

報 文

アルカリ融解/凝集重量法によるケイ酸塩試料中の
二酸化ケイ素の高精度定量渡辺 光義^{®1}, 大槻 聡子¹

ケイ素を主成分とするセラミックス試料中のケイ素の定量は、化学組成を把握する上で不純物量と同様に重要である。アルカリ融解/凝集重量法でケイ石試料中の二酸化ケイ素を定量する際、ケイ酸のゼリー程度を最適化することで高精度定量が可能となった。本法で、日本セラミックス協会けい石標準物質 JCRM R 406 の二酸化ケイ素（認証値 96.71 ± 0.08 mass%）を、日を変え 5 回行ったときの二酸化ケイ素平均値は 96.67 mass%，標準偏差 0.046 mass%，相対標準偏差は、0.05% と高精度であった。

1 緒 言

重量分析法は、電量分析法や滴定法、同位体希釈質量分析法などと並び基準分析法（definitive method）である。このうち、重量分析法と電量分析法は標準を必要としないので絶対分析法（absolute method）¹⁾とも呼ばれる。しかし、基準分析法（絶対分析法）を用いればだれでも正しい値を出せる訳ではなく、知識、経験を持った分析技術者がポイントを押さえて実施することが重要となる。

ケイ素を主成分とするトラディショナル（ケイ砂、長石、粘土など）及びファインセラミックス（窒化ケイ素、炭化ケイ素など）試料中の全ケイ素は、化学組成を把握する上で不純物量と並び重要な成分である。これら試料中の主成分ケイ素（ケイ酸）の定量は、一般にアルカリ融解/凝集重量法又はアルカリ融解/脱水重量法が用いられる。中でもアルカリ融解/凝集重量法は、ケイ酸沈殿の凝集により汙過前までの操作時間が短縮され、また汉過操作が容易なため、各種 JIS²⁾³⁾や規格⁴⁾などに多用される有効な方法である。しかし、汉過洗浄後のケイ酸沈殿中に、融剤成分のナトリウムが共沈すると分析値に負の誤差を、ホウ素が共沈すると正の誤差を及ぼすことが分かった。著者らは試料をアルカリ融解後塩酸溶解し、水浴上でケイ酸をゼリー状にする際のゼリー状程度（ゼリー強度）と共沈成分の関係を調査し、主成分ケイ素（ケイ酸）を精度よく定量する条件を検討したので報告する。

2 実 験

2.1 装置及び器具

白金皿（JIS 100 番）及びブンゼンバーナー、並びにメ

ッケルバーナーを試料融解に用いた。ケイ酸の汉過に汉紙（5 種 B）を、白金皿内に付着したケイ酸の汉紙への移行にポリスマン（ゴム管付きガラス棒）を、ケイ酸沈殿の灰化には白金るつば（JIS 30 番）用いた。ケイ酸のゼリー強度測定は、ガラス製吸収セル（角型、セル長 1 cm）、おもりは金属製（球状 1 g）を用いた。ケイ石分解溶液中のケイ素及びホウ素、並びにナトリウムの測定には、日本ジャーレル・アッシュ製 ICAP-55 誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-AES）装置を用いた。

2.2 試料及び試薬

ケイ石試料は、日本セラミックス協会けい石標準物質 JCRM R 406 を用いた。アルカリ融解には、炭酸ナトリウム（関東化学製、特級）及びホウ酸（シグマアルドリッチ製、特級）をそのまま用いた。ポリエチレンオキシド 0.1 mass% 水溶液は、Union Carbide 製 Polyox WSR-205（平均分子量 60 万）を水に溶解して用いた。酸溶解には、フッ化水素酸（森田化学製、特級）、硝酸及び硫酸（関東化学製、特級）を用いた。ケイ素及びホウ素並びにナトリウム標準溶液（ $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ ）は SPEX 製を用いた。水は Millipore 製 Milli-Q SP. TOC により精製した。

2.3 定量操作

2.3.1 試料の融解 白金皿にケイ石試料 0.5 g を正確にはかり取り、炭酸ナトリウム 2.0 g のうちの約 1.9 g 及びホウ酸 0.3 g を加えガラス製棒で混合した後、白金皿の内底に薄く広げる。ガラス製棒先端に付着した試料を、先に残しておいた炭酸ナトリウム約 0.1 g でぬぐい、これも白金皿に入れる。白金皿をブンゼンバーナー上で融剤が融け始めるまで徐々に加熱後、メッケルバーナー上で約 10 ～ 20 分間加熱して試料が透明になるまで完全に融解する。

¹ 日本ガイシ株式会社研究開発本部基盤技術研究所：467-8530
愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町 2-56

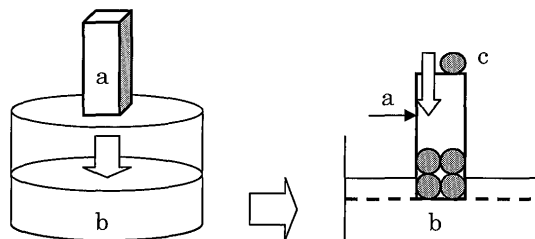


Fig. 1 Model of method for jelly strength

a : absorption cell of square ; b : Jelly of silica gel ; c : weight ball

2・3・2 ケイ酸の凝集及び汙過 融成物を放冷後、白金皿にガラス製時計皿をかぶせ、塩酸(1+1) 20 mLを加え溶解後、水浴上で10～15分間加温しゼリー状のケイ酸を析出させる。放冷後、ポリエチレンオキシド溶液10 mLを加えガラス棒でかき混ぜ、約5分間放置する。ケイ酸沈殿を汙紙(No. 5種B)を用いて汉過し、汉液はガラス製250 mLメスフラスコに受け、ガラス棒及び白金皿内に付着したケイ酸沈殿は、少量の水とポリスマンを用いて先の汉紙に完全に洗い込む。ケイ酸沈殿を熱塩酸(1+50)で2～3回、更に熱水で汉液が約230 mLとなるまで十分に洗浄する。

2・3・3 主成分全ケイ素の定量及び溶存ケイ素の定量 2・3・2で得たケイ酸沈殿及び汉液中の溶存ケイ素はJIS法²⁾により定量する。

3 結果と考察

3・1 ケイ酸沈殿のゼリー状態の測定

JIS法²⁾のアルカリ融解/凝集重量法では、「試料を炭酸ナトリウムとホウ酸の混合融剤で融解後、融成物に塩酸を加えて水浴上で加熱し、析出したケイ酸をゼリー状とし放冷後、汉過操作を行う」と記載されている。しかし、ケイ酸のゼリー状程度に明確な記載がなく、ゼリー状態の最適化を目的として検討した。本実験では水浴上での加温時間に焦点を絞り、ポリエチレンオキシドの分子量及び添加量、並びに洗浄条件を一定として行った。

3・1・1 ゼリー強度測定法 ゼリー強度測定法は、にかわ及びゼラチン⁵⁾のゼリー強度測定を参考に実施した。

Fig. 1に示すように、一辺1 cmの吸収セル(約7 g)をゼリー状ケイ酸上に置き、吸収セルの中におもりを入れていき、ケイ酸の表面が軽く沈むところの重さをゼリー強度(g cm^{-2})とした。

3・1・2 ゼリー状態の測定 ケイ酸のゼリー状態を測定した。白金皿にR 406 けい石標準物質0.5 gを正確に取り、以下2・3・1と同様に融解する。融成物を放冷後、白金皿にガラス製時計皿をかぶせ、塩酸(1+1) 20 mLを加え溶解後、水浴上での加温時間を3段階に変化させたケイ

Table 1 Results of jelly strength of silica gel

	No. 1	No. 2	No. 3
Heating time on bath/min	<5	10～15	>20
Jelly strength/ g cm^{-2}	<7	11	>17

酸を作製し、3・1・1のゼリー強度測定法を用いて測定した。結果をTable 1に示した。水浴上での加温時間が5分間未満のNo. 1はゼリー強度 7 g cm^{-2} 未満と柔らかく、No. 2の10～15分間はゼリー強度 11 g cm^{-2} 、No. 3の20分間を超えると塩化ナトリウムと思われる白色結晶が表面に析出するとともにゼリー強度 17 g cm^{-2} を超えることが分かった。

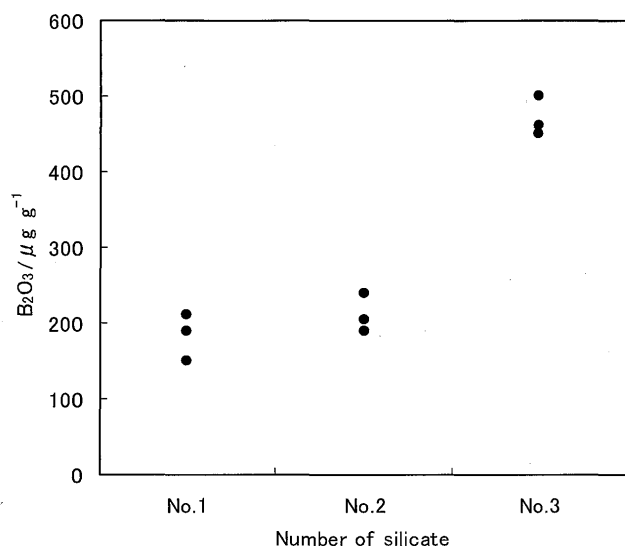
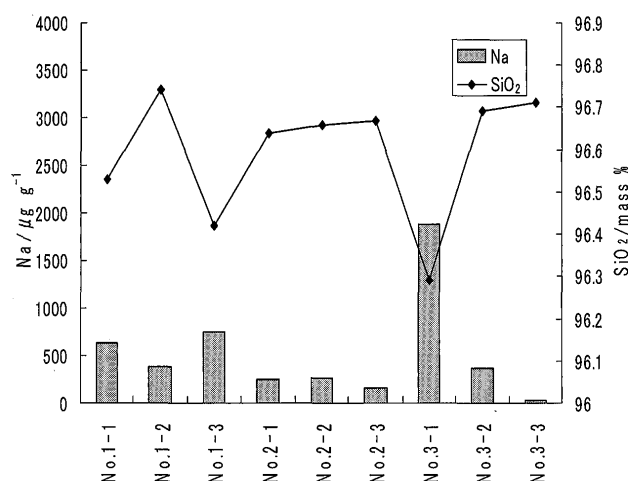
3・2 ゼリー強度と共沈成分及び二酸化ケイ素の定量

水浴上での加温時間を変えたゼリー強度の異なるケイ酸沈殿中の酸化ホウ素及びナトリウム、並びに主成分二酸化ケイ素を定量した。

3・2・1 ホウ素測定用ケイ酸の作製 9個の白金皿にそれぞれR 406 けい石標準物質0.5 gを正確に取り、3・1・2と同様に水浴上での加温時間をNo. 1～No. 3の3段階に変化させたケイ酸を $n=3$ で作製した。ケイ酸沈殿にポリエチレンオキシド溶液10 mLを加え、以降2・3・2と同様に汉過し、ケイ酸沈殿を熱塩酸(1+50)約10 mLで2～3回、更に熱水約10 mLで繰り返し行い、汉液が約230 mLとなるまで十分に洗浄する。この沈殿を白金るつぽに入れブンゼンバーナーで灰化後、メッセルバーナーで強熱し、放冷してホウ素測定用ケイ酸を作製した。

3・2・2 ケイ酸沈殿中の酸化ホウ素の定量 ケイ酸沈殿中の酸化ホウ素の定量は既報⁶⁾に準じて実施した。3・2・1で得たNo. 1～No. 3のケイ酸沈殿 $n=3$ のそれぞれ0.1 gを白金るつぽに採取し、炭酸ナトリウム3.0 gを加え融解する。放冷後、融成物に温水を加えて加温溶解し、放冷後ポリメチルペンテン(PMP)製100 mLメスフラスコに入れ定容とする。この溶液中のホウ素を波長249.773 nm 2次線でICP-AES測定し、ケイ酸に含まれる酸化ホウ素(B_2O_3)量を求めた。No. 1～3のケイ酸沈殿をそれぞれ3回定量した結果をFig. 2に示した。 B_2O_3 の含有量はNo. 1(ゼリー強度 $<7 \text{ g cm}^{-2}$)とNo. 2(ゼリー強度 11 g cm^{-2})は $200 \mu\text{g g}^{-1}$ 前後でほぼ同じであったが、No. 3(ゼリー強度 $>17 \text{ g cm}^{-2}$)は約 $500 \mu\text{g g}^{-1}$ と2倍以上多かった。これは、ゼリー強度が高くなると、塩化ナトリウムの結晶と同様に無水ホウ酸(B_2O_3)も析出し、後の洗浄で洗浄不十分になるためと考えられる。

3・2・3 主成分二酸化ケイ素の定量 9個の白金皿にそれぞれR 406 けい石標準物質0.5 gを正確に取り、3・1・2と同様に水浴上での加温時間をNo. 1～No. 3の3段階に

Fig. 2 Analytical results of B₂O₃ in precipitate of silicaFig. 3 Analytical results of SiO₂ and Na in precipitate of silica

変化させたケイ酸を $n=3$ で作製した。ケイ酸沈殿にポリエチレンオキシド溶液 10 mL を加え、以降 2・3・2 及び 2・3・3 の操作を行い、二酸化ケイ素量を求めた。No. 1~3 ケイ酸沈殿をそれぞれ 3 回定量した結果を Fig. 3 に折れ線グラフで示した。二酸化ケイ素量は No. 1 (ゼリー強度 $<7 \text{ g cm}^{-2}$) と No. 3 (ゼリー強度 $>17 \text{ g cm}^{-2}$) のばらつきが大きかったが、No. 2 (ゼリー強度 11 g cm^{-2}) は 3 回の測定値がいずれも認証値範囲内 ($96.71 \pm 0.08 \text{ mass\%}$) で安定していた。これは、No. 1 はケイ酸沈殿が柔らかいため凝集が不完全となり、洗浄に時間を要すること、No. 3 は可溶性塩が析出するため、共に洗浄が不十分となりケイ酸沈殿中にホウ素やナトリウムが残るためばらつきの大きい結果になると考えられる。

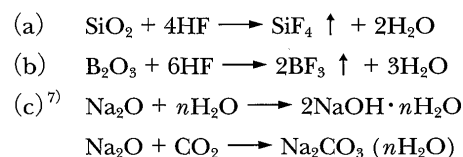
3・2・4 ケイ酸沈殿中のナトリウムの定量 3・2・3 で

Table 2 Analytical results of SiO₂ in silicate (JCRM R406)

Number of analysis	Proposed 5
Mean mass %	96.67
σ_{n-1} mass %	0.046
R.S.D. %	0.05

Certification value of SiO₂: $96.71 \pm 0.08 \text{ mass\%}$

二酸化ケイ素をフッ化水素酸処理した後の白金るつば中の残分に含まれるナトリウムを定量した。フッ化水素酸処理後の白金るつばにフッ化水素酸 2 mL、硝酸 1 mL 及び硫酸 (1+1) 2 mL を加え、ホットプレート上で加熱して分解後、硫酸白煙を発生させる。放冷後、塩酸 (1+1) 5 mL を加えて水浴上で加温溶解し、放冷後 PMP 製 100 mL メスフラスコに入れ定容とする。この溶液中のナトリウムを波長 589.00 nm で ICP-AES 測定し、ケイ酸中に含まれるナトリウム量を求めた。結果を Fig. 3 に棒グラフで示した。ナトリウム量は No. 2 が少なく安定しており、No. 1 は高く、No. 3 はばらつきが大きい結果であった。



二酸化ケイ素は上記反応式 (a) により気化し、フッ化水素酸処理前後の減量で求められるが、二酸化ケイ素に酸化ホウ素が共沈していると反応式 (b) によりフッ化水素酸処理でフッ化ホウ素として揮散して二酸化ケイ素が高値となる。また、二酸化ケイ素にナトリウムが共沈していると反応式 (c) によりフッ化水素酸処理後に吸湿又は炭酸ガスを吸着し増量するため、二酸化ケイ素が低値になると考えられる。Fig. 3 の No. 3-1 はナトリウム残存量が多いため、二酸化ケイ素が低値になったと考えられる。

これら検討の結果、最適ゼリー強度は 11 g cm^{-2} で、R 406 けい石試料では、融成物に塩酸 (1+1) 20 mL を加え溶解後、水浴上で 10~15 分間加温時間すればよいことが分かった。

3・3 最適ゼリー強度による二酸化ケイ素定量結果

本法でけい石標準物質 JCRM R 406 の二酸化ケイ素を定量した結果を Table 2 に示した。分析日を変え、5 回行ったときの二酸化ケイ素平均値 (a.v.) は $96.67 \text{ mass\%}$ 、標準偏差 (σ_{n-1}) $0.046 \text{ mass\%}$ 、相対標準偏差 (R.S.D.) は、 0.05% と高精度であった。けい石標準物質 JCRM R 406 の二酸化ケイ素の認証値は $96.71 \pm 0.08 \text{ mass\%}$ で、良好な

結果であった。

タルクの化学分析方法⁴⁾で二酸化ケイ素の定量は、試料をアルカリ融解した後の融成物に、温水を加え水浴上で崩壊させた後、塩酸を加えてケイ酸をゼリー状としている。温水で融成物を崩壊させた後、酸溶解し水浴上での加温時間を10～15分間として、二酸化ケイ素定量を3回実施した結果、 96.69 ± 0.04 (σ_n) mass% と変わらないことも確認した。

以上のようにケイ酸のゼリー強度と共沈成分を調査し、最適ゼリー強度を最適化することで、従来経験に頼っていた点を明らかにできた。

本研究に当たり、激励及びご指導をいただきました故多田格三博士に謝意を表します。

(2006年9月, 日本分析化学会)
(第55年会において一部発表)

文 献

- 1) 久保田正明: “標準物質—分析・計測の信頼性確保のために”, p. 72 (1998), (化学工業日報社).
- 2) JIS M 8853, セラミックス用アルミノけい酸塩質原料の化学分析方法 (1998).
- 3) JIS R 1616, ファインセラミックス用炭化けい素微粉末の化学分析方法 (1994).
- 4) 例えばタルク (滑石) の化学分析方法, 日本セラミックス協会規格, JCRS 106-2000 (2000).
- 5) JIS K 6503, にかわ及びゼラチン (2001).
- 6) 渡辺光義, 大槻聡子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), 56, 891 (2007).
- 7) 化学大辞典編集委員会編: “化学大辞典 3”, (1997), (共立出版).

Highly Precise Determination of Silica in Silicate by Alkali Fusion/Coagulation Gravimetric Method

Mitsuyoshi WATANABE¹ and Satoko OTSUKI¹

¹ Materials Research Laboratory, NGK Insulators, Ltd., 2-56, Suda-chou, Mizuho-ku, Nagoya-shi, Aichi 467-8530

(Received 27 August 2007, Accepted 5 November 2007)

Silica determination in a silicate sample was carried out by using an alkali fusion/coagulation gravimetric method. In the proposed method, a 0.50 g sample of silicate powder was placed in a platinum dish and fused with 2.0 g of sodium carbonate and 0.3 g of boric acid. After the cake was dissolved in hydrochloric acid, and then coagulated on a water bath, it was measured by the gravimetric method. Through this method, it was possible to determine with high precision the amount of silica in the silicate sample.

Keywords : silicate ; silica ; fusion with alkali ; coagulation ; gravimetric method.