

イオン交換クロマトグラフィーによる高純度リン酸中の微量ケイ素の分離定量法

高 木 利 治
橋 本 勉
佐々木 正 明

Determination of Traces of Silicon in Reagent Grade Phosphoric Acid by Ion Exchange Chromatography.

Toshiharu Takagi
Tsutomu Hashimoto
Masaaki Sasaki.

A new method for determination of traces of silicon in highly pure phosphoric acid by the separation with ion exchange resin and the colorimetric determination with molybdic solution was investigated. The silicon in phosphoric acid was converted into fluosilicic acid by addition of sodium fluoride and the complex was adsorbed on a column of Dowex 1×8. It was treated with a mixture of Na_2SO_4 -HF for liberation of phosphate at first, followed by fluosilicic acid with good separation. Fluosilicic acid in the effluent was decomposed with boric acid, treated with ammonium molybdate at 50°C for formation of silicomolybdic acid, cooled, the heteropoly blue was developed by the Boltz method and the light absorbancy at 830m μ was measured after 15min.

The maximum allowable concentration of phosphoric acid by the usual method had been 1 : 100 by weight in the ratio of SiO_2 : PO_4 , while it was increased to 1 : 20,000 by the proposed method.

1. ま え が き

ケイ酸のモリブデン酸による発色を利用したケイ素の比色定量法については多数の報告がなされている。これらは大別すると、(1)還元試薬の種類、(2) pH 条件、(3)時間、温度などの発色条件、(4) P, As および Ge の妨害、分離、(5)共存イオンの影響に関するものである。(1)~(3)の条件については、Boltz¹⁾、岩崎²⁾らにより一応標準的な定量条件が示されている。(4)の妨害イオンの分離法については、沈殿生成法³⁾、分解剤添加法⁴⁾、抽出法⁴⁾~¹⁰⁾などがある。そのうち沈殿生成法、抽出法は共沈、吸着および空試験値の増大など問題が多く、現在ではニッケル地金中のケイ素などに利用されている程度である。

現在もっとも一般的な方法は分解剤添加法である。分解剤としては、酒石酸⁴⁾、クエン酸⁵⁾が提唱されており、それぞれリン酸の共存許容限界はシリカ 2ppm に対して、300~200 ppm である。これ以上ではリンモリブデン酸の沈殿生成によって定量不能となる。したがって、これらの従来の方法によっては高純度リン酸中のケイ素の定量は非常に困難であり、十分な精度を保証することはできない。

この報告においては、ケイ素をケイフッ酸イオンとして、リン酸イオンからのイオン交換クロマトグラフィーによる分離法を研究し、更にこの分離したケイフッ酸溶液中のケイ素の定量法として、ヘテロポリ青法による比色法を検討した。

2. 試薬および装置

〔1〕 試薬

ケイ素標準液：a). 試薬特級ケイフッ酸ナトリウム 0.1565g を蒸留水に溶解し、全容を 250ml に希釈する。溶液はポリエチレン容器に保存する。(200 μ gSiO₂/ml)

b). メタケイ酸ナトリウム (Na₂SiO₃·9H₂O) 4.7301g を蒸留水に溶解して、1 l に希釈する。(1000 μ g SiO₂/ml) 溶液はポリエチレン容器に保存する。これより 100ml を取り重量法により定量してファクターを求める。(f=0.984)

リン酸標準溶液 (1.000g PO₄/l)：特級リン酸二水素カリウム 1.433g を水に溶解し全容を 1 l に希釈する。

ヘテロポリ青発色試薬¹⁾

モリブデン酸アンモニウム溶液：試薬一級モリブデン酸アンモニウムの結晶 7.5g を蒸留水に溶解後、濃硫酸 9ml を加え 100ml に希釈する。

還元剤：溶液-A). 無水亜硫酸アンモニウム 0.8g を蒸留水 20ml に溶解し、これに試薬特級 1-アミノ、2-ナフトール 4-スルホン酸 0.16g を溶解する。

溶液-B). 試薬一級亜硫酸水素ナトリウム 10g を蒸留水 70ml に溶解する。A)液を B)液に加え100ml にする。

酒石酸溶液：試薬特級酒石酸 10g を蒸留水に溶解し、100ml に希釈する。

リンモリブデン酸発色試薬

モリブデン酸アンモニウム溶液：試薬一級モリブデン酸アンモニウム 25g を 10N-H₂SO₄ に溶解し、次に 10N-H₂SO₄ で 1 l に希釈する。

還元剤：試薬一級硫酸ヒドラジン 1.5g を蒸留水に溶解後 1 l に希釈する。

その他の使用試薬

ホウ酸：試薬特級ホウ酸をすりつぶし機で1時間粉碎し、約200メッシュにする。

試薬特級フッ化ナトリウム、試薬特級85%リン酸、イオン交換クロマトグラフ用試薬

樹脂：強塩基性陰イオン交換樹脂 Dowex 1×8, Cl 形、分析用100~200メッシュを使用。

溶離剤：試薬一級無水硫酸ナトリウム、試薬特級フッ化水素酸。

樹脂カラム：

I：Dowex 1×8 を蒸留水を用いてポリエチレン製のカラムに詰め 1.9cm ϕ ×20cm の樹脂柱を作る。

II：Iと同様にして 1.9cm ϕ ×10cm の樹脂柱を作る。

溶離液：0.5N-HF, Na₂SO₄ 40g/l 混合溶液。

〔2〕 装置

メスフラスコ、ビーカー、ピペットなどの容器はすべてポリエチレン製を使用する。

測定装置は島津自記紫外分光光度計 SV-50型、セルは 1cm 水晶製。

3. 溶出曲線

ケイ素はフッ酸に溶解し錯イオンを形成する。pH3 以下ではモル比で F/SiO₂=6 の場合、イオン状のケイ酸は完全に (SiF₆)⁻² として存在する⁶⁾。

今日までイオン交換樹脂によるこの錯イオンの吸着を利用した例は、ボイラー缶水中のシリカの除去⁷⁾、リン酸中のフッ素の分離⁸⁾ などがあるが、ケイ素の定量的分離に関して分析化学的に検討した例は見当らない。

ケイ素の定量に対してイオン交換樹脂を用いた陽イオン (Fe⁺⁺⁺) の分離に関しては本田⁹⁾らの報告がある。

著者らはリン酸イオンとケイフッ酸イオンのイオン交換クロマトグラフィーによるケイ素の分離定量法を研究した。

〔1〕 溶離液のフッ酸の濃度と溶出曲線

特級リン酸 (H₃PO₄ として 10g) に Na₂SiF₆ 0.3131g (SiO₂ として 0.1g) を溶解し、蒸留水で全容を 1 l に希釈する。これより 10ml を採取し、カラム II に吸着させる。続いて、硫酸ナトリウム濃度を一定 (40g/l) とし、フッ酸濃度を 0.05, 0.1, 0.3, 0.5N と変化させた溶離液を調整して、それぞれの溶離液を用いた場合について溶出曲線を求める。溶離液の通過速度は 1.5ml/min とする。溶出液は 10ml 目盛のポリエチレンシリンダーに取り、リン酸イオンは Boltz の条件によりヘテロポリ青法により比色定量する。

Fig. 1 に示すように、最初リン酸イオンが溶出し、

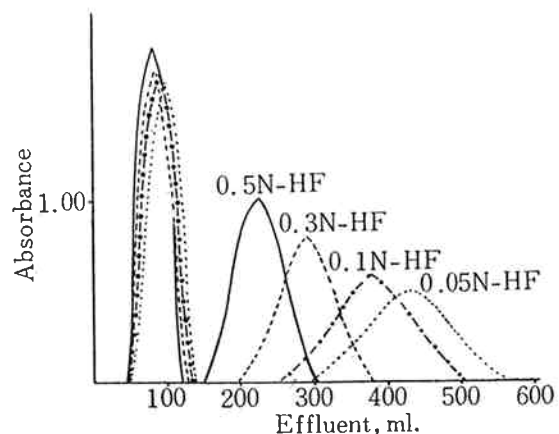


Fig. 1 Elution curves of (H₃PO₄)⁻¹ and (SiF₆)⁻², column II.

イオン交換クロマトグラフィーによる高純度リン酸中の微量ケイ素の分離定量法

続いてケイフッ酸イオンが溶出してくる。酸性度が強いのでリン酸は H_2PO_4^- の形で吸着される。このイオンの Dowex 1 に対する選択吸着係数は $K_{\text{Cl}}^{\text{H}_2\text{PO}_4} = 0.25$ であり¹⁷⁾、小さいので溶離液のフッ酸濃度にほとんど関係なく、最初の 150ml まで完全に溶出する。

しかし $(\text{SiF}_6)^{-2}$ は溶離液のフッ酸濃度によって完全溶出に要する溶離液量が非常に大きく影響される。

溶出時間をできるだけ短縮するためには、フッ酸の濃度は高いほど良いが、ヘテロポリ青発色においてホウ酸のマスク能力の点から 0.5N が限度であると思われる。

〔2〕カラムの長さとお溶出曲線

カラム I を用いて〔1〕と同様にしてケイフッ酸とリン酸の混合試料 10ml を吸着させ、 Na_2SO_4 40g/l - 0.5NHF 溶液を用いて溶離する。Fig. 2 の a) に示すようにリン酸イオンは 210ml までに溶出し、カラム II と大差はないが、ケイフッ酸イオンの溶出点および完全溶出に要する溶離液量が增大してくる。

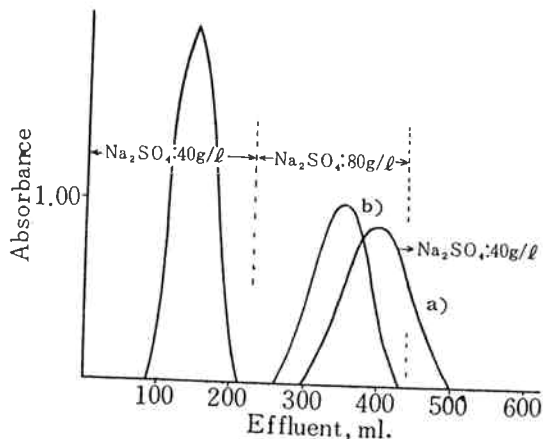


Fig. 2 Elution curves of $(\text{H}_2\text{PO}_4)^{-1}$ and $(\text{SiF}_6)^{-2}$, column I.

硫酸ナトリウムの濃度を 80g/l にすれば、少しは溶出時間を短縮できるが、ケイモリブデン酸の発色の際にあまり塩濃度が高いことは好ましくない。

ケイ素の存在量が非常に微量で、試料を多量に採取する必要のある場合はカラム I が有利であるが、リン酸中 50ppm (SiO_2) まではカラム II で十分である。

溶離液のフッ酸の濃度を少なくして塩酸を用いた場合 (0.05N-HF, 0.45N-HCl, Na_2SO_4 40g/l) では、ケイフッ酸とリン酸の分離が完全に行われなかった。フッ酸の量を少なくし、他の硫酸などの酸を使用する実験については更に検討の余地がある。

4. 定量条件の検討

ヘテロポリ青の定量的な発色が得られるかどうか

は、ほとんどその前後段階のケイモリブデン酸の発色の良否に依っている。いったん生じたケイモリブデン酸の黄色を還元し、ヘテロポリ青を発色する操作については詳細な検討がなされており¹⁰⁾、1-アミノ-2-ナフトール-4-スルホン酸を還元剤として使用する場合は、pH、温度および時間についてかなりの変動があっても発色に対する影響は少ないことが報告されている。

したがって、この実験においては、特にフッ素イオンが多量に存在する場合のケイモリブデン酸の発色条件について検討する。フッ素イオンの影響については 2, 3 の検討例があり^{11), 12)}、50mg/l までは発色時間が少し延長されるのみであるといわれている。しかしこの実験におけるように 2g/l 程度になるとケイモリブデン酸の発色温度、時間、強度に大きく影響する。

〔1〕マスク剤としてのホウ酸の量

フッ素イオンのマスクに必要なとされるホウ酸の量については、モル比で $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{F} > 8$ ¹²⁾、あるいは $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{F} = 4$ ¹³⁾ であるといわれている。

発色温度を 50°C とした場合のホウ酸 2g のマスク能力を検討する。

SiO_2 50 γ (Na_2SiF_6 として)、 Na_2SO_4 40g/l-20ml、粉末ホウ酸 2g を溶解した試料に 0.5N-HF の添加量を種々変化して行き、検量線作成と同じ操作でヘテロポリ青を発色し、その強度を測定する。

Fig. 3 に示すように 0.5N-HF 20ml までは H_3BO_3 2g でマスクされ得ることがわかった。これはフッ素に対するモル比で 3~5 に相当する。

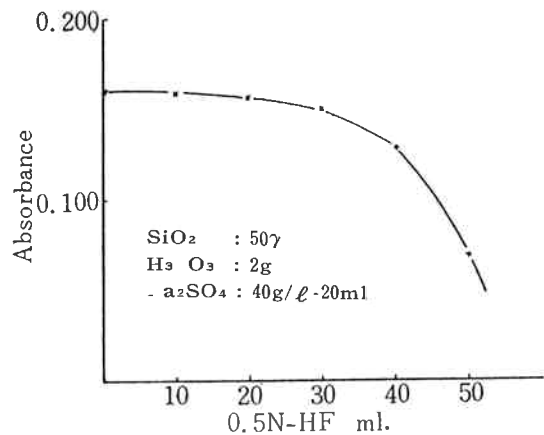


Fig. 3 Masking of fluoride with boric acid.

〔2〕ケイモリブデン酸の発色に対する温度の影響

ケイモリブデン酸の最高発色到達時間は溶液の酸性度、モリブデン酸試薬の濃度、液温、共存物質などの影響を受ける。これらについては梅崎¹⁰⁾らの詳しい検討がある。ここでは Boltz¹⁾ の発色操作をイオン交換樹脂からの溶出液に対して適用した場合の温度条件に

ついて検討した。

SiO_2 50 γ , 溶離液 (Na_2SO_4 40g/l, 0.5N-HF)-20ml, H_3BO_3 2g を溶解した試料について検量線作成と同一操作条件で、ケイモリブデン酸の発色温度のみを 20°C, 40°C, 50°C と変化した場合についてケイモリブデン酸の発色時間とヘテロポリ青の発色強度の関係を調べた。

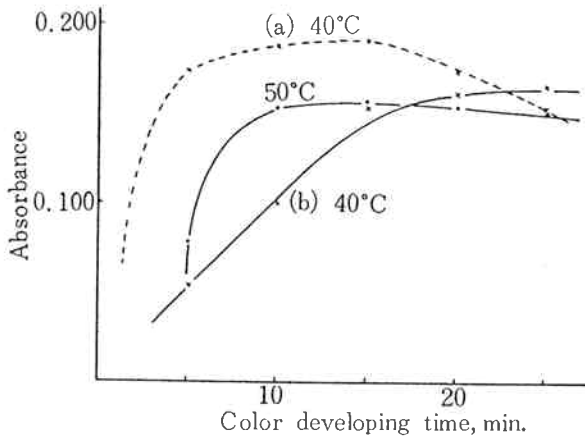


Fig. 4 Effect of temperature on Molybdosilicic acid complex.

Fig. 4,5 に示すように 40°C では20分, 50°C では10分間でケイモリブデン酸の発色は最高になり, あまり長時間ではかえって発色率が低下する。20°C では安定した最高発色は得られない。したがって定量条件としては 50°C で15分間発色する操作を採用する。

発色率は溶離液 20ml を添加しない場合に比べて低い値を示している。これは溶離液中の硫酸ナトリウムの塩濃度が影響しているものと考えられる。

〔3〕ヘテロポリ青発色時の温度と着色の安定性

Fig. 6 に 50°C で15分間ケイモリブデン酸を発色

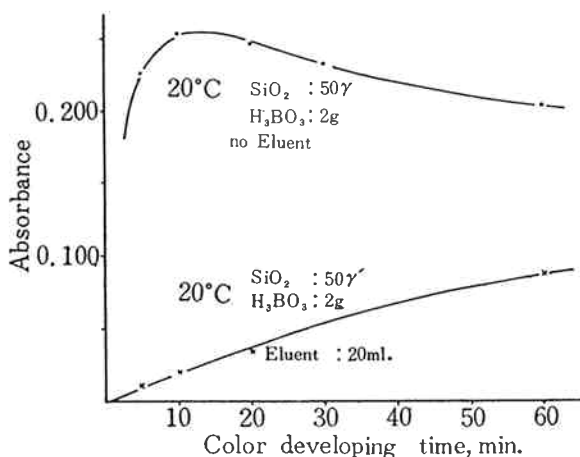


Fig. 5 Effect of temperature on Molybdosilicic acid complex.

した試料を 20°C の冷水で10分間冷却した後, 酒石酸および還元剤を加えてヘテロポリ青を発色した場合と, 冷却しないで直ちに発色した場合について発色後の放置時間と発色の強度の関係を示す。

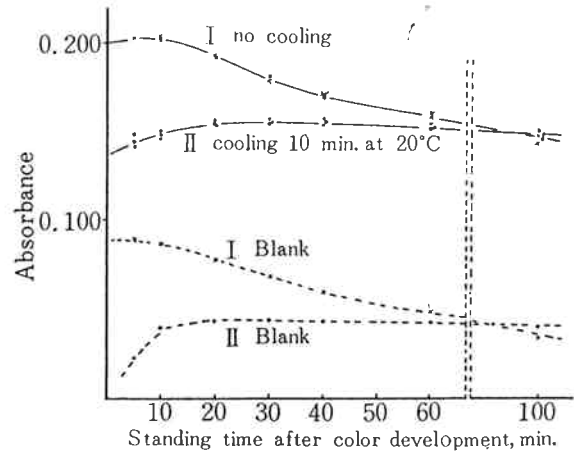


Fig. 6 Effect of temperature on color development and stability of Molybden blue.

直ちに還元した試料は発色率は高いが, 不安定で時間と共に退色が著しい。冷却した試料は還元後15分で安定した値を示す。特に冷却しないで発色した場合は, 空試験値も高く, 時間と共に退色する傾向も試料と同様である。

5. 分析結果

〔1〕検量線の作成

標準溶液 a) SiO_2 200 γ /ml (Na_2SiF_6) を20倍に希釈して, SiO_2 10 γ /ml の溶液を作り, これより 1, 2, 3, 4, 5, 6ml を 100ml ポリエチレン容器にそれぞれポリエチレンピペットで採取する。溶離液 (Na_2SO_4 40g/l, 0.5N-HF) 20ml を加え, これに粉末ホウ酸2gを加えて蒸留水で液量を約 50ml にしホウ酸を完全に溶解する。次にモリブデン試薬 2ml を加えて充分 50°C の恒温槽に15分間浸す。15分後取り出し水道水(約20°C)を用いて10分間冷却して, 酒石酸 4ml を加えて混合する。続いて還元剤 1ml を加えてヘテロポリ青を発色した後, 全容を 100ml に希釈する。20分間放置した後, 島津自動記録分光光度計 SV-50 型で 1cm 水晶セルを用いて波長 830 μ で吸光度を測定する。同時に空試験も同様の操作で行う。

Fig. 7 に得られた検量線を示す。

イオン交換クロマトグラフィーによる高純度リン酸中の微量ケイ素の分離定量法

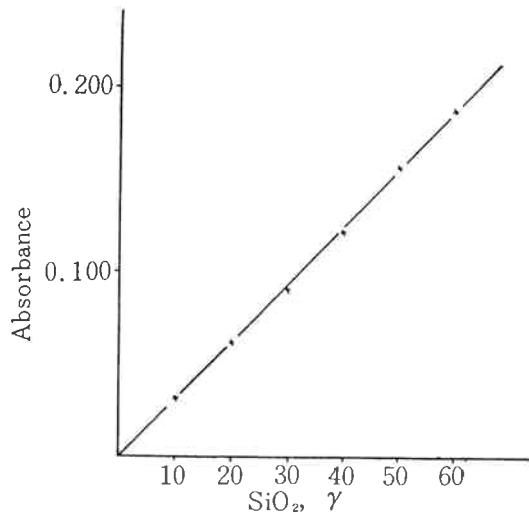


Fig. 7 Calibration curve

〔2〕合成試料の定量例

この定量法の精度および定量下限界を求めるために、試料のリン酸とケイフッ化ナトリウムを用いて SiO_2 に対する H_3PO_4 の比が $10^2 \sim 5 \times 10^5$ の範囲の合成試料を調製し、ケイ素のイオン交換クロマト分離および比色定量を行った。

操作法は85%リン酸 11.98g (H_3PO_4 10g) にケイフッ酸ナトリウムをそれぞれ SiO_2 として 0.5~10mg 加えて溶解し、次にフッ化ナトリウム 1g を添加溶解したのち、全容を 100ml に希釈する。これより 10ml をポリエチレンのピペットで取りカラムIIに吸着させる。

溶離液 (Na_2SO_4 40g/l, 0.5N-HF) を流速 1.5ml/min

Table I Analyses of synthetic samples

Sample		SiO_2 Added (γ)	SiO_2 found (γ)	Column No.
Added form	$\text{SiO}_2/\text{H}_3\text{PO}_4$ (%)			
Na_2SiO_3	0.10	19.6	18.0※	I
		"	20.0	"
Na_2SiF_6	1.00	40.0	38.5	"
		"	39.0	"
	0.05	50.0	50.0	II
		"	52.1	"
		"	51.5	"
	0.02	26.7	26.6	"
0.01	13.3	12.9	"	
0.005	6.7	7.3	"	

※; Sample passed through Amberlite IR-20

で通し、溶出液 130ml~330ml までの 200ml を採取する。これより 20ml をピペットで取り、検量線作成と同一条件で発色し定量する。

ケイ酸ナトリウムを使用した場合の試料はケイ酸ナトリウム基準液 20ml に 5N-HF 10ml, 85%リン酸 3g を加え蒸留水で 250ml に希釈し混合する。これより 5ml をカラムIに通過させ 250~500ml までの溶出液 250ml を採取する。これより 10ml をピペットで取り比色定量する。

Table I に示すようにケイフッ酸の代りにケイ酸ナトリウムを用いた場合も同様の回収率が得られた。これよりリン酸酸性中でケイフッ酸は容易にケイフッ酸イオンとなることがわかる。

〔3〕85%リン酸の定量例

操作法; 85%リン酸約 6g を秤取し、フッ化ナトリウム 1g を加えて全容を 100ml にする。これより 10ml を取りカラムIIに通し、130~330ml までの溶出液 200ml を採取する。かきませ混合後、これより 20ml を取り粉末ホウ酸 2g, 蒸留水約 30ml を加えて溶解する。

以下の発色および吸光度測定操作は検量線作成と同様である。空試験値は溶離操作も含めた全操作にわたって、試料と同様に行ったものについて求める。

Table II に定量例を示す。

Table II Determination of SiO_2 in 85% H_3PO_4

No.	Sample taken (g)	SiO_2 measured	
		$\text{SiO}_2/\text{Effluent}$ 20ml	$\text{SiO}_2/85\% \text{H}_3\text{PO}_4$
1	5.996	6.7 (γ)	0.011 (%)
		7.1	0.012
2	6.003	5.5	0.009
		5.8	0.010
3	6.001	5.8	0.010
		6.5	0.011
4	6.000	7.4	0.012
		5.5	0.010
5	6.000	6.4	0.011
		6.2	0.010

〔4〕空試験値

空試験値は使用する水と溶離剤として用いるフッ酸により大きく影響される。Table III に空試験値に対する各試薬および使用する水の影響を示す。

Table III Reagent blank

	No. I	No. II	No. III	No. IV	
	Distilled water	40g/l Na ₂ SO ₄ : 10ml H ₃ BO ₃ : 2g	0.5N-HF: 10ml Na ₂ SO ₄ : 10ml	40g/l- H ₃ BO ₃ : 2g	A
Absorbance	0.006	0.006	0.090	0.121	0.154
	0.004	0.004	0.089	0.121	0.159
	0.006	0.005	0.091	0.121	0.154
	0.004	0.005	0.090	0.121	0.159
	0.005	0.006	0.091	0.119	0.154

No. I, No. II, No. IIIはすべて銅製スズメッキ蒸留装置により調製した蒸留水を用いた場合の各試薬についての空試験値である。モリブデン試薬添加およびその後の発色操作は検量線作成と同一条件で行った。

No. IVはA, B二種類のイオン交換純水装置により精製した水を使用した場合の空試験値である。ただし, AはNa₂SO₄ 40g/l-10ml, 0.5N-HF-10ml および H₃BO₃ 2g を混合溶解した溶液についての吸光度であり, Bは実際のリン酸試料の場合と同様にカラムIIを通過させた溶液についての吸光度である。

これより使用する水は蒸留水が望ましく, イオン交換水は空試験値を大きくする。

次に試薬のうちフッ酸による影響が大きいが, これはフッ酸の代りにフッ化ナトリウムと硫酸の混合溶液を使用することにより除去し得ると考えられる。

6. むすび

以上検討した定量条件により, 従来リン酸の存在量は, モル比で SiO₂:PO₄=1:100 が最大許容濃度であったものが, SiO₂:PO₄=1:20,000 までが定量可能となった。しかもこの定量条件はあくまで製品分析法として迅速性も考慮に入れて設定されたものであり, カラムの長さ, 溶離液のフッ酸および硫酸ナトリウム濃度を検討することにより更に微量のケイ素の分離定量が可能となる。

文 献

- 1) D.F. Boltz, "Colorimetric Determination of Non Metals" p. 50, (1958), Interscience Publishers Co., New York.
- 2) 岩崎岩次; 分析化学, 9, 184(1960)
- 3) L.A. Thayer; Ind. Eng. chem., Anal Ed., 2, 276 (1930)
- 4) 梅崎芳美; 日化, 82, 847(1961)
- 5) 三角省三, 樽谷俊和; 分析化学, 10, 1113(1961)
- 6) I.M. Kolthoff et al.; "Treatise on Analytical Chemistry", Part II, Vol 2, p. 118 (1961) Interscience Publishers Co. New York.
- 7) W.C. Bauman, J. Elchhorn, L.F. Wirth; Ind. Eng. Chem., 39, 1453 (1947)
- 8) 舟阪渡, 河根誠, 小島次雄, 松田良文; 分析化学 4, 514(1955)
- 9) 本田雅健; 日化, 70, 103(1949)
- 10) 梅崎芳美; 日化, 82, 1353(1961)
- 11) 梅崎芳美; 同上, 82, 851(1961)
- 11) 樽谷俊和; 同上, 77, 1292(1961)
- 13) 宮本益夫; 分析化学, 10, 434(1961)
- 14) R.I. Alekseev; Zauodskaya Lab., 11, 123 (1945)
- 15) J. Hure, T. Ortis; Bull. soc. chim., France, 834 (1949)
- 16) 横須賀繁; 分析化学, 5, 285(1956)
- 17) 吉野諭吉, 藤本昌利; "分析化学講座" 4-D, P.17(1957)