd-Moの4元合金を使用した。供試模擬不溶解残渣の作成法は次のとおりである。各白金族及びモリブデンの粉末をメノウ乳鉢で混合プレス成型し、真空高周波炉を用いて1450℃×4時間の加熱を行った。このペレットをジェットミルにより微粉化し、3N硝酸により未反応の白金族を溶解した。作成した各組成の模擬不溶解残渣粉については図2及び図3に示すとおりε合金であることを確認し、超音波分散法により粒度分布測定を行った。各模擬不溶解残渣粉の粒度分布の測定結果は図4及び図5に示すとおりであり、ともに粒径は0.8～15μm程度の範囲に分布しており、平均粒径は4～5μm程度である。

3.2 鉛抽出試験

灰吹法試験に先だって灰吹用鉛ボタン試料を作成するために鉛抽出試験を実施した。本試験においては0.2g程度の模擬不溶解残渣を用い、これに含まれる貴金属成分を抽出、含有した30～40gの鉛ボタンを作成することとした。

抽出媒の鉛は酸化鉛(PbO)とし、還元剤により鉛ボタンを生成させる方法をとった。これは鉛金属のショットあるいは粉末よりもPbOの粉末の方が粒度が小さく、溶解チャージの各試薬等の溶解前の混合がより十分に行えるためである。還元剤としては一般的に用いられる小麦粉を使用した。模擬残渣0.2g、ホウ砂(Na₂B₄O₇) 7g、酸化鉛粉末50g及び小麦粉4gをるつぼに入れて混合し、マッフル炉中に装荷し空気中にて加熱溶融した。マッフル炉は600℃に予熱しておき、ここへるつぼを装荷した後1200℃まで昇温し、60分間この温度で保持し貴金属の鉛相への抽出を行った。試料溶融にあたっては粉末試料の飛散を避けるために徐々に加熱することとし、図8に示すような昇温パターンによった。

灰吹後の貴金属ビードの生成に対するパラジウム及び銀の添加の影響を調べるために、鉛抽出の溶解チャージに対してこれら貴金属を添加したものについても試験を行った。貴金属添加量は模擬不溶解残渣中のロジウム量の10倍量及び50倍量とした。

鉛抽出に使用したるつぼはクレイ製であり図6に示すような外観・寸法のものである。また、使用した炉は図7に示すような形状のマッフル炉であり、背面には排気用配管が接続されており、前面扉上方にも排気ダクトが設けられている。

抽出温度保持後の溶解チャージの冷却については炉から取り出し静置する方法と、モール

ド中への鑄込み操作（転動操作）を行う方法との二通りの方法とした。写真1に静置冷却後のるつぼ底部での鉛相生成の状況を示す。取り出した鉛相は写真2に示すように円盤状であるので、通常これを鉛ボタンと称している。写真3に転動操作の様子を、写真4にモールドの鑄込み直後の状況を示す。溶湯を静置冷却させると鉛相の取り出しのためにはるつぼを破碎する必要があり工程の処理方法としては実際的とはいえない。実工程を考慮すると転動操作について評価しておくことが必要であると考えられる。

冷却後、るつぼ底部及びモールド底部から取り出した鉛ボタンはハンマーにより立方体状に成型した。これは鉛ボタン表面に付着したガラスを完全に除去し、また灰吹法試験でのトングでの取り扱いを容易にするためである。

鉛抽出試験の条件を表2にまとめて示す。

3.3 回収試金法試験

前項の鉛抽出試験で得られたガラス相からこの中になおわずかに残留する鉛及び貴金属成分を回収するために還元剤を加えて再度溶解処理を行った。各溶融バッチについて鉛ボタンを取り出し後、ガラス相の全量を回収して粉碎したものに小麦粉2gを添加し鉛抽出試験と同様の条件にて溶解処理を行い、鉛及び貴金属成分を鉛ボタンの形で回収した。以下この操作を回収試金法と称する。なお溶解後の転動操作は行わず、静置し冷却した。

3.4 灰吹法試験

灰吹（キューペレーション）法試験にはリン酸カルシウム及び酸化マグネシウム（マグネシア）を主成分とするるつぼ（キューベル）を用いた。

リン酸カルシウム系キューベルの作成方法は次のとおりである。主原料であるリン酸カルシウムは粉碎し、 $297\mu\text{m}$ のメッシュを通過した約 $30\mu\text{m}$ 以下の粒径のものを使用する。これにバインダーとして5~8重量%のセメントを加えたものに約8重量%の水を加えて混練する。成型機によりキューベル形状に成型後、加熱蒸気によって45日間の乾燥処理を行った。マグネシア系のキューベルについてもほぼ同様の方法により作成したものを使用した。写真5に灰吹法試験に用いたリン酸カルシウム系キューベルの外観を示す。

灰吹温度はキューベル材質に応じて選定することとし、リン酸カルシウム系キューベルでは 860°C 、マグネシア系キューベルでは 1050°C とした。灰吹温度での保持時間はともに45分とした。

キューベルはあらかじめ灰吹の設定温度に30分間保持することにより予熱を行い、その後

鉛抽出試験で作成した鉛ボタンをトンクを用いてこの上へ装荷した。灰吹法試験に使用した炉は鉛抽出試験に使用したものと同様のものでありその外観は図7に示すようなものである。鉛ボタンのキューベル上への装荷の操作によって炉内温度は一旦低下するが約10分で回復する。炉内温度が灰吹温度まで回復した時点でマッフル炉の前面扉をわずかに開け、背面ダクトから徐々に排気を行うことにより炉内が空気雰囲気中に保たれるようにした。灰吹時間経過後、キューベルを炉より取り出し、空気中にて放冷した。

灰吹法試験の条件を表3にまとめて示す。

3.5 鉛ボタン、貴金属ビード及びキューベル中含有元素の分析方法

鉛抽出、回収試金法及び灰吹法の各試験における物質収支を求めるために鉛ボタン、貴金属ビード及びキューベル中の鉛及び残渣構成元素の定量分析を行った。

鉛ボタン中に抽出した貴金属元素の定量は次の方法によった。鉛ボタンをまず硝酸に溶解し、溶解液はそのままICP発光分光分析装置（ICP-AES）により貴金属濃度を測定した。硝酸溶解で生じた残渣についてはさらにアルカリ溶融処理を行い、酸浸出後ICP-AESにより貴金属量を測定した。また、鉛については硝酸溶解液を一定量分取して硫酸を添加し、硫酸鉛として濾過分離後、これを酢酸アンモニウムで再溶解しEDTA滴定法により定量した。

貴金属ビード中の各貴金属元素及び鉛については、アルカリ溶融処理及び酸浸出（硝酸-塩酸混液）を行った後、ICP-AESにより定量した。

キューベル中の各貴金属元素及び鉛の定量については次のような方法とした。灰吹試験後のキューベル全体を粉碎し、均一な微粉とした後、アルカリ溶融処理と酸浸出により溶液化する。この溶液を一定量分取し、硫酸を添加して鉛を硫酸鉛として沈殿させた濾液をICP-AESにより分析し貴金属量を求めた。沈殿物は酢酸アンモニウムで溶解してEDTA滴定法により鉛を定量した。

4. 結果及び考察

4.1 鉛抽出試験及び回収試金法試験

鉛抽出試験での鉛ボタン中への各元素の回収率を求めた結果を図9及び図10に示す。鉛抽出処理によって模擬不溶解残渣中に含まれるロジウム及びパラジウムは転動操作の有無にかかわらずその大部分が鉛相に取り込まれ回収されることがわかる。

一方ルテニウムについては転動操作を行わない場合はロジウム及びパラジウムと同様に90%以上の回収率が得られることから、鉛抽出時のルテニウムの揮発損失はほとんどないことがわかる。しかしながら転動操作を行った場合にはルテニウムの回収率は大きく低下し、特に抽出温度が低いと低下が著しく、20%程度の回収率となる。抽出温度が低い方が回収率が低下することは揮発によってルテニウムが損失したのではないことを示している。回収試金法試験においてこの場合のガラス相の再溶解を行い、生成した鉛ボタン中のルテニウム量を分析した結果を合計すると回収率は95%以上となり、ルテニウムは転動操作によってガラス相へ再移行していることがわかった。

上記のようなルテニウムの特異な抽出挙動については次のように考えることができる。ルテニウムは鉛との固溶体を形成しないため鉛抽出を行った場合、鉛ボタンに十分に取り込まれることなく多くは鉛相とガラス相との界面に存在する。この状態の溶湯を転動すると界面にあったルテニウムはガラス相と一旦混合するが、時間とともに沈降していく。しかしながらモールドへの鋳込み操作は比較的急冷であるためガラス相と鉛相との界面まで沈降する前にガラスは凝固し、ガラス相に残留したものと考えられる。抽出温度が低いとガラス相はより短時間で凝固するためより多くガラス相にルテニウムが残留したものと考えれば説明がつく。

モリブデンはいずれの条件においても回収率が低く、特に抽出温度が高くなるとほとんど回収されないという結果であった。各チャージのガラス相の分析を行いガラス相へのモリブデンの移行率を求めたところ1%以下であった。このことからモリブデンについては鉛抽出操作によって酸化モリブデン (MoO_3) の形態で揮発したものと考えられる。

4.2 灰吹法試験

灰吹による鉛抽出試験によって生成した鉛ボタンを灰吹処理したときの各元素の回収率を求めた結果を図11及び表4に示す。

表4に示すとおり灰吹処理によってロジウム及びパラジウムについては貴金属（パラジウム

または銀)の添加の有無にかかわらず100%に近い回収率が得られる。一方ルテニウムについては貴金属(パラジウム)を添加しないか添加量が少ないと回収率が低下することがわかる。モリブデンについては全ての条件において貴金属ビードへの回収率は0%であった。

写真7~写真14に鉛抽出試験によって作成した鉛ボタンの灰吹後の貴金属ビードの生成状況を、写真15~写真18に回収試金法により作成した鉛ボタンの灰吹後の貴金属ビードの生成状況を示す。写真7、写真11及び写真15に示すようにパラジウムまたは銀が添加されていない鉛ボタンの場合、良好な貴金属ビードが生成しない。しかしながらこの状態でも上述のようにロジウムとパラジウムについては高い回収率を得る。それに対してルテニウムについては良好な貴金属ビードが生成しないと回収率が低下することになる。このような条件ではルテニウムはキューペル表面に付着した状態となっていると考えられる。

パラジウムを添加すれば写真9、写真10、写真13及び写真14に示すように良好な外観の貴金属ビードが得られ、いずれの白金族元素についても高い回収率が得られる。添加パラジウム量をどこまで低下させることができるかについてはさらに検討を要する。

銀を添加した場合にも白金族元素の回収率の高い貴金属ビードが得られるが、ビード表面にはパラジウム添加の場合のような金属光沢がなく、分析の結果、銀の回収率は低いことがわかった。これは銀がパラジウムに比較して酸化されやすいため灰吹中に損失したためと考えられる。

キューペル中への鉛の吸収率を求めた結果を表5に示す。リン酸カルシウム系キューペルではほぼ鉛の全量がキューペルに吸収されるのに対して、マグネシア系キューペルの場合鉛の損失がいくぶんみられる。これはマグネシア系キューペルを用いた灰吹処理の温度が比較的高く、酸化鉛の揮発が進んだためと考えられる。

4.3 物質収支

以上の試験結果をまとめ、白金族元素、モリブデン及び鉛の物質収支を図示すると図12及び図13のようになる。

鉛抽出ではRu、Rh及びPdはわずかながらガラス相に分配するが、このガラス相に還元剤を加えて再度溶融処理を行えば元の不溶解残渣試料中の白金族元素のほぼ100%を回収できることがわかる。灰吹(キューペレーション)を行うと白金族元素の一部はキューペル表面への付着あるいは吸収により損失すると考えられ、ビードとして回収される白金族元素の割合は90~97%程度となる。今回の試験条件ではモリブデンは鉛抽出の段階で揮発し、バルクとし

ては回収されない。

鉛は鉛抽出及び灰吹の段階でわずかに揮発するが大部分はキューベルに吸収される。

5. まとめ

不溶解残渣からの白金族元素等の回収において灰吹法の適用性を評価するための基礎的検討として模擬不溶解残渣を用いた試験を実施した。模擬不溶解残渣中のルテニウム、ロジウム及びパラジウムを鉛抽出法により鉛相（鉛ボタン）に抽出し、生成した鉛ボタンに対して灰吹処理を行い、各元素の分配挙動を調べた。その結果以下のことが明らかとなった。

- (1) 鉛抽出処理によって模擬不溶解残渣中に含まれるロジウム及びパラジウムは転動操作の有無にかかわらずその大部分が鉛相に取り込まれ回収される。ルテニウムについては転動操作を行うとガラス相へ再移行するため回収率が低下する。
- (2) 鉛抽出の段階で貴金属をロジウムの10倍量以上添加しておけば灰吹処理において良好な貴金属ビードが生成し、不溶解残渣中の白金族元素の90～97%を回収することができる。
- (3) 灰吹処理によってロジウム及びパラジウムについては貴金属（パラジウムまたは銀）の添加の有無にかかわらず100%に近い回収率が得られる。ルテニウムについては貴金属（パラジウム）を添加しないか添加量が少ないと回収率が低下する。モリブデンは鉛抽出の段階で気相に分配し、貴金属ビードへは回収されない。

今後検討すべき課題としては、テクネシウムの挙動、貴金属ビードの硝酸溶解特性、パラジウム添加量、キューベルに吸収された鉛のリサイクル等がある。これらを検討し、工程技術としての適用性を評価していく必要がある。

参考文献

- [1] PNC PN8100 94-004 有用金属回収・利用技術検討会 平成5年度報告書
- [2] M.Myochin, K.Kawase, Y.Wada, Y.Kishimoto, M.Ayabe, M.Hatta K.Arita, Proceedings of the 1993 International Conference on Nuclear Waste Management and Environmental Remediation, Vol 1, 663
- [3] K.Kirishima, H.Shibayama, H.Nakahira, H.Shimauchi, M.Myochin, K.Kawase, Y.Wada, Y.Kishimoto, Proceedings of the 1993 International Conference on Nuclear Waste Management and Environmental Remediation, Vol 1, 667
- [4] C.W.Ammen, Recovery and refining of precious metals, 270, Van Nostrand Reinhold Company, 1984

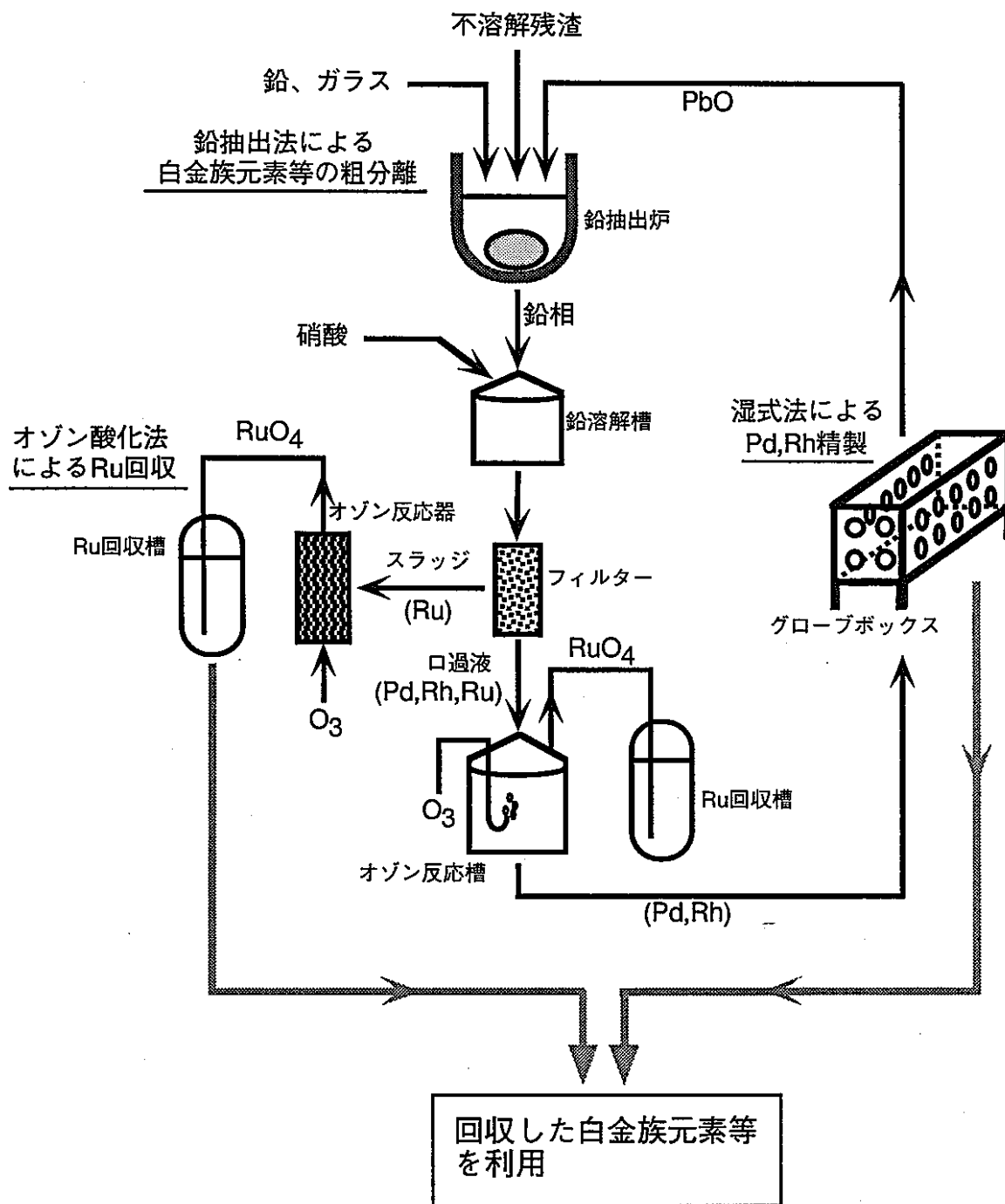
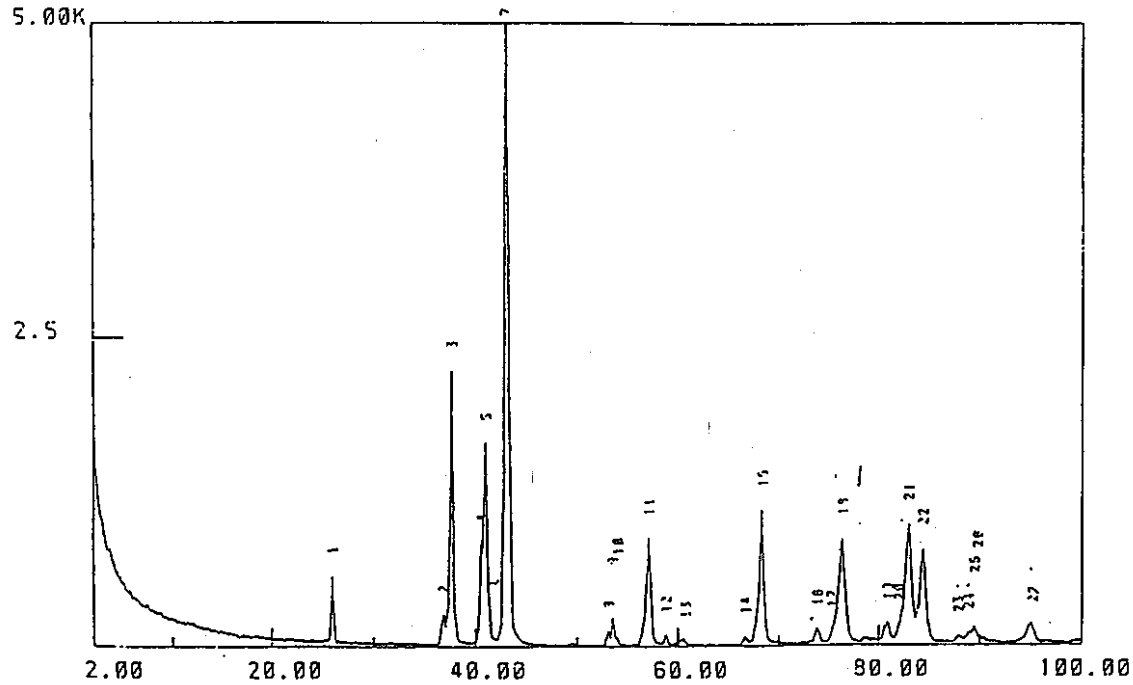


図1 不溶解残渣からの白金族元素等の回収工程

SAMPLE NAME: RUMORHPDS
 TARGET : Cu
 VOL and CUR: 30KV 150mA
 SLITS : DS 1 RS .3 SS 1
 SCAN SPEED: 4 DEG/MIN.
 STEP/SAMPL. : .02 DEG
 PRESET TIME: 0 SEC
 FILE NAME : RUMS100
 OPERATOR :
 COMMENT :

DATE:
 SMOOTHING NO.: 19
 THRESH. INTEN.: 56 CPS
 2nd DERIV.: 22 CPS/(DEGxDEG)
 WIDTH: .15 DEG
 B.G. REDUCTION: NO EXECUTION
 OUTPUT FILE :

Sample Name : RUMORHPDS



INTENSITY
 2θ
 1
 2
 3
 4
 5
 6
 7
 8
 9
 10
 11
 12
 13
 14
 15
 16
 17
 18
 19
 20
 21
 22
 23
 24
 25
 26
 27

図2 FBR模擬不溶解残渣のX線回折結果

COULTER COUNTER Model TA II		PARTICLE SIZE ANALYSIS				COULTER ELECTRONICS INC. 100 W. 29th St. MASSACHUSETTS 01907	
OPERATOR:		41 - 413 41 - 151 FOR MODEL TA II					
EQUIPMENT:		APERTURE:	SERIAL:	STANDARD APERTURE:	PREAMP STEP GAIN:	A:	A:
SAMPLE:	CONCENTRATION:	DISPERSANT:					
A 試料 (FBR組成)	0.89% NaCl	超音波分散 (40kHz 50W, 60sec)					

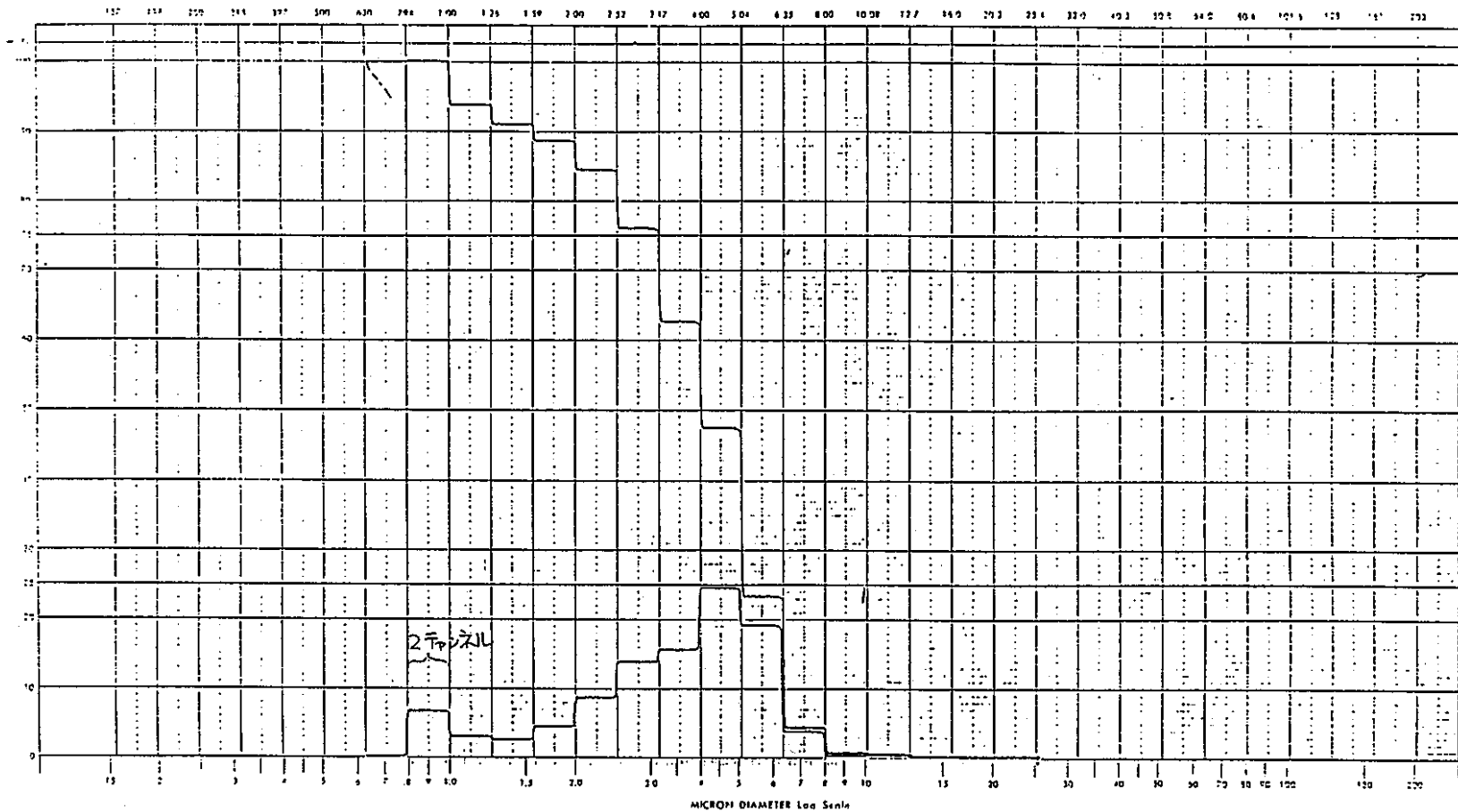


図4 FBR模擬不溶解残渣の粒度分布測定結果

COULTER COUNTER Model TA II		PARTICLE SIZE ANALYSIS				11 200 1 PERCENT		COULTER ELECTRONICS INC 570 W 20 ST HICKAM PLAZA 11010			
ORGANIZATION		42 41 3 41 41 FOR MODEL TA II									
OPERATOR		APERTURE SIZE		SERIAL		STANDARD PART DIA		PREAMP STEP GAIN		A	A ₂
EQUIPMENT		SAMPLE		DISPERSANT		ELECTROLYTE		(40kHz, 50W, 60sec.)			
		C 試料(LWR組成)		0.89% NaCl		超音波分散					

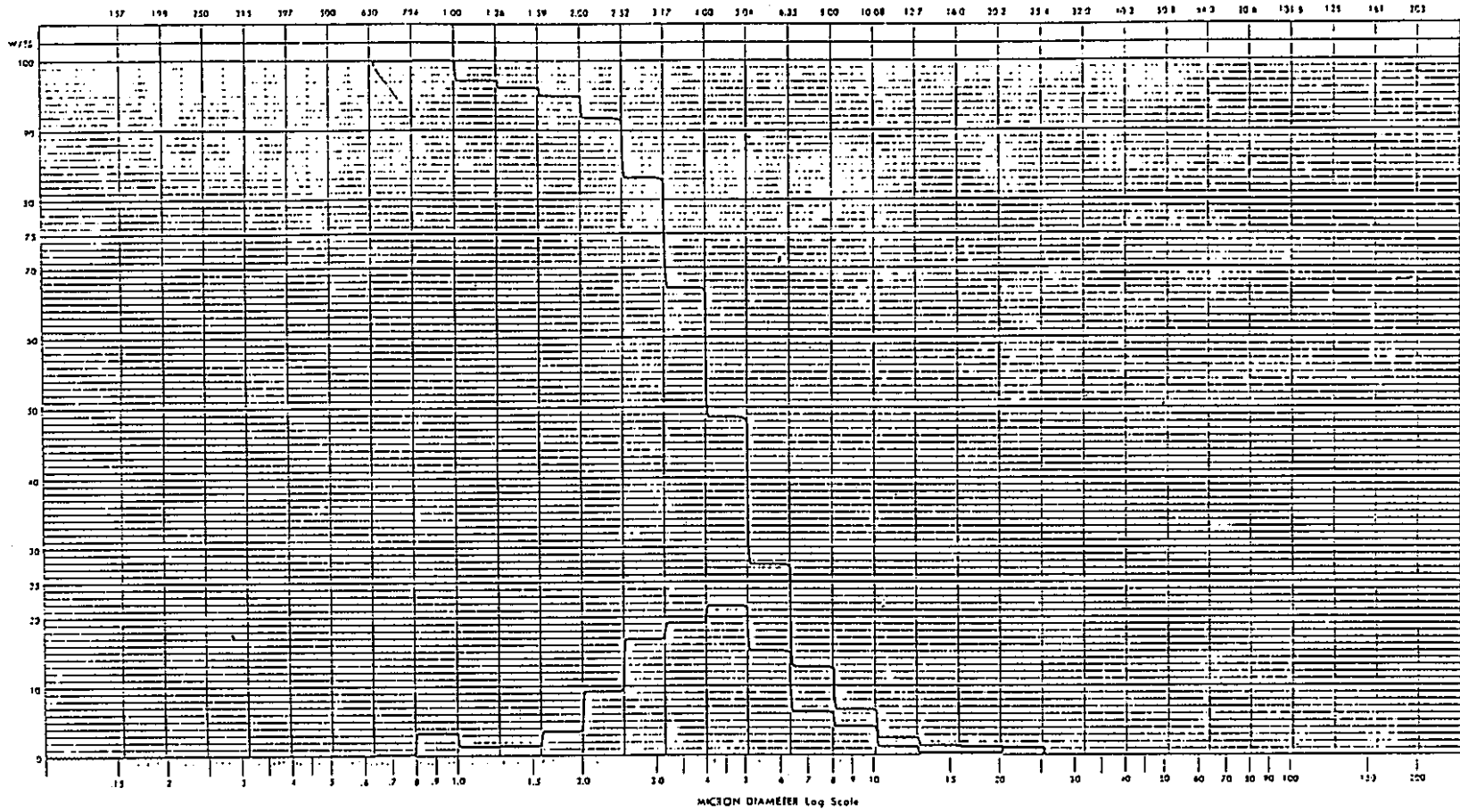


図5 LWR模擬不溶解残渣の粒度分布測定結果

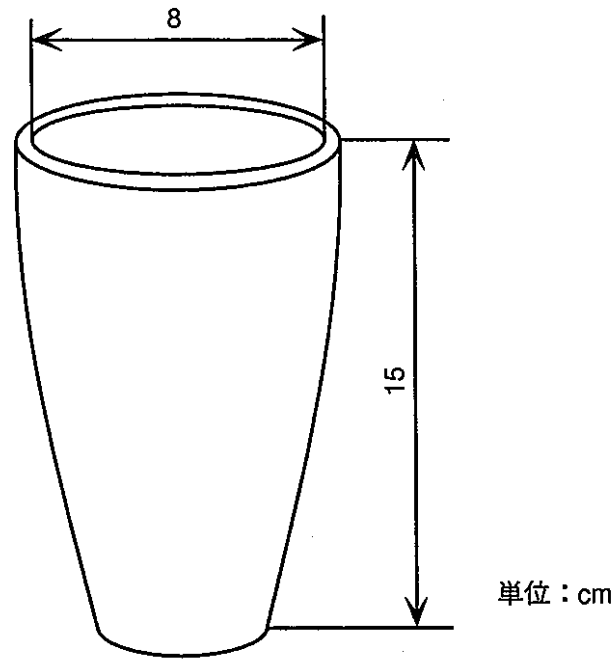


図6 鉛抽出用るつぼ（クレイ3号るつぼ）

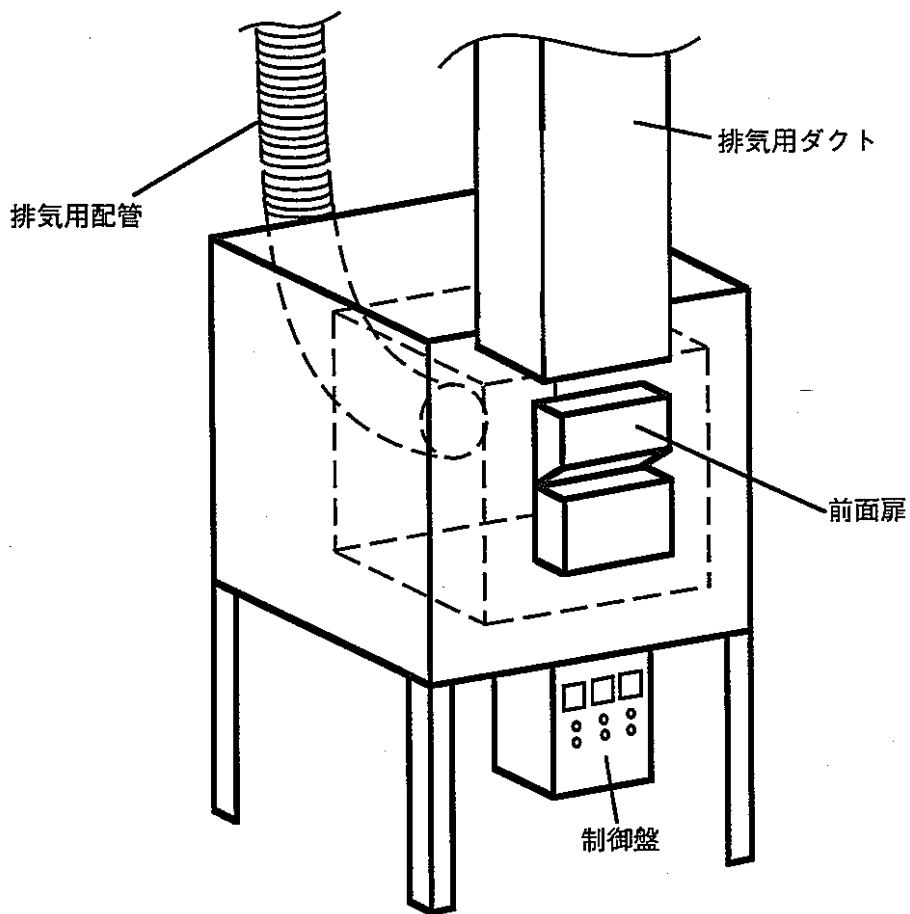


図7 鉛抽出試験及び灰吹法試験用マッフル炉

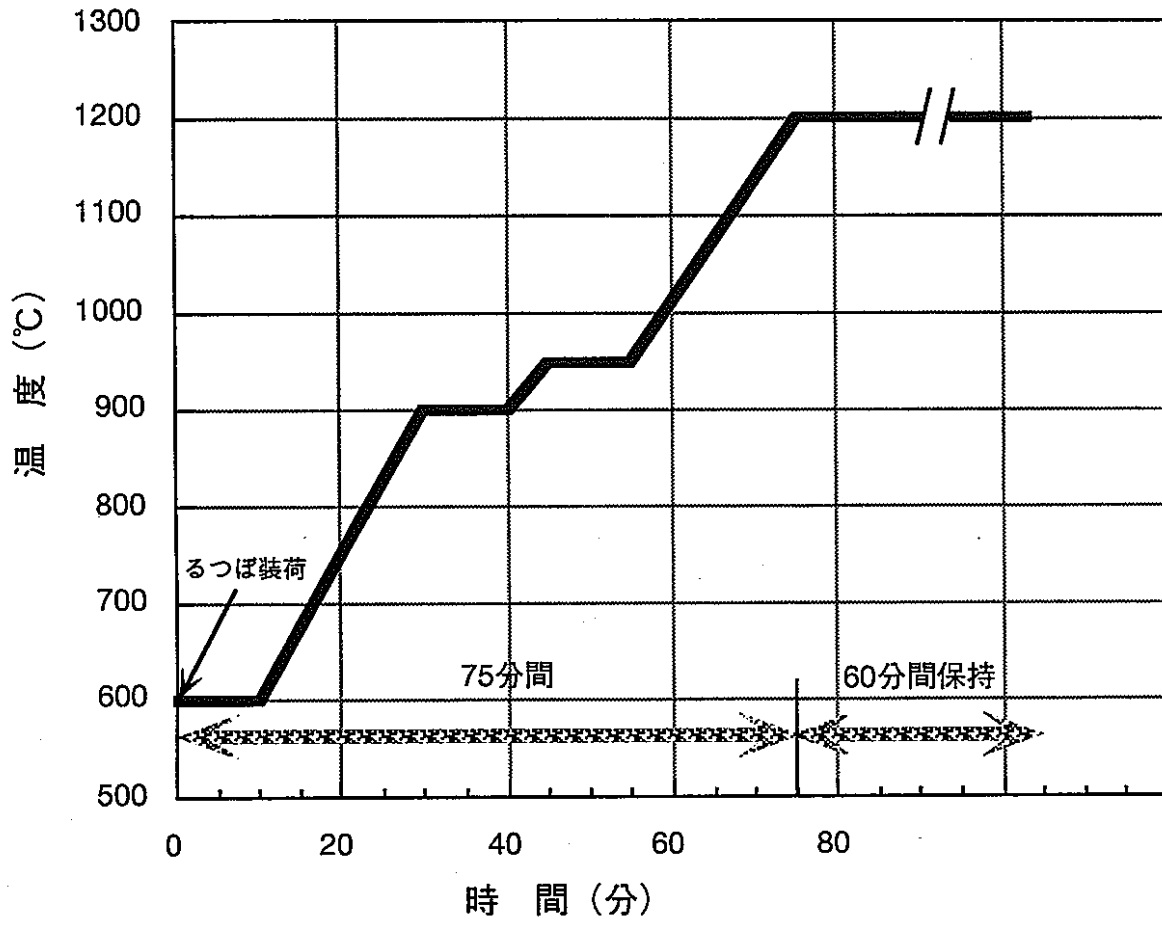


図8 鉛抽出での昇温パターン

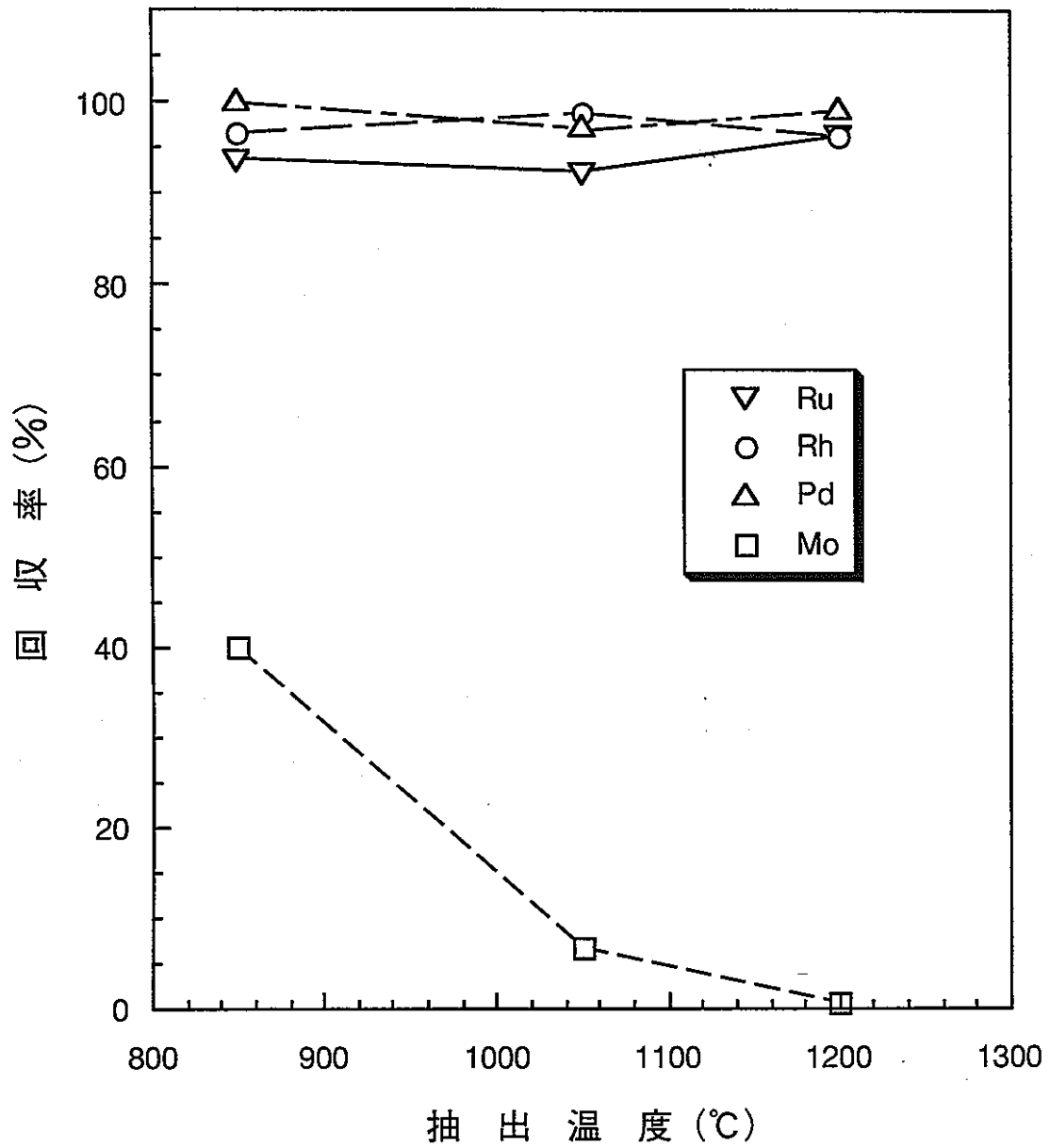


図9 鉛抽出による各元素の回収率 (転動操作なし)

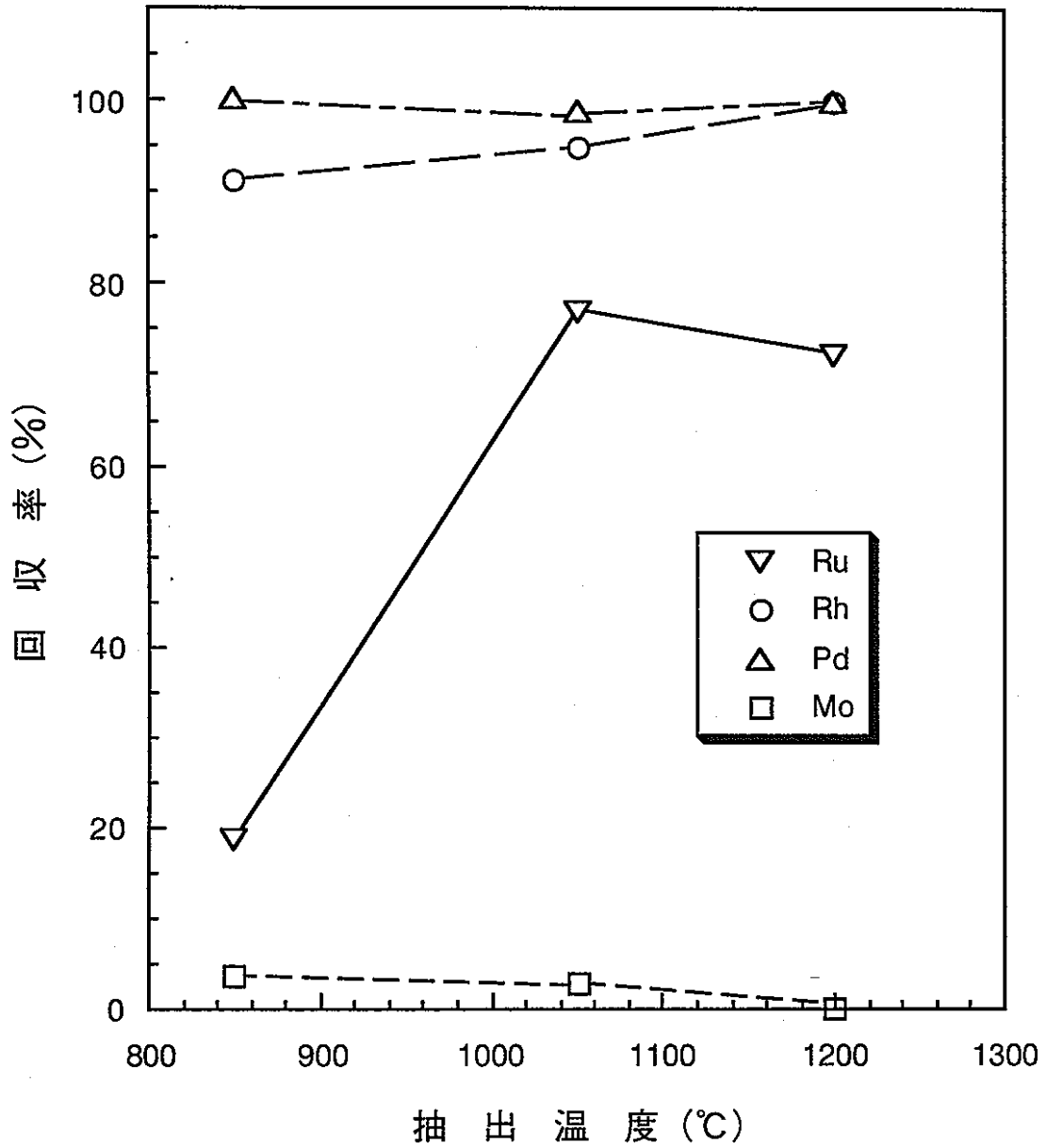


図10 鉛抽出による各元素の回収率 (転動操作あり)

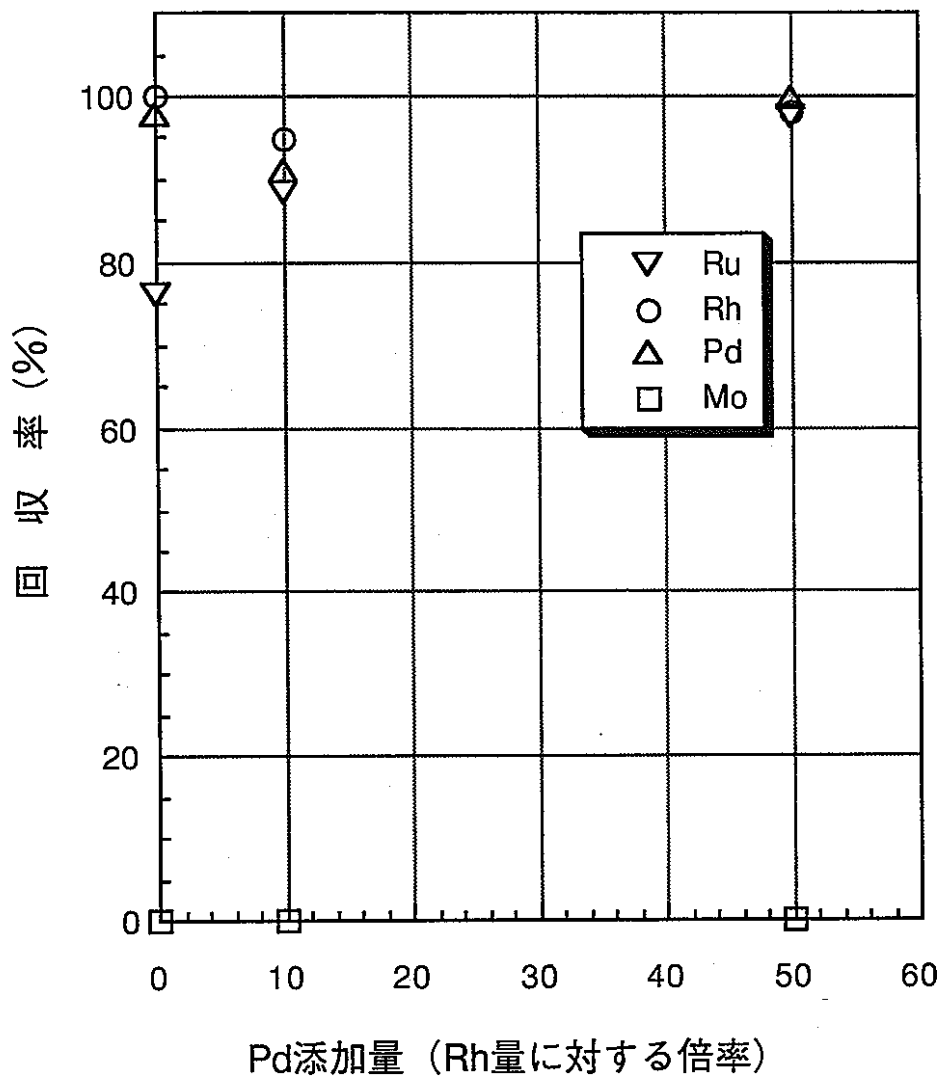


図11 灰吹による鉛ボタンからの各元素の回収率

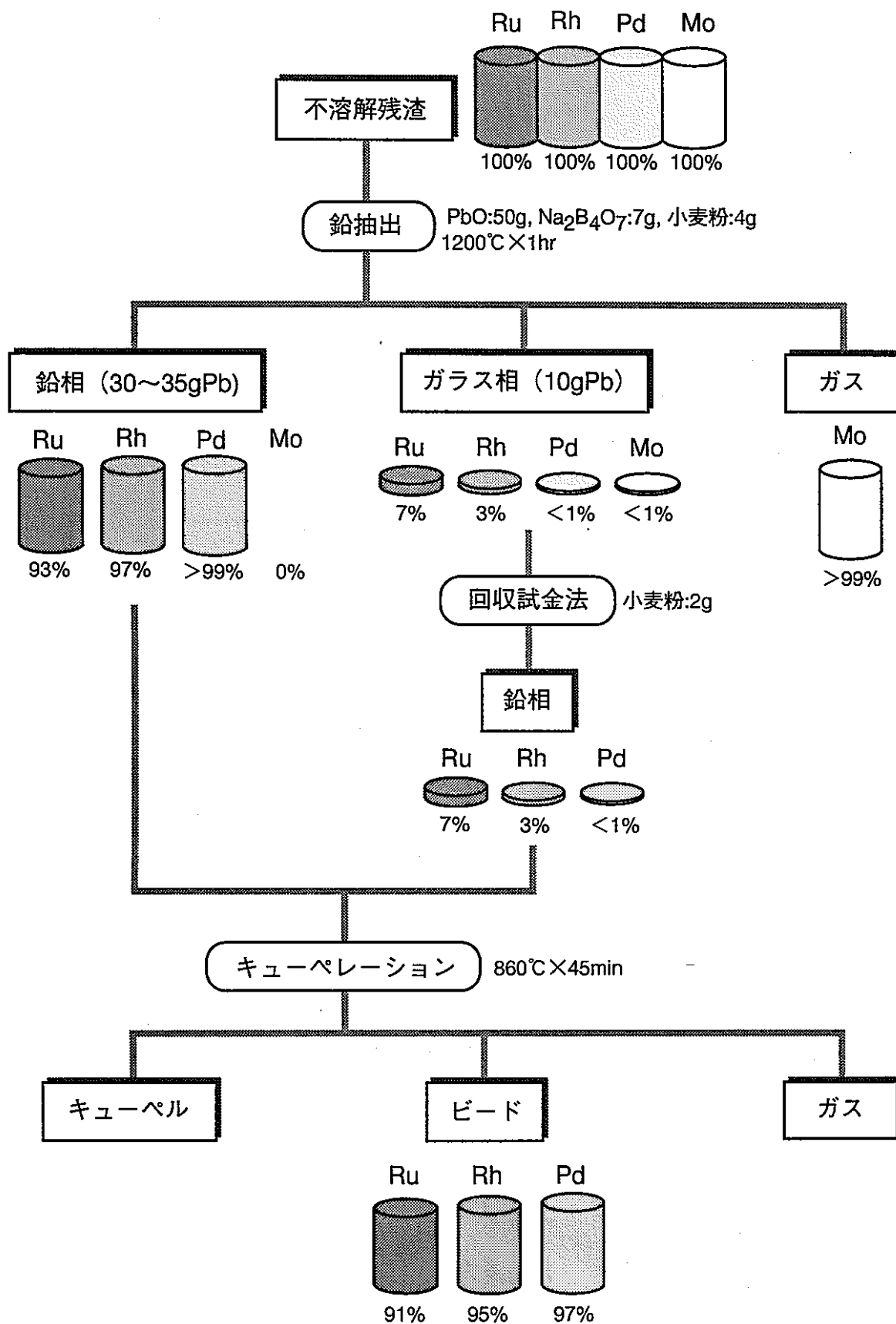


図12 鉛抽出及び灰吹を行ったときの不溶解残渣構成元素（白金族元素等）の物質収支

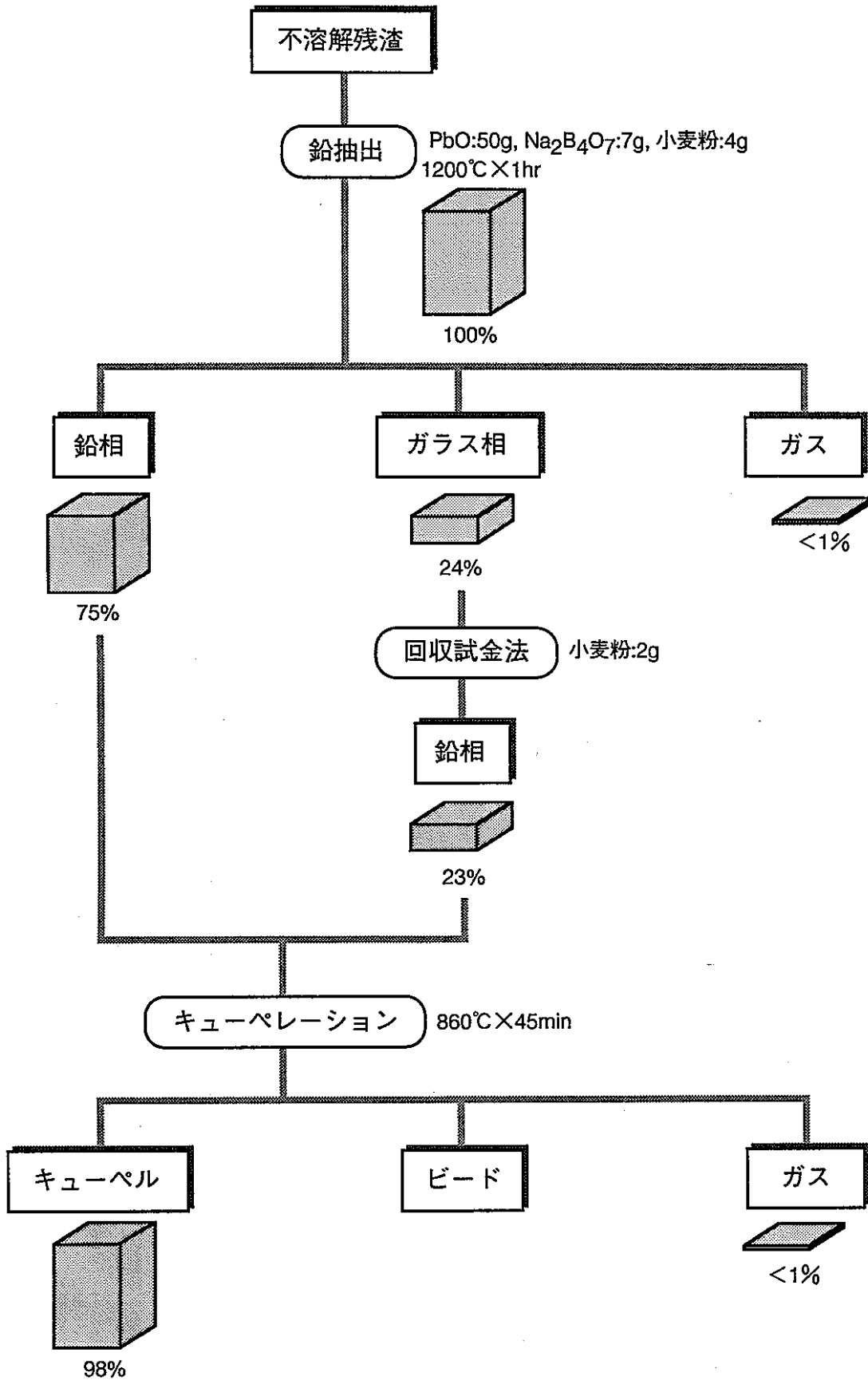


図13 鉛抽出及び灰吹を行ったときの鉛の物質収支

表1 供試模擬不溶解残渣の化学組成

	Ru	Rh	Pd	Mo	O ₂
FBR組成	39.0	10.1	10.4	39.3	0.7
LWR組成	61.1	8.1	10.6	19.3	0.6

重量%

表2 鉛抽出試験条件

項 目	設 定
不溶解残渣	FBR組成またはLWR組成模擬不溶解残渣、0.2g/溶解バッチ
抽出剤	酸化鉛 (PbO) : 50g/溶解バッチ
ガラス形成剤	ホウ砂 (Na ₂ B ₄ O ₇) : 7g/溶解バッチ
還元剤	小麦粉 : 4g/バッチ
添加貴金属	パラジウム (板状) または銀 ⁻ (粒状)
パラジウム添加量	無添加、模擬残渣中Rh量の10倍量及び50倍量
銀添加量	無添加及び50倍量
溶融雰囲気	空気中
抽出温度	850℃、1050℃、1200℃
抽出時間	60分間
るつぼ	クレイ3号

表3 灰吹法試験条件

項 目	設 定
キューベル	リン酸カルシウム、酸化マグネシウム (マグネシア)
灰吹温度	860℃ (リン酸カルシウムキューベル) 1050℃ (マグネシアキューベル)
灰吹時間	45分
溶融雰囲気	空気中

表4 灰吹による鉛ボタンからの各元素回収率 (%)

	Ru	Rh	Pd	Mo
添加なし	76.1	100.0	97.8	0.0
Pd10倍量添加	88.2	94.7	90.9	0.0
Pd50倍量添加	97.3	98.2	99.6	0.0
Ag50倍量添加	98.0	98.0	97.1	0.0

表5 キューベルへの鉛吸収率

キューベルの種類	鉛吸収率 (%)
リン酸カルシウム系	98
マグネシア系	85



写真1 るつぼ中での鉛相の生成状況

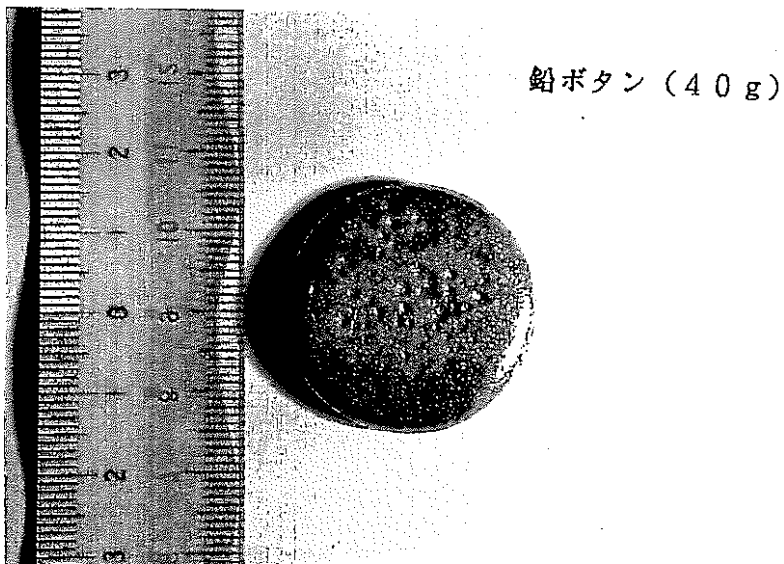


写真2 鉛抽出試験により生成した鉛ボタン

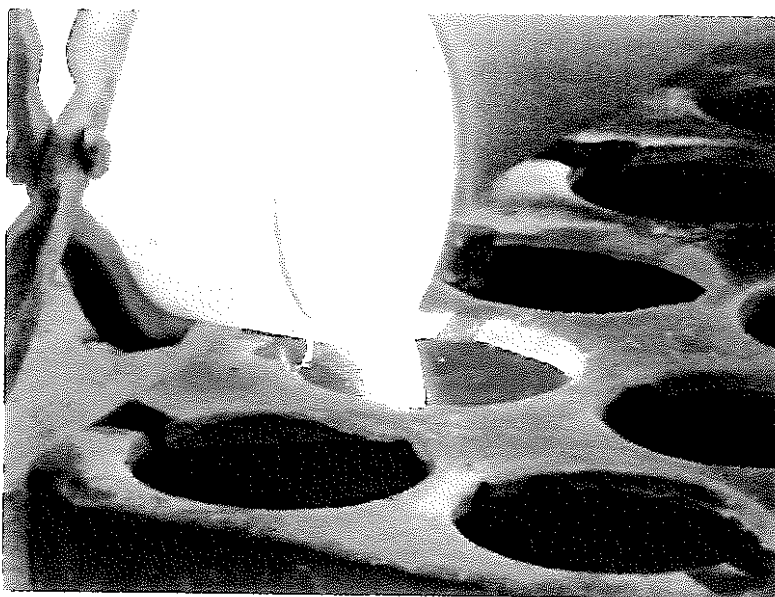


写真3 転動操作状況（るつぼからの溶湯取り出し）

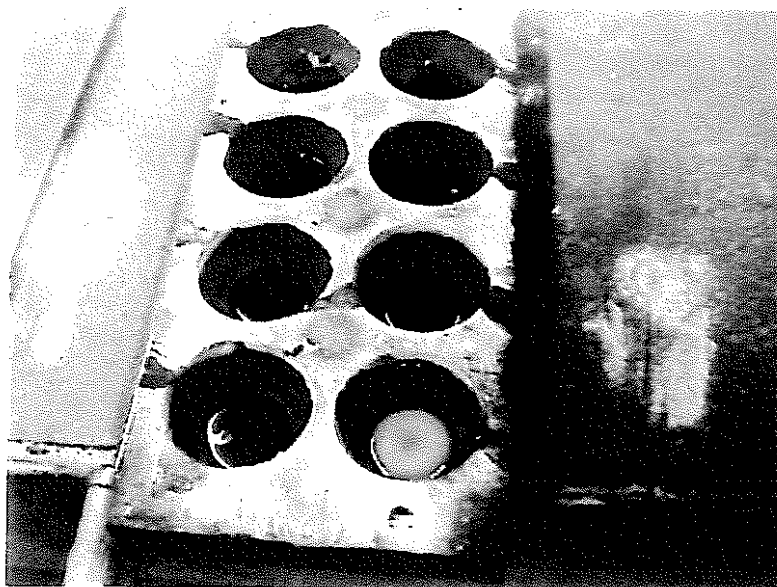


写真4 モールドへの鑄込み直後の状況

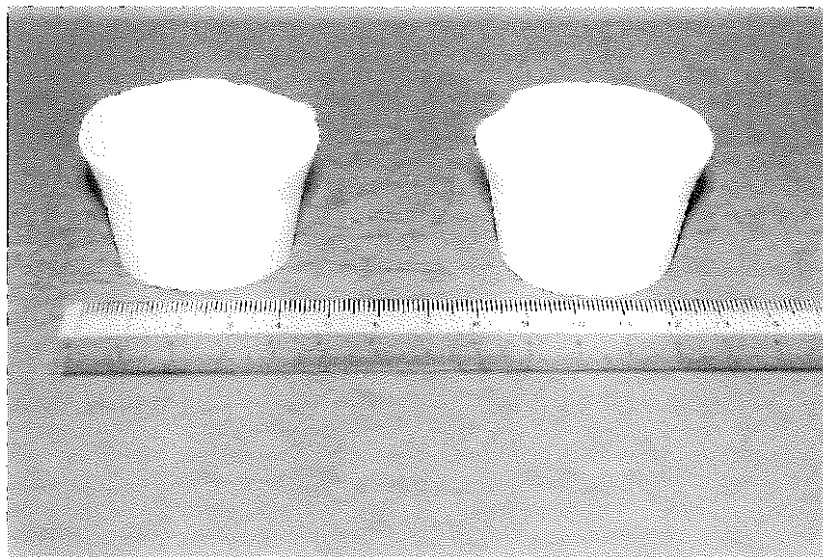


写真5 リン酸カルシウム系キューベル

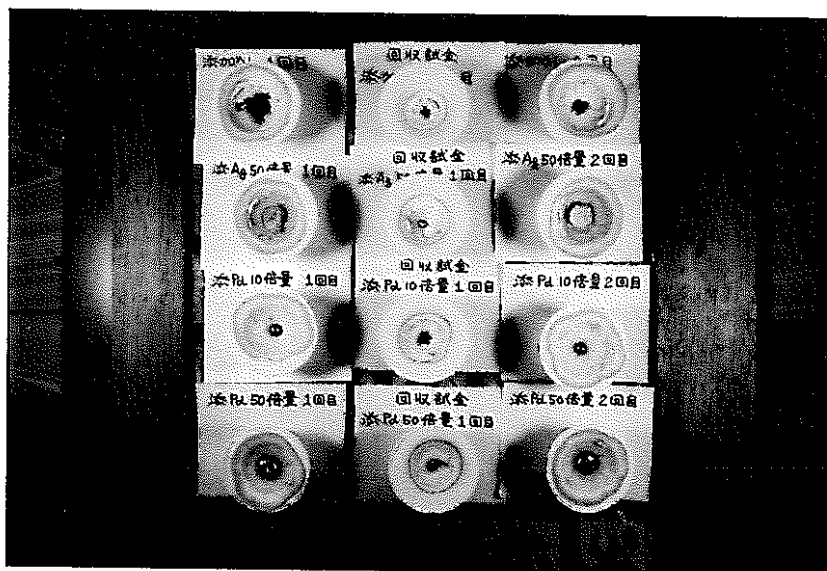


写真6 灰吹後の貴金属ビードの生成状況

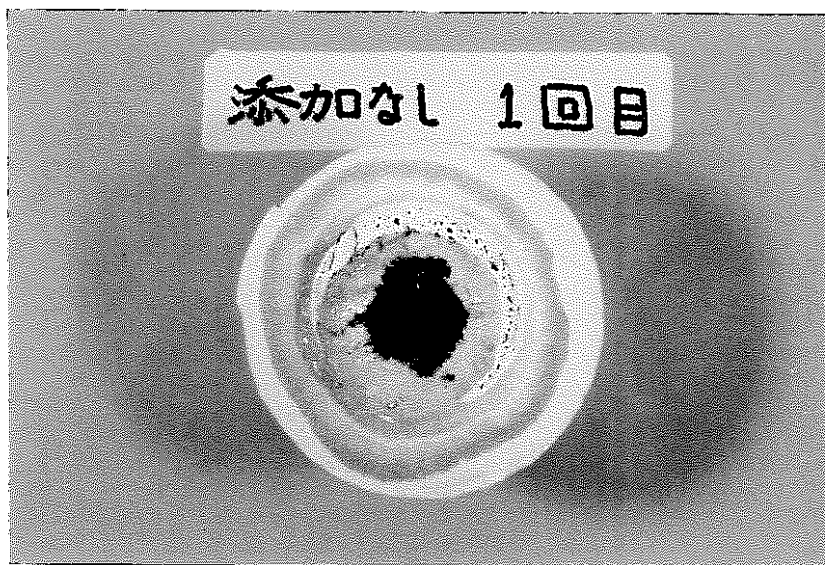


写真7 鉛抽出試験により生成した鉛ボタンの灰吹後の貴金属ビード (1)
(貴金属無添加)



写真8 鉛抽出試験により生成した鉛ボタンの灰吹後の貴金属ビード (1)
(銀添加量：ロジウムの50倍量)

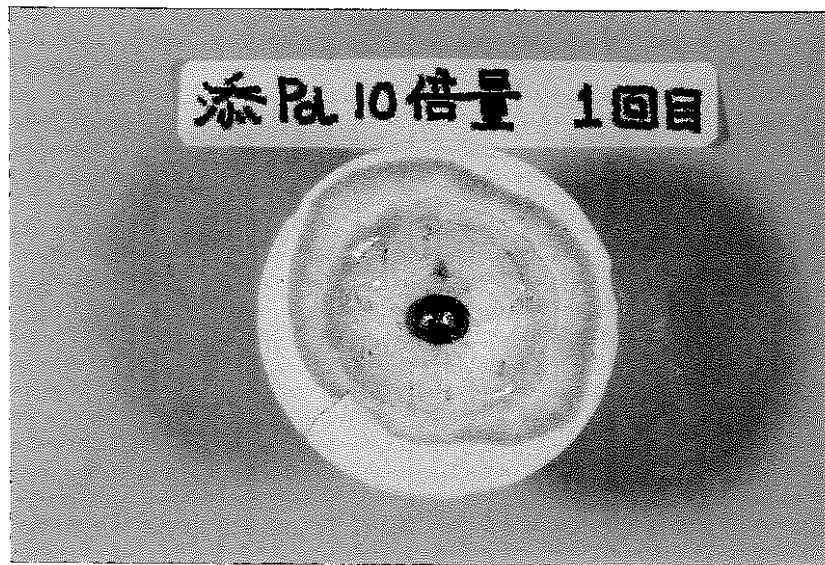


写真9 鉛抽出試験により生成した鉛ボタンの灰吹後の貴金属ビード (1)
(パラジウム添加量：ロジウムの10倍量)

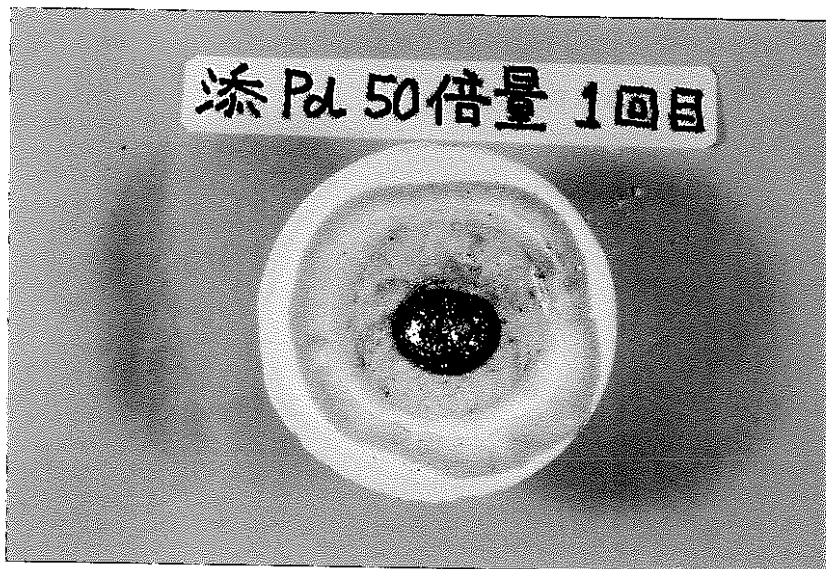


写真10 鉛抽出試験により生成した鉛ボタンの灰吹後の貴金属ビード (1)
(パラジウム添加量：ロジウムの50倍量)



写真11 鉛抽出試験により生成した鉛ボタンの灰吹後の貴金属ビード (2)
(貴金属無添加)

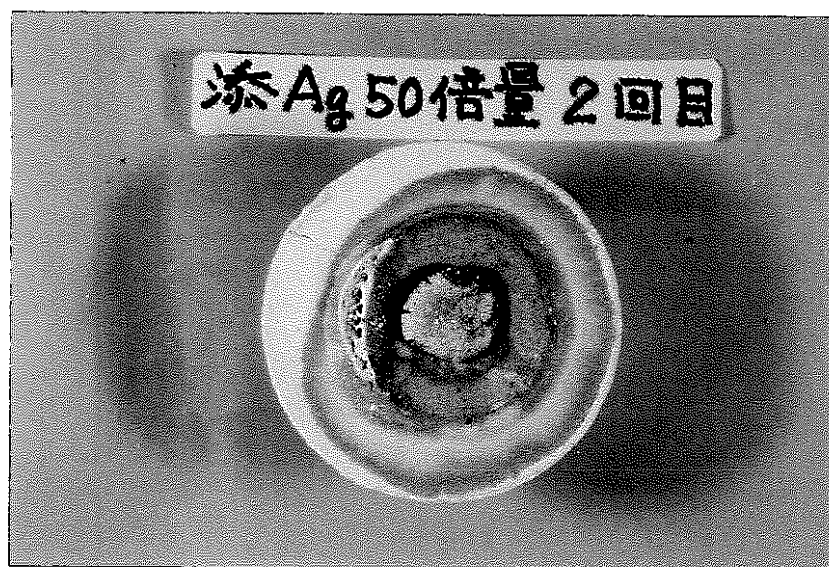


写真12 鉛抽出試験により生成した鉛ボタンの灰吹後の貴金属ビード (2)
(銀添加量：ロジウムの50倍量)

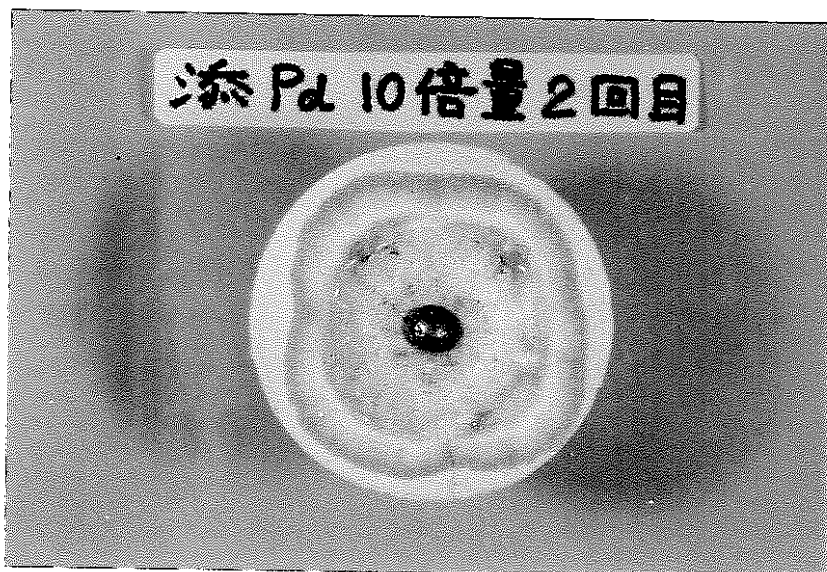


写真13 鉛抽出試験により生成した鉛ボタンの灰吹後の貴金属ビード (2)
(パラジウム添加量：ロジウムの10倍量)

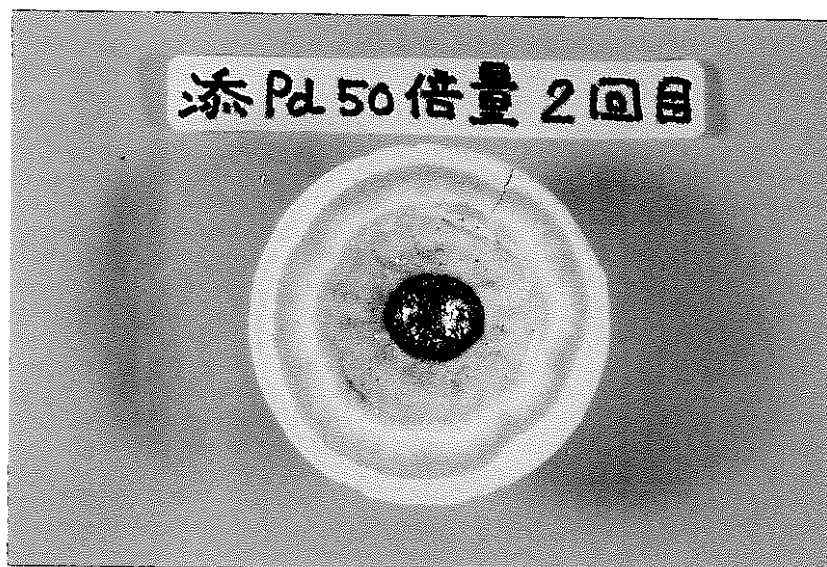


写真14 鉛抽出試験により生成した鉛ボタンの灰吹後の貴金属ビード (2)
(パラジウム添加量：ロジウムの50倍量)



写真15 回収試金法により生成した鉛ボタンの灰吹後の貴金属ビード
(貴金属無添加)



写真16 回収試金法により生成した鉛ボタンの灰吹後の貴金属ビード
(銀添加量：ロジウムの50倍量)

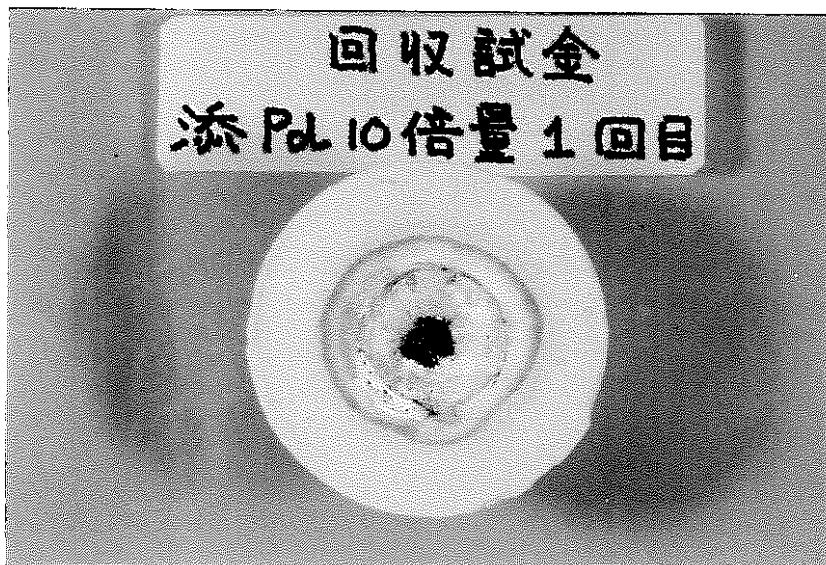


写真17 回収試金法により生成した鉛ボタンの灰吹後の貴金属ビード
(パラジウム添加量：ロジウムの10倍量)

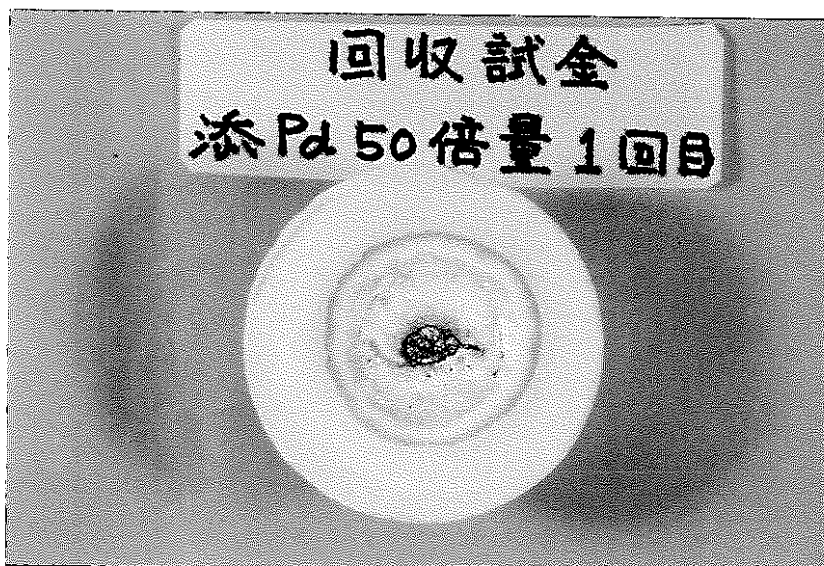


写真18 回収試金法により生成した鉛ボタンの灰吹後の貴金属ビード
(パラジウム添加量：ロジウムの50倍量)

補遺（文献抄訳）

補遺（文献抄訳）

本試験において利用したキューペレーションに関するまとまった文献はほとんどみあたらない。C.W.Ammenによる著作"Recovery and refining of precious metals (Van Nostrand Reinhold Company,1984)"の中の記述が現状で入手できた唯一のものであった。どちらかといえば現場技術者向けの実用書であるが、なじみの少ない本方法を理解するのに参考となると考えられるので、第12章 乾式試金法を以下に訳出した。

1.序

乾式試金法 (fire assaying) がいつごろから行われていたのかは明らかではない。乾式試金法の基本的な手順については16世紀に Vannoccio Biringuccio による記述がある。ほとんどの場合、この方法は金、銀その他の貴金属の含有率を求めるのに用いられる。しかしながら鉍石の分析を行った結果、あらかじめ想定された値ではない場合にはこの方法は定性的なもののみとみなされる。

乾式試金法の器具、フラックス及び手順書については種々の会社から市販のものを手に入れることができる。それら市販キットの口上では乾式試金法はだれにでも簡単にできるということになっており、単一のフラックスで全ての鉍石に適用できるとしているものもいくつかみられるが、単純にそうはいえない。

乾式試金法は非常に融通性に富む方法ではあるが、多年の経験と技術を要する。熟練した作業者にとっても問題を生じる場合があり、ただ1回の分析値はほとんど意味をなさない。定性に関してはかなりずさんなやり方でも定量の場合ほど問題とはならない。有意の定量値を求めるのが非常に難しいのである。

鉛を貴金属の抽出剤として用いる乾式試金法は古典的なものではあるが、その詳細は今日でも明らかにはなっていない。特にRu、Os及びRhについてはこれらの元素が溶融した鉛にあまり溶解しないことからいっそう不明瞭なものとなっている。

乾式試金法の目的は鉛を抽出剤として29.166g (1 assay ton) の鉍石サンプル中から貴金属を選択的に鉛中に分離することであり、またこの鉛から貴金属を一群のものとして分離し、次いで化学的方法により相互分離を行い、個々の元素の重量より鉍石中の貴金属含有率と正確に対応したサンプルの分析値を求めることにある。

これはfire assay のうちでassay ton system と呼ぶものである。

1 assay ton (A.T.) は29.166 g に等しい。1A.T.での分析以外に2A.T.、1/4A.T.あるいは1/2A.T.での分析も行われている。

1 avoirdupois トンは29166オンスであるので、29.166 g(1A.T.) の鉍石サンプルから fire assay によって回収されたビードの重量が1mg (0.001 g) であったとすると鉍石は1トン当たり1オンスの貴金属を含むことになる。これは次の比例関係から求められる： $0.001\text{g}/29.166\text{g} \sim 1\text{オンス}/29.166\text{オンス}$

乾式試金法は7つの基本的なステップから成っている。

ステップ1：分析サンプルをリサージ (PbO) のような抽出剤を含む適当なフラックスと混合し、適当なるつぼ中へ装荷する。

ステップ2：つぼ中の混合物を溶融し、リサージの還元によって生じる鉛中に貴金属を抽出する。

ステップ3：溶融物を円錐形の鑄鉄製モールドに注入し、鉛ボタンあるいはプリルを生成させる。

ステップ4：鉛ボタンをスラグから分離しハンマーで立方体に成形する。

ステップ5：骨灰るつぼ中で鉛キューブを再度リサージに酸化させるキューペレーションを行い、貴金属から成るビードを生成させる。

ステップ6：ビードを分離する。

ステップ7：必要に応じて滓化を行う。

最初のステップは重要であり、分析しようとする鉱石に適したフラックスを選定しないとキューペレーションに適した大きさの鉛ボタンとならず、よい結果を得ることはできない。生成されたスラグが重すぎる（処理温度での流動性が十分でない）場合、還元された鉛は小さな粒状となってスラグ中に残留することになる。また、鉛ボタンはキューペレーションによってリサージにできない。

2. フラックス

通常フラックスは次の成分のいくつかを混合したものが用いられる：炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) (ソーダ灰あるいはsalソーダ)；リサージ (PbO) (一酸化鉛)；シリカ (SiO_2) (サンド、石英、フリント)；ホウ砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) (ボラックス)；フッ化カルシウム (CaF_2) (fluorspar)；小麦粉；硝酸カリウム (KNO_3)；炭酸カリウム (K_2CO_3)

小麦粉（通常の家産用小麦粉）はリサージを金属鉛に還元するためのものであり、これにより貴金属を回収する。粗酒石 (argol)、砂糖あるいは木炭もこの目的に用いられる。鉱石の性状が酸性あるいは中性の場合には小麦粉の使用が最も一般的である。

鉱石が塩基性の場合には硝酸カリウムが用いられる（硫化物を生じる鉱石は塩基性であり、シリカを生じる鉱石は酸性である）。

鉱石あるいはサンプルにアルミニウムが多く含まれる場合は炭酸カリウムがフラックスとして用いられる。

クロメイトあるいはクロメイト鉱石の溶解には含水炭酸カリウム ($2\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) が無水炭酸カリウム (K_2CO_3) の代わりに用いられる。

フラックスと抽出剤（リサージ）は正確に秤量することが必要であり、これによって約28 gの鉛ボタンが生成する。この重さの鉛ボタンで貴金属は効果的に回収される。同時にフラックスは鉱石中の脈石（無価値の岩石成分等）を溶解させ鉛との分離が容易なスラグを生成することが求められる。

鉱石サンプルは塩基性であったり、中性であったり、あるいは酸性であったりする。もし塩基性ならば鉱石サンプルの成分はそれらの持つ還元力をリサージに及ぼし、リサージのある割合はこの作用によって鉛になる。鉱石が酸性であればこれと逆の反応が生じる。この鉱石の塩基性あるいは酸性の程度が明らかでない28～30 gの良好な鉛ボタンを生成するのに必要なフラックスとリサージの量を秤量するのは困難である。29.166 gのサンプルに含まれる貴金属を効率的に抽出しようとするとこの重さの鉛ボタンが必要である。

要するに還元力を増加させるためにどれだけの量の還元剤をフラックスに添加するか、あるいは鉱石そのものの持つ還元力あるいは酸化力を調節するのにどれだけの量の酸化剤が必要かということであるが、これは常に還元剤の量を調整することにより28～30 gの鉛ボタンを生成することができる。

この計算は発光分光を利用できればきわめて簡単にできるが、ここではそれは想定せず、実験で代替する方法を考えることにする。

まず小麦粉、粗酒石あるいは砂糖のような還元剤を添加せずに溶解チャージ（鉱石、フラックス及びリサージ）を作成する。次いでチャージに過剰量のリサージを加える。これを溶解するとサンプル鉱石中に存在する元素が塩基性のものであればこれらが過剰量のリサージを還元して鉛ボタンを生ずる。このボタンの重さが対象となる鉱石の還元力のめやすとなる。このめやすから最適な鉛ボタンを生成するのに必要なフラックスを正確に秤量できる。酸化還元反応は同時に起こり、一方だけを生じさせることは不可能であることに留意する必要がある。

リサーチが過剰量で還元剤を添加しないものを溶解したところ鉛相を生成しなかったとする。これは還元剤が不足であるか酸化剤が過剰であることを示している。次に30 g を超える重さの鉛ボタンが生成したとする。これはサンプル中に含まれる還元成分が過剰であり、鉍石の還元力を低めるために酸化剤をフラックスに加える必要があることを示している。

決定すべき値は使用するリサーチの量、使用する酸化剤の量及び使用する還元剤の量であり、鉍石が有する酸化還元力に応じてこれらを決める必要がある。

ひとつの鉍石が還元成分と酸化成分の両方を有する場合もある。このような場合はそれらが相互作用して互いに作用を相殺し、どれだけの還元力あるいは酸化力が残るのかを見積もらなければならない。

乾式試金法で用いられる還元剤は多くある。ワインのおり (wine lees) とも称される粗酒石 (argol) はワインを静置しておくとき生じる沈殿物あるいは赤みがかかった殻状のものであり、酒石英の生産に用いられるものである。小麦粉は最も一般的に用いられる還元剤であるが、これは手に入れやすいためである。

Reducing Substances

Substance (One Part)	Parts of Lead Reduced
Chacoal	22~32
Coke	24
Wheat Flour	15
Starch	11~13
Crude Argol	5.5~8.5
Hard Coal	25
Soft Coal	22
White Sugar	14.5
Gum Arabic	11
Cream of Tartar	4.5~6.5

鉍石の還元力の確定

適切なフラックス選定のためにはまず鉍石が本来持っている還元力 (R.P.) を求める必要がある。鉍石の還元力はリサーチが過剰な状態で溶解を行ったとき1 g の鉍石が生成する金属鉛の量より求められる。

10 g の耐火ねんどるつぼ中に還元力を求めたい鉍石を粉砕したものを3gとり、これに炭酸カリウム10g、リサーチ 46 g、シリカ 3 g 及びホウ砂 1 g を加える。このるつぼを炉中に装荷し1000℃まで昇温する。炉温が1000℃に達したら900℃まで降温させこの温度で20分間保持する。次いで再度1000℃まで昇温し、さらに20分間保持する。

次にこの熔融チャージを鑄鉄製モールドに注入する。鉛ボタンからスラグを取り除き、ボタンの重量を測定する。対象となる鉍石の還元力 (R.P.) は鉛ボタンの重量を3で割った値で表す。

たとえば回収された鉛ボタンの重量が15 g であったとすると、それを3で割った値の5がR.P.値ということになる。鉍石は1 g 当たり5 g の鉛を生成することができるわけである。(図12-1参照)

次のステップは5R.P.の鉍石サンプル1/2A.T.すなわち14.58 g から28~30 g の鉛ボタンを生成するチャージを求めることである。1/2A.T.という重量は厳密なものではなく、14.58という値は四捨五入して15gとしてもよい。

もし鉍石が本来持つR.P.を減じるようなことをなにもしなければ、サンプルは1 g 当たり5 g の鉛

を生成する。つまりこれを15倍するので1/2A.T. の鉱石サンプルからは求めたいものよりも45 g 多い75gの鉛が生成することになる。過剰とならない十分な量の酸化剤を添加する必要があるということである。

次の表中の酸化剤の酸化力の値をみると niter (saltpeter- KNO_3) は4.2の酸化力 (O.P.) を有しており、1g の niter は鉛4.2 g を酸化させることがわかる。上記の余分量の鉛重量を4.2で割ると望ましい量 (30g) の鉛ボタンを生成するにはそのチャージに対して10.7 g のniter を添加すべきことがわかる。

付随する表は典型的なチャージの組成を示したものである。これらを注意深く眺めてみると添加物質の酸化還元力の違いによって組成が変わっていることがわかるであろう。

Reducing and Oxidizing Powers of Common Minerals and Reagents

<i>Reducers</i>	<i>Reducing Power</i>
Arsenopyrite(FeAsS)	7
Carbon (C) (charcoal)	18 ~ 25
Chalcocite (Cu_2S)	5
Flour (wheat flour)	10 ~ 11
Galena (PbS)	3.4
Metallic Iron (Fe)	4 ~ 6
Pyrite (FeS_2)	11
Pyrrhotite (FeS)	9
Sphalerite (ZnS)	8
Stibnite (Sb_2S_3)	7

<i>Oxidizers</i>	<i>Oxidizing Power</i>
Hematite (Fe_2O_3)	1.3
Magnetite (Fe_3O_4)	0.9
Magnetite - Ilmenite	0.4 ~ 0.6
Niter (KNO_3) (saltpeter)	4.2
Pyrolusite (MnO_2)	2.4

Some Typical Charges

Ore : Iron Pyrite (FeS_2) with a reducing power of from 10.56 to 11 ; Fe constituents more than 10% of the sample.

Fusion Charge :

1/2 A.T. pyrite ore	30 grams Na_2CO_3	60 grams PbO
12Grams SiO_2	10grams $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0grams CaF_2
0 grams flour	30grams KNO_3	

Ore : Pyroxenite consisting of Si, Al, Fe, Mg and Ca.

Fusion Charge :

1/2 A.T. pyroxenite	35 grams Na_2CO_3	35 grams PbO
4 gram SiO_2	35 grams $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	2 grams CaF_2
3.2 grams flour	0 grams KNO_3	

Ore : Pyrrhotite consisting of Si, Al, Fe, Mg and Ni.

Fusion Charge :

1/2 A.T. pyrrhotite	35 grams Na ₂ CO ₃	70 grams PbO
10 grams SiO ₂	10 grams Na ₂ B ₄ O ₇	0 grams CaF ₂
0 grams flour	15 grams KNO ₃	

Ore : Rhyolite consisting of Si and Al.

Fusion Charge :

1/2 A.T. rhyolite	25 grams Na ₂ CO ₃	50 grams PbO
1 grams SiO ₂	5 grams Na ₂ B ₄ O ₇	1 grams CaF ₂
3 grams flour	0 grams KNO ₃	

鉛の分析

試金分析あるいは滓化 (scorification) に用いるリサーチ及び鉛箔に貴金属が含まれていないかどうかを分析しておくことは非常に重要である。もしリサーチあるいは鉛に貴金属が含まれているのならこの値を正確に分析し、試金分析等の分析値から差し引く必要がある。CPグレードあるいは assayグレードとして購入したリサーチ及び鉛であればラベルに分析値の記載があるが、しばしばこの値は正しくないことがあり、自分自身で検証してみる必要がある。

この目的のために次に示すフラックスに対して適当な量のリサーチを添加して分析用として用いられる。ただし括弧内は重量割合を示す。

フラックス#1：炭酸カリウム(5)、炭酸ナトリウム(4)、ホウ砂(2)、小麦粉(1)

フラックス#2：炭酸カリウム(13)、炭酸ナトリウム(10)、ホウ砂(5)、小麦粉(2.5~4)

リサーチは通常フラックス#1、#2ともにフラックス重量の8倍量とする。

生成した鉛ボタンを通常の方法にてキューペレーションを行い、ビードが生じた場合には硝酸を用いて金及び鉛を分離する。

極微量含まれる貴金属を分析しようとする場合は生成するビードは非常に小さくて重量測定はおろか視認することも困難である。このような場合にはキューペレーションで生成するビードを大きくするために高純度 (99.999%) の金あるいは銀を添加する方法をとる。もちろん添加した貴金属量を分析値から差し引いておく必要がある。鉛箔については単に重量を測定し、キューペレーションを行えばよい。リサーチについては十分な大きさのビードを生成させるために金あるいは銀を添加する必要があるかもしれない。フラックス#1及びフラックス#2の組成からわかるようにこれらは試金分析用のフラックスとしても用いられうる。

フラックスの組み合わせ

次の表中に示した3つの一般的なフラックスは鉛の分析用の上記2つのフラックスと非常によく似たものである。

General Fluxes for Gold and Silver Ores

A. Sodium Bicarbonate	5parts
Potassium Carbonate	4parts
Borax Glass	2parts
Flour	1part
Litharge	8parts
B. Sodium Bicarbonate	1part

Borax Glass	1part
Litharge	5parts
Ore	1part

C. Sodium Bicarbonate	3parts
Litharge	8parts
Borax Glass	1part

鉛分析のためのフラックスは種々の鉱石に対するさまざまなフラックスを作成する基本となるものである。

House Flux : Sodium Bicarbonate 8 grams
 Potassium Carbonate 8 grams
 Borax Glass 4 grams
 Wheat Flour 2 grams

上記を混合した後は気密性のよい蓋ができる着色ガラス容器に保存する。

すでに述べたように鉱石は本来的に塩基性であったり、酸性であったりする。中性の鉱石は珪酸塩系あるいは炭酸塩系であり硫化物、砒素化物、アンチモン化物、テルル化物などを含まないものである。還元性の鉱石は溶解によってリサーチの一部を還元して金属鉛を生成させる作用を本来的に持っているもの、炭素を含有しているもの、硫化物、砒素化物、アンチモン化物及びテルル化物がこれにあたる。酸化性の鉱石はリサーチに対して酸化力を及ぼすもの、したがってこれによってリサーチの金属鉛への還元は遅れるかもしくは阻止される。酸化性の鉱石は酸化鉄、二酸化マンガンあるいはその他の酸化剤を含むものがこれにあたる。

脈石を完全に液体状のスラグとするためのひとつの非常に基本的な法則がある。すなわち脈石が酸性ならば塩基性のフラックスを用い、脈石が塩基性であれば酸性のフラックスを用いるということである。

シリカは酸性ではあるが分析温度で容易に溶融する。アルミナは両性であり、酸性と塩基性のものを混合したフラックスを必要とする。鉄、マンガン、カルシウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム、鉛、亜鉛及び銅の酸化物はすべて本来的に酸性である。このうち酸化ナトリウム (Na_2O)、酸化カリウム (K_2O) 及び酸化鉛 (リサーチ) (PbO) は分析温度で十分溶融が可能であるが、その他のものは試金分析温度での溶融は困難である。

以下に示した14種類のフラックスは1/2 A.T. の種々の鉱石チャージから28ないし30 g の鉛ボタンを生成させるのに調製したものである。るつぼでの溶融後に生成する鉛ボタンに鉱石中の貴金属が抽出される。

#1 A neutral, oxidized, lead-free ore.

Ore (15 grams)

H.F. (30 grams)

Litharge (25 grams)

チャージはホウ砂または塩で被覆する。ホウ砂の代わりに塩を用いる場合は3~4gのホウ砂を被覆剤の塩に添加する。

#2 A neutral quartz ore.

Ore (15 grams)

Litharge (75 grams)

Argol (2 grams)

チャージはホウ砂で被覆する。酸化鉄が含まれている場合はソーダをいくらか添加する。

#3 A neutral quartz ore.

Ore (15 grams)

H.F. (30 grams)

Sodium bicarbonate (30 grams)

Litharge (20 grams)

チャージは塩（塩化ナトリウム）で被覆する。

#4 A basic (oxidized), lead-free ore.

Ore (15 grams)

H.F. (30 grams)

Barren quartz or Silica (15 grams)

Litharge (20 grams)

チャージはホウ砂で被覆する。脈石が酸化物あるいは炭酸塩の場合は被覆剤に2~3gの粗酒石を添加する。

#5 A basic (oxidized) ore containing barite (BaSO₄)

Ore (15 grams)

H.F. (40 grams)

Sodium bicarbonate (20 grams)

Litharge (25 grams)

Barren quartz or Silica (15 grams)

Iron nails (2)

チャージはホウ砂で被覆する。

#6 Galena ore concentrated to 85% lead values.

Ore Concentrate (15 grams)

H.F. (20 grams)

Potassium ferrocyanide (10 grams)

チャージを塩で被覆した上で非常にゆっくりと昇温させる。

#7 Silicious galena ore.

Ore (15 grams)

H.F. (15 grams)

Sodium bicarbonate (20 grams)

Litharge (20 grams)

Niter (5 grams)

チャージは塩で被覆する。リサーチの量は鉱石中の鉛量に応じて調節する。

#8 Neutral lead carbonate ore.

Ore (15 grams)

H.F. (30 grams)

Sodium bicarbonate (10 grams)

Litharge (15 grams)

チャージはホウ砂で被覆する。リサーチの量は鉱石中の鉛量に応じて調節する。

#9 Iron pyrite ore.

Ore (15 grams)

Sodium bicarbonate (35 grams)

Litharge (20 grams)

Niter (5 grams)

Barren quartz or Silica (15 grams)

Iron nails (3)

チャージはホウ砂で被覆する。

#10 Concentrated copper pyrites ore.

Ore (15 grams)

Sodium bicarbonate (35 grams)

Litharge (30 grams)

Niter (5 grams)

Barren quartz or Silica (15 grams)

Iron nails (3)

チャージはホウ砂で被覆する。鉛とともに生成したマットは鉱滓化処理を行う (nailsは硫化物を鉄の硫化物に転換させる働きをする)。

#11 silicious tellurides.

Ore (15 grams)

H.F. (30 grams)

Sodium bicarbonate (30 grams)

Litharge (40~80 grams)

チャージは塩で被覆する。

#12 silicious tellurides.

Ore (15 grams)

Litharge (80 grams)

Argol (2 grams)

チャージは塩で被覆する。

#13 Arsenical ore.

Ore (15 grams)

Sodium bicarbonate (15 grams)

Litharge (30 grams)

Potassium ferrocyanide (17 grams)

チャージは塩で被覆する。

#14 slag from all operations.

Slag (19.116 grams)(serve as 1 A.T.)

H.F. (30 grams)

Sodium bicarbonate (40 grams)

Litharge (10 grams)

Borax glass (10 grams)

チャージは塩で被覆する。スラグがマットを含む場合はiron nailを添加する。

3. スラグ

スラグの色からは、Borax ビードテストのビードの色と同様に分析しようとする物質について多くのことがわかる。スラグの色については常に精査すべきである。scorificationの分析においては表面に薄く残ったスラグの色がscorificationされる物質に含まれる金属の量及び組成を知る糸口となる(図12-2)。

scorificationのスラグ

緑色は銅の存在を示し、量が増えるとともに緑色が濃くなる。鉄が多くなると緑色は黒っぽくなっていく。銅の緑がマスクされたとしても、再度scorificationを行うと緑色を呈するようになる。これは珪酸第二銅の青色と珪酸鉛の黄色とが混合するためである。

茶色ないしイエローブラウンがかかった深い赤色のスラグは鉄を多量に含むことを示す。

レモンイエローないしライトイエローのスラグは鉛の存在(及びその他の金属元素は存在しない)を示している。

鮮やかなコバルトブルーのスラグはコバルトによるものである。

茶色ないし黒色のスラグはニッケルあるいはその他の金属が複合していることを示す。ニッケルの存在は鉛ボタンをキューベレーションしたときに確認することが可能である。すなわち鉛ボタン中にニッケルが多く含まれているとキューベは緑色のニッケル酸化物の薄い膜で覆われる。

ワイン色のスラグはマンガンの存在を示している。その他の色のスラグについてはビードテストで得られる色と対照することにより同定できる。

るつぼ分析のスラグ

るつぼスラグは組成が異なるのでその色からはまた別のことが明らかとなる。るつぼでの熔融ではscorificationよりもboraxとシリカの量は多くなり、それに伴ってリサージの量は少なくなる。

緑色のスラグは珪酸鉄由来であり、銅ではない。

赤レンガ色のスラグは銅が含まれ、鉄は含まれないことを示す。この色は珪酸第一銅あるいはホウ酸第一銅によるものである。

白色ないし灰白色のスラグはカルシウム、マグネシウム、アルミニウムあるいは亜鉛によるものである。コバルトブルーは含コバルトスラグである。

紫色ないしピンク色のスラグは通常マンガンの存在を示すものである。

色は指標とはなるが、含有遷移金属及び貴金属の分析は必要である。

特定の鉱石に対する場合は別として、よいフラックスというのは次の特徴を有していなければならない。

1. 分析炉の温度範囲で形成されなければならない。
2. 抽出剤の鉛が貴金属と合金化して沈降する前に、貴金属成分と脈石との化学的あるいは機械的結合が切断されるように、その形成温度あるいはその近傍で十分に低粘性の状態にななければならない。
3. その形成温度以上では還元された鉛粒が容易に沈降できるように十分に低粘性となる必要がある。
4. 脈石を完全に分解して流動性のあるスラグとしなければならない。また金・銀に対する親和性は非常に低くなければならない。
5. 化学組成はるつぼを極端に浸食しないものであること。
6. 鉛とスラグの分離が容易に進行するように比重は十分に小さいものとすべきである。

7. 固化したスラグは均一で鉛ボタンとの分離が容易なものでなければならない。
8. 高次の金属酸化物（1金属原子当たり2個以上の酸素原子が結合したもの）を含まず、さらに同時に脈石中の不純物をすべて含有できるものでなければならない。
9. 硫化物を含まないものであること。
 鉱石の還元力を調べるための予備的な溶融試験に基づいた望ましいフラックスを用い、かつ使用する試薬についても注意深く検査を行うことにより正しい分析が行えるのである（図12-3）。

4. キューベレーション

キューベレーションは貴金属を抽出した鉛を溶融しリサージに再度酸化させ、ベース金属をキューベルに吸収し貴金属をキューベル上に残す操作である。

キューベルは骨灰をバインダーを用いるかあるいはそのまま圧粉した浅いカップ状のものである。高純度の骨灰のキューベルはそれと同重量のリサージを吸収する。

キューベルは作製すればよいが、また購入も可能である。骨灰に替わるものとしてセメント、マグネシア等があげられるが、いずれも性能的には満足できるものではなく骨灰が良好であり、また安価でもある。キューベレーションの最終生成物は酸化されにくい金属（一般に金及び銀あるいは白金族金属）の小さなビードである。

キューベレーションの手順は簡単であり、順を追って行えばほとんど問題となることはなく良好な結果を得ることができる。しかしながら不用意に行うとキューベレーションによって銀の5%以上が失われる。次に示すような正しい手順で行う必要がある。

ステップ1：キューベレーションに用いる炉を850℃まで昇温する。

ステップ2：乾燥した汚損のないキューベルを配置する。購入したキューベルは通常適切な密度を有し健全である。キューベルはリサージが容易に浸透するような密度であることが必要であるが、一方鉛あるいはビードが入り込むほどポーラスであってはいけない。鉛及びビードの表面張力からみてそれらはキューベル中に浸透していくことはない。

使用するキューベルと炉の扉との間には図12-5に示すように空のキューベルを配列する。この理由は炉の扉を開けたときに熱ショックを受けてキューベルにクラックが生じるのを防止するためである。使用中にキューベルが割れると失敗となる。炉の扉を閉めて850℃で15～20分間キューベルを加熱する。

ステップ3：立方体状におおまかに成形した鉛をキューベルの上のせ、扉を閉める（図12-6）。適宜のぞき穴から中の状態を観察する。

鉛は急速に溶解し、キューベル上に広がる。鉛酸化物、スラグ及びその他の不純物の固体からなる黒い層が上部に浮遊し、これによって鉛溶湯の上部は覆われる（図12-7）。1～2分のうちに鉛上部を覆うこの層はキューベルのエッジに向かって流動し、キューベルへの浸透が始まる。鉛は覆いなくなり露出した状態となる。これを「開けた状態」（opening upあるいはuncovering）と呼ぶ（図12-8）。

開けた状態での段階においては、なお残っている固体は外側へ排除され露出した鉛の表面は燃焼を始める。鉛はわずかに揮発するが、酸化鉛となってエッジ部へ流動し、キューベルへ吸収されていく。

鉛の蒸気は絶対に吸入しないように注意すべきである。鉛はきわめて危険な物質となりうる。身体組織、骨に蓄積され累積的に作用し、そしてそれは長年に亘る。空気10m³中に1mgの鉛が含まれると有害である。日常的に1mgの鉛を吸収し続けるような事態では身体は重篤な悪影響を被ることになる。身体組織あるいは骨に総量として2.5gが吸収されると致命的となる。分析炉からの鉛蒸気を吸入すると数秒のうちに直接肺から血流中に入る。鉛蒸気を吸入する可能性のある作業としては吹

管を用いるガラス細作業、ハンダ付け作業、キューベルの取り扱い作業、鉛鉱石の取り扱い作業等がある。鉛中毒の症状には個人差があるが、共通しているのはめまい、発語の不明瞭化、歯茎の変色がある。鉛が一旦血流中に入ると全身を循環して身体各部に悪影響を及ぼす可能性がある。これまで多くの分析技術者が鉛中毒の犠牲となっており、鉛中毒といえば分析技術者の疾病ということになっている。鉛ベースの塗料を取り扱う塗装工も同様の危険にさらされている。鉛中毒の危険性を回避して安全な作業を行うために多くの手段が講じられる。レスピレーターを着用するかドラフターを使用し、手袋を着用し、作業エリアを清潔に保ち、どんな状況においても素手で使用済みのキューベルや滓化皿を取り扱わないことである。

開けた状態 (opening up) とするのに失敗したキューベルは凍結状態のキューベル (frozen cupel) と呼ばれ、これは通常鉛を覆う層が厚過ぎたか、キューベルの温度が低過ぎた結果である。frozen のキューベルを開けるには (鉛蒸気に暴露されないように注意して) 分析炉の扉を開けてキューベル上に乾燥した木片を置く。木片は燃焼してキューベルの温度を上昇させ、かつ生成した炭素が酸化鉛を還元して金属鉛が生じ、これによって opening up の状態となる (図12.10)。

開けた状態とするのに失敗したキューベルが複数個ある場合は、棒状の乾燥木片をそれらの前面に置く (図12-11)。この操作の間は炉の扉は opening up の状態となるまで開けないでおき、のぞき穴からの内部の観察に際しても迅速に行う。ただしこのような操作を行っても中には opening up の状態とならないものもある。

ステップ4: キューベルがすべて開いた状態となり、鉛が酸化して骨灰に吸収され始めると鉛の酸化は発熱反応であり、キューベルは熱伝導率が低いので温度は顕著に上昇する。このため炉温を850℃まで低下させないと銀の損失を加速させることになる。このような温度上昇が生じた場合、鉛は炉壁よりもかなり明るく輝く。この状態を "driving the cupel" と呼び、処理条件としては不良である。

一旦キューベルが開いた状態となったら、炉温はリサージの生成が維持される程度の融点よりわずかに上の温度まで下げる必要がある。この時点での鉛の色は黄色あるいは鮮やかな黄白色ではなく赤色である。鉛が燃焼とリサージのキューベルへの浸透が継続的に生じる温度に保持されていれば望みの結果を得ることができるであろう。

揮発したりサージの一部が燃焼する鉛の上方のキューベルにデンドライト結晶状に凝縮するならば、これは銀の損失はきわめて小さいという非常によい兆候である。このデンドライト結晶のことを「羽」 (feathers) と呼んでいる (図12-12)。

ステップ5: 終点近くで鉛がほとんどなくなりビード上のほんの薄いコーティングがみられるような状態になったら、金、銀及びその他の貴金属を溶融状態に維持し、また最後まで残ったわずかの鉛を除去するために炉温を上昇させる。

終点近くになるとキューベルの中で色の変化が生じ、ビードはキューベルの中を激しく転がり回るように見える。終点の間際にはビードは一瞬輝く。これを "blick" あるいは "wink" と呼ぶ。これは残りの鉛がなくなると液体金属 (ビード) が過冷却し、液体から固体に変わるときの潜熱を一瞬のうちに放出し温度が上昇するためである。

ビードがかなり大きく銀を多く含む場合はキューベルを炉の前部に移動し、凝固していくビードの頂部が液体のまま維持されるように別の加熱されたキューベルで蓋をする。銀は溶融状態においては凝固に伴って放出される酸素を吸収する。ビードの凝固の段階で液体の表面に薄い皮が形成されると、放出されるべき酸素がビードの内側にトラップされ、小さな爆発が起こるまでその内圧が高まってしまう。この爆発は薄皮の一部を吹き飛ばし、その結果貴金属が損失することになる (図12-13)。

ステップ6: キューベレーションによって回収されたビードの汚れを注意深く落とし、重量を測

定する。これで分銀の準備が整ったことになる。

銀の3倍重量まで金が合金元素として含まれていると金が硝酸の腐食から銀を保護するために分銀が困難となる。そのようなビードに対しては高純度（99.9%）の銀を金の3倍以上の重量割合となるまで添加しなければならない。分銀に適したビードとするには金を添加混合したサンプルを鉛箔で包み、再度キューペレーションを行う。

上記のinquartationと再キューペレーションのプロセスを回避するために、るつぼでの溶解あるいは最初のキューペレーションの段階で銀を添加しておくようにする。少なくとも4分の3が銀で、多くとも金は4分の1までとなるようなビードを作成する。なおinquartationという語は4分の1を意味する。当然のことであるが、添加した銀あるいは金の量は分析値から差し引かなければならない。

硝酸1に対して蒸留水7を加えビーカーあるいは磁気皿に入れ沸騰間際まで加熱し、ビードをその中に浸漬する。硝酸水溶液は急速にビードから銀を溶解させる。

もしビードが溶解を始めないようであれば水で希釈しない濃硝酸をビードが反応を開始するまで一滴ずつ滴下する。分銀に用いる硝酸はCPグレードのものを使用しなければならない。硝酸に塩素が含まれると金が溶解し、またビード表面に不溶解の塩化銀が生成する。その他のハロゲン（臭素あるいはヨウ素）についても同様の影響を及ぼす。

硝酸中にハロゲン不純物の存在が疑われるときは検査する必要がある。

試験管に数mlの硝酸を入れ、混合が起きないように試験管を傾けて管壁に沿って硝酸銀を滴下し、酸と接触させる。酸と硝酸銀溶液との界面に析出物が環状に形成されれば、ハロゲン不純物が含まれていることを示すものである（図12-14）。

塩素酸塩について検査するために小さなビーカーに数mlの酸をとり、硝酸銀溶液を少量入れ、塩素酸塩を分解するために銅、亜鉛あるいは銀の小片を加える。もし酸が塩素酸塩で汚染されていれば白色の塩化銀の析出が生じる。

ビードに滴下する硝酸の温度が低いと金は黒色のスポンジ状として存在できない。スポンジ状金が小さな粒子に分解すると問題を生じる。したがって酸は処理工程全体を通して加熱状態に維持されなければならない。

分銀用ビードの重量が数mg以上あるときは平滑に研磨されたハンマーと金床を用いて1/1000インチ程度の厚さに冷延する必要がある。非常に大きなビードであれば冷却中に割れないように数度の焼き鈍しを行う。これは冷延処理中にプラチナ製ピンセットでビードをつかみ赤熱状態にまで加熱し、冷却水中に投入するという操作である。冷延後はらせん状あるいはコルネット状にまるめて分銀処理に供する。上ぐすりをかけた小さめの磁器製蒸発皿が分銀に最適である。白色であるので金スポンジの一部が小さな黒色粒となって分離しても容易に視認でき、酸溶液のデカンティングやスポンジの洗浄も容易である。

スポンジの最終洗浄はやっかいなものである。洗浄用の水は上からみて蒸発皿の接線方向から洗浄ピンにより流し込むようにしなければならない。洗浄ピンからの水は直接スポンジに噴射するのではなく、スポンジがゆるやかに回転するように注入してやる。この洗浄は最低3回（5回が望ましい）行う。各洗浄液は上ぐすり付きのカセロールに入れる。こうすればスポンジからの破片が洗浄液側に移行しても容易にカセロール上に見つけることができ、回収できる。

スポンジは蒸留水で洗浄する。次いで赤熱状態まで加熱して焼鈍処理（急冷はしない）すると金色となる。スポンジの洗浄が不良であるか、分銀が不十分であると、焼鈍後の色は純粋の金色より薄い色となる。このように分析においては添銀、添金、分銀及び再キューペレーションの各プロセスがある。これらのプロセスを繰り返すたびに操作に基づく誤差要因は増加することになる。

白金族の金属（白金、イリジウム、オスミウム、パラジウム、ロジウム及びルテニウム）については乾式試金法ではなく、湿式法によって取り扱うべきであると著者は考える。しかしながらさま

ざまの鉱石、ブラックサンド、マツト、speisses、base bullions、sweeps、スライム、電気部品のスクラップ等を扱う過程で白金族の混入は避け難いことがある。

キューベルビードに少量（1.06%程度）の白金が含まれると、パラジウムの場合も同様であるが、ビードは霜が付いたような外観を呈する。テルルを少量含むビードもまた霜が付いたような外観を呈する。これらを見分けるのには何年かの経験を要する。

最初に鉱石を顕微鏡あるいは拡大鏡で調べると、通常（常にではない）白金族金属が含まれていることに気付く。もし白金族金属の存在が疑われる場合は、とるべき手順としては分析しようとするサンプルを2つの等量のバッチに分けることである。そして通常の方法にてバッチ#1の処理を行いビードの重量を測定する（パラジウムは加熱硝酸に溶解するので、分銀は行わない）。次いでバッチ#2についてはバッチ#1と同様に試金分析を行うが、このとき純度99.9%の金線（0.005インチ径）を3mg加える。添加した金は白金族を抽出する。2番目のバッチに加えた金の重量3mgを差し引くのを忘れないようにして、これら2つのビードの重量を測定する。もし2番目のビードの重量が最初のものより重ければその差が白金族金属の存在に基づくものであるといえる。たとえばもしビード#1が6mgでビード#2が12mgであったとすると、バッチ#2に添加した金の量3mgを差し引き、9（補正したビード#2の重量）から6（ビード#1の重量）を引く。この差3mgがサンプル中の白金族金属の重量である。

灰色あるいは灰色がかったフレークあるいはノジュールであって、吹管で溶融せず、また単一の酸に溶解しないものは白金族金属に属するものである可能性がかなり高いといえる。

5. 発光試験

発光試験は長年行われてきているものであるが、いまだに有益で信頼性のある方法である。これは白金族金属の微粒子の炎中での触媒反応に基づいている。

試験方法はいたって簡単である。サンプルの少量を hot aqua regia 中に浸漬し、湿式抽出の場合のように溶液に数度に分けて塩酸を添加しながら蒸発加熱し硝酸を完全に飛ばす。次にアスベスト紙の一端をこの溶液に浸し、その部分を炎中にかざして加熱する。これにより aqua regia は揮発し残渣が乾固する。この残渣は塩化物から還元された白金族金属の微粒子である。続いてこの紙を点火しない生ガスのジェット上に保持しておく。残渣粉は発光を始め、ガスが点火する（図12-16）。あるいはまた乾燥の後、アスベスト紙を白熱状態にまで加熱し、ガスを止め、赤熱状態まで紙の温度を下げてガスを流すという方法でもよい。このときアスベスト紙に白金族金属が含まれていれば1度だけ発光する。白金及びパラジウムはガスを吸着する能力を有する。それにより金属はかなり高温となり、発光効果を生じることとなる。

この発光試験は非常に感度の高い方法であり、各元素の検出限界はパラジウムが0.005mg、ロジウムが0.0009mg、白金が0.002mg、イリジウムが0.005mgである。オスミウムとルテニウムはこの効果を示さないが、これらは白金族の中ではさほど重要ではない。

以前不景気の時代に白金とパラジウムの微粉とナフサの蒸気を接触させたときの発光を着火原理とするライターが広く使われていたことがある。上述のように処理したアスベスト紙を検査するのに、数滴のナフサを含浸させた綿を吹管のなかに詰めたものを用いてアスベストの上にナフサ蒸気を吹き付けるという方法によっても行うことができる（図12-17）。

6. まとめ及び一般的留意事項

調べようとする物質（鉱石、スライム、スリーブ等）を正確に調合しフラックス、リサーチ及び小麦粉、粗酒石（argol）等の還元剤と混合し、るつぼ中で強熱するとリサーチは還元されて金属鉛を生ずる。還元生成した鉛の小粒は重力により融体中を沈降しながら貴金属を抽出する。還元され

た鉛のこの動きを「鉛の降下」(lead fall)と呼ぶ。

このlead fallの結果、るつぼの底にはチャージ中に含まれていた貴金属成分を全て取り込んだ液体鉛のかたまりが形成される。この鉛液滴は円錐状のボタン形状に铸込まれて、機械的にスラグと分離される。この鉛ボタンは鉛、金及び銀から成るので軟らかく、可鍛性である。もしボタンが硬くてもろいようであれば他の金属を含むということであり、湿式分離法あるいはその他の特殊な分離法を必要とする。マットの存在は好ましくないが、これがあると鉛ボタンの頂部に灰色のもろい硫化物が現れる。また、speissも同様に好ましくないものであり、これは鉛ボタン頂部に硬い砒素化物を形成する。speissとは鉄の砒素化物あるいはアンチモン化物から成るものであり、しばしば鉄の他にニッケル、銅あるいはその他の金属を伴っている。

溶融チャージの被覆用として用いられる塩化ナトリウムあるいは溶融中に形成される硫化ナトリウムはチャージを铸込むとスラグの上部に浮遊する。

ある特定の鉱石に対して適切なフラックスを選定するためには、鉱石の酸性、中性及び塩基性の別と、還元性であるのか粘土質であるのかを検査しておく必要がある。

珪酸塩系の鉱石に対しては28~30gの鉛ボタンを生成させるためにシリカ系のスラグを必要とする。そして鉱石の重量と等量のソーダ灰、1.5倍重量のリサーチ及び鉱石重量の6%に相当する重量のホウ砂を用いる。さらにリサーチ30gに対して1.5gの小麦粉を還元剤として用いる。これらの割合は(R.P.試験で求めた)鉱石の還元力が0のときのものである。

塩基性の鉱石の場合は次の点を除いて珪酸塩系の鉱石と同様の方法にて取り扱う。すなわち、鉱石と同重量の石英あるいはシリカ及び鉱石重量の85%相当のホウ砂を加え、酸化鉄あるいは酸化マンガンが含まれる場合は2.5g以上の小麦粉を用いる。粘土質の鉱石には溶融しやすいフラックスが必要である。このためには水晶石あるいはその他のフッ化物を添加する。

顕著な還元力を有する鉱石に対しては還元剤を用いないか、あるいはほとんど使用しないで(小麦粉をほとんど使用しないで)、硝酸カリウムを酸化剤として使用する。

キューペレーションの一般的留意事項

キューペルは骨灰、ポートルランドセメントあるいはマグネシアで形成する。キューペルは鉛を載せる前に十分に加熱する。鉛を載せてから加熱したのではopenの状態にもちきたすことはできず、木片を加える必要がある。キューペルがopenの状態になったら炉温を下げるのと鉛の酸化を促進させるために炉の扉を開けて空気の流通をよくすることの他は、一切操作を行ってはならない。鉛がほぼ完全にリサーチに再酸化されキューペルに浸透したら鉛を完全に除去するために昇温を行う。

ビードが一瞬輝いたら終点に達したということである。

ビードの分金の一般的留意事項

ビードの重量を測定したならば、これを展延し場合によってらせん状に巻いた状態にしてやる。分金に用いる酸は塩化物を含まない化学的に純粋な硝酸でなければならない。通常の希釈割合はCP硝酸の体積1に対して蒸留水を7とし、沸騰しない程度まで加熱する。

銀が硝酸に溶解したならば硝酸を取り分けて金スポンジを温水で蒸発皿の上で回転させるようにしながら7回洗浄する。スポンジを乾燥させ、赤熱状態に加熱しアニールした後に重量を測定する。ビードの重量からスポンジ重量を引いたものが銀の重量である。

ビードの金含有率が高いときには完全な分金を行うことは困難となることに注意しなければならない。そのような場合には再キューペレーションを避けるために銀を添加しなければならない。銀の添加量は金1に対して銀が3となるようにするのが本来であるが、金1に対して銀を8~10の割合で添加したとき最良の結果を得るのが通常であろう。

ビードの分金あるいはスポンジの洗浄中に金の微少な破片をなくさないように特に注意しなければならない。

7. Scorification

scorificationはリサージの代わりに鉛を用い、鉛、ホウ砂及びサンプルを浅い耐火ねんど製るつぼ (scorifier) 中で溶融する迅速簡便な乾式試金分析法である (図12-8)。scorifierは直径2~3インチのものを使用する。通常最もよく用いられるものは2¹/₄、2³/₄あるいは3インチ径のものである。

分析する鉱石の重量は0.05 A.T. ~ 0.25 A.T. であり、鉛の重量は 30~70 g、フラックスのホウ砂の重量は1~5gである。

Ore : Galena(0.10A.T.)

Test Lead : 15 to 18 grams

Borax Glass : 0.5 grams

Ore : Galena with Zinc Blende and Pyrites (0.10 A.T.)

Test Lead : 20 to 35 grams

Borax Glass : 0.4 to 0.8 grams

Ore : Iron Pyrite (0.10 A.T.)

Test Lead : 45 to 50 grams

Borax Glass : 0.3 to 0.8 grams

Ore : Arsenical Pyrite (0.1 A.T.)

Test Lead : 45 to 50 grams

Borax Glass : 0.3 to 1.5 grams

Scorify at high temperature.

Ore : Gray Coppeer (0.1 A.T.)

Test Lead : 35 to 48 grams

Borax Glass : 0.3 to 0.5 grams

Scorify at low temperature.

Ore : Zinc Blende (0.1 A.T.)

Test Lead : 35 to 45 grams

Borax Glass : 0.3 to 0.6 grams

Iron Oxide : a pinch

Scorify at high temperature.

Ore : Copper Ore and Mattes (0.1 A.T.)

Test Lead : 35 to 45 grams

Borax Glass : 0.3 to 0.5 grams

Scorify at low temperature and rescorify the bullion with lead.

Cupel the resulting button.

Ore : Teelurides (0.1 A.T.)

Test Lead : 50 grams

Borax Glass : 0.3 grams

Cover the charge with a thin layer of litharge. Scorify, and then rescorify.

Cupel this rescorified button.

Ore : Various Silicious Ores (0.1 A.T.)

Test Lead : 25 to 30 grams

Borax Glass : None

Ore : Various Basic Ores (0.1 A.T.)

Test Lead : 25 to 30 grams

Borax Glass : 0.3 to 2.0 grams

If the ore is high in lime, magnesia or a pinch or two of sodium carbonate will assist.

Ore : Basic Ores Containing Some Barium Sulphate (0.1 A.T.)

Proceed as above for basic ores, but use slightly less borax galass.

Ore : Lead Carbonate (0.1 A.T.)

Test Lead : 10 to 15 grams

Borax Glass : 0.5 grams (maximum)

Scorificationの手順

scorificationは鉱石の分析のみに利用されるものではなく、金属微粉、析出物、スライム、あるいはsweepingsにも適用できる非常に便利な方法である。

銀を生ずる鉱石サンプルの分析を行いたいとする。scorificationはParksプロセスとキューペレーションを足したような方法である。通常scorificationは同じサンプルに対して3回から5回行う。以下に述べる例では3回実施する。まずサンプルを微粉となるまで破碎し十分に混合し、鉛は40g、50g及び60gの3つに量り分ける（図12-19）。

scorification用の皿は直径2.5インチ、2.75インチ及び3インチの乾燥したものを用意する。2.5インチの皿には鉛20gを、2.75インチの皿には鉛25gを、3インチの皿には鉛30gをそれぞれ入れ、残りの20g、25g及び30gはそれぞれ別に取り分けておく（図12-20）。

次いでおのおのの皿に正確に秤量した0.1A.T.(2.9166g)の鉱石サンプルを加え、ステンレス鋼製の薬さじで混合し、その上の取り分けておいた鉛20g、25g及び30gを被せる（図12-21）。これでscorificationの準備は整ったことになる。

scorification用の炉は黄色から薄い赤色を呈する程度にまで加熱し、炉のほぼ中央のscorificationの皿を置き、内容物を溶融させる。この段階をfusion stageあるいはfusion periodと呼んでいる。

十分に溶融したならば炉の扉を開けて空気を流入させる。これによって鉛、硫化物及び貴金属以外の金属成分を酸化させるための酸素が供給される。貴金属成分（金及び銀）は鉛によって抽出される。溶融鉛の上に浮遊した脈石は徐々に小さくなりやがて消失し、"eye"と呼ぶスラグの中から溶融鉛が頭を出した状態となる（図12-22）。この段階をroastと呼ぶ。

ここで生じる蒸気とその臭気により鉱石の素性がわかる場合もある。吹管による試験でも同様の状況であったことを思い起こすかもしれない。灰色の蒸気と卵の腐乱臭は硫黄、灰色がかかった白色の蒸気は砒素、赤みがかかった蒸気は亜鉛、酸化亜鉛及びアンチモンの存在をそれぞれ示唆するものである。

既知の鉱石あるいは化合物について試験すればscorification中に生じる反応がどの元素に基づくものなのかを知ることができる。

"eye"の段階になれば液体のスラグがeyeの周りを取り囲み、eyeあるいはスラグの上に脈石が浮かぶのは視認されない。サンプル中に貴金属があれば鉛のeyeに取り込まれている（図12-23）。

次は実際のscorificationにおいて"closing eye"として知られている段階である。加熱の状態は変化させずに鉛の酸化を継続させる。鉛のeyeの酸化が進むにつれてスラグの量は増加し、ついにはスラグがeyeを覆うようになる（図12-24）。eyeが閉じた状態になったらscorificationは終了したということである。この時点では酸化を継続したくないので、炉の扉を閉めて新たな酸素の供給を断ち数分

間昇温させる。これによってスラグは完全に熔融状態となる。次いでボタンをモールドに注ぎ、スラグを除去しハンマーでボタンを立方体に成形し、るつぼを用いて生成させたボタンの場合と全く同様にキューペレーションを行う。

るつぼ熔融の場合と同様にビードに対して再度のscorificationが必要となる場合もある。

使用する鉛の金及び銀の含有量を検査しておくことを忘れないようにしなければならない。これはるつぼ分析あるいはscorificationで確認できる。

scorificationを選択したならば約120gの鉛を4インチ径のscorification用の皿を用いてeyeが閉じるまで処理を行い、15~20gのボタンを得るようにする。そしてキューペレーション、重量測定及び分金を行う。鉛ボタンが大きすぎる場合は再度scorificationを行う。貴金属ビードが非常に小さく重量測定が不正確になるようであれば添金・添銀を行う。

なんらかの理由で添金・添銀が必要になったならばそれに用いる試薬については正確な分析値を知った上で行わなければならない。そうでなければ不正確な量の貴金属を添加することになり、結果は意味をなさなくなる。

添銀あるいは添金処理に用いる金・銀は市販のものでよい。それらは供給業者によって注意深く分析され保証されているはずである。添金あるいは添銀にもちいる金属のことを "aliquots" と呼んでいるが、これはラテン数学で2での割り算を意味する項からきたものである。すなわち、3は6の aliquot であるが、5はそうではない。また、この金属片のことを "partes" ともいうがこれはフランス語の part あるいは portion を意味する語である。もちろん市販の aliquots を用いない場合は自分で分析する必要がある。

粒状あるいは箔状の鉛でも試金分析に用いることが可能であるが、これらを用いると分析値が不正確になりやすいことを一度ならず経験した。正確な分析値を得るためには用いる試薬類はすべて分析し、誤差要因をすべて検討しておくことである。

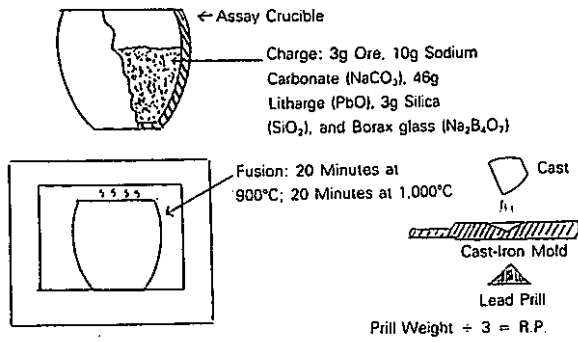


Figure 12-1
Establishing the reducing power of an ore

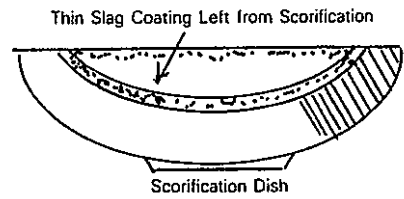


Figure 12-2
Slag color as an indicator

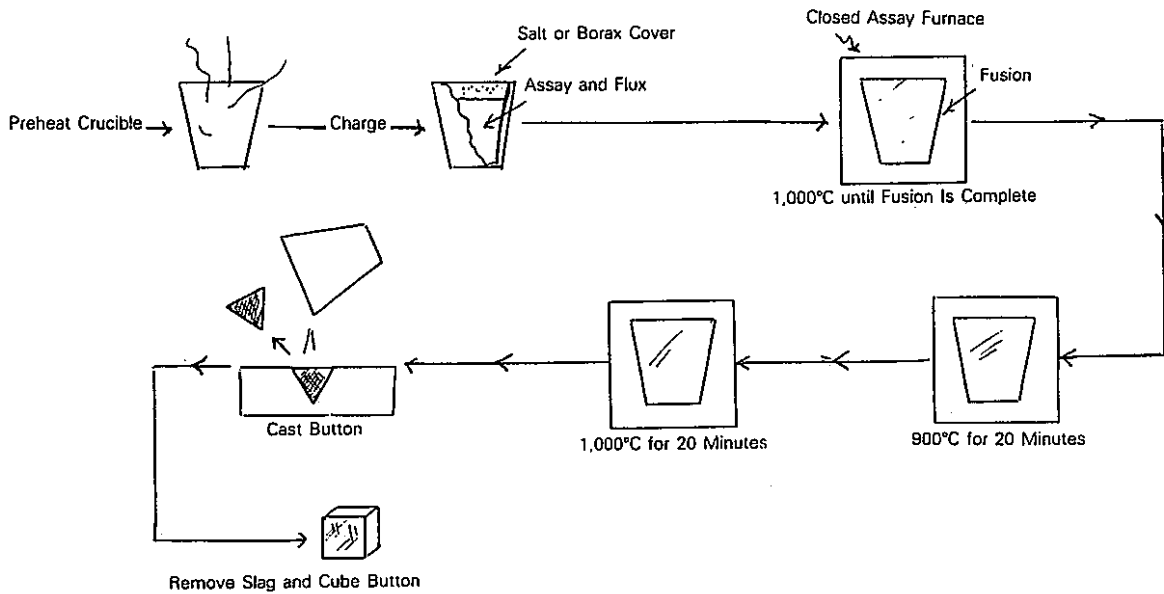


Figure 12-3
Flow chart for crucible fusion

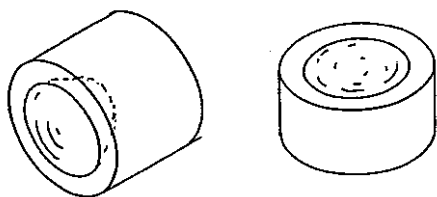


Figure 12-4
Bone ash cupel

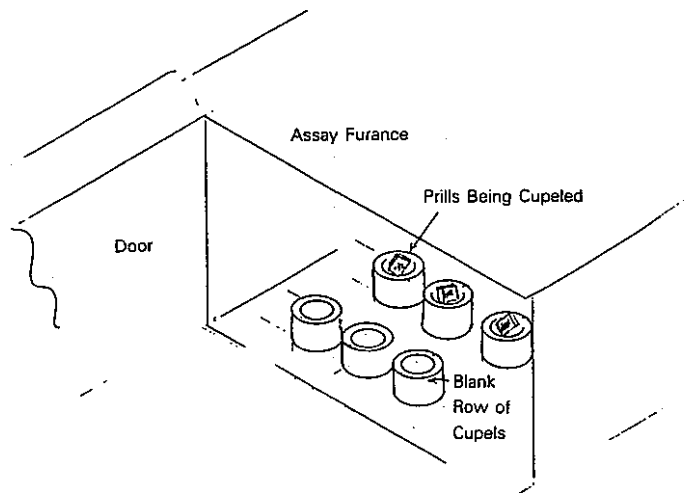


Figure 12-5
Cupel set-up in assay furnace

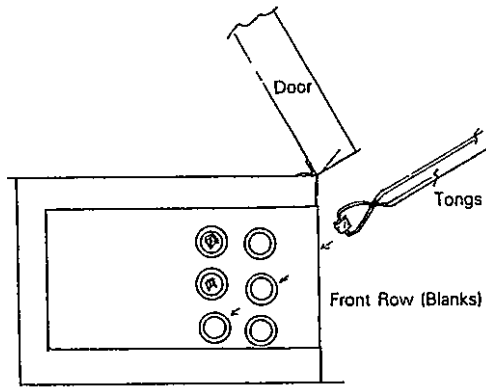


Figure 12-6
Loading prills into cupels

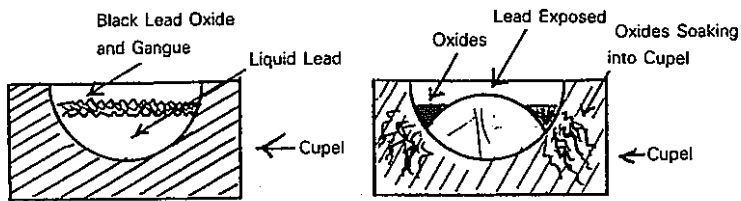


Figure 12-7
First action in cupel

Figure 12-8
Cupel "opening up"

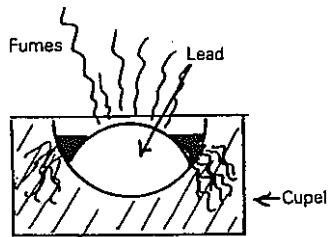


Figure 12-9
Burning the lead to form litharge

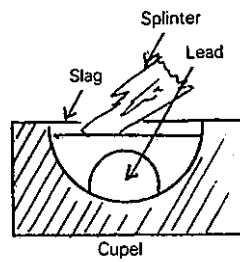


Figure 12-10
"Opening" the cupel using a splinter of wood

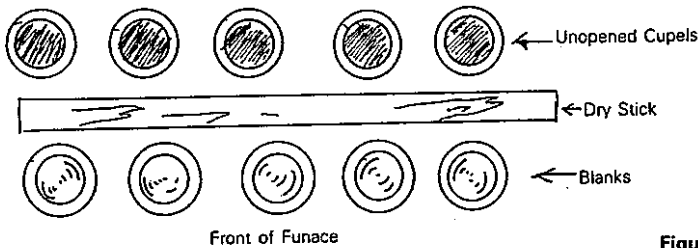


Figure 12-11
"Opening" a row of cupels using a stick

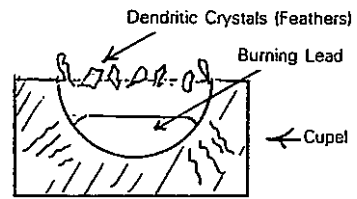


Figure 12-12
A feathered cupel

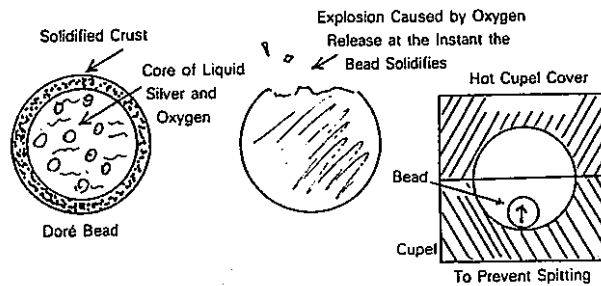


Figure 12-13
Doré bead "spitting"

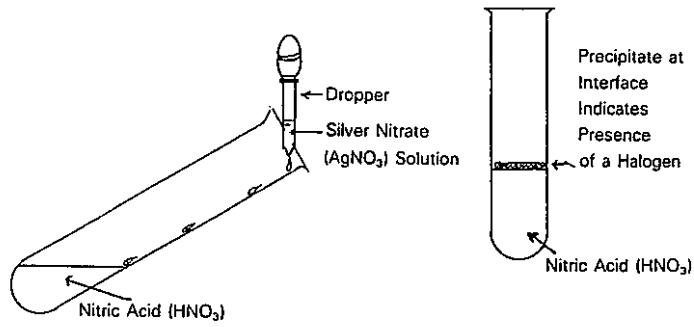


Figure 12-14
Checking for halogen impurity in nitric acid

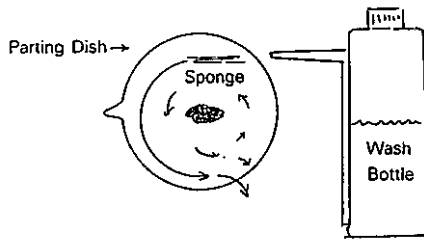


Figure 12-15
Correct method of washing the sponge

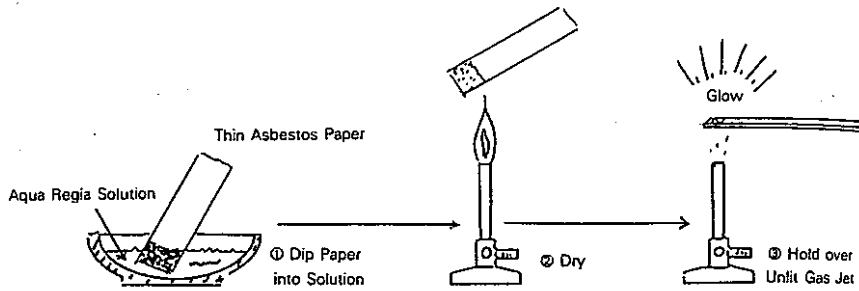


Figure 12-16
Glow test for platinum

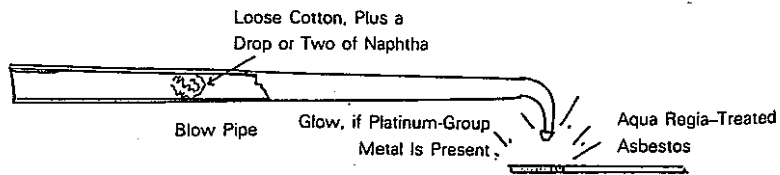


Figure 12-17
Glow test using the blow pipe

Figure 12-18
Scorification dish

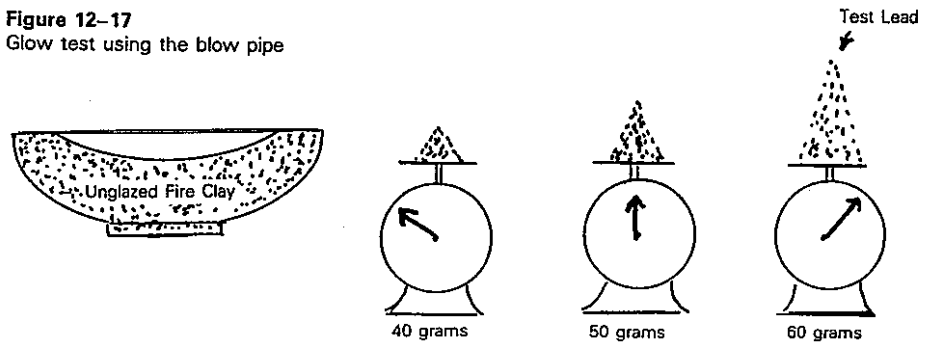


Figure 12-19
Scorification assay, first step: weighing test lead

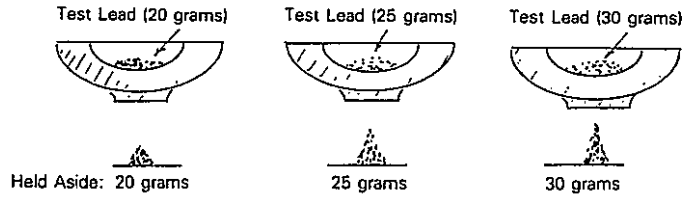


Figure 12-20
Scorfication assay, second step: splitting the portions of test lead



Figure 12-21
Scorfication assay, third step: combining ore and lead and covering with lead

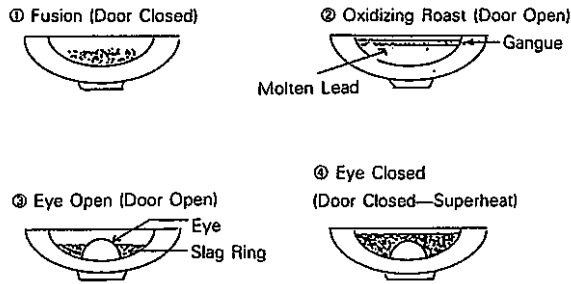


Figure 12-22
Scorfication assay, fourth step: fusing mixture through "closing the eye"

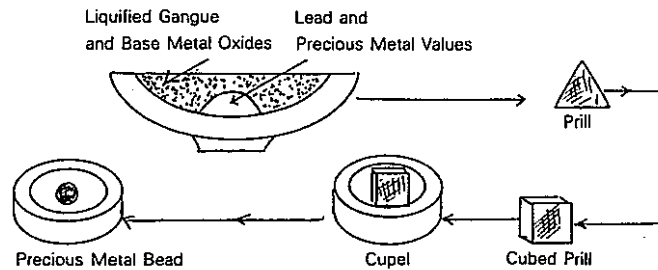


Figure 12-23
Scorfication assay end point

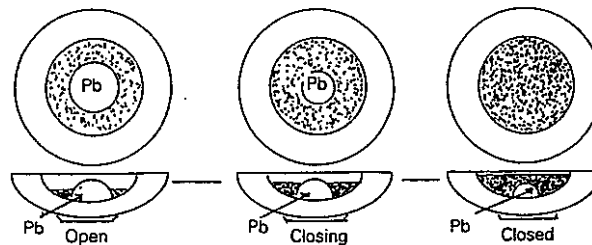


Figure 12-24
The "eye" closes