

カセイソーダ中のガリウム定量について

高 木 利 治
年 光 盛 人

Determination of Trace Amounts of Gallium in Caustic Soda

Toshiharu Takagi
Morito Toshimitsu

Trace amounts of gallium in caustic soda was coprecipitated by aluminium hydroxide and determined by Rhodamine B method after the extraction of iso-propyl ether. The values obtained with regard to the ammonia method liquid caustic soda were about 0.07 ppm.

We farther made studies on exchange adsorption of Chelate Resins, and nearly similar collecting factor was obtained by operations comparatively simpler than coprecipitation with aluminium hydroxide.

1. まえがき

ア法釜底カセイソーダより塩酸酸性でエーテル抽出にて得たエーテル層から発光分光分析でガリウムの存在が確認された。

微量ガリウムの定量法としてオキシシンおよびその誘導体による蛍光法のうち最も高感度の2-メチルオキシシン蛍光法がすぐれているといわれる¹⁾。しかし検出限度においてこれに匹敵し、かつ比較的簡単に定量できると思われるローダミンB法²⁾を検討して、ガリウム共沈剤³⁾にアルミニウムを用い液体カセイソーダならびに釜底カセイソーダ中のガリウムを測定した。

水酸化アルミニウムとの共沈法では0.02ppmのガリウムを含む食塩水から約80%のガリウムを回収し得たが完全に捕集することは困難であった。また海水中のガリウムをアンモニア性水酸化第二鉄で捕集する方法⁴⁾もあるが鉄分の多い釜底カセイソーダでも鉄、アルミ共沈口液になお微量のガリウムを検出したので水酸化アルミニウムと同様に完全でないと考えられる。

したがってこれに代る捕捉法として、すでに塩水中のカルシウム、マグネシウムの定量に応用⁵⁾されている選択吸着樹脂⁶⁾(キレート樹脂)によって吸着分離する実験を試みた。

2. 実験および結果

〔1〕おもな試薬および装置

(1) ガリウム標準液

金属ガリウム(99.99%) 100mgを濃塩酸 10mlにとかし、水でうすめて100mlとし、1 ml=1

mg Ga 溶液およびこれをさらに水でうすめて1 ml=1 γ Ga 溶液を使用した。

(2) ガリウム定量試薬

イソプロピルエーテル：使用当日エーテル 100 ml を 2% KMnO₄ (2N-H₂SO₄) 溶液 10ml ずつで 3 回、亜硫酸溶液 10ml で 1 回振盪、ついで水で 3 回、最後に塩酸 (1 : 1) 50ml で洗浄し精製して用いた。

三塩化チタン溶液：12% TiCl₃ 塩酸溶液 (関東化学製) を 1/3 容のイソプロピルエーテルで抽出して不純物として含まれるガリウムを除去して用いた。

ローダミンB溶液：ローダミンBの塩酸塩 (特級 C₂₈H₃₁ ClN₂O₃) 0.50g を塩酸 (1 : 1) 100ml にとかした。

亜硫酸溶液：37% 亜硫酸ナトリウム冷水溶液に濃硫酸を滴下し発生する SO₂ を水に飽和させてつくる。

(3) 選択吸着樹脂

ポリアミン系アニオン交換樹脂アンバーライト IR-4 B より合成した Na 型樹脂 (IR4B-Ac-Na) 水分 60%、交換容量 3.96 meq./g dry のもの、およびこれより MgCl₂ 溶液中で交換した Mg 型樹脂 (IR4B-Ac-Mg) を用いた。

(4) 装置

島津遠心器 B 型、島津ガラス電極 pH 計 Gu-4 型、島津分光光度計 QB-50 型、マグネチックスターなどを使った。

〔2〕ローダミンBによるガリウムの定量法について
ローダミンBによる微量ガリウムの定量法はす

に報告されているので、2, 3の点について実験した。

(1) ローダミンBとガリウムの反応生成物である Rhodamine B Chlorogallate をベンゼン抽出する際、塩酸濃度、液量、ローダミンB添加量、ベンゼン量などすべての条件を常に一定としなければならないことが判明した。ベンゼン抽出液の吸収曲線、検量線は図1、図2に示すものを得た。

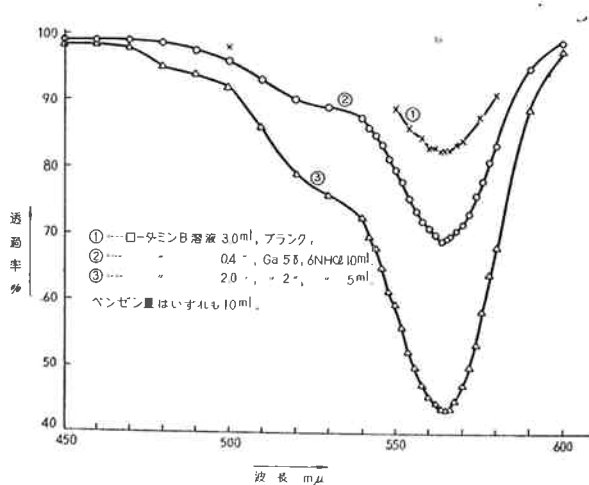


図1 ローダミン B-Ga のベンゼン抽出液吸収曲線

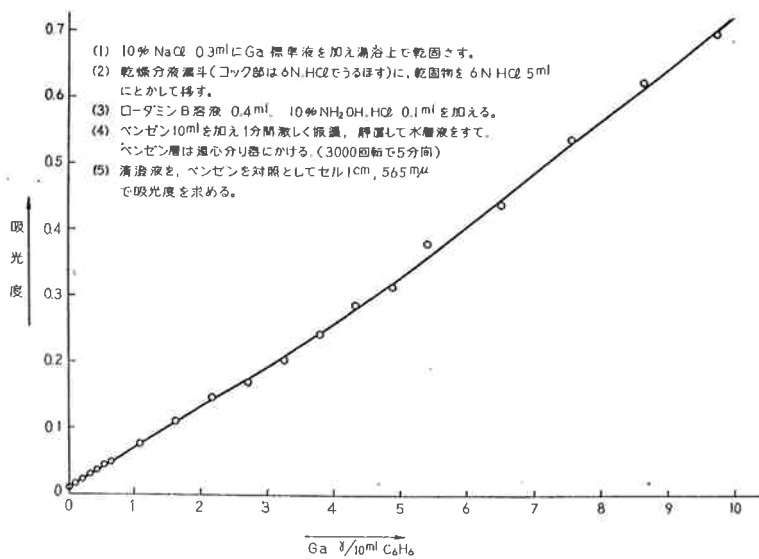


図2 検量線

(2) イソプロピルエーテル抽出方法

ガリウムを含む塩酸溶液を砂浴上で蒸発乾固しこれを7N塩酸10ml(5mlずつ2回にわけて)で乾燥した50ml分液漏斗に移し、12% TiCl₃ 2.0mlを加えて5分後イソプロピルエーテル10mlで30秒間振盪する。下層液はもう一回イソプロピルエーテル10mlで抽出し、エーテル層は別の乾燥した50ml分液漏斗に移す。7N塩酸1ml, 12% TiCl₃ 1mlを加え再び振盪し、下層液をすて最後に7N塩酸1mlで洗浄する。

エーテル層は小型ビーカーに移し、10% NaCl 0.3mlを加え低温の砂浴上で注意しながらエーテルを蒸発させる。かくして妨害金属よりガリウムを抽出分離することができる。

蒸発残渣を6N塩酸5.0mlにとかし、乾燥した50ml分液漏斗に移す。以下は検量線作製時と同じ操作を行いガリウムを測定する。

以上の抽出法で抽出実験を行った結果は表1に示すように、7N塩酸よりガリウムはほとんど完全にイソプロピルエーテルに抽出されることを確認した。なお6N塩酸よりエチルエーテルによる場合は抽出率97%という報告⁷⁾がある。

表1 イソプロピルエーテルによるガリウム抽出実験

共存塩類 (添加量)g	Ga 添加量γ	Ga 検出γ	抽出率 (%)	備考
NaCl	0.1	9.0	8.95	99.5
AlCl ₃ ·6H ₂ O	0.5	//	9.35	Alとして50mg
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.8	//	9.45	Mgとして100mg
なし	//	//	8.8	97.8

(3) カセイソーダ中のガリウム定量について

ア法カセイソーダはその中に含まれるアルミニウムを、隔膜法カセイソーダはアルミニウムを添加して共沈法でガリウムを捕集し、イソプロピルエーテル抽出を行いガリウムを定量した。図3に示すような操作と、同時にブランクを行って測定した結果表2に示す

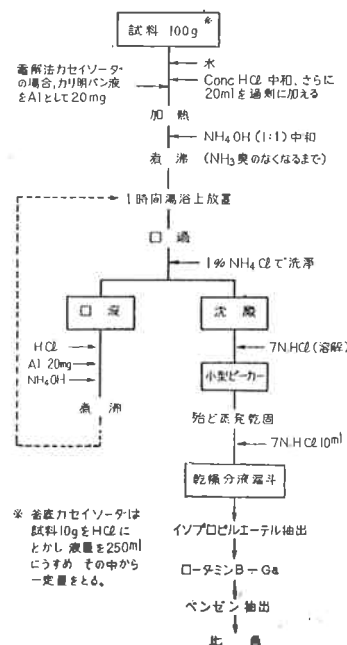


図3 カセイソーダ中の Ga 定量操作

定量値を得た。なお共沈殿を分離したロ液中から微量のガリウムが検出され完全に捕集することは困難であった。

表2 分析例

試料	試料中の Ga γ	共沈殿中の Ga γ	ロ液中の Ga γ	計 γ	試料中の Ga %
ア法液体	100	6.85	0.82	7.67	0.0000076
〃 釜底*	0.4	8.30	0.66	8.96	0.0022
隔膜法液体	100	1.66	—	1.66	0.0000016
〃 釜底**	0.4	0.80	—	0.80	0.0002

* 48%カセイソーダ約 200 t より 450kg を得た釜底カセイソーダ

** 48%カセイソーダ約 40 t より 338kg を得た釜底カセイソーダ

〔4〕 選択吸着樹脂によるガリウムの捕捉分離について

(1) Na→Ga, Mg→Ga 交換反応について

1) pH と吸着性

まず本キレート樹脂と Ga³⁺ との交換反応に最適な pH 範囲を見出すために、ガリウム溶液に Na 型樹脂を加え、NaOH 溶液で pH を調節し(或は樹脂添加前に調節)マグネチックスタラーでかきまぜた後、ロ液中(或は上澄液)に残

存するガリウムを測定し、その減少量を樹脂に吸着されたものとみなして吸着率を求めた。なお pH 緩衝剤は加えないので樹脂添加時とかきまぜ後では pH にかんがりの変動がみられ、図4に示すように pH 決定に判然としない点があったが pH 10 近辺が適当のようで、また Mg 型樹脂で同様に実験した場合は図5に示すように pH 9 近辺が適当と思われる。

2) 交換速度および Na⁺ の影響について

樹脂内に Ga³⁺ を吸着するに最適な pH が判明したのでこの pH で樹脂と Ga³⁺ との交換反応速度を検討した。

ガリウム標準液の一定量を 500ml にうすめ、pH を調節し樹脂を加え、マグネチックスタラーでかきまぜ一定時間毎に上澄液についてガリウムを測定し、Ga³⁺ 減少量を求めて最大吸着率に達する所要時間を調べた。

交換速度は非常におそく他塩類を含まないガリウム溶液で 5~6 時間を要するが食塩を加えることにより速度を早めることができた。これは多量の Na⁺ により Ga³⁺ の交換体内における拡散を促進するためかと思われ。なお温度はいずれも常温(約 25°C)において実験した。実験結果

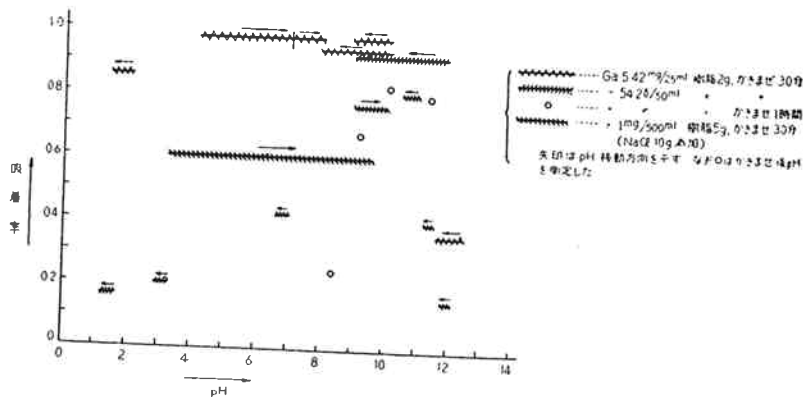


図4 pH と吸着率 (IR4B-Ac-Na)

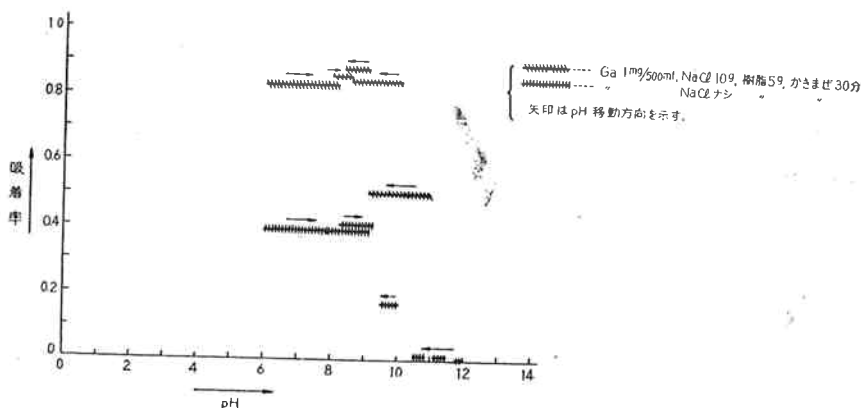


図5 pH と吸着率 (IR4B-Ac-Mg)

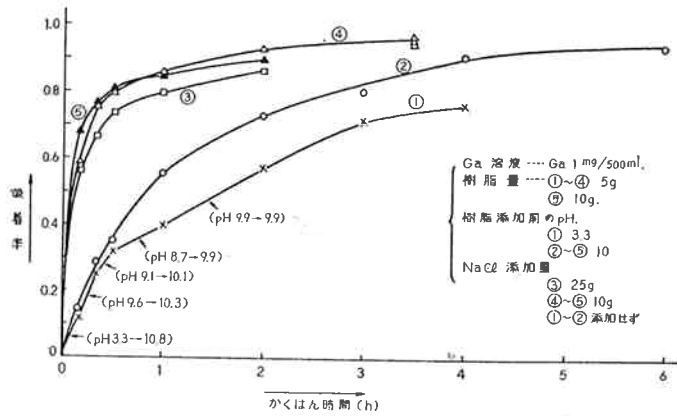


図6 IR4B-Ac-Na の Ga³⁺ 吸着速度

は図6, 図7でわかるように Ga³⁺ 1 mg/500ml 溶液からは NaCl 10 g, 樹脂 5 g 添加して約 2

時間かきまぜることにより Na 型樹脂で約 90%, Mg 型樹脂では95%以上の吸着が可能であることが明らかにされた。

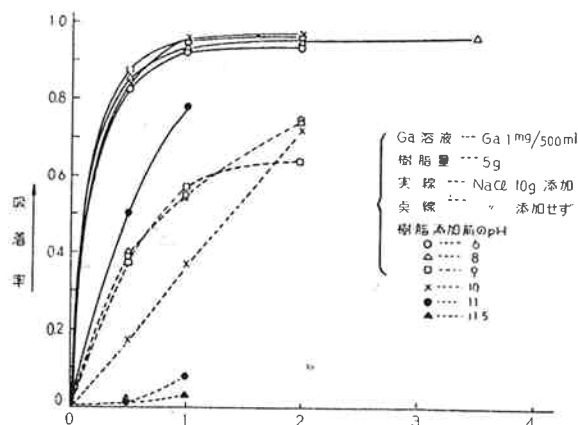
3) 吸着ガリウムの溶離について

ガリウムを吸着させた樹脂に種々の濃度の塩酸を加え一定時間かきまぜを行いガリウムの離脱について実験した。H⁺ によるガリウムの離脱はかなり困難なようで、特に樹脂内に強く拡散されたガリウムは交換基と強力に結合しているものと思われ塩酸で完全に離脱させることはできなかった。しかし4~6 N塩酸で2時間以上かきまぜれば95%以上は溶出可能のようである。

表3に実験結果を示す。

表3 塩酸による吸着 Ga の溶離

Ga 吸着量	溶出率	濃度	溶出率ならびに濃度
1. IR4B-Ac-Na→Ga ³⁺ 吸着樹脂			
Ga 5.42mg/25ml より	85%	38%	1N-HCl, 30分かきまぜ一夜放置
//	97	24	
//	97	20	
//	93	22	
//	97	22	
Ga 54.27/500ml より	20	100	2N-HCl, 30分かきまぜ一夜放置
//	42	46	
//	92	40	
//	24	91	
//	67	77	
Ga 1mg/500mlより	67.8	91	3N-HCl, 30分かきまぜ一夜放置
// (2%NaCl)	92.5	78	
// (//)	86.0	80	
//	93.5	97	
//	75.2	100	
//	91.2	90	4N-HCl, 30分かきまぜ一夜放置
// (2%NaCl)	96.1	85	
// (//)	95.1	85	
// (//)	94.0	89	
2. IR4B-Ac-Mg→Ga ³⁺ 吸着樹脂			
Ga 1mg/500mlより	97 %	85	4N-HCl 30分かきまぜ
// (2%NaCl)	96.5	86	
//	95	92	4N-HCl → 96.5 } 6NHCl 1.5時間かきまぜ
//	97.5	93	
//	78	100	6N-HCl 30分かきまぜ
//	93.5	90	
//	97	89	6N-HCl 1時間かきまぜ
//	97.5	92	

図7 IR4B-Ac-Mg の Ga^{3+} 吸着速度

4) 0.02ppm Ga 添加に対しての回収実験

種々の濃度の食塩溶液に 0.02ppm 量のガリウムを添加して pH を 9 に調節し, Mg 型樹脂 5g を加えて約 2 時間かきまぜた後口過水洗した樹脂を 6 N 塩酸 30ml で約 2 時間かきまぜてガリウムを溶出させる。溶出液を蒸発乾固してイソプロピルエーテル抽出を行い, 抽出したガリウムをローダミン B 法で定量しその回収率を求めた。

$Al(OH)_3$ による共沈法と比較したところ表 4 に示すようにほとんど同様な回収率を得た。

表4 食塩溶液に対するガリウム添加実験

Ga 捕集法	NaCl 濃度 g/500ml	Ga 添加量 γ	調節 pH	Al 添加量 mg	Ga 検出 γ	回収率 %
Mg 型樹脂法	10	9.0	9.0	—	6.35	70.5
	25	//	9.2	—	6.35	70.5
	50	//	9.0	—	7.45	83.0
	75	//	8.9	—	7.30	81.0
	10	//	9.0	10	6.20	69.0
	50	//	9.0	10	6.60	73.5
$Al(OH)_3$ 共沈法	75	//	NH_4Cl 10g	20	5.60	62.0
	10	//	//	30	7.35	81.5
	10	//	//	50	7.30	81.0

3. むすび

ア法, 隔膜法液体カセイソーダならびに釜底カセイソーダ中のガリウムを定量し, ア法液体カセイソーダ中に約 0.07ppm, 隔膜法液体カセイソーダ中には 0.01~0.02ppm. の存在を明らかにした。そしてこのガリウムはカセイソーダ煮詰工程で釜底カセイソーダ中に濃縮されるものと推測される。

しかし微量ガリウムの捕集法として $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ との共沈法では完全でなかった。そして選択吸着樹脂と Ga^{3+} との交換機構については理論的な解明を得るに至らなかったが交換反応について或程度明らかにし, これを利用して微量ガリウムの捕捉実験を行った結果, 吸着, 溶離はともに完全ではないが $Al(OH)_3$ 捕集法と比較すれば, やや操作簡単に同程度の正確さで定量できる見通しを得た。

最後にキレート樹脂について御教示いただいた井本博氏, 発光分光分析で御協力いただいた山田義人氏に厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 西川泰治: 日化79, 631 (1958)
- 2) H. Onishi: Anal. Chem., 27, 832 (1955)
大西寛: 名工試5, 611 (1956)
重松恒信: 分析化学講座, 比色分析 II, 108 (1956)
- 3) 石橋雅義: 最新の分析化学第7集 (1956)
- 4) 木羽敏泰: 新分析化学講座5, 164 (1959)
- 5) 高木利治, 井本博: 分化7, 565 (1958)
- 6) 小坂勇次郎, 清水明彦, 松本隆吉: 東曹研2, 47 (1958)
- 7) F. J. Welcher: Organic Analytical Reagent, vol. 1, 360 (1953)