

報 文

硫酸水素アンモニウム融解による難溶性酸化セリウム(IV)
の迅速分解と分析への応用松本 健^{®*}, 北川真由美^{*}Rapid decomposition and analysis of refractory cerium(IV) oxide and
cerium compounds by fusion with ammonium hydrogen sulfateKen MATSUMOTO and Mayumi KITAGAWA^{*}^{*}Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa-shi,
Ishikawa 920-1192

(Received 19 March 1998, Accepted 6 May 1998)

A simple and rapid method for the decomposition of refractory cerium compounds has been proposed. Cerium samples (CeO_2 , CeTiO_4 , CeZrO_4 and ore) were decomposed by fusion with ammonium hydrogen sulfate, which was found to be a suitably powerful flux for dissolving various refractory cerium compounds. An accurately weighed sample (*ca.* 30~100 mg) was placed in a dry Pyrex glass test-tube (16 mm o.d., 180 mm length). Ammonium hydrogen sulfate (*ca.* 3 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.* 350~450°C.

Heating was continued until the yellow melt changed into a colorless, clear and translucent form. The cooled melt was dissolved in water. Cerium(IV) oxide was dissolved by heating for about 6 min; for cerium(IV) titanate and cerium(IV) zirconate it was about 10 min. Finally, the concentration of the cerium in the resulting solution was determined by absorption spectrophotometry or a redox titrimetric method. This method was successfully applied to various cerium compounds and ore. The cerium, titanium and zirconium in the samples were determined.

Keywords : decomposition of cerium(IV) oxide; fusion with ammonium hydrogen sulfate; determination of cerium, titanium and zirconium in cerium compounds and ore.

1 緒 言

酸化セリウム(IV)をはじめとするセリウム化合物は一般に難溶性であって、塩酸や硝酸に不溶であるが、これらの酸にヨウ化カリウム等の還元剤を加えると、セリ

ウム(IV)はセリウム(III)に還元されるため溶解できる¹⁾。濃硫酸にも難溶であるが過剰の濃硫酸と穏やかに加熱すれば、徐々に硫酸セリウム(IV)を生成しながら溶解できる¹⁾²⁾。しかし、いずれも分解に長時間を必要とする煩雑な方法である。又、酸化セリウム(IV)などはアルカリ融解法により分解できる²⁾が、塩基性融剤の強い分解力と高温での加熱によって分解容器が損傷し、

* 金沢大学理学部化学科: 920-1192 石川県金沢市角間町

容器材質の一部が溶融物に混入する問題がある。

著者らは難溶性の酸化スズ(IV)³⁾や酸化チタン(IV)⁴⁾、酸化タングステン(IV)⁵⁾等を簡便迅速に分解する方法として、各種のアンモニウム塩を融解剤に用いるアンモニウム塩融解法を提案し、本融解法の有用性と応用性を明らかにしてきた⁶⁾。本研究では、難溶性の酸化セリウム(IV)を硫酸水素アンモニウムと混ぜて加熱すると、セリウム(IV)がセリウム(III)に還元され、簡単に溶融分解できることを見いだした。難溶性のセリウム化合物を加熱分解する場合の最適条件を調べ、チタン酸セリウム(IV)やジルコニウム酸セリウム(IV)、モナズ石を迅速に分解し、試料中のセリウム、チタン等を精度良く定量できる簡便な分析法を確立した。

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。

酸化セリウム(IV)：和光純薬製 99.9% 純度のものを 1000℃ で 4 時間加熱処理して用いた。

セリウム(III) 標準溶液 (1 mg/ml)：酸化セリウム(IV)の 0.123 g を硫酸水素アンモニウム融解した後、水に溶解して 100 ml とし、セリウム(III) 標準溶液を調製した。この溶液を使用の都度適当に希釈して用いた。

チタン及びジルコニウムの各標準溶液 (各 1 mg/ml)：市販の原子吸光用の各標準溶液を用いた。これらの溶液を使用の都度適当に希釈して用いた。

チタン酸セリウム(IV)、ジルコニウム酸セリウム(IV)：Pfaltz & Bauer 製

モナズ石：福島県石川郡産

その他の試薬はすべて特級品を用い、水は蒸留水を用いた。

2.2 装 置

分光光度計：島津製 UV-160A 型紫外可視分光光度計、石英ガラス製吸収セル 10 mm を用いた。

分解容器：市販の硬質ガラス製試験管 (16 mm 径 × 180 mm) を用いた。

表面温度計：安立計器製 HPD2000 型に 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 あらかじめ微細粉 (150 メッシュ以下) にした試料の数 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 3 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静かに加熱する。分解は直ちに始まり、融解物は黄色となり、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、数分間から約 10 分間で終了する。冷却後、試験管に水を加え、試験管を超音波浴に浸し、固化した白色の溶融物を溶解する。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ガラス繊維濾紙 (Toyo GB100R) を用いて吸引濾過し、濾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ガラス繊維濾紙は 110℃ 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。

2.3.2 金属元素の定量 セリウムの定量：(1) 酸化セリウム(IV)中のセリウムは、分解して得られた試料溶液の吸光度を 254.0 nm で直接測定し、セリウム(III)の標準溶液から作成した検量線から定量する。(2) セリウム化合物中のセリウムは滴定法により定量する。すなわち、定容とした試料溶液の 20 ml をビーカーに分取し、これに濃硫酸の 1.25 ml を加え、更に水を加えて全量を約 50 ml とした後、過硫酸アンモニウムの 0.5 g と 0.1 M 硝酸銀溶液の 10 滴を加え、10 分間煮沸する。冷却後、溶液に 0.025 M フェロイン溶液を 1 滴加え、0.01 M 硫酸鉄(II)アンモニウム標準溶液を用い、溶液が赤色を発するまで滴定する⁷⁾。チタンの定量：試料溶液の 5 ml を分取し、50 ml のメスフラスコに入れ、3 M 硫酸 2 ml 及び 3% 過酸化水素水 1 ml を加えた後、水を加えて定容とする。水を対照にして溶液の吸光度を 410.0 nm で測定し、検量線法により定量する⁸⁾。ジルコニウムの定量：試料溶液の 50 μl を 20 ml のメスフラスコに分取し、濃硝酸 10 ml 及び 10% 尿素溶液 1 ml、0.1% アルセナゾ III 溶液 2 ml を加え、更に標線近くまで水を加えて混合する。しばらく冷却した後、水を加えて定容にし、水を対照にして溶液の吸光度を 665.0 nm で測定し、検量線法により定量する⁴⁾⁹⁾¹⁰⁾。

3 結果と考察

3.1 酸化セリウム(IV)の分解

難溶性の酸化セリウム(IV)と硫酸水素アンモニウムを硬質ガラス試験管中で混ぜ、試験管の底部をガスバーナーのフレームで加熱すると、酸化セリウム(IV)を簡単に分解できることが、予備実験で確かめられた。すなわち、試験管の底部を加熱すると、すぐに硫酸水素アンモニウムは溶融し、試験管の内容物は濃い黄赤色の懸濁溶液状態となり、加熱を続けると黄色から白色となり、しだいに融解物は無色の透明な溶液状態になった。この

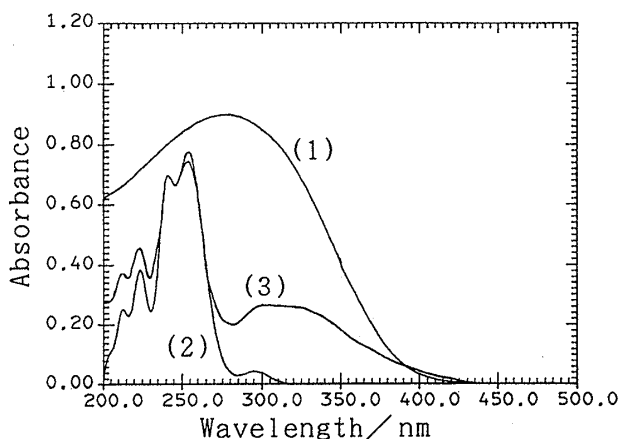
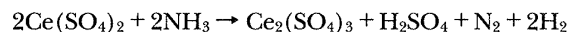


Fig. 1 Absorption spectra of cerium(IV) and cerium(III)

(1) Solution of cerium(IV) ammonium sulfate: Ce(IV) 32.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$; (2) Solution of colorless melt obtained by the fusion of cerium(IV) oxide: Ce(III) 326 $\mu\text{g}/\text{ml}$; (3) Solution of yellow melt produced during the fusion of cerium(IV) oxide

ような溶液状態になった後、加熱を止めて放冷すると融解物は白色に固化した。又、融解物が透明な溶液状態になる前の黄色から白色の懸濁溶液状態のまま加熱を中止しても、冷却固化した融解物は水に完全に溶解し、透明な溶液となった。

硫酸水素アンモニウムは加熱すると 350~450°C で分解し、硫酸とアンモニウムを生成するが、このとき発生する高温の硫酸によって、難溶性の酸化セリウム(IV)が容易に分解される。一方、生成した硫酸セリウム(IV)は硫酸水素アンモニウムの分解生成物であるアンモニアによって還元され、無色の硫酸セリウム(III)を生成したものと考えられる。



分解過程においてセリウム(IV)がセリウム(III)に還元されるという事実は、加熱分解過程における生成化学種の吸収スペクトルを測定して確かめた。すなわち、加熱分解途中で加熱を止め、直ちに融解物を試験管ごと冷却した後、固化した融解物に水を加えて溶解し一定容にした。この溶液を吸収セルに入れ、分光光度計により溶液の吸収スペクトル(200~500 nm)を測定した。これらの結果を Fig. 1 に示した。Fig. 1 の曲線(1)は、セリウム(IV)の化学種を含む溶液として、硫酸セリウム(IV)アンモニウムの水溶液を用いて測定した吸収スペクトル

である。セリウム(IV)を含む溶液の吸収スペクトルは 277 nm 付近に吸収極大を示すことが分かる。曲線(2)は酸化セリウム(IV)を硫酸水素アンモニウム融解し、無色となった融解物を水に溶解して得た溶液の吸収スペクトルである。セリウム(IV)の 277 nm の吸収が消え、254 nm 付近に吸収極大を示すセリウム(III)の吸収スペクトルであり、無色となった融解物ではセリウム(IV)がセリウム(III)に還元されていることが分かる。曲線(3)は酸化セリウム(IV)を硫酸水素アンモニウム融解し、融解物がまだ少し黄色を発しているところで加熱を止め、その融解物を水に溶解して得た溶液の吸収スペクトルである。融解物がまだ少し黄色をおびている段階ではセリウム(IV)が一部還元されずに残っていることが分かる。

3.2 セリウム(III)の定量

酸化セリウム(IV)を硫酸水素アンモニウム融解し、融解物が無色になるまで加熱した後、その水溶液について 254 nm の吸光度を測定すれば、セリウムが定量できる。そこで、精ひょうした酸化セリウム(IV)(純度 99.9%)を硫酸水素アンモニウム融解して調製した、セリウム(III)の標準溶液を用いて検量線を作成したところ、Beer の法則に従い、得られた検量線は 0 から 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ までの範囲で良好な直線性(相関係数は 0.9999)を示した。15 回の繰り返し測定の結果から作成した検量線について、各濃度の吸光度の RSD は 2.0~3.0% であり、再現性良く分析できることが確かめられた。

3.3 酸化セリウム(IV)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

酸化セリウム(IV)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 1000°C で 4 時間加熱処理した酸化セリウム(IV) 30 mg に硫酸水素アンモニウム量を変えて混合し、10 分間加熱処理した。融解後、上述の操作に従って得た溶液についてセリウム濃度を測定し、分解率を調べた。その結果を Fig. 2 に示した。1000°C で 4 時間加熱処理した酸化セリウム(IV)及び未加熱の市販の酸化セリウム(IV)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。しかも酸化セリウム(IV)は 1000°C で 4 時間の加熱処理により難分解性が増大することが、この実験結果からも確かめられた。又、硫酸水素アンモニウムの 1 g 当たり分解できる酸化セリウム(IV)量を求めたところ、約 130 mg は十分に分解できた。

酸化セリウム(IV)を完全に分解するために必要な加

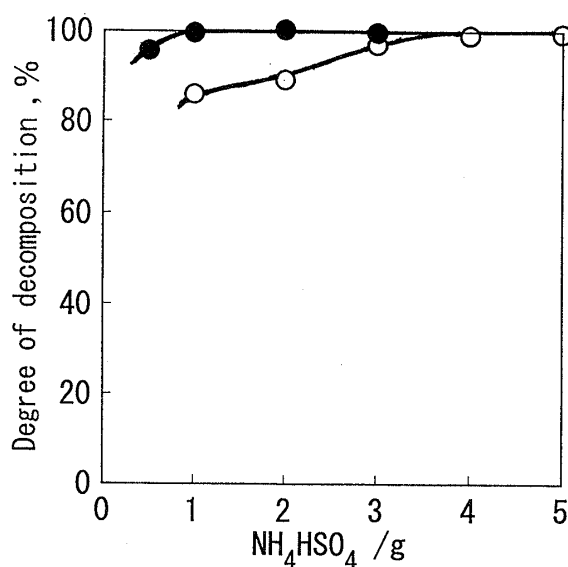


Fig. 2 Effect of amount of ammonium hydrogen sulfate on the decomposition of cerium(IV) oxide
Sample weight: 30 mg; Heating time: 10 min; ○: ignited at 1000°C; ●: without igniting

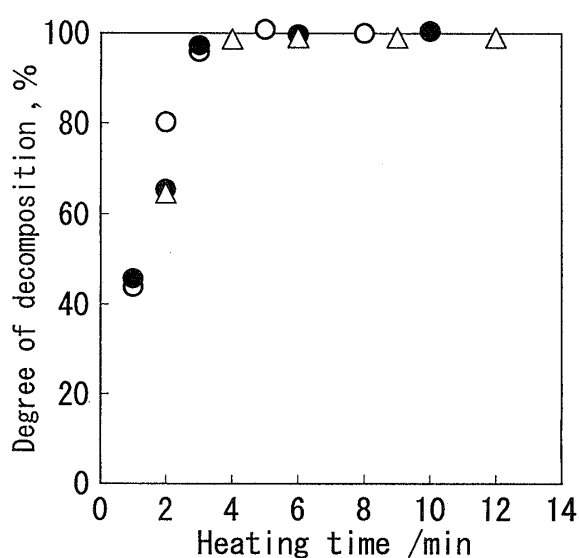


Fig. 3 Effect of heating time on the decomposition of cerium(IV) oxide
Sample weight: ○, 20; ●, 50; △, 100 mg; NH₄HSO₄: 3 g; Sample: without igniting

Table 1 Determination of cerium, titanium and zirconium in cerium compounds and ore

Sample	Number of determination	Cerium		Titanium		Zirconium	
		Found, %	RSD ^{a)}	Found, %	RSD ^{a)}	Found, %	RSD ^{a)}
CeTiO ₄	4	56.2 (55.6) ^{b)}	0.209	19.8 (19.0) ^{b)}	0.263		
CeZrO ₄	5	47.4 (47.4) ^{b)}	0.254			30.3 (30.9) ^{b)}	0.712
Monazite ^{c)}	5	17.6	7.04				

a) Relative standard deviation, %. b) Values in parentheses were calculated from the chemical formula.

c) Produced from Ishikawa, Fukushima; This monazite was assumed to contain about 20.7% Ce₂O₃.

熱時間について調べた。酸化セリウム(IV)の20, 50, 100 mgに硫酸水素アンモニウムの3 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. 3に示した。酸化セリウム(IV)の100 mgでも約8分間の加熱で完全に分解できることが分かった。従って、分解加熱時間は10分間で十分であった。

3・4 チタン酸セリウム、ジルコニウム酸セリウム及びモナズ石の分解と各元素の定量

セリウムの難溶性化合物であるチタン酸セリウム(CeTiO₄)、ジルコニウム酸セリウム(CeZrO₄)及びモナズ石[(Ce, M)(PO₄)]を分解し溶液化するには、融

解法¹¹⁾が常用されている。そこで、これらの化合物を本法により分解し、試料中のセリウム、チタン及びジルコニウム量を分析した結果をTable 1に示す。いずれの試料も本法により簡単に分解できた。不溶物を濾別した溶液を分析することにより、セリウム、チタン及びジルコニウムを再現性良く正確に定量できた。

本法によれば難分解性の酸化セリウム(IV)及び難溶性の各種セリウム化合物を簡易、迅速に分解し、セリウム及びチタン、ジルコニウムなどを再現性良く、高い精度で定量することができる。

文 献

- 1) F. P. Treadwell, W. T. Hall: "Analytical Chemistry", Vol. 1, 9th Ed., p.569 (1949), (J. Wiley & Sons, New York).
- 2) I. M. Kolthoff, P. J. Elving (Ed.): "Treatise on Analytical Chemistry", Part II, Vol. 8, p.19 (1963), (Interscience, New York).
- 3) 松本 健, 西尾 学, 三崎ゆかり, 寺田喜久雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **31**, 141 (1982).
- 4) K. Matsumoto, Y. Misaki, K. Hayashi, K. Terada: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **312**, 542(1982).
- 5) 松本 健, 油野まゆみ: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 101 (1997).
- 6) 松本 健: *ぶんせき (Bunseki)*, **1994**, 653.
- 7) I. M. Kolthoff, P. J. Elving (Ed.): "Treatise on Analytical Chemistry", Part II, Vol. 8, p.76 (1963), (Interscience, New York).
- 8) 無機応用比色分析編集委員会編: "無機応用比色分析 5", p. 257 (1976), (共立出版).
- 9) 神森大彦, 田口 勇, 小宮良平: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **14**, 106 (1965).
- 10) 神森大彦, 田口 勇, 小宮良平: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **14**, 249 (1965).
- 11) R. Bock: "Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry", p. 106 (1979), (International, G. B.).

要 旨

難溶性の酸化セリウム(IV)の分解方法として、硫酸水素アンモニウム融解法を検討し、迅速簡便な方法を確立した。すなわち、硬質ガラス製試験管にセリウム化合物試料と硫酸水素アンモニウム約3gを入れて混合した後、バーナーの小さなフレームで350~450℃に加熱する。約数分から10分間の加熱で分解は十分であり、分解と同時に黄色のセリウム(IV)はセリウム(III)に還元され、融解物は無色になる。固化した白色の融解物を水で溶解し、溶液中のセリウム(III)を吸光光度法あるいは滴定法で定量する。本法を難溶性セリウム化合物であるチタン酸セリウム(IV)及びジルコニウム酸セリウム(IV)等の分解に応用し、試料中のセリウム、チタン及びジルコニウムを再現性良く正確に定量した。定量値は計算値と良く一致した。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。