テレビジョン用ガラス中の燐の定量分析

牧 野 一 郎

(旭硝子(株) 研究所)

The Determination of Phosphorus in Television Tubu Glass

By

Ichiro MAKINO

(Asahi Glass Co., Ltd., Research Laboratory)

The method of the determination of phosphorus in television tube glass was investigated by molybdovanadophosphoric acid method and X-ray fluorescence spectrometry.

The effect of diverse elements containing in television tube glass on the molybdovanadophosphoric acid method was investigated, and in the range containing in glass almost all elements except zirconium did not interfere the determination of phosphorus.

Zirconium interfered the determination of phosphorus by producing the precipitate of zirconium phosphate in the sample solution. But it was proved that zirconium was masked as the fluoride complex by the addition of fluoride ion and did not interfere the determination of phosphorus.

Considering the results obtained by the investigation about the effect of diverse elements and measuring conditions, the method for the determination of phosphorus in television tube glass was decided as follows:

1 g of powdered glass sample is taken to the platinum dish and decomposed with hydrofluoric acid and perchloric acid. The residue is dissolved by 10 ml of 1:1 nitric acid and diluted to 100 ml with water, and then the solution is stored in a 100 ml polyethylene volumetric flask. 50 ml of the sample solution containing less than 3.0 mg phosphorus as phosphorus pentoxide is transferred to a 100 ml volumetric flask. 2.0 ml of 1:1 nitric acid and 20 ml of 0.221 per cent sodium fluoride solution are added successively and the solution is diluted to about 80 ml with water. Then 5.0 ml of 0.5 per cent ammonium vanadate solution and 5.0 ml of 10 per cent ammonium molybdate solution are added in this order and diluted to 100 ml with water. After 10 minutes the absorbance of the solution is measured at 430 m μ in 1 cm cell, and the content of phosphorus as phosphorus pentoxide is obtained comparing against a calibration curve.

Blank is run through the whole procedure. The calibration curve is similarly established.

By this method more than 0.05 per cent phosphorus as phosphorus pentoxide in television tube glass is determined with relative error of $\pm 5\%$.

At the same time the X-ray fluorescence spectrometry was investigated. There is a linear relationship between the intensity of X-ray fluorescence of PK α and phosphorus content as phosphorus pentoxide by this molybdovanadophosphoric acid method mentioned above, and it is proved that more than 0.05 per cent phosphorus as phosphorus pentoxide in television tube glass is determined by X-ray fluorescence spectrometry.

[Received September 18, 1975]

1. 緒 言

カラーテレビジョン用パネルガラスには、X線遮蔽効
率を高めるために、酸化バリウム、酸化ストロンチウ

ム、酸化鉛、酸化ジルコニウムなどがガラス組成として
加えられるが、酸化ストロンチウムの原料であるストロ
ンチアナイト鉱石には燐が含まれており、不純物として

ガラス中に混入する。ガラス中の燐はガラスの物理特性に影響を与えるために、その存在量は厳しく制限されねばならず、パネルガラス中の燐の定量法の確立が望まれた。

珪酸塩岩石中の微量燐の定量法としては、ピロ燐酸マグネシウム重量法^{1),2)}、滴定法³⁾、モリブデン青法^{4),5)}、燐バナドモリブデン酸法⁶⁾などが応用されているが、ガラス中の燐の定量法の報告は極めて少なく、2, 3の例^{7),8)}があるにすぎない。さらに酸化バリウム、酸化ストロンチウム、酸化鉛、酸化ジルコニウムなどの特殊成分を含んでいるガラス中の微量燐の定量法は検討されていないようなので、著者は対象とするパネルガラス構成元素の妨害が少ないと思われる燐バナドモリブデン酸法を取りあげ、管球用ガラス中の微量燐の定量法を確立するための検討を行った。

2. 試薬および装置

2.1 試薬

燐酸標準溶液：試薬特級燐酸二水素カリウムを 105°C で 3 時間乾燥し、その 1.917 g をとり水に溶解して 1 l とする。この溶液 1 ml は P_2O_5 として 1 mg の燐を含む。

0.5 w/v% メタバナジン酸アンモニウム溶液：試薬特級メタバナジン酸アンモニウム 0.5 g を熱水 50 ml に溶解し、硝酸 0.2 ml を加えて加温したのち、水を加えて 100 ml とする。

10 w/v% モリブデン酸アンモニウム溶液：試薬特級モリブデン酸アンモニウム 10 g を水に溶解し 100 ml とする。

弗化ナトリウム溶液：試薬特級弗化ナトリウム 0.221 g を水に溶解して 100 ml とする。この溶液 1 ml は 1 mg の弗素を含む。

他の試薬は全て試薬特級品を用いた。

2.2 装置

比色計：平間理化製 6 型を用いた。測定波長は 430 nm で、セルはガラス製 10 mm の角型セルを使用した。

3. 定量方法の検討

3.1 定量方法の選択

ガラス中には主成分として珪素、微量成分として砒素が含まれており、燐の定量法としてモリブデン青法を応用する場合には、これらの元素も燐と同様の青色錯体を生成するために燐の定量を妨害するので分離する必要がある。しかし燐バナドモリブデン酸法は、珪素や砒素の妨害がない⁹⁾ので、本報で対象とするパネルガラス中の燐の定量法としては適当であると考えられたので、検討を行った。

3.2 燐バナドモリブデン酸法について

Fig. 1. The effect of nitric acid concentration on absorbance.

燐バナドモリブデン酸法による燐酸の定量操作については成書⁹⁾を参考にして次のように定めた。

P_2O_5 として 0~3 mg の燐酸を含む中性の試料溶液を 100 ml のメスフラスコにとり、硝酸 (1+1) 7 ml、水を加えて 80~85 ml とする。0.5 w/v% メタバナジン酸アンモニウム溶液 5 ml、10 w/v% モリブデン酸アンモニウム溶液 5 ml、水を加えて一定容とする。10 分間放置したのち 10 mm のガラスセルにとり 430 nm で吸光度を測定する。

3.3 酸濃度の影響について

3.3.1 硝酸の影響 発色時の硝酸濃度は 0.5 N が最適⁹⁾といわれているが、実際の分析の場合には厳密に酸濃度を規定することが困難なので、吸光度に対する硝酸濃度の影響を検討した。

実験は P_2O_5 として 2.0 mg の燐酸標準溶液を 100 ml のメスフラスコにとり、硝酸 (1+1) および水を加えて 80~85 ml とする。

0.5 w/v% メタバナジン酸アンモニウム 5 ml、10 w/v% モリブデン酸アンモニウム 5 ml、水を加えて一定容とする。10 分間放置したのち 10 mm のガラスセルにとり、430 nm で吸光度を測定した。結果を図 1 に示す。

吸光度は硝酸濃度の増加により、僅かに減少する傾向があるが、定量値にはほとんど影響しないことがわかったので、以後の実験では硝酸濃度を 0.5 N とし、硝酸 (1+1) 7 ml を添加し全量を 100 ml とすることとした。

3.3.2 硫酸、過塩素酸の影響 ガラス試料を分解する際には、弗化水素酸と硫酸、又は過塩素酸が使用されるので、これらの酸が燐酸の吸光度に与える影響について調べた。

実験は P_2O_5 として 2.0 mg の燐酸標準溶液を 100 ml のメスフラスコにとり、硝酸 (1+1) 7 ml、4 N 硫酸又は過塩素酸、水を加えて 80~85 ml とする。以下 3.1 と同様に操作して吸光度を測定し、硫酸および過塩素酸の影響を検討した。結果を図 2 に示す。

硫酸濃度は 0.4 N, 過塩素酸濃度は 0.5 N までは吸光度に影響を与えないことがわかったので, ガラス試料の分解に使用する酸は限度内に抑えることとした。

Fig. 2. The effect of sulfuric and perchloric acid concentration on absorbance.

Fig. 3. The effect of sodium and potassium concentration on absorbance.

Fig. 4. The effect of aluminum, iron and lead concentration on absorbance.

3.4 共存元素の影響について

対象とするパネルガラスには, 珪素, アルミニウム, カルシウム, マグネシウム, ナトリウム, カリウム, 砒素, アンチモン, 鉄などの通常の成分のほかに, ストロニウム, バリウム, 鉛, ジルコニウムなどが含まれているので, これらの元素が磷酸の定量に与える影響について検討した。

3.4.1 アルカリ金属元素の影響 ナトリウムは硝酸ナトリウム, カリウムは硝酸カリウムを水に溶解して調製した標準溶液を用いた。

実験は P_2O_5 として 2.0 mg の磷酸標準溶液を 100 ml のメスフラスコにとり, 硝酸 (1+1) 7 ml, ナトリウムまたはカリウム標準溶液, 水を加えて 80~85 ml とする。以下 3.3.1 と同様に操作して吸光度を測定し, ナトリウムまたはカリウムの影響を調べた。結果を図 3 に示す。ナトリウム, カリウムとも通常ガラスに含まれる程度の共存量では吸光度に影響を与えないことがわかった。

3.4.2 鉛, アルミニウム, 鉄の影響 鉛は硝酸鉛を水に溶解した標準溶液, アルミニウムは硝酸アルミニウム・9 水塩を 0.2 N 塩酸に溶解した標準溶液, 鉄は硫酸第二鉄アンモニウム・12 水塩をビーカーにとり, 硫酸を加えて砂浴上で乾固させたのち, 0.2 N 硫酸に溶解した標準溶液を用いた。

実験は P_2O_5 として 2.0 mg の磷酸標準溶液を 100 ml のメスフラスコにとり, 硝酸 (1+1) 7 ml, 鉛, アルミニウム, 鉄のそれぞれの標準溶液, 水を加えて 80~85 ml とする。以下 3.3.1 と同様に操作して吸光度を測定し, 鉛, アルミニウム, 鉄の影響を調べた。結果を図 4 に示す。

鉛, アルミニウム, 鉄のいずれも, 通常の管球用ガラスに含まれる程度の共存量では吸光度に影響を与えないことがわかった。

3.4.3 アンチモン, 砒素の影響 アンチモンは金属アンチモンを熱硫酸で溶解したのち, 6 N 硫酸酸性に調製した標準溶液, 砒素は JIS R 3101-1965 の標準溶液をそれぞれ白金皿にとり, 硫酸 (1+1) 5 ml を加えて砂浴上で蒸発乾固する。残渣に 4 N 硫酸 5 ml, 水 5 ml を加えて水浴上で加熱溶解した溶液を用いた。

実験は P_2O_5 として 2.0 mg の磷酸標準溶液を 100 ml のメスフラスコにとり, 硝酸 (1+1) 7 ml, アンチモンまたは砒素標準溶液, 水を加えて 80~85 ml とする。以下 3.3.1 と同様に操作して吸光度を測定し, アンチモンまたは砒素の影響を調べた。結果を図 5 に示す。

アンチモン, 砒素は通常の管球ガラスに含まれる程度の共存量では吸光度に影響を与えないことがわかった。

3.4.4 アルカリ土類金属元素の影響 カルシウムは炭酸カルシウムを硝酸に溶解した標準溶液, マグネシウム, ストロニウム, バリウムは, 塩化マグネシウ

Fig. 5. The effect of arsenic and antimony concentration on absorbance.

ム・6水塩、硝酸ストロンチウム、塩化バリウムをそれぞれ水に溶解した標準溶液を使用した。

実験は P_2O_5 として 2.0 mg の磷酸標準溶液を 100 ml のメスフラスコにとり、硝酸 (1+1) 7 ml, それぞれのアルカリ土類金属の標準溶液、水を加えて 80~85 ml とする。以下 3.3.1 と同様に操作して吸光度を測定しアルカリ土類金属元素の影響を調べた。結果を図 6 に示す。

アルカリ土類金属元素は、通常管球ガラスに含まれる程度では吸光度に影響を与えないことがわかった。

3.4.5 ジルコニウムの影響 ジルコニウムは硝酸ジルコニルを水に溶解した標準溶液を用いた。この溶液 1 ml は 1 mg のジルコニウムを含む。

実験は P_2O_5 として 2.0 mg の磷酸標準溶液を 100 ml のメスフラスコにとり、硝酸 (1+1) 7 ml, ジルコニウム標準溶液をそれぞれ 2.0, 5.0, 10 ml, 水を加えて 80~85 ml とし、0.5 w/v% メタパナジン酸アンモニウム 5 ml, 10 w/v% モリブデン酸アンモニウム溶液 5 ml, 水を加えて一定容としたところ、溶液中に磷酸ジルコニウムと思われる白色沈澱が生じ、吸光度の測定が不可能となった。したがって隣バナドモリブデン酸法を直接にジルコニウムを含んだ管球ガラス中の磷の定量に応用することはできないことがわかった。

そこで著者はジルコニウムを弗化物の錯体として隠蔽することを考え、つぎの実験を行った。

P_2O_5 として 2.0 mg の磷酸標準溶液を 100 ml のポリエチレン製メスフラスコにとり、硝酸 (1+1) 7 ml, ジルコニウム標準溶液 5 ml, 弗化ナトリウム溶液 5~25 ml, 水を加えて 80~85 ml とする。以下 3.3.1 と同様に操作したところ、白色沈澱は生成されず黄色の透明な溶液となったので、吸光度を測定した。結果を図 7 に示す。

この結果より、5.0 mg のジルコニウムは少なくとも 5.0 mg の弗素イオンが存在すれば弗化物の錯イオンを生成し、磷酸ジルコニウムの生成が抑制されることがわかった。そこで、弗素イオンの添加量は 20 mg と定め、

Fig. 6. The effect of alkaline earth metals concentration on absorbance.

Fig. 7. The effect of fluoride ion on absorbance in the presence of zirconium.

Fig. 8. The effect of zirconium on absorbance in the presence of 20mg fluoride ion.

ジルコニウムを 0~25 mg まで変化させて前述の実験を行った。結果を図 8 に示す。

5~25 mg のジルコニウムを含む溶液の吸光度とジルコニウムを含まず磷酸標準溶液のみの溶液の吸光度は一致した。このことから弗素イオン 20 mg を共存させることにより、25 mg までのジルコニウムは磷の定量を妨

害しないことを見出した。

4. 定量操作

これまでの検討結果より、管球ガララ中の燐の定量法をつぎの通り定めた。

4.1 ガラス試料の分解

瑪瑙乳鉢で微粉碎したガラス試料粉末を 105°C で 3 時間乾燥し、その 1g を白金皿に精秤する。過塩素酸 3 ml, 弗化水素酸 15 ml を加えて砂浴上で加熱分解し、シリカを SiF_4 として揮発させる。過塩素酸の白煙が発生したのち冷却し再び弗化水素酸 15 ml を加えて砂浴上で加熱し白煙を発生させる。冷却後、硝酸(1+1) 10 ml, 水約 25 ml を加えて水浴上で加熱して残渣を溶解させ、ポリエチレン製メスフラスコに移し入れ、水を加えて定容とする。

4.2 燐の定量操作

試料溶液 50 ml を 100 ml のメスフラスコに分取し、硝酸(1+1) 2 ml, 弗化ナトリウム溶液 20 ml, 水を加えて 80~85 ml とする。0.5 w/v% メタバナジン酸アンモニウム溶液 5 ml, 10 w/v% モリブデン酸アンモニウム溶液 5 ml, 水を加えて一定容とする。10 分間放置後、溶液を 10 mm のガラスセルにとり、430 nm で比色し吸光度を測定する。試料と並行して作成した検量線から燐の濃度を求める。

4.3 検量線の作成

P_2O_5 として 0~3.0 mg までの適量を 100 ml のメスフラスコにとり硝酸(1+1) 7 ml, 弗化ナトリウム溶液 20 ml, 水を加えて 80~85 ml とする。0.5 w/v% メタバナジン酸アンモニウム溶液 5 ml, 10 w/v% モリブデン酸アンモニウム溶液 5 ml, 水を加えて一定容とする。10 分間放置後、溶液を 10 mm のガラスセルにとり 430 nm で比色し、吸光度を測定する。このようにして作成した検量線を図 9 に示す。

燐酸濃度と吸光度は極めて良好な直線関係にありベールの法則が成立することがわかった。

5. 添加回収実験

4. に定めた定量法で、実際の管球ガラス中の燐の定量ができることを確認する目的で、管球ガラスと同組成で燐を含まないブランクガラスを作成し、燐酸標準溶液を添加して 4. の定量法を適用し、燐酸の回収率を求めた。

実験は、ブランクガラス粉末 1g, P_2O_5 として 2.0, 4.0 mg の燐酸標準溶液を白金皿にとり、以下 4.1 のガラス試料の分解、4.2 の燐の定量操作を行い、4.3 で作成した検量線から燐酸濃度を測定し、回収率を求めた。結果を表 1 に示す。

回収率は燐酸が 2.0, 4.0 mg のいずれの場合も 95% 以

Fig. 9. Calibration curve for phosphorus pentoxide.

Table 1. Recovery of phosphorus pentoxide added to blank glass.

Exp. No.	Glass taken (g)	P_2O_5 taken (mg)	P_2O_5 found (mg)	Recovery (%)
1.	1.0	2.00	1.93	96.5
2.	1.0	2.00	1.91	95.5
3.	1.0	4.00	3.87	96.8
4.	1.0	4.00	3.90	97.5

Table 2. Determination of phosphorus pentoxide in laboratory melts.

Sample	taken (g)	P_2O_5 (wt%) added to glass batch	P_2O_5 (wt%) in glass
A	1.0	0.1	0.11
			0.12
B	1.0	0.2	0.17
			0.18
C	1.0	0.3	0.27
			0.27
D	1.0	0.4	0.36
			0.37

上であり極めて良好であった。従って 4. の定量法により管球ガラス中の燐が、正確に定量できることがわかった。

6. 実試料中の燐の定量

6.1 ガラス試料の作成

実験に使用したガラスはパネルガラス組成で、燐が P_2O_5 として 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 wt% を目標組成として、ピロ燐酸ナトリウム・10水塩をバッチに添加し、電気炉で熔融し作成した。

6.2 定量結果

4. の定量法により 6.1 で作成したパネルガラス中の燐をくり返し定量した結果を表 2 に示す。

2回のくり返し定量値は誤差の範囲で一致する値が得られ、4. の定量方法は実試料中の燐の定量に応用できることが、わかった。

7. 管球ガラス中の燐含有量と蛍光X線強度との関係

ガラス中の元素の濃度と、その蛍光X線強度には一般的に比例関係があり、この現象を利用してガラス成分の蛍光X線分析が行われる¹⁰⁾が、著者は化学分析値の妥当性の確認を行うために化学分析値と蛍光X線強度との関連を検討し、すでにガラス中のモリブデンについて満足すべき結果を得ている¹¹⁾ので、燐についても検討を行った。

実験には 6.1 で作成したパネルガラスを使用し、蛍光X線強度の測定は粉末成形法で測定した。測定条件は表 3 に示す。

4. による燐の化学分析値と蛍光X線粉末成形法で得られた PK_{α} の強度との関係をプロットした結果を図 10 に示す。

化学分析値と蛍光X線強度には直接関係があることがわかった。この事実より 4. の方法によって求められた管球ガラス中の燐の定量値は正しい値であると考えることができ、従って 4. の方法は管球ガラス中の燐の定量法として満足できるものであると思われる。

8. ま と め

管球ガラス中の微量燐の定量法を確立する目的で燐バナドモリブデン酸法を取りあげて検討を行った結果、

(i) ガラス構成元素はジルコニウムを除いて、通常管球ガラスに含まれる範囲では燐の定量を妨害しない。

(ii) ジルコニウムは燐バナドモリブデン酸の生成発色の際に燐酸ジルコニウムの白色沈澱を生成し燐の定量を妨害するが、ジルコニウムの隠蔽剤として溶液中に弗素イオンを添加することにより妨害を完全に防ぐことができた。

(iii) 本法による管球ガラス中の燐の定量範囲は P_2O_5 として 0.05 wt% 以上であり、精度は $\pm 5\%$ である。

(iv) 管球ガラス中の燐の含有量と、その蛍光X線強度には直線関係があり、蛍光X線法により燐の定量が可能である。

Table 3. X-ray operating conditions.

Instrument : X-ray fluorescence spectrometer, KG-X type (Rigaku Denki Co., Ltd.)
X-ray tube : Cr-target, 40 kV—40 mA
Analytical line : PK_{α}
Crystal : EDDT
Detector : Proportional counter
Operation time : 40sec

Fig. 10. The relationship between phosphorus pentoxide content of chemical analysis and its X-ray intensity.

(v) 本法は管球ガラスだけでなく、ソーダ石灰ガラス、珪酸ガラス中の燐の定量法として応用ができる。

文 献

- 1) 岩崎岩次, “分析化学概説”, 学術図書出版 (1961), p. 222.
- 2) 日本化学会編, “実験化学講座” 15 (下), 丸善 (1963), p. 372.
- 3) 岩崎岩次, 窯協 66 [5] C151 (1958).
- 4) 池田長生, 日化 73, 549 (1952).
- 5) Riley, *Anal. Chim. Acta* 19, 413 (1958).
- 6) L. Shapiro, W.W. Brannock, U.S. Geological Survey Bulletin, 1036 C (1956).
- 7) 若松茂雄, 窯協 71 [4] C192 (1963).
- 8) W. Geilman, G. Tölg, *Glastech. Ber.* 33 [10] 376 (1960).
- 9) D.F. Boltz, “Colorimetric Determination of Non-metals”, Interscience Publishers Ltd., London, p. 36.
- 10) 岡田守雄, 旭硝子研究報告 15 [1] 17 (1965).
- 11) 牧野一郎, 窯協 83 [12] 581-85 (1975).

(9/18/1975 受付)