論文

A 型ゼオライトの陽イオン交換特性および 原子吸光・炎光分析における電荷バランス*

藤原 恵子¹ 溝田 忠人² 中山 則昭³

Cation Exchange Characters of A-type Zeolites and Charge Balances in Atomic Absorption and Flame Photometric Analyses

by Keiko FUJIWARA¹, Tadato MIZOTA¹ and Noriaki NAKAYAMA¹

1. Dept. of Advanced Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering,
Yamaguchi University, Ube 755-8611

Cation-exchange treatments of a Na-A zeolite under various conditions have carried out to clarify exchange characteristics. Repeated cation exchange treatments using the diluted 0.1M cation solution gave more exchange amount than that by one-time treatment using the concentrated 2M-solution prepared with various cations such as Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} or Ni^{2+} .

As illegal charge balances were often obtained from analyses of zeolites by the atomic absorption spectrophotometry and the flame photometry, possible chemical interferences were examined for all of related substances. Although the concentration of HF was found to give negative interference to the absorbances of both Al and Si, the influence is rather serious in determination of Al content. Matching of HF concentrations between sample and standard solutions is thus very important to obtain regular values of the charge balances. Another interference to be reminded is the enhancement of emission for K by the existence of Si as well as of Na. Considering above mentioned interferences, the deviations of charge balances in zeolite analyses were depressed below 2 % or less by using the atomic absorption and flame photometric methods.

KEY WORDS : Cation Exchange, A-type Zeolite, Charge Balance, Atomic Absorption Analysis, Flame Photometric Analysis, Interference

1. 緒 言

ゼオライトは、イオン交換能や吸着現象などの特徴的な性質を利用して、広く用いられている。ゼオライトの三次元カゴ型構造やそれらが連なったチャンネル構造などは、分子ふるい性の要因であり、その細孔径は孔路中に存在する陽イオンの大きさの影響を強く受ける。ゼオライトはイオン交換を行っても比表面積や基本的な結晶構造を変えないが、有効細孔径や内部静電場の強度が変わるため吸着特性や触媒活性の改質が可能である。 $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ 系 A 型ゼオライト（以下、Na-A と呼ぶ）中の Na^+ イオンは、容易に他の金属イオンと交換し、それらの有効細孔径は、Na-A では約 4 Å, K^+ 交換型では約 3 Å, Ca^{2+} 交換型では約 5 Å となる。Na-A は、 Ca^{2+} に対する交換容量が大きく選択性も高いため、硬水軟化を目的とした洗剤ビルダーとして世界各国で使用されている（妹尾ら, 1991；青木・小川, 1982；富永, 1987）。Na-A はヒートポンプ用蓄熱材として、天然ゼオ

ライトより蓄熱効率の点で優れ（Kasai et al., 1994）、さらに Mg 交換 A 型ゼオライトは Na-A と比較して 100 °C 脱水レベルの蓄熱材として効率が良いことが報告されている（Mizota et al., 1995）。また、通常の方法では Mg^{2+} は電荷に換算して最大 50 % しか Na^+ と置換しないが、その理由は不明である（藤原ら, 1996）。

(Na, Mg)-A 型ゼオライトの蓄熱材としての能力の変化が示すように（Mizota et al., 1995）、陽イオン交換が極めて重要であり、陽イオン交換量およびゼオライトの組成を正確に求めることが必要となる。分析値の正確さの目安としては、 H_2O を含めた全金属酸化物のトータルが、 100 ± 0.5 % に入ることがよく用いられる。しかし、このトータルは、各金属の定量に正負の誤差が混在していても一致する場合もある。もう一つの目安としては電荷バランスの一致がある。ゼオライト構造は $[SiO_4]^{4-}$ 同志または $[AlO_4]^{5-}$ が縮合して三次元の骨格を形成し、その骨格構造は $[Al_ySi_zO_{2(y+z)}]^{z-}$ と表わすことができる。A 型ゼオライトにおいては $y = z$ である。一般に、ゼオライトでは骨格の負電荷が交換性陽イオンによって中和されるので、交換性陽イオンの負電荷の和と Al の原子数とが一致する必要がある。したがって、骨格の負電荷の絶対値は Al の個数に等しい。電荷バランス (n_b) はゼオライトの化学構造式を $M_x^{m+}Al_ySi_zO_{2(y+z)} \cdot n H_2O$ と書くとき、 $n_b = mx/y$ と定義され、理想的には $n_b = 1$ である。しか

* 1998 年 2 月 9 日受付 6 月 2 日受理

1. 正会員 山口大学教務員 工学部機能材料工学科

2. 正会員 理博 山口大学教授 工学部機能材料工学科

3. 理博 山口大学助教授 工学部機能材料工学科

〔著者連絡先〕 FAX 0836-35-9965 (山口大・機能材料)

キーワード：陽イオン交換, A 型ゼオライト, 電荷バランス, 原子吸光分析, 炎光分析, 干渉

し、イオン交換生成物の化学分析結果において、しばしば電荷バランスからずれることがある。その原因が主として原子吸光および蛍光分析の分析上の問題点とゼオライトの組成の特殊性にあると思われたので、本研究ではその原因を究明した。この研究は、Na-A を陽イオン交換により改質し、その構造および水和熱の特性を明らかにすることを目的とした研究の一環をなすものである。

2. 実験方法

2・1 Na-A の合成

通常の水熱合成により生成される Na-A ゼオライトの結晶粒径は、一般的に $10\mu\text{m}$ 以下と小さい。本実験では、マイクロフィルタおよびマスキング剤を用いる方法 (Charnell, 1971) で合成を行った。用いた試薬は、アルミン酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、トリエタノールアミン (ナカラテスク製、試薬一級) である。アルミン酸ナトリウム 8g とメタケイ酸ナトリウム 10g を、それぞれトリエタノールアミン 10ml および超純水 (Milli-Q プラスシステム製) 70ml に溶解し、浮遊不純物を取り除くため $0.2\mu\text{m}$ のフィルタ (日本ミリポアー社製) でろ過した。各々 50ml をテフロン製容器に入れ、ホットスターで 65°C 、2時間攪拌してゼオライト前駆体となる非晶質物質を生成させた後、ステンレス製の簡易耐圧容器の中にテフロン製容器とともに水を入れてフタをし、 80°C で1週間加熱処理した。生成物を5Bろ紙でろ過、超純水で洗浄し、 40°C で24時間乾燥した。ゼオライト試料の含水量を一定にするために、 25°C 飽和塩化アンモニウム水溶液を入れて水蒸気圧一定とした密閉容器内で重量変化がなくなるまで試料を放置した。この状態を、ゼオライト試料の水和状態の標準とした。

2・2 陽イオン交換

合成した A 型ゼオライトの陽イオン交換実験に用いた試薬は、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 KCl 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 AgNO_3 (それぞれ片山化学製、試薬特級) である。陽イオン溶液の初期濃度は、 Ca^{2+} ; $0.001 \sim 2.0\text{M}$ および Mg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} ; $0.05 \sim 2.0\text{M}$ 、 K^+ 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ は 0.1M とした。陽イオン交換溶液 100ml に Na-A 2.0g を加え 40°C で3時間振とうした。次に、遠心分離一洗浄を超純水により3回繰り返した後、Na-A 試料と同様の処理により試料の水和標準状態を得た。交換率が低い場合には上記の操作をさらに繰り返して行った。また、Mg、Co、Ni など高い交換率が得られなかったものについては、イオン濃度を変化させて交換を試みた。

2・3 化学分析

ゼオライト試料の溶解には、HF、HCl または HNO_3 等を使用した。陽イオン試薬等を含め使用薬品を表1に示す。表2に原子吸光法または蛍光法による金属元素の定量分析条件を示す。

2・3・1 酸による溶解

フッ酸-塩酸溶解：ケイ酸塩の原子吸光分析において、Bernas (1968) は一種のオートクレープ型密閉容器を用い、 110°C で30～40分間 HF 処理することにより試料を溶解し、次に H_3BO_3 を加えて、Si を含む多くの元素を安定な錯体溶液とし、この溶液から簡便に各元素を原子吸光分析する方法を提案している。ゼオライト試料に関してこの方法を検討した結果、オートクレープを用いず、テフロン密閉容器中 65°C で2時間加熱処理することにより、十分に溶解するという結果を得た。すなわち、各ゼオライト試料 0.1g をテフロン製容器に入れ、少量の超純水、HF 5ml および HCl 2ml を加えた後、密閉して 65°C 温水バス上で加温、さらに超純水 25ml および H_3BO_3 2.8g を加えて湯煎した後、ポリエチレン製メスフラスコ

表1 原子吸光法および蛍光法による化学分析に用いた試薬

試薬名、元素	塩の種類 / 溶媒濃度	製造会社名
原子吸光分析用標準液, 1000ppm		
Na	NaCl / 水	和光純薬工業
Mg	MgCl_2 / HCl 1M	"
Al	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ / HNO_3 0.5M	"
Si	Na_2SiO_3 / Na_2CO_3 0.2M	"
K	KCl / 水	"
Ca	CaCl_2 / HNO_3 0.1M	片山化学工業
Co	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ / HNO_3 0.1M	"
Ni	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ / HNO_3 0.1M	"
Cu	$\text{Cu}(\text{SO}_4)_4$ / HNO_3 0.1M	"
Ag	AgNO_3 / HNO_3 0.1M	"
酸の種類	品位 / 濃度	製造会社名
ほう酸	H_3BO_3 特級 / 100% (結晶状)	片山化学工業
硝酸	HNO_3 特級 / 61%	"
フッ化水素酸	HF 特級 / 46%	森田化学工業
塩酸	HCl 特級 / 36%	和光純薬工業

表2 原子吸光法および蛍光法における測定波長、ガス圧条件およびバーナーの種類

元素	測定波長 nm	ガス圧 ($\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$)			バーナーの種類
		Air	C_2H_2	N_2O	
Al	309.6		0.45	2.8	高温バーナー
Si	252.1		0.50	"	"
Ca	423.5		0.35	"	"
Na *	589.8	1.6	0.30		標準バーナー
Mg	286.0	"	"		"
K *	767.2	"	"		"
Ca	423.5	"	"		"
Ni	232.5	"	"		"
Cu	325.4	"	"		"
Ag	328.1	"	"		"

* ; Na, Kについては蛍光分析により定量した。

を用いて 100ml とした。

塩酸による溶解： Ca^{2+} は中性溶液において HF と反応し CaF_2 として沈殿する可能性があるため、HCl による溶解も試みた。他の交換性陽イオンと Al の分析においても HCl 溶解を検討した。各ゼオライト試料 0.1g を 6M HCl で加熱溶解した後、ろ過洗浄し、分析液とした。

硝酸による溶解： Ag^+ は Cl^- の存在で沈殿するため、 Ag^+ 交換した試料については、7M HNO_3 で溶解ろ過し、溶液中の Ag、Al および Na を分析した。

2・3・2 標準溶液 各金属の原子吸光分析用標準溶液は、表1に示す原子吸光分析用標準液 (濃度 1000 ppm) を Lambert-Beer 則 (阿部光雄, 1991; 以下 LB 則と略記する) 限界以下の濃度に希釈して調製した。蛍光分析の検量線法を用いた Na および K の濃度範囲は 5～40 ppm とした。フッ酸-塩酸による溶解法では、HF、HCl、 H_3BO_3 を用いるため、標準液の希釈には3つの酸の濃度を考慮して行った。

2・4 TG-DTA および粉末 X 線回折

ゼオライト試料の含水量を、TG-DTA 装置 (マックスサイエンス TG-DTA 2020 S) を用いて測定した。試料の量は 10～23mg とし、白金製試料容器、昇温速度 10 K/min、サンプリング間隔 3s、測定温度範囲 室温～ 800°C とした。

試料の同定には、マックスサイエンス MPX³ 全自動粉末 X 線回折装置を用いた。Cu K α 線 ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$)、グラファイトカウンタモノクロメータを使用した。

図1 Na-AのSEM写真
合成期間7日, 合成温度80℃

図2 Na-Aおよび陽イオン交換A型ゼオライトのX線回折パターン

3. 実験結果および考察

3・1 合成 Na-A 型ゼオライト

合成した Na-A 試料の走査電子顕微鏡像を図1に, Na-A およびその各イオン交換型試料のX線回折パターン(図2)は Cu^{2+} 交換型を除き, A 型ゼオライト構造がイオン交換処理後も保たれていることを示す。

3・2 陽イオン交換

2価の陽イオン溶液の初期濃度を変えて3時間イオン交換を行った結果を図3に示す。Na-A ゼオライトを M^{m+} イオンで交換した場合の組成式を $(\text{Na}_a^+ \text{M}_b^{m+}) \text{Al}_y \text{Si}_x \text{O}_2(y+x) \cdot n \text{H}_2\text{O}$ と書くとき, そのイオン交換率(%)は $100 \times m\beta / (\alpha + m\beta)$ と書ける。最も高濃度の2M溶液により交換した場合, 交換率はそれぞれ Mg, 45.8; Ca, 79.2; Co, 47.6; Ni, 11.1% となった。Ca が最

図3 陽イオン初期濃度が及ぼす陽イオン交換率の変化
陽イオン初期濃度, 0.001~2.0 M; 温度, 40℃; 時間, 3h

も交換率が高く, 低濃度溶液においても交換率が高い。Ni 以外は処理溶液中の濃度が高いと交換率も増加した。Ni は 0.01 M 程度の低濃度溶液を用いた場合には 30% を超す交換率を示すが, 処理溶液の濃度が増すと逆に交換率が低下した。これは, NiCl_2 水溶液の pH が高濃度になるに従って低下するため, H^+ との競合が生じる可能性を示す。Mg, Co の交換率については 50% に満たなかった。1 回だけの交換処理においては, 交換率が十分上らないと考えられ, また, 前述の Ni の場合にみられるように, 必ずしも高濃度の溶液による処理によっても効果がないので, 0.1 M の 1 価または 2 価の各陽イオン溶液により繰り返し交換処理を行った。

各陽イオンの交換率は 1 回目より 2 回目が高くなり, Mg, 45.6 → 51.1; K, 42.0 → 66.3; Ca, 71.2 → 82.8; Co, 51.9 → 58.1; Ni, 18.0 → 31.8; Ag, 83.9 → 88.2% となった。特に, Mg, Ca, Co, Ni においては, 2 M の陽イオン溶液を用いて 1 回処理する場合より交換率は高くなった。本実験で得られた各陽イオンの最大交換率は K, 85.7; Ag, 99.6% (1.0 M の各陽イオン溶液を用いて 1 回交換処理を行った場合), Ni, 33.4% (0.05 M の NiCl_2 水溶液を用いて 1 回交換処理を行った場合), Mg, 51.1; Ca, 82.8; Co, 58.1% (0.1 M の各陽イオン溶液により繰り返し交換処理を行った場合) となった。A 型ゼオライトでは, 一般に pH 5 以下では骨格構造が破壊される可能性があるといわれているが, 0.1 M の各 Mg, Ca, Co 溶液の pH は 5 以上であるため, ゼオライトの結晶性は安定に保たれ, Co の交換率は 58% まで上昇した。 NiCl_2 の 0.1 M 溶液の pH は 4.67 であったが, 2 回の処理により交換率は上昇している。 CuSO_4 の 0.1 M 溶液の pH は 4.15 で, 交換後の固相の化学分析結果から見かけの交換率は 88.8% を得た。しかし, この物質の粉末 X 線回折は非晶質パターンを示し, ゼオライト構造は破壊されていることがわかった(図2 Cu 交換)。ゼオライトの結晶性が安定に保たれる pH は 5 以上といわれているが, 本実験では, 骨格構造を破壊する pH は 4.67 と 4.15 の間に見られた。

3・3 原子吸光および蛍光法によるフッ酸-ホウフッ酸法と分析上の問題点

Bernas (1968) のフッ酸-ホウフッ酸法による原子吸光および蛍光分析は, ケイ酸塩中の多元素を 1 度の溶解処理により定量できるため, 地球科学関連物質などの多種元素が共存する系の分析には極めて有効な方法である。しかし, ゼオライトの分析結果を詳細に検討したところ, 電荷バランスが満足されていない場合が見られ, 干渉の影響があると思われたので, 共存する陽イオン

図4 原子吸光法におけるAlおよびSi濃度と吸光度の関係に及ぼすフッ酸濃度の影響

および陰イオンすべてについてその検討を行った。Na および K については蛍光分析の方が感度が良いので蛍光分析を適用し、他の元素については原子吸光法で分析を行った。その結果、主としてAl および Si の吸光度に対する HF の負の干渉、K の蛍光分析に関しては一般に言われている Na (Willard et al., 1965) のみならず Si の増感作用が問題であった。

3・3・1 Al, Si の定量におけるフッ酸濃度の影響 Al と Si が共存したフッ酸-ホウフッ酸標準溶液を調製し、Al および Si の定量における HF 濃度の影響を調べた。図4に、分析液中の HF 濃度が 0.56 M および 2.79 M の場合における Al または Si 濃度と吸光度の関係を示した。Al の場合、HF 濃度が増加す

図5 Al の分析波長 309.6 nm 付近の原子吸光スペクトルへの HF 濃度の影響
a~d の溶液の濃度等については表3参照

表3 図5の吸光スペクトル測定溶液中の金属および酸濃度

記号	金属濃度, C_M /mM		酸濃度, C_{acid} /M		
	Al	Si	HF	HCl	H ₃ BO ₃
a	2.96	0.0	0.0	0.12	0.0
b	2.96	0.0	0.23	0.12	0.23
c	2.96	0.0	3.00	0.12	0.23
d	0.0	3.56	0.58	0.12	0.23

ると吸光度が低下し、LB 則適用範囲も狭くなっている (図4 Al)。Si に関しても HF 濃度の増加は吸光度を低下させるが、Al に対するほど影響は大きくない (図4 Si)。図5に原子吸光における Al の分析波長 309.6 nm 付近の吸光度スペクトル分布の測定結果を示す。Al 80ppm (2.96 mM) 溶液においては表3に示す3種の酸の組み合わせで測定した。吸光スペクトル測定溶液 (a~d) 中の金属および酸濃度を表3に示す。a→b→cの順に吸光度が低下した。dは比較のため、Alを含まず、Si 3.56 mMを含む場合で、当然吸収はなかった。対照液は各測定溶液と同じ酸濃度とした。HFの濃度の増加に伴って、この波長付近の吸収プロファイルが波形を保存したまま全体として小さくなるのが分かる。

Al 80 ppm (2.96 mM); Si 100 ppm (3.56 mM) 一定とした混合標準溶液において、HF 濃度を 0.23 から 3.00 M まで変化させて吸光度を比較した (図6)。HF 濃度の増加により、Al, Si の吸光度は両者とも減少するが、Al の吸光度の減少が顕著である。吸光度の減少率は HF 濃度と直線関係にあり、HF 濃度が 0.1 M

図6 Al, Si の相対吸光度に対する HF 濃度の影響
標準溶液濃度, Al 2.96 mM, Si 3.56 mM

表4 HF および HCl (銀交換ゼオライトは HNO₃) を用いた2つの異なる溶解法から得られた各陽イオン交換ゼオライトの化学式および電荷バランス n_b

化学式 (O=8)	電荷バランス (n_b)
Na _{1.95} (Al _{1.94} Si _{2.06})O ₈ · 4.21H ₂ O	1.01
Na _{1.95} (Al _{1.98} Si _{2.03})O ₈ · 4.24H ₂ O	0.99
(Mg _{0.48} Na _{1.01})(Al _{1.93} Si _{2.06})O ₈ · 5.34H ₂ O	1.02
(Mg _{0.46} Na _{1.03})(Al _{1.96} Si _{2.05})O ₈ · 5.35H ₂ O	0.99
(K _{1.55} Na _{0.64})(Al _{1.91} Si _{2.02})O ₈ · 3.69H ₂ O	1.15*
(K _{1.30} Na _{0.70})(Al _{1.99} Si _{2.01})O ₈ · 3.73H ₂ O	1.00
(Ca _{0.79} Na _{0.20})(Al _{1.96} Si _{2.09})O ₈ · 4.71H ₂ O	0.90**
(Ca _{0.94} Na _{0.21})(Al _{2.02} Si _{1.96})O ₈ · 4.62H ₂ O	1.03
(Co _{0.63} Na _{0.69})(Al _{1.96} Si _{2.04})O ₈ · 5.90H ₂ O	1.00
(Co _{0.66} Na _{0.77})(Al _{2.06} Si _{1.93})O ₈ · 6.02H ₂ O	1.02
(Ni _{0.27} Na _{1.37})(Al _{1.97} Si _{2.05})O ₈ · 5.23H ₂ O	0.97
(Ni _{0.27} Na _{1.49})(Al _{2.03} Si _{1.96})O ₈ · 5.15H ₂ O	1.00
*** (Ag _{1.94} Na _{0.26})(Al _{2.19} Si _{1.81})O ₈ · 4.11H ₂ O	1.01

溶解時の酸濃度 上段 HF-HCl 溶解; HF=0.58M, HCl=0.12M, H₃BO₃=0.23M,
下段 HCl 溶解; HCl=1.67M

HCl 溶解法における Si の値は、Si 以外の各金属酸化物と水の合計を 100 から差し引いて求めた。

* 試料溶液中の Si 濃度を考慮しないで分析した場合の値。 ** CaF₂沈殿の影響のある値。

*** HNO₃ 溶解; HNO₃=1.10M

増加すると、Alの吸光度は2%減少するのに対し、Siの吸光度は0.5%しか減少していない。HClおよび H_3BO_3 についても濃度とAlまたはSiの吸光度との関係を調べたが、影響はなかった。

以上の結果より、標準溶液と試料溶液中のHF濃度が異なると、Alの分析値に大きな誤差が生じることが分かった。一般にケイ酸塩試料についてHF-HCl溶解法により原子吸光用分析溶液を調製する場合、HFは蒸発しやすく濃度を一定に保つことが比較的難しい。したがって、試料溶液と標準溶液のHF濃度に差がある場合も多い。例えば、Na-Aの分析において、試料溶液と標準溶液の濃度を等しい値0.57 Mとした場合、 $n_b = 1.01$ となったが、試料溶液中のHF濃度を2.07 Mとした場合の分析では $n_b = 1.44$ となった。ゼオライトの原子吸光分析においては $\Delta n_b = 0.02$ 以内となる必要がある。 n_b 値が1から大きく離れているときには、Alの分析方法、特にHF濃度に注意が必要である。

表4には、HF-HCl溶解法を用い分析液および標準溶液中のHF濃度を0.58 Mに一致させて分析した場合、HCl溶解法による場合、および、Ag交換A型試料について HNO_3 溶解法を用いて分析した場合、それぞれについての分析結果および得られた n_b の値を示した。Na, Ni, Co, Mgについては、いずれもほぼ $\Delta n_b \leq \pm 2\%$ となっている。ケイ酸塩中のCaの分析について、Bernas (1968) はフッ酸-ホウフッ酸法により問題はないとしているが、我々の分析によると、CaについてHF-HCl溶解法では $n_b = 0.90$ となった(表4)。 CaF_2 の生成の影響があるためと考えられるので、CaについてはHCl溶解法を用いるべきである。しかし、このような問題点を考慮すれば1つの溶解操作によりSiを含む多くの元素を分析できるBernas法は有用である。

3・3・2 蛍光法によるKの定量における干渉 HF-HCl溶解法を用いた場合のK交換A型試料の $n_b = 1.15$ という大きな値となっている(表4)。分析液にSiを含まないHCl溶解法を用いた場合には、 $n_b = 1.00$ を示すことにより、HF-HCl溶解法によるKの蛍光分析においては、何らかのKに対する正の干渉が生じていると思われた。そこで、蛍光法におけるKの分析値と共存元素の関係を調べた。種々の検討を行った結果、NaとSiの両方が影響することが分かった。一般にNaとKの蛍光分析

図8 Kの分析波長767.2 nm付近の発光スペクトル, Si, Na共存による変化

においては、NaとKの共存溶液として分析を行いNaがKの輝度に正の影響を与えることはよく知られている(Willard et al., 1965)。Kの輝度に対する、NaとSiの共存の影響では、K 30 ppm (0.77 mM) に対してNa 0 ~ 843 ppm (0 ~ 36.7 mM)と変化させて影響を見た(図7)。Na濃度に対して増感していることが分かった。次に、Siの影響を見るため、市販のSi 1000 ppm標準液を用いてSi 0 ~ 100 ppm (0 ~ 3.56 mM)に調製し、Kの輝度の変化ではNa単独の場合とよく似た曲線が得られた。しかし、このSi標準液は炭酸ナトリウム溶液であるため、Naが図7(a)の場合と同じ量含まれる。次にNaを含まないSi共存溶液を SiO_2 をHFに溶解して調製し、Si 0 ~ 3.56 mMとした。この溶液ではSi 2 mM以上でKに対する増感作用が顕著になった。この曲線からHF-HCl溶解した試料溶液中には、約80 ppm (2.8 mM)のSiを含むので、Kは約5%増感することを示している。したがってKの蛍光分析においては、試料溶液と標準液のSi濃度を等しくする必要がある。図7中にSi(Naなし)の濃度に対する、相対輝度(Si濃度0.0 mMにおけるK分析波長767.2 Åにおける輝度を100とした値)を3次式で近似したものを示した。図8にKの蛍光法における分析波長767.2 nm近くの発光スペクトルの、SiとNaの共存による影響を示す。K 0.77 mMのみの場合輝度が最も低く、Si 3.56 mMのみ含むと4.4%程度輝度が上昇する。Na 36.0 mM含む場合には17.7%輝度が増し、さらにSi 3.56 mMとNa 36.0 mMをともに含むときは最も輝度が高く21.3%上昇した。いずれの場合も、対照液は、HF 0.58 M, HCl 0.12 M, H_3BO_3 0.23 Mを含む溶液である。これによりKに対してNaとSiがともにスペクトル波形を変化させることなく増感作用を及ぼしていることが分かった。

4. 結 言

1) A型ゼオライトの陽イオン交換に対する濃度および交換処理回数の効果を調べた。 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} のイオン交換処理において、2 Mの陽イオン溶液を用いて1回処理した場合に比べ、0.1 M溶液を用いて繰り返し交換する方が交換率が高くなる。高濃度の金属塩溶液がpH = 4.7以下の酸性を示す場合には、A型ゼオライトの骨格構造が破壊される可能性がある。高濃度塩溶液の高い水素イオン濃度により H^+ との競合が生じ、交換率が低下する可能性がある。本実験で得た各陽イオンの最大交換率は、Mg, 51.1; K, 85.7; Ca, 82.8; Co, 58.1; Ni, 33.4; Ag, 99.6%であった。

図7 蛍光分析におけるKの相対輝度に対するSiおよびNa濃度の増感作用
Kの濃度は一定(30 ppm = 0.77 mM)、図中の式は近似曲線cにおけるものを示す。
 E_0 は C_{Si} または C_{Na} が0 mMのときの輝度。
点線は実際に分析した溶液中の濃度Si 2.8, Na 1.7 mM
a $\triangle$ ----- Na 0 ~ 36.7 mM (Siなし)
b $\circ$ ----- Si 0 ~ 3.56 mM (共存Na濃度0 ~ 36.0 mM)
c $\square$ ----- Si 0 ~ 3.56 mM (Naなし)

2) ゼオライトの電荷バランスの値を求めるために重要な Al の原子吸光分析においては、共存する HF の影響が大きい。Al の吸光度は HF 濃度に対し直線的に減少し、相対吸光度を $(A/A_0) \times 100 (\%)$, HF 濃度を $C_{HF} (M)$ とすると、 $(A/A_0) \times 100 = -18.9 C_{HF} + 99.9$ となった。Si の吸光度に対する HF 濃度の影響は Al の約 1/4 である。

3) K の蛍光分析においては、Na とともに Si の増感作用がある。K の相対輝度 $(E/E_0) \times 100$ とし、Si 濃度を $C_{Si} (M)$ とすると、 $(E/E_0) \times 100 = 0.254 C_{Si}^3 - 0.602 C_{Si}^2 + 0.589 C_{Si} + 99.9$ という関係が得られた。

上記の干渉を考慮することにより、種々のイオン交換 A 型ゼオライトの分析結果において、電荷バランスの誤差を $\pm 2\%$ 以内にすることができた。

謝辞 本研究の一部は文部省科学研究費基礎 (B) (課題番号 07454133) によって行われた。また、研究の過程で多くの卒業生の協力を得た。特に平原抄織、高田一茂、都倉正和の各氏の寄与が大きい、ここに感謝する。

引用文献

- 青木和夫, 小川 清 (1982): 表面, Vol. 20, p. 25
 阿部光雄 (1991): 分析化学実験, 第 9 章光分析法, 裳華房, p. 188
 Bernas, B. (1968): Anal. Chim. Acta, Vol. 43, p. 397
 Charnell, J. F. (1971): Journal of Crystal Growth, Vol. 8, p. 291
 藤原恵子・松井晃介・後根正浩・溝田忠人・中山則昭 (1996): 資源・素材学会平成 8 年度春季大会講演要旨集, p. 159
 飯田忠三・田中 保・山崎一雄 (1966): 分析化学, Vol. 15, p. 1100
 飯田忠三・名倉正人 (1968): 分析化学, Vol. 17, p. 17
 Kasai, T., Maeda, H., Matsui, K., Kurnia, D. F., Nakayama, N. and Mizota, T. (1994): Min. Jour., Vol. 17, p. 170
 Mizota, T., Matsui, K., Kasai, T. and Nakayama, N. (1995): Thermochim. Acta Vol. 266, p. 331
 妹尾 学・阿部光雄・鈴木 喬 (1991): イオン交換, 第 3 章無機イオン交換体の構造と機能, 講談社サイエンティフィク, p. 82
 寺島 滋 (1971): 分析化学, Vol. 20, p. 321
 富永博夫 (1987): ゼオライトの科学と応用, 第 4 章ゼオライトの合成, 講談社, p. 80
 Willard, H. H., Merritt, Jr., L. L. and Dean, J. A. (1965): 改訂 4 版機器による化学分析, 日本分析化学会訳編 (1982), p. 274