

カセイソーダ中の不純物の速迅分析法 (第1報)

二酸化ケイ素の比色定量

高 木 利 治
 年 光 盛 人
 伊 上 勝

Studies on Rapid Analysis of Impurities Contained
 in Caustic Soda [1]

Colorimetric Determination of Silica.

Toshiharu Takagi
 Morito Toshimitsu
 Masaru Inoue

Colorimetric determination of silica contained in-caustic soda has already been reported by O. A. Kenyon and H. A. Bewich. We conducted supplementary experiments based on the method used by Kenyon and Bewich.

A statistic analysis of the results of the forgoing experiments revealed that the colorimetric determination method possesses a better reproducibility and higher accuracy than the JIS method and confirmed that the method could be utilized for a rapid analysis.

1. ま え が き

品質のよいカセイソーダが各方面から要望されているのはいうまでもないことであり、そのために不純物の定量が迅速に行えることは、品質管理上重要なことであり、品質向上の一助となりうるものと考え。従

来 JIS¹⁾ に制定された方法では多大な時間と労力を要する重量法が多く用いられており、二酸化ケイ素の定量もその例にもれず、また、近時特にその特性値に関するものが持たれている。なお、JIS による定量値の正確さにおいても満足すべきものでない*。

可溶性ケイ酸のモリブデン青による比色定量を応用

* 山田義人および筆者実験 (昭32.8~10) より一部を引用して参考に供する。

1) ア法液体カセイソーダを JIS 法で測定した SiO_2

並びに $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 含量ひょう量物中に含まれる金属元素を、発光分光分析 (島津 QF-60 型) により検出したが、他元素をかなり含んでいる。

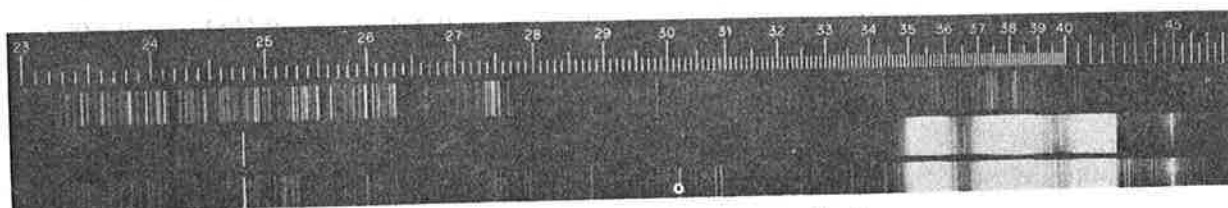


写真1. ひょう量物 R_2O_3 中の不純物

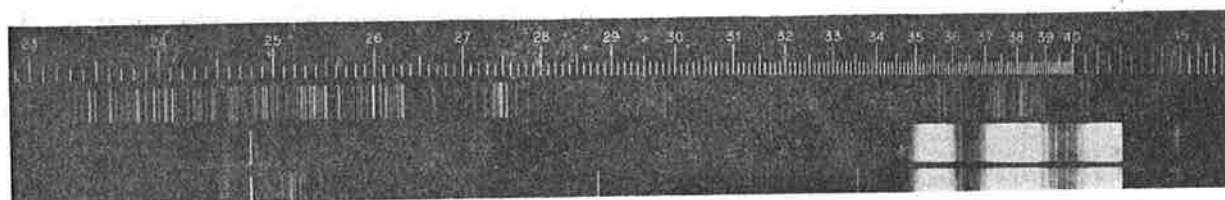


写真2. ひょう量物 SiO_2 中の不純物

SiO₂, (Al₂O₃+Fe₂O₃) ひょう量物中の金属元素の検出†

		Si	Fe	Al	Ca	Mg	Mn	Cu	Cr	Ti	Na
SiO ₂	No. 1	卍	—	+	+	+	○	+	○	○	○
	// 2	卍	—	—	+	+	○	+	○	○	○
Al ₂ O ₃	No. 1	卍	卍	卍	卍	+	—	+	+	○	○
	// 2	卍	卍	卍	卍	+	—	+	+	○	—

† 検出記号は強度目測によるもので次の通りである。

卍……主成分とみなされる +……頗る明瞭
 卍……頗る強 —……辛じて認め得る
 卍……強い ○……認め得ないもの

2) SiO₂ 並びに (Al₂O₃+Fe₂O₃) 含量ひょう量物のフツ酸処理を行って SiO₂分を確認した結果は、次表に示す通りであつた。

SiO₂, (Al₂O₃+Fe₂O₃) ひょう量物のHF処理

	SiO ₂				(Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)			
	HF 処理前 (g)	HF 処理前 (%)	HF 処理残量 (g)	HF 処理残量 (%)	HF 処理前 (g)	HF 処理前 (%)	HF 処理減量 (g)	HF 処理減量 (%)
No. 1	0.0402	0.100	0.0013	0.003	0.0085	0.021	0.0017	0.004
// 2	0.0402	0.100	0.0004	0.001	0.0084	0.021	0.0017	0.004

したものは、水、石灰石の分析法²⁾を、当社においてすでに実施しており、その迅速さは周知の通りである。カセイソーダ中の二酸化ケイ素もすべて比色定量に可能な状態で存在するものと考えられ、O. A. Kenyon, H. A. Bewick, により報告された定量法³⁾で、精度の高いかつ、安定な錯塩を生成するモリブデン青法を適応して、各種カセイソーダ中の二酸化ケイ素定量の迅速化をはかり、じゅうぶん満足すべき結果を得た。

2. 実験および結果

〔1〕試薬および装置

二酸化ケイ素標準液 (1 mgSiO₂/ml および 0.01 mgSiO₂/ml) : メルク社 SiO₂ を塩酸処理後 500°C で乾燥し、その 0.5 g に特級無水炭酸ナトリウム 5 g を加えて約 1000°C で 1 時間加熱溶解し、冷後水にとかして 500 ml にうすめ stock solution とする。この溶液 50 ml をとって、過塩素酸で脱水を行う重量法⁴⁾により濃度を標定する。

この stock solution の一定量を取り 0.01 mgSiO₂/ml になるように水を加えてうすめ、ポリエチレンビン中に保存する。

モリブデン酸アンモニウム溶液 (5%) : 特級試薬 (NH₄)₂Mo₇O₂₄·4H₂O の 25 g を温水 400 ml にとかし、冷却後濃硫酸 14.0 ml を加え、水で 500 ml にうすめポリエチレンビンに保存する。保存中結晶が多量析出したものは使用できない。

酒石酸溶液 (10%) : 1 級試薬 C₂H₂(OH)₂·(COOH)₂ の 100 g を水にとかして 1 l としポリエチレンビンに保存する。

還元剤溶液 : 1 級試薬 NaHSO₃ 90 g を水 800 ml にとかし、別に 1 級試薬 Na₂SO₃ (無水) 7 g と、特級試薬 1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid 1.5 g を水 100 ml にとかした液とを混合して、水で全量を 1 l とする。これを着色ビンに入れ冷暗所に貯蔵する。1 ヶ月間の使用期間中変化を認めなかつた。

塩酸 (4.0N) : 特級 HCl 355 ml を水でうすめ 1 l とする。N-NaOH で標定し 4.0N に調節する。ポリエチレンビンに保存する。

アンモニア水 (シリカ不含) : 濃 NH₄OH 250 ml を入れたガス洗浄ビン (内容 500 ml) に空気を少くとも 1 時間通じ、これを 250 ml の蒸留水を入れたポリエチレンビンに連結して、アンモニアガスを吸収さし

て作る。この液は pH 調節用に使用するだけであるから、アンモニアの濃度は重要でない。

そのほか特級塩化ナトリウムおよび、水酸化ナトリウムを使用した。

装置：島津分光光度計 (QB-50型)、島津ガラス製電極 pH 計 (Gu-3) を使用した。

〔2〕 検量線について

可溶性ケイ酸の比色定量に当つては、モリブデン酸アンモニウム添加時の液量、pH、および塩濃度、また試料溶液の中和法が最も重要な因子であるといわれ、これらはすべて O. A. Kenyon らの報告³⁾ にもとづいて行つた。すなわち液量は 75ml ± 5ml、pH は 1.3~1.4 で発色を行い、塩濃度については二酸化ケイ素の含有量とサンプリングの関係から、水銀法カセイソーダとその他カセイソーダとの二種にわけた。従つて 0.24 g/100 ml と 2.5 g/100 ml の塩濃度となるように標準液に塩化ナトリウム溶液をそれぞれ添加して検量線を求めた。

(1) 塩濃度による差異

図1 モリブデン青法、pH 1.4 還元試薬 (NaHSO₃, Na₂SO₃, 1-amino-2-naphtol-4-sulfonic acid 混合液)、

測定波長 660mμ (赤フィルター併用)、キュベット 1 cm、標準対照液……ブランク液

表1, 図1, に示すように塩化ナトリウム極微量存在下と塩化ナトリウム 0.24g/100ml とはほとんど差はなかったが、2.5g/100ml においては、若干の呈色低下を来すことを確認した。

表1 吸光度に及ぼす NaCl の影響

SiO ₂ γ/100ml	NaCl g/100ml		
	0.005 (各1回測定値)	0.24 (各3回測定値平均)	2.5 (各2回測定値平均)
50	0.066	0.0663	0.0630
100	0.134	0.1343	0.1295
150	0.201	0.2017	0.1905
200	0.268	0.2693	0.2520
250	0.337	0.3357	0.3165
300	0.393	0.3993	0.3795
350	—	0.4667	0.4380

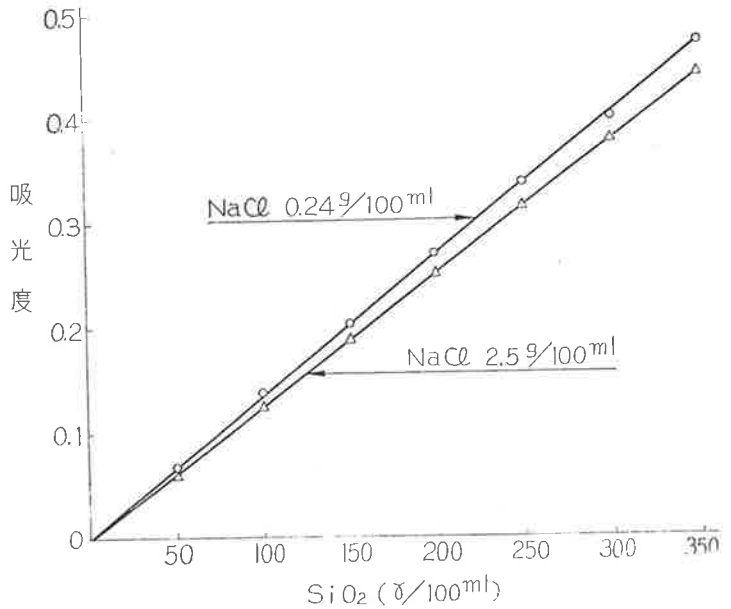


図1 検量線

(2) 検量線の信頼度

最も多く使用される塩化ナトリウム 0.24g/100ml における二酸化ケイ素 0~350γ/100 ml について検量線を 3 回繰返して求め、そのデータを回帰分析⁵⁾ した結果、回帰直線は直線的で、従つて検量線は完全にベールの法則に従い、また、回帰直線の 95% 信頼帯は吸光度で ±0.0011 ~ ±0.0026 で、これをこの回帰直線の方向係数 0.001332 で除した数、すなわち同じ吸光度のよみに対しての誤差は約 ±1 γ ~ ±2 γ となった。

これらの結果から検量線として精度はじゅう分であるものと考えられる。なお試薬、特に塩酸、塩化ナトリウム中には可溶性ケイ酸を含まない純品を使用することおよび、pH 調節は、一々 pH 計で、塩酸およびアンモニア水で操作せずに、あらかじめ余剰塩酸量と pH 関係を調査して、一定量ずつの塩酸量を加えて行うことが望ましく、以上のように精度が良好であった。本実験におけるデータ並びに解析結果は表 2 ~ 表 4 および図 2 に示すとおりである。

表2 検量線 (NaCl 0.24g/100ml) の精度測定

(原 表)

SiO ₂ γ	50	100	150	200	250	300	350	
吸光度	①	0.066	0.134	0.202	0.272	0.337	0.400	0.469
	②	0.066	0.134	0.201	0.268	0.333	0.395	0.462
	③	0.067	0.135	0.202	0.269	0.337	0.403	0.469

表3 原表より求めた分散分析表 (直線性の検定)

要因	変動 s.s.	自由度 d.f.	不偏分散 m.s.	F ₀	F ₁₄ ⁵	判定
回帰	372665	1	372665		(0.05)2.96	
回帰の まわり	35	5	7	1.1	(0.01)4.70	
級間	372700	6				
級内	89	14	6.3			
計	372789	20				

表4 検量線の95%信頼度

x †	μy・x††	信頼巾	信頼帯
0	0.0012	±0.0026	-0.0014~0.0038
50	0.0678	//0.0021	0.0657~0.0699
100	0.1344	//0.0016	0.1328~0.1360
150	0.2010	//0.0013	0.1997~0.2023
200	0.2676	//0.0011	0.2665~0.2687
250	0.3342	//0.0013	0.3329~0.3355
300	0.4008	//0.0016	0.3992~0.4024
350	0.4674	//0.0021	0.4653~0.4695

†SiO₂γ/100ml

††x に対する y (吸光度) の母平均

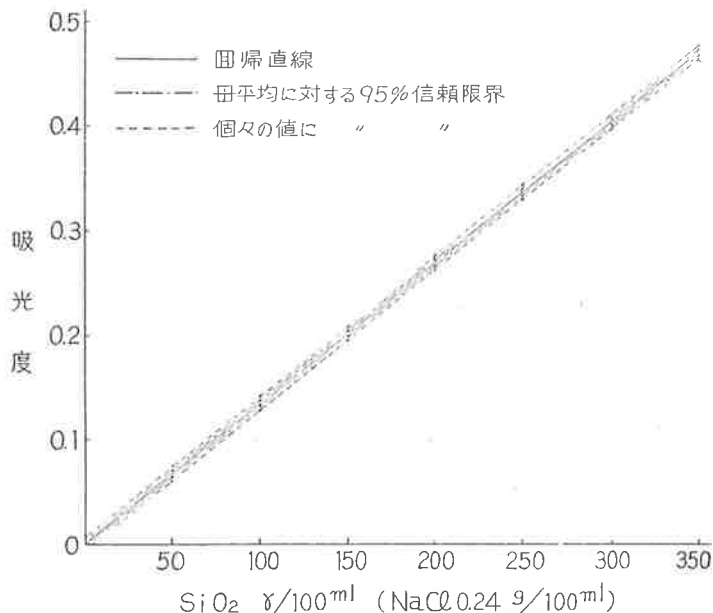


図2 検量線の95%信頼帯

〔3〕 試料中和方法について

試料を酸性とする場合に、試料を酸中に加えるか、また、試料中に酸を加えるかの二様の方法があるが、アルカリ試料中に酸を加えると可溶性ケイ酸が重合とか、コロイド変化を受けてケイ酸量を低下するおそれがありこの逆の場合は良好であるといわれている³⁾。これを確認するため、種々の酸濃度および、特級水酸化ナトリウムをポリエチレンビンを使用して二酸化ケイ素標準液中にとかした種々のアルカリ濃度について実験した。この結果は表5、表6、に示すように種々のアルカリ濃度を種々の酸濃度中で中和→酸性にしてもその影響は認められなく良好であった。

表5 種々のアルカリ濃度についての実験

実験 No.	持級 NaOH 溶解量 gr.	アル カリ 濃度 N	N-HCl		4N-HCl	
			吸光度	SiO ₂ γ	吸光度	SiO ₂ γ
1	0	0.001	0.284	210	0.272	202
2	0.08	0.02	//	//	//	//
3	0.8	0.20	//	//	//	//
4	2.0	0.49	//	//	//	//
5	4.0	0.98	//	//	//	//
6	8.0	1.96	//	228††	//	218††
7	20.0	1.9	0.030	20†	0.029	20†

No. 1 ~ No. 6特級 NaOH を SiO₂ 0.10 mg/ml の 100 ml 中にとかし、その 20 ml をとって SiO₂(γ) を測定した。

No. 7特級 NaOH を純水250ml にとかし、その 20 ml をとって SiO₂(γ) を測定した。

†これより特級 NaOH中の SiO₂ は 0.00125%となる。

††これより特級 NaOH 中の SiO₂ 0.00125%を差引けば 208 γ および 198 γ となり No. 1 ~ No. 3 の値とほぼ一致する。

表6 種々の酸濃度についての実験

実験 No.	中和用 HCl N	2N-NaOH†		4N-NaOH‡	
		吸光度	SiO ₂ γ	吸光度	SiO ₂ γ
1	10.12	0.208	155	0.086	63
2	6	//	//	—	—
3	4	//	//	0.086	63
4	2	//	//	—	—
5	1	//	//	0.086	63
6	0.5	//	//	//	//

† ……特級 NaOH 16g を SiO₂ 0.076mg/ml の 200ml 中にとかし, その 25ml を種々の濃度の HCl 中に加えて, 250ml にうすめ, さらにそれより 20ml を発色に使用した。

‡ ……特級 NaOH 8g を SiO₂ 0.076mg/ml の 50ml 中にとかし, その 10ml をとって†と同様にした。

〔4〕 添加実験および精度, 定量値などについて

水銀法カセイソーダを使い, 40.0g に既知量の二酸化ケイ素標準液(SiO₂0.955mg/ml)を添加して250ml にうすめ, ポリエチレンビンに保存する。これらより 2 回繰返し二酸化ケイ素を定量し, その正確さ, 並びに精度を, さらに J I S 法についても同様添加実験を行い, 定量値についてその差を比較した。なおア法液体カセイソーダ中には酸化アルミニウムをかなり含んでいるので, 酸化アルミニウムを, おのおの5.0mg 加えて実験した。

結果は表7に示すように, これより

(1) 正確さは, 添加量に対する検出量が 100.2%~102.6%となり J I S 法 88.0%~97.1%に比較して良好である。

(2) 繰返し精度は, 各測定のパラツキより推定すると $\hat{\sigma} = 2.9\gamma$ でこれをア法液体カセイソーダについて定量値(%)に換算して0.0009となり, 同様にして J I S 法についての推定値は 0.0011 %である。

(3) 定量値については, 本定量法が J I S 法に対して1.02~1.04倍の高い値を得たが(水銀法カセイソーダを除く), 添

加実験および J I S 法の正確さの疑点より, 本定量法の定量値が正しいと考えられる。

表7 添加実験および J I S 法との比較

試料 No.	SiO ₂ 添加量 mg/NaOH 40.0g	本定量法		JIS法		定量値 本定量法 / JIS法	
		総検出量 mg.	定量値 %	秤量 mg.	定量値 %		
1	0	60	0.75	0.0019	1.6	0.0040	0.46
		52	0.65	0.0016	1.5	0.0038	
2	9.55	83	10.38	0.0260	10.0	0.0250	1.024
		83	10.38	0.0260	10.3	0.0258	
3	19.10	159	19.88	0.0497	19.3	0.0482	1.027
		162	20.25	0.0506	19.7	0.0493	
4	28.65	240	30.00	0.0750	28.6	0.0715	1.041
		240	30.00	0.0750	29.0	0.0725	
5	38.20	319	39.88	0.0997	37.4	0.0935	1.041
		314	39.25	0.0981	38.6	0.0965	

〔5〕 ガラス容器から二酸化ケイ素の溶出について

二酸化ケイ素の比色定量はすべてポリエチレン容器の使用が望ましい。特にアルカリ性溶液の取扱い中, ガラスからの溶出が当然考えられる。作業迅速化の面から, 試料を, カセイソーダ, 炭酸ソーダ測定用供試液より直ちにピペットで採取すれば, サンプルングの手間が非常に短縮されるので, ア法カセイソーダ80.0g を 500ml メスフラスコに溶解してその溶出量を調査した。

その結果は表8に示すように4~5時間後まではほとんど溶出が認められないが, 24時間で1.5mg (約3%), 48時間で3mg (約6%)と増加する。ガラスの質によつて多少異なるだろうが実際の分析に当っては, 供試液調製後は直ちにポリエチレン製のビンに保存することによつて解決される。

表8 500 ml メスフラスコから SiO₂ の溶出量

実験 No.	調製時 (試料 80g/500 ml) 検出 mg (%)	4~5時間後	24時間後	48時間後
		//	//	//
1	55.5(0.0694)	55.5(0.0694)	57.0(0.0712)	—
2	57.0(0.0712)	57.5(0.0719)	58.5(0.0731)	—
3	56.8(0.0710)	57.3(0.0716)	—	—
4	56.0(0.0700)	56.0(0.0700)	—	—
5	56.0(0.0700)	56.0(0.0700)	57.5(0.0719)	—
6	56.0(0.0700)	—	—	59.2(0.0740)

[6] 定 量 法

分析手順は図3のとおりであるが、カゼイソーダ、炭酸ソーダ測定用供試液から、試料中の二酸化ケイ素含有量に応じて、ピペットアウトする量を、ア法、隔膜法カゼイソーダと、水銀法カゼイソーダの二様においてそれぞれの検量線に適合さすこととした。またpH調整は4.0N-塩酸を用いて 100 ml メスフラスコ中に余剰の塩酸が N-塩酸として約 3.5mlになるようにすれば pH 1.3~1.4となる。ブランク液についても同様にする。特別に pH 調整を必要とするときは、二酸化ケイ素不含の塩酸およびアンモニア水で行う。なお比色操作は 660m μ (赤フィルター併用) で 1 cm のキューベットを使用して、ブランク液を対照にして透過率ま

たは吸光度を測定し、あらかじめ作製してあるそれぞれの検量線より二酸化ケイ素量を求める。

[7] 分 析 例

本定量法により、各種カゼイソーダについて分析した結果を表9に示す。同一試料より2ケづつ平行して行つたがその定量値のバラツキは前にのべた誤差範囲内にある。また水銀法カゼイソーダを除いた22ケのデータより、本定量法と J I S 法との定量値の差をとつて t 分布による有意差検定の結果は $t_0 = 3.1 > t(21, 0.05 = 2.08)$ ($\% 0.01 = 2.83$) で高度に有意である。すなわち双方の定量値間には明らかに差があると云えるが、その差の平均は 0.001% で実用面では大した問題ではないと思われる。

表9 分 析 例

試料 No.	本定量法 比色 γ		定量値平均 %	JIS法 定量値 %	本定量法-JIS法 %	本定量法 / JIS法
	①	②				
水銀法液体	1	58, 56	0.0017†	0.0042††	-0.0025	0.41
	2	72, 69	0.0021†	0.0030††	-0.0009	0.70
	3	50, 52	0.0015†	0.0037††	-0.0022	0.41
	4	67, 69	0.0020†	0.0037††	-0.0017	0.54
	5	94, 95	0.0029††	0.0027††	0.0002	1.07
隔膜法液体	6	85, 85	0.0265†	0.0255†††	0.0010	1.04
	7	82, 85	0.0260†	0.0257†††	0.0003	1.01
	8	106, 110	0.0333††	0.0300†††	0.0033	1.11
ア法液体	9	243, 245	0.0762†	0.0750††	0.0012	1.02
	10	251, 255	0.0790†	0.0765††	0.0025	1.03
	11	251, 257	0.0793†	0.0805††	-0.0012	0.985
	12	220, 220	0.0687††	0.0690††	-0.0003	0.995
	13	227, 227	0.0709††	0.0687††	0.0022	1.03
	14	222	0.0694††	0.0720†††	-0.0026	0.965
	15	270	0.0853††	0.0820†††	0.0033	1.04
	16	248	0.0773††	0.0790†††	-0.0017	0.980
	17	255	0.0796††	0.0790†††	0.0006	1.01
ア法液体 (中間品)	18	222	0.0694†	0.0665†	0.0029	1.04
	19	228	0.0712†	0.0677†	0.0035	1.05
	20	227	0.0710†	0.0700†	0.0010	1.02
	21	224	0.0700†	0.0687†	0.0013	1.02
	22	224	0.0700†	0.0700†	0	1.00
ア法固体	23	257, 257	0.1606†	0.1590†††	0.0016	1.01
	24	276, 278	0.1731†	0.1735†††	-0.0004	0.998
	25	274, 274	0.1712††	0.1700†††	0.0012	1.01
隔膜法固体	26	89, 93	0.0568†	0.0550†††	0.0018	1.03
	27	104, 107	0.0664††	0.0630†††	0.0034	1.05

†……分析者A, ††……分析者B, †††……分析者C

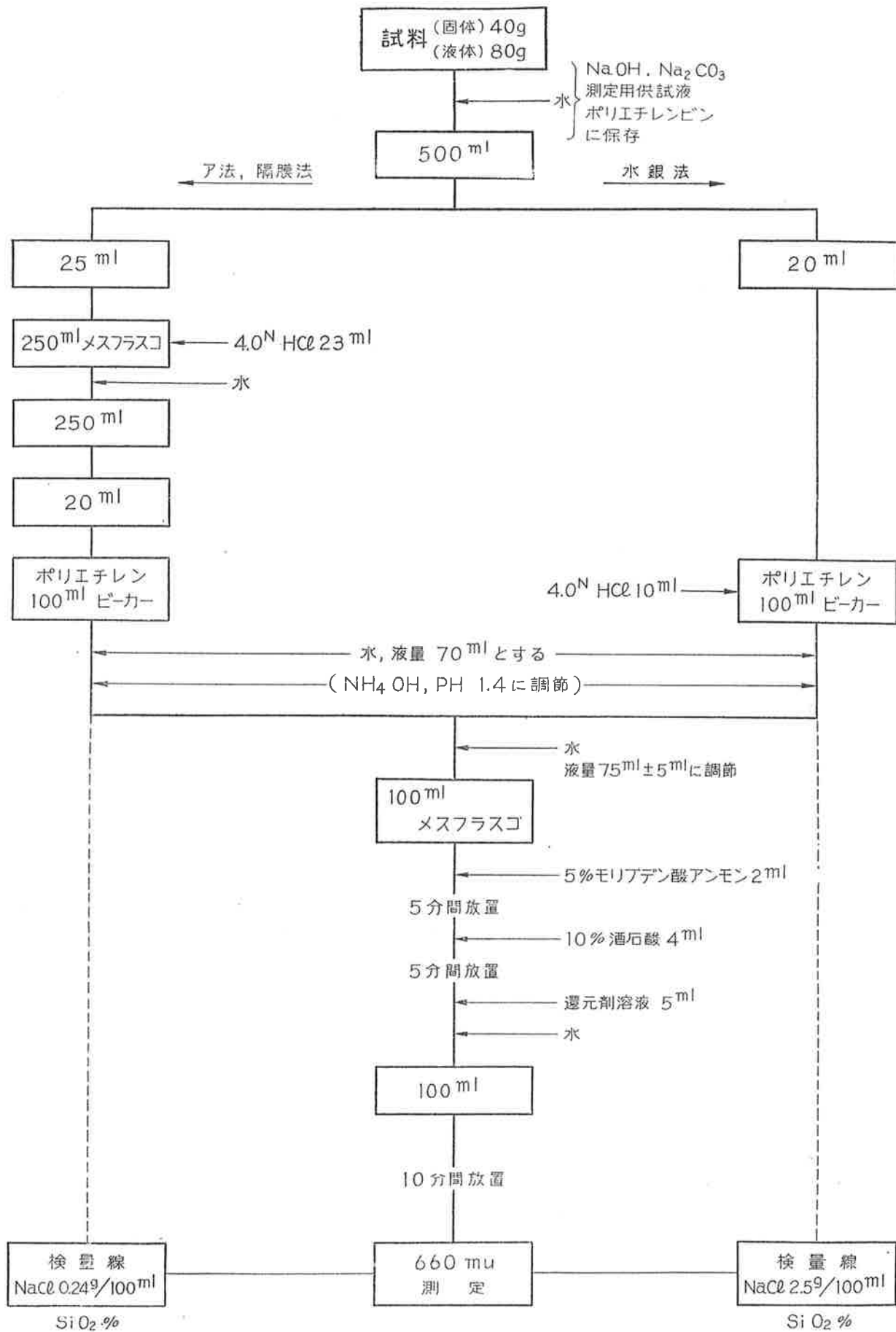


図3 分析法手順

3. む す び

各種カセイソーダ中の二酸化ケイ素定量は、JIS法では少くとも7~8時間要するのを本定量法を採用することにより、1時間足らずで、また容易に、正確に、しかも精度についてもJIS法よりむしろよい結果を得た。しかし試料中に不溶性ケイ酸、あるいはコロイド状ケイ酸などが含まれている場合は、本定量法をそのまま用いることはできない。

なお本定量法を普及化するため、簡単な光電光度計を使つた場合の精度(検量線は200~250 γ /100mlで曲線を帯びる傾向がある)、標準液にメタケイ酸ソーダ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)を使用すること、水銀法カセイソーダのように微量の測定にはモリブデン青の最大吸

収波長825 $m\mu$ の高感度を利用することなどの点については後日検討する予定である。最後に本実験にあたり、いろいろ協力をいただいた奥村拓支郎君に厚く感謝の意を表します。

4. 参 考 文 献

- 1) JIS : K-1205 (1955).
- 2) 佐藤寅男, 池上明路 : 分析化学, 11, P-709 (1957) 研究部分析室 : 原料分析法 (1958)
- 3) O. A. Kenyon, H. A. Bewick : Anal. Chem., 25, 145~148 (1953).
- 4) David F. Boltz : "Colorimetric Determination of Nonmetals" p. 53 (1958).
- 5) 朝香鉄一 : 品質管理 3, 16 (1956).