

リン-金属酸化物焼結体中のリンの定量

檀 崎 祐 悦*

(1979 年 7 月 2 日受理)

マグネシウム-リン酸の焼結体及びそれに酸化ランタニドを混合した焼結体中のリンを定量した。これら焼結体は、不純物としてそれぞれ 0.05% 以下の鉄とアルミニウムを含む。ランタニドを含有しない試料の場合には、リンとマグネシウムを同時定量する目的で、マグネシウム塩によりリン酸マグネシウムアンモニウムとして沈殿させる沈殿滴定法を応用した。ランタニドを含有する試料の場合には、pH 5~6 でランタニドが定量的にリン酸ランタニドとなって沈殿するので、一般的には pH 値が高いところで反応させる方法は応用できない。この場合には、リン酸ビスマスとして沈殿させる方法を応用した。

1 緒 言

比較的多量のリンの定量法としては、種々の方法が報告されている。すなわち、リンバナドモリブデン酸錯塩を利用した吸光光度法¹⁾、リン酸ビスマス²⁾、リン酸マグネシウムアンモニウム³⁾、リン酸亜鉛アンモニウムなどとして沈殿させる重量法や、汙別したリン酸ビスマスを硝酸に溶解後、ビスマスのポーラログラムからリンを求めるポーラログラフ法⁴⁾がある。容量法としては、リン酸を硝酸ランタン⁵⁾、硝酸鉛⁶⁾、セリウム塩⁷⁾、マグネシウム塩^{8)~11)}、やビスマス塩¹²⁾溶液で滴定する沈殿滴定法、あるいは、過剰のビスマス塩溶液を加えてリン酸ビスマスとして沈殿させ、未反応のビスマスを EDTA により逆滴定する方法¹³⁾¹⁴⁾、沈殿させたリン酸亜鉛アンモニウム¹⁵⁾、リン酸マグネシウムアンモニウム¹⁶⁾、リン酸ビスマス¹⁷⁾中の亜鉛、マグネシウム、ビスマスを EDTA 滴定する方法、リンをリンモリブデン酸とし、それをクロロメチルピラゾールで滴定する方法¹⁸⁾、リンモリブデン酸をブタノールで抽出し、ブタノール性水酸化カリウムで滴定する方法¹⁹⁾などがある。又、ランタニドとリン酸を含む試料の分析において、ランタニドを過剰のジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA) と反応させ、未反応の DTPA を硝酸亜鉛溶液で滴定してランタニドの含量を得た後、ランタン-EDTA 錯塩を加えてリン酸ランタンを生成させ、遊離した EDTA を硝酸亜鉛溶液で滴定してリン酸を定量している例²⁰⁾もある。しかし、リン酸と安定な化合物を作るマグネシウムや希土類

などを多量に含むリン-酸素化合物中のリンを簡単な操作で分析する方法は少ない。

本報告で対象としたリン酸化物焼結体は、マグネシウム-リン酸の低温焼結化合物及びそれに酸化ランタニドを混合し、焼結後粉末とした試料である。この試料は不純物としてそれぞれ 0.05% 以下の鉄とアルミニウムを含有している。ランタニドを含有しない試料の場合には、リンとマグネシウムを同時定量する目的で、上記方法の中のマグネシウム塩による沈殿滴定法¹¹⁾を応用した。しかし、ランタニドを含有する試料の場合には、pH 5~6 でランタニドが定量的にリン酸ランタニドとなって沈殿するので、一般的にはリン酸マグネシウムアンモニウムやリン酸亜鉛アンモニウムの沈殿生成を利用した方法など、pH 値が高いところで反応させる方法は適用できない。従って、この場合にはリン酸ビスマスとして沈殿させる方法²⁾¹³⁾¹⁴⁾¹⁷⁾を応用した。これらの結果、リン-金属酸化物焼結物質中の高濃度リンが比較的簡単な操作で定量できることが知られたので報告する。

2 試薬及び装置

0.02 M, 0.05 M リン酸二水素カリウム溶液：リン酸二水素カリウム 2.7218 g 又は 6.8045 g を水で溶解して 1 l とし、これらを標準溶液とした。

0.02 M, 0.05 M 亜鉛標準溶液：金属亜鉛 1.3074 g 又は 3.2685 g を硝酸 (1+1) 4 ml 又は 20 ml に溶解して水で 1 l とし、これらを標準溶液とした。

0.02 M, 0.05 M EDTA 溶液：エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水和物 7.45 g 又は 18.6 g を水で溶解して 1 l とし、亜鉛標準溶液で標定した。

* 東北大学金属材料研究所：宮城県仙台市片平 2-1-1

0.05 M 硝酸マグネシウム溶液：酸化マグネシウム 2 g を硝酸 (1+1) 20 ml で溶解し、水で希釈過後 1 l とする。マグネシウム量は 0.05 M EDTA 溶液で標定した。

0.025 M 硝酸ビスマス溶液 (pH 0.7)：ビスマス 5.3 g を硝酸 15 ml に溶解し、水で約 1 l として 1 昼夜静置後濾紙 No. 5C で濾過し、溶液の pH を硝酸あるいは水でほぼ 0.7 に調節した。

ガドリニウム溶液 (3 mg/ml)：酸化ガドリニウム 0.692 g を硝酸 (1+1) 4 ml で溶解し、水で希釈過後 200 ml とした。

鉄又はアルミニウム溶液 (1 mg/ml)：鉄又はアルミニウム 100 mg を硝酸 (1+1) 10 ml に溶解し水で 100 ml とした。

0.1% キシレノールオレンジ溶液：キシレノールオレンジを水に溶解して調製した。

チモールフタレインコンプレキソン、トリエタノールアミン、エタノール、アスコルビン酸、水酸化ナトリウムなどは分析用試薬を使用した。

pH メーターは東亜電波工業(株)製のガラス電極式水素イオン濃度計を使用した。

3 実験及び結果

3.1 ランタニドを含有しないリン-金属酸化物焼結体中のリンの定量

本法では、おおよそ Szekeres の方法¹¹⁾を応用した。しかし、マグネシウム定量の際、濃アンモニア水 10 ml を加えると、本実験における試料のようにリン酸が多量のときにはマグネシウムの一部がリン酸マグネシウムアンモニウムとなって沈殿した。それゆえ、この沈殿及び水酸化マグネシウムの沈殿を防ぐために、濃アンモニア水 2 ml を加え、20% 水酸化ナトリウム溶液で pH を調整した。又、リン酸の定量時には、 PO_4^{3-} と NH_4^+ の量を大にしてリン酸マグネシウムアンモニウムの沈殿をしやすくさせるために pH を約 10.5³⁾にした。改良した定量法を次に示す。

3.1.1 定量方法 本法は、マグネシウム (8~13) %、リン酸 (30~35) %、鉄及びアルミニウムそれぞれ 0.05 % 以下の組成の試料に適用できる。

試料 0.1 g に硝酸 (1+1) 3 ml を加え、水で約 30 ml として加温溶解する。20% トリエタノールアミン溶液 1 ml を加える。このとき沈殿が生じたときは、塩酸を滴下してそれを溶解する。0.05 M EDTA 15 ml を加え、濃アンモニア水 2 ml 及び 20% 水酸化ナトリウム溶液で pH を 10.8~11.0 に調整する。(10~15) 分間静置後チモールフタレインコンプレキソン (1~2) mg を加え、0.05 M 硝酸マグネシウム溶液で滴定してマグネシウムを定量する。終点では無色又は淡灰色から青色に変色する。この溶液に更に塩化アンモニウム 1.5 g、濃アンモ

ニア水 8 ml、エタノール 20 ml を加える。このとき溶液は青色から無色に変色する。pH を 20% 水酸化ナトリウム溶液で 10.5 に調整後、0.05 M 硝酸マグネシウム溶液で滴定する。滴定に当たっては、滴定に必要な予想量の (33~50) % の硝酸マグネシウムを一度に加え、(1~2) 分間かき混ぜる。溶液ははじめ青色であるが、完全にリン酸マグネシウムアンモニウムが沈殿すると再び無色となる。更に滴定を続け、もはや溶液が青色から無色に変色しなくなった点を終点とする。

3.1.2 実験結果 この方法で合成試料を分析した。合成試料は 0.05 M 硝酸マグネシウム溶液 10 ml、0.05 M リン酸二水素カリウム溶液 10 ml、1 mg/ml の鉄及びアルミニウムの硝酸溶液各 0.2 ml を混合した硝酸酸性溶液である。定量結果はマグネシウムの添加量 12.4 mg に対し、定量値 12.5 mg、12.5 mg で、リンの添加量 15.5 mg に対し、定量値 15.2 mg、15.1 mg であった。又、マグネシウム (8~13) %、リン (30~35) %、鉄及びアルミニウム 0.05 % 以下の組成の実験試料の分析結果は、マグネシウムが 12.5%、12.4%、12.4%、及びリンが 33.8%、34.0%、33.9% であった。

3.2 ランタニドを含有するリン-金属酸化物焼結体中のリンの定量

ランタニド、鉄及びアルミニウムを含有する試料中のリン酸の定量には、硝酸溶液中で過剰の硝酸ビスマスによりリン酸ビスマスを沈殿させ、濾過後未反応のビスマスを EDTA 滴定する方法が適当と思われたので、これについて検討した。

Vancea ら²⁾は pH 0.6~0.7 でリン酸ビスマスを沈殿させている。又、上田ら¹⁷⁾は沈殿時の pH が 0.6 以下のときは、沈殿の溶解度が増して負誤差を生じ、pH が 0.9 以上のときはビスマスが一部共沈して正誤差を生ずる。これより沈殿生成時の pH としては一応 0.6~0.9 が適当と考えられるが、共存イオンの分離、ビスマスの塩基性塩の析出防止の点より、やや酸性側に偏った 0.6~0.75 の範囲に入れるのが適当と述べている。従って、実験では 0.7 を採用した。

未反応のビスマスの EDTA 滴定は、Genge ら¹³⁾はカテコールバイオレットを使用して pH 2 で行っている。Vasiliev ら¹⁴⁾は指示薬としてピロカテコールバイオレットを使用している。又、上田ら¹⁷⁾はリン酸ビスマスを硝酸に溶解し、過剰の EDTA を加え、未反応の EDTA を pH 2~2.5 でキシレノールオレンジを指示薬としてビスマス標準溶液で滴定している。本実験では、未反応のビスマスの硝酸酸性溶液を pH 1 で直接

EDTA 滴定することにした。指示薬としてはキシレノールオレンジ及び 1,2-ピリジルアゾナフトールが考えられるが、水に対する溶解度を考慮してキシレノールオレンジを使用した。鉄(III)の妨害はアスコルビン酸により鉄(II)に還元マスクして除いた。ランタニド、マグネシウム、アルミニウムは pH 1 では影響しない。その定量操作を次に示す。

3.2.1 定量方法 本実験で取り扱った試料の組成はマグネシウム (5~13)%, リン (25~35)%, ランタニド (ユロピウム, ガドリニウム, テルビウム, ツリウム) (2~20)%, 鉄及びアルミニウム 0.05% 以下である。

試料 0.5 g に硝酸 (1+1) 10 ml を加え、水で約 80 ml とし加温溶解する。残さが認められたときは沱紙 No. 5C で沱過、水で洗浄後白金るつぽで灰化し、炭酸ナトリウム 1 g で熔融、水で抽出して主溶液に合わせる。溶液を 100 ml メスフラスコに移し入れ、マークに合わせる。それより 10 ml を分取し水で pH 0.7 とし、沸騰近くまで加熱する。これに pH 0.7 の 0.025 M 硝酸ビスマス溶液 25 ml を加え、更に沸騰近くまで加熱する。室温まで冷却後、pH 0.7 の硝酸溶液で 100 ml メスフラスコに移し入れ、マークに合わせる。沱紙 No. 5C で乾燥沱過する。沱液 50 ml を分取、水で pH 1.0 に調整し、アスコルビン酸 0.5 g を加え、5 分間放置して鉄(III)を還元マスクする。キシレノールオレンジを指示薬として 0.02 M EDTA で滴定する。

3.2.2 実験結果 合成試料を硝酸で pH 0.7 とし、沸騰近くまで加熱後上記操作に従ってリンを定量した。合成試料は 0.02 M リン酸二水素カリウム溶液 20 ml, 0.05 M 硝酸マグネシウム溶液 10 ml, 3 mg/ml の硝酸ガドリニウム溶液 5 ml, 1 mg/ml の鉄及びアルミニウムの硝酸溶液各 2 ml を混合した硝酸酸性溶液である。定量結果はリンの添加量 12.4 mg に対し、定量値 12.5 mg, 12.6 mg であった。又、実際試料を分析した例を Table 1 に示す。

Table 1 Analysis of phosphorus in sintered materials of phosphorus and metal oxides

Sample	Composition (%)					Found P (%)
	P	Mg	Ln	Fe, Al		
a	25~35	12	Eu, 10	<0.05		30.3, 30.0
b	25~35	10	Gd, 17	<0.05		26.9, 27.1
c	25~35	12	Tb, 5	<0.05		31.9, 32.0
d	25~35	12	Tm, 13	<0.05		29.9, 29.9

4 結 言

本実験での試料は、正リン酸塩を焼結したもので、硝

酸に溶解すれば正リン酸になるので酸化は省いた。ランタニドを含まないリン-金属酸化物焼結体中のリンとマグネシウムを、過剰の EDTA と反応させ、硝酸マグネシウムにより逆滴定してマグネシウムを求め、更に塩化アンモニウムとエタノールを添加して、リン酸を硝酸マグネシウムによる沈殿滴定により同時定量できた。又、ランタニドを含む試料の場合は pH 0.7 で過剰の硝酸ビスマスを加えてリン酸ビスマスを沈殿させ、未反応のビスマスを EDTA 滴定してリン酸を求めた。なお、この試料中のマグネシウムは、アンモニア 2 ml 及び 20% 水酸化ナトリウム溶液で pH 5~6 とし、1 分間沸騰してリン酸ランタニドを沈殿させ、沱別後リン酸マグネシウムアンモニウムの沈殿反応を利用して定量できる。

この報告をまとめるに当たり、御指導くださった東北大学金属材料研究所広川吉之助教授に深く感謝します。

文 献

- 1) 並木美智子, 木村 仁: 分化, **27**, T39 (1978).
- 2) M. Vancea, C. Liteanu, M. Volușniuc: *Stud. Cercet. Chim., Cluj*, **7**, 101 (1956); *Anal. Abstr.*, **4**, 3912 (1957).
- 3) 柴田雄次, 木村健二郎監修, 大橋 茂編: “無機化学全書”, IV-6, p. 27 (1965), (丸善).
- 4) 道野鶴松, 中川元吉, 野村 毅, 青木 稔: 分化, **9**, 96 (1960).
- 5) J. A. Bishop, J. Soler: *Talanta*, **22**, 619 (1975).
- 6) S. Kesavan, B. S. Garg, R. P. Singh: *Talanta*, **24**, 51 (1977).
- 7) R. Püschel, E. Lassner: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **174**, 1 (1960).
- 8) E. Bakacs-Polgar, L. Szekeres: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **166**, 406 (1959).
- 9) L. Szekeres, E. Kardos: *Ann. Chim. (Rome)*, **52**, 844 (1962).
- 10) L. Szekeres, E. Kardos, G. L. Szekeres: *Microchem. J.*, **11**, 1 (1966).
- 11) L. Szekeres: *Microchem. J.*, **19**, 330 (1974).
- 12) J. A. R. Genge, J. E. Salmon: *Lab. Practice*, **6**, 325 (1957); *Anal. Abstr.*, **4**, 3626 (1957).
- 13) J. A. R. Genge, J. E. Salmon: *Lab. Practice*, **6**, 695 (1957); *Anal. Abstr.*, **5**, 2924 (1958).
- 14) R. Vasiliev, V. Scintee, E. Şişman, J. Fruchter, M. Jecu, I. Chialda, Gr. Anastasescu: *Lucrările prezentate conf. naţ. farm.*, Bucharest 1958, 160; *Chem. Abstr.*, **53**, 5019 (1959).
- 15) 石橋雅義, 田伏正之: 分化, **7**, 376 (1958).
- 16) 入谷信彦, 田中共生: 分化, **9**, 1 (1960).
- 17) 上田俊三, 山本善一, 脇坂英樹: 日化, **82**, 873 (1961).
- 18) V. P. Zhivopistsev, V. A. Istomina, V. D. Zubareva: *Zavod. Lab.*, **36**, 1028 (1970).
- 19) Yu. F. Shkaravskii, L. Ya. Kulik, V. B. Chernogorenko: *Zavod. Lab.*, **42**, 141 (1976).
- 20) R. Přibil: *Talanta*, **22**, 688 (1975).

☆

Determination of phosphorus in sintered materials of phosphorus and metal oxides. Yuetsu DANZAKI (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Sendai-shi, Miyagi)

The determination of phosphorus in sintered materials of magnesium-phosphoric acid and of magnesium-phosphoric acid-lanthanide oxide were described. These materials contain iron and aluminum less than 0.1%. For materials containing no lanthanide, after sample had been dissolved in nitric acid, magnesium and phosphorus were simultaneously determined by a modified L. Szekeres' method [*Microchem. J.*, **19**,

330 (1974)]. For materials containing lanthanides, after the phosphate had been precipitated as bismuth phosphate by excess of bismuth nitrate, phosphorus was determined by titration of unconsumed bismuth with EDTA in the presence of Xylenol Orange indicator. (Received July 2, 1979)

Keywords

Magnesium-phosphoric acid-lanthanide oxide
sintered material
Phosphorus

☆

☆

☆

☆