過チタン酸生成によるケイ素の精密比色分析*

深間内久雄, 出野竜子, 松原チヨ, 敷井セツ, 香川ミチ子**

元素 Me のフッ素錯イオンがフッ化チタン錯イオンよりも安定なものの場合は、フッ化チタン酸と過酸化水素の混液に Me イオンを加えると過チタン酸を生ずる。ケイ素など 8 種の元素がこの反応を呈し、この反応によってこれらの元素の比色定量ができることをすでに報告したので、これらの元素数種を含む試料をこの反応によって分析する方法を検討した。この種の試料を分析するために、まず試料溶液からケイ素をフッ化水素酸で除去したものに一定量のケイ素を加える。これを呈色させたものを対照として、試料溶液を呈色させたものの透過率を透過率比法によって測定する方法を用いた。種々の割合にケイ素とアルミニウムを含む人工的試料についてこの定量法を検討した結果、Si : Al = 5 : 1 (重量比) 以上のケイ素含量の試料中のケイ素はこの方法によって相当に精度よく定量できることを認めた。

元素 Me がフッ素錯イオン MeF_6^{2-} をつくるものであって、 MeF_6^{2-} の安定度がフッ化チタン錯イオンよりも大きいもの場合は、フッ化チタン酸と過酸化水素の混液に Me イオンを加えると過チタン酸を生成して呈色する。深間内と協力者は、ケイ素、ホウ素、スズ(IV)、アンチモン(V)、鉄(III)、アルミニウム、ベリリウム、およびジルコニウムがこの反応を呈し、呈色度はある条件においては加えた試料イオンの量に比例するから、この呈色反応によってこれらの元素の比色定量ができることを前報¹⁾までに報告した。

天然のケイ酸塩のようにこれらの元素数種が共存する試料中のケイ素をこの呈色反応によって定量する場合、まずケイ素を他の元素から分離した溶液をつくり、これについて呈色反応を行なうということはきわめて困難であって正確な結果を期待できない。むしろ試料からケイ素を除いたものを用いる相殺法による精密比色分析^{2,3)}を適用すれば定量できるであろうと考え、まずその定量法の可能性を検討する基本実験を行なった。

1 定量法検討の方針

フッ化チタン酸と過酸化水素の混液によって呈色する元素としてはアルミニウムとケイ素だけを含む試料があるとして、これの一定量を溶液とした場合のケイ素濃度を $c_x \text{ mg/20 ml}$ とする。この溶液の一定容積をフッ化水素を用いてケイ素を除去し、さらにフッ化水素を除去してから、別に調製したケイ素標準溶液一定量を加えた

のち初めに取った試料溶液と同容積とする。なお液性、電解質含量も等しくする。このときアルミニウム濃度は初めの試料溶液と同じで、ケイ素濃度は $c_1 \text{ mg/20 ml}$ であるとする。同様の処理によってアルミニウム濃度は初めの試料溶液と同じで、ケイ素濃度 $c_2 \text{ mg/20 ml}$ なる溶液を調製する。

以上によってアルミニウム濃度は同じで、ケイ素濃度はそれぞれ c_x , c_1 , および c_2 なる溶液が得られた。これらにそれぞれ同じ条件で呈色試薬すなわちフッ化チタン酸と過酸化水素の混液を加えて過チタン酸を生成させ、それぞれの透過率 T_x , T_1 , および T_2 を測定する。透過率を測定する際の対照液としては、試料溶液からケイ素を除去したものに以上の場合と同じ条件で呈色試薬を加えたものを用いる。これによってケイ素以外の因子に基づく過チタン酸の吸収はすべて相殺され、また過チタン酸の生成はケイ素に対してほとんど定量的であるから⁴⁾, T_x , T_1 , および T_2 なる透過率を与える過チタン酸濃度 c_x , c_1 , および c_2 (それぞれ 3.2 mg/20 ml 単位, $\text{TiOH}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2 = 3.2/1$) はそれぞれの溶液のケイ素濃度 c_x , c_1 , および $c_2 (\text{mg/20 ml})$ に対応する。過チタン酸の濃度を 3.2 mg/20 ml 単位で表わしたときの吸光係数を a_s , 液層を $l (\text{cm})$ とすると,

$$T_1 = 10^{-a_s c_1 l} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$T_2 = 10^{-a_s c_2 l} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$T_x = 10^{-a_s c_x l} \quad \dots\dots\dots (3)$$

(1) と (2) の対数の差を求め、 $c_2/c_1 = \alpha$ とすると,

$$\log T_2 - \log T_1 = -a_s c_1 l (\alpha - 1) \quad \dots\dots\dots (4)$$

(1) と (3) から同様に,

* フッ化チタン酸過酸化水素試薬を用いる分析 (第 10 報)

** 東京薬科大学女子部: 東京都台東区上野桜木町

$$\log T_x - \log T_1 = -a_s c_1 l \left(\frac{c_x}{c_1} - 1 \right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

(4) から $a_s c_1 l$ の値を定め、(5) から c_x を求めることができる。

この定量法において、 $T_1=100$ 、すなわちケイ素濃度 c_1 なる溶液を呈色させたものを対照とする方法をとれば、測定が簡略化されると同時に T_x の測定値の精度が高められる²⁰⁾。また $c_2/c_1=\alpha=2$ なるように c_1 と c_2 を定めておくことと計算が簡略になり、(4) および (5) から、

$$c_x = c_1 + c_1 \left(\frac{2 - \log T_x}{2 - \log T_2} \right) \quad \dots\dots\dots (6)$$

によって c_x を求めることができる。以上のように求めた c_x が計算値とどの程度まで一致するかを調べ、この定量法が成立するか否かを検討した。

2 標準溶液および試薬溶液

原液 I : Si 2.5 mg/ml. 無水ケイ酸 (99.71%) 5.3640 g に脱炭酸ナトリウム 25 g を加え {のちに呈色試薬を加えるときフッ化チタン酸カリウム (K_2TiF_6) が析出するからカリウム塩を添加しない}、白金のつぼで溶融し、水に溶かして 1000 ml とする。

原液 II : Al 2.5 mg/ml. アルミニウム金属 (99.99%) 2.5002 g を 20% 塩酸 200 ml に加熱溶解し、水を加えて 1000 ml とする。

溶液 A : Si 0.25 mg/ml 2N HCl 溶液。原液 I 50 ml をフェノールフタレインを指示薬として初め 5N 塩酸で、のちには 0.1N 塩酸で中和し、濃塩酸 80 ml および水を加えて 500 ml とする。

溶液 B : Al 0.25 mg/ml 2N HCl 溶液。原液 II 50 ml をフェノールフタレインを指示薬として初め 5N 水酸化ナトリウムで、のちには 0.1N 水酸化ナトリウムで中和し、濃塩酸 80 ml および水を加えて 500 ml とする。

溶液 C : NaCl 5 mg/ml 2N HCl 溶液。

呈色試薬 : フッ化チタン酸ナトリウム (Na_2TiF_6) 2.08 g、フッ化ナトリウム 1.68 g、30% 過酸化水素 1.1 ml を 2N 塩酸に溶かして 100 ml とする。

3 実験結果

3.1 Si : Al=10 : 1 (重量比) 試料

原液 I 25 ml と溶液 B 25 ml を白金蒸発ざらに取り、水浴上に蒸発乾固、硫酸 (1 : 2) 20 ml と濃フッ化水素酸 20 ml を加え、400°C の砂浴上で硫酸の白煙発生するまで蒸発、残留物を水に溶かし、水酸化ナトリウムで中和後、濃塩酸 40 ml と水を加えて 250 ml とする。これをかりに溶液 X_1 とする。

溶液 X_1 50 ml に溶液 A 20 ml および溶液 C を加えて 200 ml とし、その 20 ml (Si 0.5 mg, Al 0.125 mg) に

呈色試薬 5 ml を加える → 溶液 D_1 (Si 濃度 c_1 溶液)。

溶液 X_1 50 ml に溶液 A 40 ml および溶液 C を加えて 200 ml とし、その 20 ml (Si 1 mg, Al 0.125 mg) に呈色試薬 5 ml を加える → 溶液 E_1 (Si 濃度 c_2 溶液)。

原液 I 25 ml と溶液 B 25 ml の混液を中和後、濃塩酸 160 ml と水を加えて 1000 ml とし、その 20 ml (Si 1.25 mg, Al 0.125 mg) に呈色試薬 5 ml を加える → 溶液 Y_1 (Si 濃度 c_x 溶液)。

溶液 D_1 を対照として溶液 E_1 の透過率 T_2 を測定し、つぎに溶液 D_1 を対照として溶液 Y_1 の透過率 T_x を測定し、(6) 式によって c_x を求め、 c_x の計算値 (1.25 mg) と一致するか否かを調べた。その結果は Table I のようになった。

透過率の測定には日立光電分光光度計 EPS-2 型を用いた。各種の標準溶液および吸収測定用溶液を調製するには 20 ml 未満のピペットおよび 200 ml 未満のメスフラスコの使用を避けて、測容器に基づく誤差を最小限度にとどめるようにした。また呈色試薬の容器、呈色試薬を取るピペット、吸収測定用セル、そのほか呈色試薬および呈色試薬を加えた溶液を取り扱う器具には、すべてプラスチック製品を用いた。

Table I Determined weight (c_x) of Si in the Si : Al=10 : 1 sample (calculated : 1.25 mg)

T_2 (%)	T_x (%)	c_x (mg)	Difference from calculation (mg)
76.4	69.0	1.19	-0.06
76.4	67.8	1.22	-0.03
77.0	67.7	1.25	0.00
79.8	71.2	1.25	0.00
81.0	71.2	1.31	+0.06
79.8	69.0	1.31	+0.06
83.0	75.0	1.27	+0.02
77.3	67.0	1.28	+0.03
76.6	67.0	1.25	0.00
77.0	67.5	1.27	+0.02

Sample mean : 1.26

Standard deviation : 0.037

3.2 Si : Al=5 : 1 (重量比) 試料

原液 I 25 ml と溶液 B 50 ml との混液について 3.1 Si : Al=10 : 1 試料の場合と同様の処理によって溶液 X_1 に対応する溶液 X_2 を調製し、これを用いて 3.1 とそれぞれ同様の処理によってつぎの調製を行なった。

Si 0.5 mg, Al 0.25 mg/20 ml 2N HCl 溶液 20 ml に呈色試薬 5 ml を加える → 溶液 D_2 (Si 濃度 c_1 溶液)。

Si 1 mg, Al 0.25 mg/20 ml 2N HCl 溶液 20 ml に

呈色試薬 5 ml を加える——溶液 E₂ (Si 濃度 c_2 溶液).

原液 I と溶液 B を用いて調製した Si 1.25 mg, Al 0.25 mg/20 ml 2N HCl 溶液 20 ml に呈色試薬 5 ml を加える——溶液 Y₂ (Si 濃度 c_x 溶液).

溶液 D₂ を対照として溶液 E₂ の透過率 T_2 を測定し, また溶液 D₂ を対照として溶液 Y₂ の透過率 T_x を測定し, (6) 式によって c_x を求め Table II を得た.

Table II Determined weight (c_x) of Si in the Si : Al=5 : 1 sample (calculated : 1.25 mg)

T_2 (%)	T_x (%)	c_x (mg)	Difference from calculation (mg)
79.7	69.7	1.25	0.00
78.6	68.5	1.29	+0.04
78.0	68.0	1.28	+0.03
77.7	66.0	1.32	+0.07
79.0	69.3	1.28	+0.03
77.7	68.5	1.25	0.00
77.9	68.0	1.27	+0.02
78.0	67.8	1.28	+0.03

Sample mean : 1.28 Standard deviation : 0.071

3.3 Si : Al=1 : 1 (重量比) 試料

原液 I 25 ml と原液 II 25 ml の混液について 3:1 と同様の処理を行なって 3:1 の溶液 X₁ に対応する溶液 X₃ を調製し, これを用いて 3:1 の場合とそれぞれ同様の処理によってつぎの溶液を調製した.

Si 0.5mg, Al 1.25 mg/20 ml 2N HCl 溶液 20 ml に呈色試薬 5 ml を加える——溶液 D₃ (Si 濃度 c_1 溶液).

Si 1 mg, Al 1.25 mg/20 ml 2N HCl 溶液 20 ml に呈色試薬 5 ml を加える——溶液 E₃ (Si 濃度 c_2 溶液).

原液 I と原液 II を用いて調製した Si 1.25 mg, Al 1.25 mg/20 ml 2N HCl 溶液 20 ml に呈色試薬 5 ml を加える——溶液 Y₃ (Si 濃度 c_x 溶液).

溶液 D₃ を対照として溶液 E₃ の透過率 T_2 を測定し, また溶液 D₃ を対照として溶液 Y₃ の透過率 T_x を測定し, (6) 式によって c_x を求め Table III を得た.

Table III Determined weight (c_x) of Si in the Si : Al=1 : 1 sample (calculated : 1.25 mg)

T_2 (%)	T_x (%)	c_x (mg)	Difference from calculation (mg)
81.2	74.5	1.21	-0.04
83.0	73.6	1.32	+0.07
83.0	73.0	1.34	+0.09
83.0	73.5	1.33	+0.08
84.0	73.2	1.39	+0.14
83.5	73.0	1.37	+0.12
83.5	75.0	1.30	+0.05

Sample mean : 1.32 Standard deviation : 0.058

4 実験結果の考察

以上の実験結果によると, 定量値のばらつきは Table I においてはかなり小さく, Table II および Table III では同程度で Table I よりはやや大きい許容できる程度のものである. 定量値の計算値からのかたよりの平均値を求めると, Si : Al=10 : 1 試料では 0.037 mg で定量値の平均 1.26 mg に対して 3.0%, Si : Al=5 : 1 試料では 0.035 mg で定量値の 2.8% であるが, Si : Al=1 : 1 試料の場合は 0.091 mg で定量値の 7.3% となる. この結果から, Table I および Table II のようにケイ素含量が十分大きい場合は, この定量法はケイ素定量値 1.25 mg 程度のとき約 3% の誤差で成立するが, Table III のようにケイ素とアルミニウムが同程度の含量の試料では誤差が著しく大きいことがわかった. なおどの場合にも共通に現われたことは, 計算値からのかたよりが, いずれも正の方向のものが多くことであるが, これらの点に関してはさらに検討したいと考えている.

以上の実験によって, 過チタン酸の呈色反応を示す元素が数種存在する試料中でケイ素の含量が他のものに比べて十分多い場合はこの定量法を適用できることが認められた.

この研究経費の一部は昭和 37 年度文部省科学研究費によったものであることを記して謝意を表する.

(昭和 38 年 10 月, 本会第 12 年会講演)

文 献

- 1) 深間内久雄, 出野竜子, 松原チヨ, 香川ミチ子: 本誌, 12, 745 (1963).
- 2) C. F. Hisky : *Anal. Chem.*, 21, 1440 (1949).
- 3) 武者宗一郎: “新分析化学講座, Vol. 3, 微量光分析法”, p. 44 (1960).
- 4) 深間内久雄, 関口美恵子, 飯吉和子: 本誌, 6, 229 (1957).

☆

Precision colorimetry of silicon by the formation of pertitanic acid. (Analysis using fluotitanic acid hydrogen peroxide reagent. X.) Hisao FUKAMAUCHI, Ryuko IDENO, Chiyo MATSUBARA, Setsu SHIKII and Michiko KAGAWA (Women's Department, Tokyo College of Pharmacy, Daitoku, Tokyo)

In case the fluo-complex ion of an element Me is more stable than that of Ti, pertitanic acid is formed by adding Me ion to the mixture of fluotitanic acid and hydrogen peroxide. The authors have examined the possibility of determining Si by this reaction in the presence of several elements showing this reaction.

Si has first been eliminated by HF from the sample solution, and then a known quantity of

Si has been added to it. Color reaction then applied, and using this colored solution as the reference, the transmittance of colored sample solution has been determined by transmittance-ratio meth-

od. Si in an artificial sample containing Si more than Si : Al = 5 : 1 (in weight) has been determined with good precision.

(Received Dec. 6, 1963)

ケイ酸塩中のケイ素の精密比色分析*

深間内久雄, 出野竜子, 松原チヨ, 敷井セツ, 香川ミチ子**

前報¹⁾の過チタン酸生成によるケイ素の精密比色法を数種の天然ケイ酸塩について検討した。同時にこの試料の重量分析を行なってケイ素含量を求め、この値と比色定量値を比較した。これらの分析によって得られたケイ素含量は、ケイ岩では、比色法定量値 44.91%, 重量法定量値 45.14%; 砂岩, 比色法 43.05%, 重量法 42.23%; 花こう岩, 比色法 27.63%, 重量法 27.75%; 緑柱石, 比色法 29.51%, 重量法 29.95%; ズンかんらん岩, 比色法 19.91%, 重量法 18.50% であった。この結果から、ケイ素含量約 30% 以上の試料ならば試料 0.1~0.01 g を用いて過チタン酸の生成による精密比色法によって定量できることを認めた。

前報¹⁾で報告したケイ素の定量法を実際の試料に適用する実験例として数種の天然ケイ酸塩中のケイ素の定量を試みた。これらのケイ酸塩はケイ素のほかに、アルミニウム、鉄、チタン、バリウムなどの元素を含み、これらの元素はいずれもフッ化チタン酸と過酸化水素の混液によって呈色する。ゆえに過チタン酸を比色する方法によってこれらのケイ酸塩中のケイ素を定量するには、前報に述べたような理由によって精密比色分析法を適用するのが最もよいと考えられる。

前報の基本実験によると、ケイ素含量が大きい場合は比較的よい定量値を与え、ケイ素含量が小さい場合の結果は不十分であった。実際の試料を分析した結果も同様で、分析した天然ケイ酸塩は、ケイ岩、砂岩、花こう岩、緑柱石、ズンかんらん岩の 5 種類であるが、ケイ素含量の多い初めの 4 種では割合により値が得られ、ケイ素含量の少ないズンかんらん岩についてはやや不十分な結果を得た。

1 実験法

1.1 標準溶液および試薬溶液

原液 : Si 5 mg/ml 溶液。調製法は前報¹⁾の原液 I とだいたい同様である。

溶液 A : Si 0.5 mg/ml 2N HCl 溶液。原液 50 ml

* フッ化チタン酸過酸化水素試薬を用いる分析 (第 11 報)

** 東京薬科大学女子部 : 東京都台東区上野桜木町

をフェノールフタレインを指示薬として初め 5N 塩酸で、のちには 0.1N 塩酸で中和し、濃塩酸 80 ml および水を加えて 500 ml とする。

溶液 C : NaCl 10 mg/ml 2N HCl 溶液。

呈色試薬 : 前報¹⁾の呈色試薬と同じである。

1.2 測定用溶液の調製

乾燥した試料粉末約 0.1 g を白金るつぽに取り、脱水炭酸ナトリウム 1 g を加えて熔融し、冷後水に溶かして 100 ml とする。これをかりに溶液 S とする。

溶液 S 25 ml を白金蒸発ざらに取り、硫酸 (1 : 2) で中和後、いったん蒸発乾固し、硫酸 (1 : 2) 6~10 滴、濃フッ化水素酸 10 ml を加え、400°C の砂浴上で硫酸の白煙発生が始まるまで加熱する。このとき念のため蒸発ざらの上を白金板でおおい反応液の飛散を避けてみたが実験結果にはさほど影響がなかった。冷後水でうすめ、水酸化ナトリウムで中和後 (指示薬フェノールフタレイン)、濃塩酸 16 ml および水を加えて 100 ml とする——→溶液 X。

溶液 X 25 ml に溶液 A 5 ml および溶液 C を加えて 50 ml とし、これの 20 ml (Si 1 mg/20 ml) に呈色試薬 5 ml を加える——→溶液 D。

溶液 X 25 ml に溶液 A 10 ml および溶液 C を加えて 50 ml としたもの 20 ml (Si 2 mg/20 ml) に呈色試薬 5 ml を加える——→溶液 E。

溶液 S 25 ml 溶液を塩酸で中和し (指示薬フェノール