

報 文

アンモニウム塩融解による難溶性硫酸バリウムの迅速分解・分析

松本 健^{®*}, 小浦 利弘^{*}

Rapid decomposition and analysis of refractory barium sulfate by fusion with ammonium salt

Ken MATSUMOTO and Toshihiro KOURA^{*}

^{*}Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1192

(Received 12 July 2001, Accepted 31 July 2001)

A simple and rapid method for the decomposition of refractory barium sulfate has been proposed. Barium samples (BaSO_4 , ore) were decomposed by fusion with ammonium hydrogen sulfate, which was found to be a suitable powerful flux for dissolving various refractory sulfates. An accurately weighed sample (ca. 10 mg) was placed in a dry Pyrex test tube (18 mm o.d., 200 mm length). Ammonium hydrogen sulfate (ca. 2 g) was added to the tube and mixed with the sample by agitating the tube. The bottom of the test tube was gently heated along with a swirling motion over a small gas flame of a Bunsen burner with a fish-tail at a temperature of ca. 550 ~ 600°C. Heating was continued until the melt changed into a colorless, clean and translucent form. Barium sulfate was dissolved by heating for about 5 min. After cooling, the solidified melt was dissolved in 30 ml of a 0.05 M EDTA-ammoniacal solution (3.5 M in ammonia). Finally, the concentration of the barium in the resulting solution was determined by ICP-AES or flame photometry. The proposed method was successfully applied to various sulfates and ores. The barium and other metals in the samples were determined and the analytical results of barium were in good agreement with the values obtained by fusion with alkali metal carbonate.

Keywords : refractory sulfate; decomposition of barium sulfate; fusion with ammonium hydrogen sulfate; determination of barium in sulfate and ore.

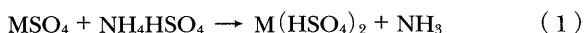
1 緒 言

難溶性試料を汚染や目的成分の損失なしに簡単に分解し溶液化することは、分離分析法を遂行する上で不可欠な前処理であり、特に機能性の高い分離法及び計測法が用いられる場合、試料処理法が得られる分析値の正確さと精度を左右することになる。典型的な難溶性硫酸塩である硫酸バリウムを分解しようとする、硫酸バリウム試料を炭酸塩溶融し、固化した融解物を水に溶解するという方法が一般に用いられる¹⁾²⁾。しかし、この方法は 900°C の高温で加熱するため、分解容器の白金のつぼが損傷し、数 mg の白金が試料に混入する問題がある³⁾。また、固化した炭酸塩融解物を水に溶解するためには、数時間を必要とするなど

の深刻な問題がある。融解剤にメタリン酸ナトリウムを用いる融解法⁴⁾は、分解容器の損傷が大きく、操作に習熟する必要がある。また、硫酸バリウムに酸化バナジウム(V)⁵⁾⁶⁾や酸化銅(I)⁷⁾などを混合し、強熱分解する方法は操作と装置が煩雑である。EDTAなどのキレート剤溶液と接触させて溶解する方法⁸⁾は完全溶解に数時間から数日間かかる上に、硫酸バリウムは強熱処理されると難溶性が増大する⁹⁾ので、この溶解法の用途は限られている。一方、硫酸バリウムは濃硫酸と加熱すれば簡単に溶解する¹⁰⁾が、得られる濃硫酸溶液は水で薄めると発熱を伴い、更に加水分解により硫酸バリウムが再沈殿するため、その溶液調製は極めて困難である。したがって、硫酸バリウムをはじめとする硫酸鉛(II)や硫酸ストロンチウムの難溶性硫酸塩を簡単な操作で迅速に、しかも汚染や損失なく分解することは、現在も解決すべき課題として残っている。

^{*} 金沢大学理学部化学科: 920-1192 石川県金沢市角間町

著者らは、これまで難溶性の金属酸化物や化合物を分解する簡便迅速な方法として、融解剤にアンモニウム塩を用いる新規なアンモニウム塩融解法を確立してきた^{11)~13)}。アンモニウム塩は比較的低い加熱温度で分解¹⁴⁾し、酸とアンモニアなどを発生するが、この発生期の酸は強い反応性を持ち、難溶性物質をも容易に分解する。本研究では、硫酸バリウムをはじめとする難溶性の硫酸塩は硫酸水素アンモニウムと混ぜて加熱すると、次式により簡単に溶融分解できることを見いだした。



ここで、M = Ba, Sr, Ca, Pb である。

難溶性の硫酸バリウムを加熱分解する場合の最適条件を調べ、また固化した溶融分解物を溶液化するための条件についても検討し、重晶石などを分解し、主成分のバリウムを精度良く定量できる簡便な分解法を確立した。

2 実 験

2.1 試 薬

硫酸水素アンモニウム：試薬特級品を用いた。

硫酸バリウム（99% 純度）、硫酸ストロンチウム（99.9% 純度）：添川理化学製；硫酸カルシウム（無水）、硫酸鉛(II)（98% 純度）：和光純薬製のものを 900℃ で 2 時間加熱処理し、めのう乳鉢で微細粉（120 メッシュ以下）にしたものを用いた。

バリウムの標準溶液：市販の原子吸光分析用の標準溶液（1 mg/ml）を使用の都度適当に希釈して用いた。

0.05 M EDTA-アンモニア水溶液（アンモニア濃度：3.5 M）：EDTA・2NH₄（同仁化学製 99% 純度）の 16.3 g を水に溶解し、濃アンモニア水 250 ml と水を加えて 1 l の定容にした。

重晶石：秋田県山本郡藤琴村産

毒重土石：英国の Camberland 産

その他の試薬はすべて特級品を用い、水は蒸留水をイオン交換したものを用いた。

2.2 装 置

原子吸光分析装置：日立製 Z6100、誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP-AES）：島津製 ICPS-1000 III、蛍光 X 線分析装置：日本電子製 JSX-3201 Element Analyzer、てんびん：感度 1 μg のザウトリウス製 MC5 を用いた。

分解容器：市販の硬質ガラス製試験管（18 mm 径×200 mm）を用いた。

表面温度計：安立計器製 HPD2000 に CRC 検出器を取り付けて用いた。

2.3 実験操作

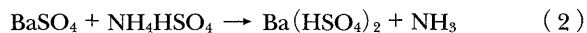
2.3.1 試料の分解 試料の約 10 mg を分解容器の試験管に精ひょうし、これに硫酸水素アンモニウムの約 2 g を加え十分に混合した後、試験管の上部を試験管はさみに挟み、振りながら魚尾型ガスバーナーの上で試験管の底部を加熱する。融解物は白濁し、しだいに無色透明な溶液になる。分解は試料の種類や大きさにより、1 分から 5 分間で終了する。冷却後、試験管中の固化した融解物に 0.05 M EDTA-アンモニア水溶液（アンモニア濃度：3.5 M）30 ml を加え、試験管を加熱して融解物を溶解する。不溶残留物があれば、あらかじめ加熱乾燥して精ひょうしたメンブランフィルター（Milipore GVWP）を用いて吸引汙過し、汙液をメスフラスコに移し入れ、水を加えて定容とし、試料溶液を調製する。一方、不溶残留物を捕集したメンブランフィルターは 105℃ で 1 時間乾燥した後、その質量を測定して分解率を求める。また、メンブランフィルター上に捕集した不溶残留物を、蛍光 X 線分析法により定性分析する。

2.3.2 金属元素の定量 分解して得られた試料溶液中のバリウムは、試料溶液の一部を分取し、水を加えて定容とした後、フレイム光度法及び誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-AES）で測定し、バリウムの標準溶液から作成した検量線から定量する。フレイム光度法及び ICP-AES の測定には、バリウム標準溶液に硫酸水素アンモニウム及び EDTA-アンモニア水溶液を加え、マトリックス組成が試料溶液と同じになるように調製する。また、バリウム以外の試料溶液中の金属元素濃度は、ICP-AES により検量線法で測定する。

3 結果と考察

3.1 硫酸バリウムの分解

難溶性の硫酸バリウムと硫酸水素アンモニウムとを硬質ガラス製試験管中で混ぜ、試験管の底部をガスバーナーのフレイムで加熱すると、硫酸バリウムを簡単に溶融分解できることが、予備実験で確かめられた。すなわち、加熱するとすぐに硫酸水素アンモニウムは溶融し、試験管の内容物は白濁溶液状態になる、加熱を続けるとしだいに融解物は無色の透明な溶液状態になった。このような溶液状態になったとき、加熱を止めて冷却すると融解物は白色に固化した。硫酸水素アンモニウムは加熱すると 350～450℃ で分解し¹⁴⁾、硫酸とアンモニアを生成するが、このとき発生する高温の硫酸により、難溶性の硫酸バリウムが式(2)に従い容易に分解されるものと考えられる。



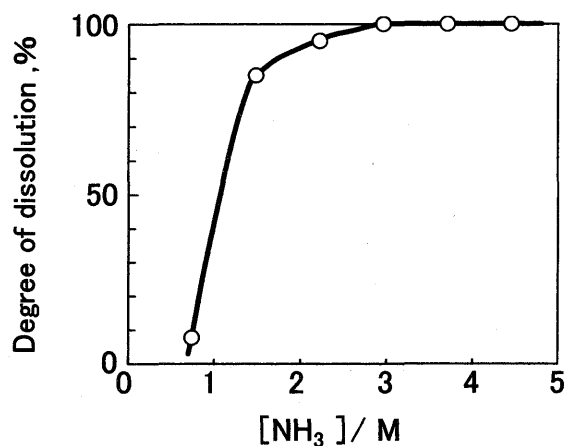


Fig. 1 Dissolution of solidified melt in aqueous solutions containing various ammonia concentrations

The EDTA concentration is 0.05 M. EDTA-ammonia aqueous solution: 30 ml; Sample weight: 10 mg; NH_4HSO_4 : 2 g; Heating time: 5 min

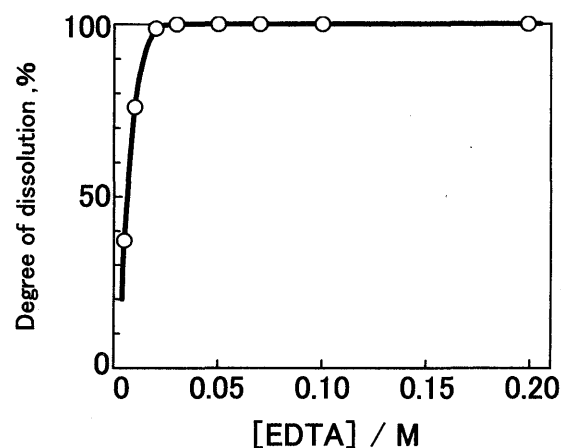


Fig. 2 Dissolution of solidified melt in aqueous solutions containing various EDTA concentrations

The ammonia concentration is 3.5 M. EDTA-ammonia aqueous solution: 30 ml; Sample weight: 10 mg; NH_4HSO_4 : 2 g; Heating time: 5 min

3.2 融解物の溶液化

硫酸バリウムを硫酸水素アンモニウム融解した後、冷却固化した融解物を水に溶解すると、式(3)の加水分解に



よって硫酸バリウムが再沈殿した。このときの水溶液の pH は約 0.8 の酸性であった。そこで、固化した融解物を溶解するとともに加水分解を防ぐための溶液組成について検討したところ、EDTA-アンモニア水溶液が有効であり、溶解後の溶液の pH が 10.5 以上になる必要があることを見いだした。固化した融解物を溶解するために必要な溶液の EDTA 及びアンモニア濃度を調べた結果を、Fig. 1 及び 2 に示す。すなわち、固化した融解物に 0.05 M EDTA-アンモニア水溶液 (アンモニア濃度: 3.5 M) の 30 ml を加えて、試験管を水浴で加熱すれば、融解物は加水分解せずに完全に溶解できた。このとき、溶液の pH は 10.5 になることが確かめられた。得られた溶液はその後の分析操作において、水で希釈しても加水分解することはなかった。

3.3 硫酸バリウムの分解に及ぼす硫酸水素アンモニウム量及び加熱時間の効果

硫酸バリウムを完全に分解するために必要な硫酸水素アンモニウム量を求めるために、あらかじめ 900℃ で 2 時間加熱処理した硫酸バリウム 10 mg に硫酸水素アンモニウム量を変えて混合し、5 分間加熱処理した。融解後、上述の操作に従って捕集した不溶残留物量を測定し、分解率を調べた。加熱未処理の硫酸バリウムについても同様に操作

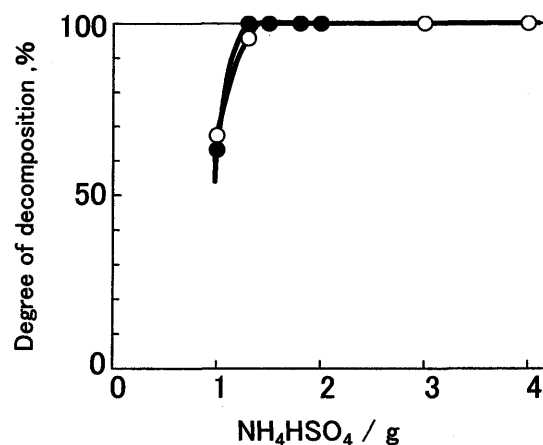


Fig. 3 Effect of amount of ammonium hydrogen sulfate on the decomposition of barium sulfate

Sample weight: 10 mg; Heating time: 5 min; ○: ignited at 900°C; ●: without igniting

して分解率を調べた。その結果を Fig. 3 に示す。900℃ で 2 時間加熱処理した硫酸バリウム及び未加熱の市販の硫酸バリウムは、いずれも硫酸水素アンモニウムにより完全に分解できることが分かった。また、硫酸バリウムに対する硫酸水素アンモニウムの分解能を調べた結果を Fig. 4 に示す。硫酸水素アンモニウムの 1 g 当りに完全分解できる硫酸バリウム量は、約 6 mg であった。

硫酸バリウムを完全に分解するために必要な加熱時間について調べた。硫酸バリウムの 10 mg に硫酸水素アンモニウムの 2 g を混合し、加熱時間を変え、2・3 の実験操作に従って、それぞれの分解率を求めた結果を Fig. 5 に示す。硫酸バリウムは加熱処理により難溶性が増大すること

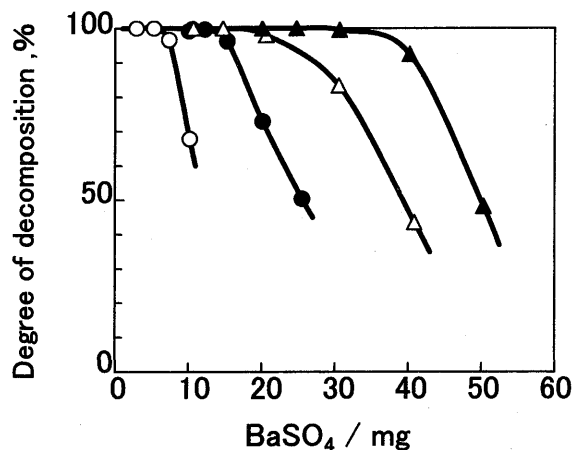


Fig. 4 Amount of barium sulfate decomposed by the fusion with ammonium hydrogen sulfate

Heating time: 5 min; NH_4HSO_4 : ○: 1 g; ●: 2 g; △: 4 g; ▲: 5 g

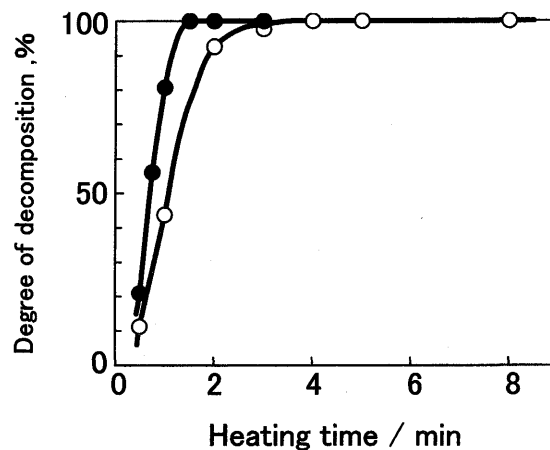


Fig. 5 Effect of heating time on the decomposition of barium sulfate

Sample weight: 10 mg; NH_4HSO_4 : 2 g; ○: ignited at 900°C; ●: without igniting

Table 1 Determination of BaSO_4 * in reagent and ore

Sample	This fusion method			Carbonate fusion method		
	Degree of decomposition, % ^{a)}	BaSO_4		Degree of decomposition, % ^{a)}	BaSO_4	
		Found, %	RSD, % ^{b)}		Found, %	RSD, % ^{b)}
BaSO_4 ^{c)}	100.0 (<i>n</i> = 18)	99.7 ^{e)} (<i>n</i> = 5)	0.39	100.0 (<i>n</i> = 5)	99.8 ^{e)} (<i>n</i> = 5)	2.93
Barite ^{d)}	83.2 (<i>n</i> = 5)	79.8 ^{f)} (<i>n</i> = 5)	1.11	93.0 (<i>n</i> = 5)	78.7 ^{f)} (<i>n</i> = 5)	1.13

* BaSO_4 in samples was calculated by the Ba content. a) Evolved by the mass of insoluble residue. b) Relative standard deviation. c) Purity of BaSO_4 : 99%; It was ignited at 900°C for 2 hours. d) Produced from Fujikoto, Akita; This barite was assumed to contain about 79.8% BaSO_4 . e) By flame photometry. f) By ICP-AES.

が、この実験結果からも確かめられ、900°Cで2時間加熱処理した硫酸バリウムの10 mgは、約4分間の加熱で完全に分解できることが分かった。したがって、分解加熱時間は5分間で十分であった。また、加熱分解時の硬質ガラス製試験管底部の表面温度を測定し、硫酸バリウムが分解する加熱温度を調べたところ、約550~600°Cであった。

3.4 その他の難溶性硫酸塩の分解

硫酸バリウム以外の難溶性の硫酸塩として、硫酸カルシウム、硫酸ストロンチウム及び硫酸鉛(II)を本法により分解したところ、いずれの硫酸塩も硫酸バリウムよりも簡単に分解でき、硫酸水素アンモニウムの1 gあたりに分解できる量は、それぞれ約15、10及び20 mgであった。

3.5 重晶石の分解とバリウム及び金属元素の定量

バリウムの難溶性鉱物である重晶石(BaSO_4)を分解し溶液化するには、炭酸塩融解法が常用されている²⁾が、こ

の化合物を本法により分解し、試料中のバリウム量を分析した結果をTable 1に示す。あらかじめ微細粉(120メッシュ以下)にした試料は本法により簡単に分解でき、不溶残留物を分別した溶液を分析することにより、バリウムを再現性よく正確に定量できた。本法による重晶石の分解率は、比較のために行った炭酸塩融解法よりも約10%低かったが、バリウムの定量値から求めた試料中の硫酸バリウムの含有率は、炭酸塩融解法による分析値とよく一致した。また、本法で得られた不溶残留物の蛍光X線スペクトル測定から、試料中の大部分のケイ酸塩は融解せずに不溶残留物となるが、バリウムはこの不溶残留物中に存在しないことが確かめられた。すなわち、本法は重晶石試料中のケイ酸塩を融解できないために、炭酸塩融解法より試料の分解率が低くなったが、主成分の硫酸バリウムは十分に分解できるものと考えられる。本法により重晶石試料を分解し、バリウム以外の金属元素についてICP-AESにより測定した値をTable 2に示す。また、バリウムを含む試料として毒重土石(BaCO_3)を本法で分解したところ、数

Table 2 Analytical results for metal elements in barite^{a)} obtained by ICP-AES after the fusion with ammonium hydrogen sulfate

Element	Found, % ^{b)}	RSD, % ^{c)}
Na	0.16	9.2
Mg	216 ^{d)}	4.4
Al	0.26	1.4
Ti	123 ^{d)}	16
Fe	0.11	11
Sr	0.95	0.68

a) The same as barite in Table 1. b) Analytical results of 4 replicate measurements. c) Relative standard deviation. d) Units: ppm.

十秒間の加熱で分解率は 99.3% であった。定量したバリウム量から求めた BaCO₃ 含有量は, 99.8% (4 回の繰り返し測定における相対標準偏差は 1.28%) であり, 従来の炭酸塩融解法により分解して得た分析値 (99.8%) とよく一致した。

本法によれば難溶性の硫酸バリウム及びバリウム鉱物を簡易, 迅速に分解し, バリウムを再現性良く, 高い精度で定量することができる。本法は試料の分解過程を目視で確認でき, 容器の損傷がなく, 高濃度のアルカリ金属を含まない試料溶液を容易に調製できるなどの特色がある。

文 献

- 1) R. Bock: "Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry", p. 114 (1979), (International, Edinburgh).
- 2) 日本分析化学会編: "分析化学便覧", 改訂四版, p. 134 (1991), (丸善).
- 3) C. B. Belcher, L. B. Skelton: *Anal. Chim. Acta*, **22**, 567 (1960).
- 4) H. Ballezo, G. Doppler: *Mikrochim. Acta*, **1954**, 403.
- 5) 椿 勇: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **12**, 849 (1963).
- 6) F. Yanagisawa, H. Sakai: *Anal. Chem.*, **55**, 985 (1982).
- 7) M. L. Coleman, M. P. Moore: *Anal. Chem.*, **50**, 1594 (1978).
- 8) Kai Dunn, Teh Fu Yen: *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 2821 (1999).
- 9) P. G. Jeffery: "Chemical Methods of Rock Analysis", p. 127 (1970), (Pergamon Press, Oxford).
- 10) F. P. Treadwell, W. T. Hall: "Analytical Chemistry", Vol. II, 9th Ed., p. 248 (1948), (J. Wiley & Sons, New York).
- 11) 松本 健: ぶんせき (*Bunseki*), **1994**, 654.
- 12) 松本 健, 油野まゆみ: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 101 (1997).
- 13) 松本 健, 北川真由美: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 491 (1998).
- 14) L. Erdey, S. Gal, G. Lipty: *Talanta*, **11**, 913 (1964).

要 旨

難溶性の硫酸バリウムの分解方法として, 融解剤に硫酸水素アンモニウムを用いる, 迅速簡便な方法確立した。硬質ガラス製試験管に硫酸塩試料の約 10 mg と硫酸水素アンモニウムの約 2 g を入れて混合した後, ガスバーナーの小さなフレームで試験管の底部を 550~600℃ に加熱する。分解が進むに従って融解物は無色透明になり, 約 5 分間の加熱で十分である。冷却後, 固化した融解物を 0.05 M EDTA-アンモニア水溶液 (アンモニア濃度; 3.5 M) に加熱溶解し, 溶液中のバリウムを誘導結合プラズマ発光分析法あるいはフレーム光度法で定量する。本法を難溶性のバリウム鉱石の分解に応用し, 試料中のバリウムを定量したところ, 試料を炭酸塩融解して得た値とよく一致した。