

liquid chromatography. IX.) Yoshinori TAKATA* and Giichi Muro** (*Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 4026, Oomika, Kuji-machi, Hitachi-shi, Ibaraki; **Institute of Industrial Science, University of Tokyo, 7-22-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo)

A method for the coulometric detection of silicate, phosphate, and germanate ions with the molybdoheteropoly acids after the separation with anion-exchange chromatography was investigated. The size of the separation column used was 9 mm in inside diameter and 80 mm in length, and strong base anion exchange resin was packed in the column. Good results was obtained when 0.4 M NaOH was used as the eluent for the separation of silicate and germanate ions, and 0.4 M NaOH-0.02 M Na₂SO₄ for silicate and phosphate ions. The optimum conditions for the coulometric detection of these ions are the following: the working electrode potential kept at 0.10 V vs. ferri-ferrocyanide, H₂SO₄ concentration in (0.4±0.1) N, and reaction time for 5 min at 40°C. The detection limit was 0.2 ppm (0.1 µg, as Si and P) for silicate and phosphate ions. The linear dy-

namic range was (0.2~250) ppm (as P) for phosphate and (0.2~50) ppm (as Si) for silicate. And the coefficient of variation at 50 ppm {ca. 200 ppm (as Ge) for germanate} was less than 2% for these three ions. Alkaline earth and heavy metal ions more than 1000 ppm interfered the determination because of their co-precipitation. Ions of As(V), Sb(V) and Cr(VI), however, did not interfere the detection. The method is useful for the determination of ppm level of these ions in water.

(Received May 4, 1978)

Keywords

Coulometry
Germanate ion
Ion-exchange chromatography
Molybdoheteropoly acid
Phosphate ion
Silicate ion

フェノール溶解法による高純度金属マグネシウム中の酸化マグネシウムの定量

松本 健[Ⓞ], 小泉 貞之, 木羽 敏泰*

(1978年6月14日受理)

100 ml 二口フラスコにフェノール 40 ml を入れ, 予備加熱して脱水してからフラスコ内を窒素ふんい気とした後, 試料の高純度マグネシウム片を加え, 加熱還流すると, 金属はマグネシウムフェノオキシドとなって溶解し, 酸化物は溶けないで残さとなる. 無水メタノールを加えて希釈後, 酸化物残さを分別し希塩酸で溶解した水溶液について, マグネシウムの量を原子吸光法で定量し酸化物量を求める. 本法の精度は高く, 金属表面及び内部の酸化物の総量を簡単迅速に定量できる.

1 緒 言

金属マグネシウムは空気中で酸化されやすいため, 高純度の品位の金属であっても精錬工程や保存中において, 生成した酸化マグネシウムを金属の内部や表面に含有している. この微量の酸化マグネシウムは金属マグネシウムの諸性質に影響を与えるので, 高純度金属マグネシウム中の酸化マグネシウムを簡単迅速に, かつ正確に

定量することは望まれるところである. マグネシウムと酸化マグネシウムはともに各種試薬に対する化学的性質が類似していること, 及び含まれる酸化マグネシウムが微量であることから, 他金属に適用される酸溶解水素発生法や臭素-メタノール法は適用し難く, 又真空昇華法¹⁾も不適である. 既に両者のクロム酸に対する溶解性の差を利用した方法^{2)~4)}が報告されているが, 金属マグネシウムが水に溶解することを考慮すると, 水溶液系を用いるのは好ましくない. 又, 著者らが先に高純度カドミウ

* 金沢大学理学部化学教室: 石川県金沢市丸の内 1-1

ム中の微量の酸化カドミウムを定量するのに、用いた金属をアマルガム化する方法⁵⁾をマグネシウム金属について行ったが、マグネシウム-アマルガムの強い活性のため用いることができなかった。別に小田ら⁶⁾はハロゲンアルキルに対する反応性の差を用いて酸化マグネシウムを定量しているが操作が複雑で熟練を要する。

著者らは多くの非水溶媒系についてマグネシウム及び酸化マグネシウムとの反応を試験し、ついにフェノールを選んだ。すなわち酸化マグネシウムは全くフェノールに溶解しないが、金属マグネシウムは極めてよくフェノールに溶解することを見いだした。よって高純度金属マグネシウム試料をフェノールで処理し、残った酸化マグネシウムを分別して、これを塩酸に溶解し原子吸光法を用いて高い精度と再現性をもって定量できたのでここに報告する。

2 試薬と装置

2.1 試薬

金属マグネシウム：三津和化学薬品製切削片状金属マグネシウム (99.99% 表示)，和光純薬製リボン状金属マグネシウム (99.5% 表示)，か粒状金属マグネシウム (1 級)，英国製リボン状金属マグネシウム (99.9% 表示) を用いた。発光分光分析により調べた結果、三津和化学薬品製、和光純薬製のものとは他元素の分析線でその存在を認めうるものはなかった。

マグネシウム標準溶液：三津和化学薬品製金属マグネシウム (99.99%) の表面を希塩酸、アセトン、エチルエーテルの順に洗浄し、風乾したものの 1 g を精ひょうし、塩酸 (1+1) 20 ml に溶解、水で 1 l の定容とし、 Mg^{2+} 1 mg/ml の溶液を得た。この溶液をストック溶液とし、使用の都度適当に希釈して用いた。

酸化マグネシウム：市販の試薬酸化マグネシウムにはしばしば微量の他金属の酸化物を含まれることを発光分光分析、X線回折による試験で知りえたので、これらを用いないで本研究では次のように調製した。上述の純金属マグネシウムを 6 M 塩酸の少量に溶解し、水を加えて希釈し、希アンモニア水を加えて pH 7 とし水酸化マグネシウムの沈殿を形成させる。沈殿のあるまま溶液を蒸発乾固し、電気炉で (500~600) °C で恒量になるまで熱する。得られた酸化マグネシウムにつき X線回折図を求めたが、ASTM カード記載のものとは一致し、又発光分光分析によっても他元素の分析線は認められなかった。

フェノール：市販特級フェノールを使用の都度、適量を反応フラスコに入れ、沸点の 180 °C まで加熱し、更に 5 min 加熱を続けることにより、含まれる微量の水をフェノールとの共沸混合物 (bp 99.5 °C) として本研究に影響を与えない程度に除いて用いた。

メタノール：市販 1 級メタノールにヨウ素と金属マグネシウムを加え、加熱還流し含まれる水をすべて反応させた後、使用の直前に分留精製し、本研究に影響を与えない程度に脱水して用いた。

窒素ガス：市販の窒素ボンベ (純度 99.9% 以上) から得られるものを、ピロガロール 20 g、水酸化カリウム 20 g を 60 ml の水に溶解した溶液に通し、更に亜鉛アマルガムを加えたバナジウム (II) 溶液に通して酸素を除いた後、乾燥用塩化カルシウム管に通して水分を除いて用いた。

炭酸ガス：キップの装置を用いて大理石と塩酸を作用させて発生させたものを用いた。

2.2 装置

原子吸光装置：日立製 170-50 型、浜松テレビ社製中空陰極ランプ (マグネシウム用：2854 Å)，空気-アセチレン炎を用いた。

X線回折装置：理学電機製 GEIGER FLEX

発光分光装置：島津製 GL-170 型、スリット幅 0.010 mm，露光時間は標準鉄 15 s，試料 30 s で断続アーク発光させ、フジプロセス乾板に撮影した後、島津投影式測微光度計 PD-20 型を用いてスペクトル線を検出した。

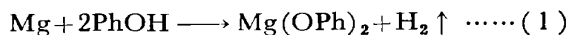
Karl Fisher 滴定装置：メトローム社製 E 452

グローブボックス：60 cm × 60 cm × 35 cm のステンレス板で組み立てた。外壁に穴をあけ、窒素ガスを通ずる管と吸引用過用の管を取り付けた。

3 実験、結果及び討論

3.1 金属マグネシウムのフェノールへの溶解

金属マグネシウムはフェノールと反応し、マグネシウムフェノキシドを生成して溶解する。この反応が化学量論的に進むことを以下に示すように発生する水素を測容して確かめた。



測定装置は Fig. 1 のように組み立てた。100 ml の二口フラスコ (F) にフェノール 40 ml と金属マグネシ

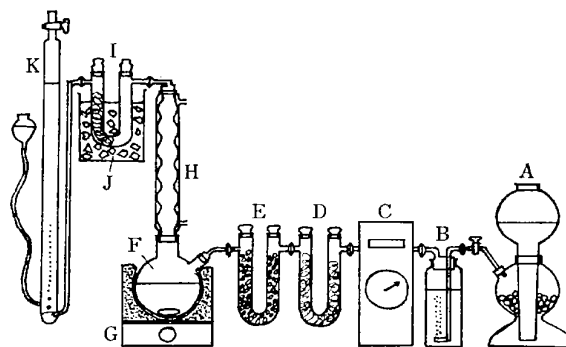


Fig. 1 Apparatus for measuring hydrogen generated by the reaction between magnesium metal and phenol

A : Kipp's gas generator (CO₂ gas); B : Washing bottle; C : Gas meter; D : Absorbent cotton; E : Calcium chloride anhydrous tube; F : Reaction flask; G : Heater and mixer; H : Air condenser; I : Trap (glass wool); J : Ice-water bath; K : Gas burette (50 ml), filled with 50% (w/v) KOH solution

ウム (33~35)mg を入れ、小型のテフロン製かくはん子を入れて、一方の口に空気冷却器(H)を取り付ける。冷却器の先端を 50% 水酸化カリウム水溶液を満したガスビュレット(K)に連結する。空気冷却器とガスビュレットの間にはフェノールガスを捕集するためのトラップ(I)を入れる。反応フラスコのもう一方の口からガスメーター(C)を通して炭酸ガスを流し、装置全体の空間を炭酸ガスで十分に置き替えた後、反応フラスコをマントルヒーター(G)で加熱し、フェノールを磁気かくはんしながら反応を開始する。加熱を 200°C に保ち、発生する水素を炭酸ガスの流れによりガスビュレット(K)に集める。反応終了後、ガスビュレット中に捕集された水素ガス量を測容し、更に爆発法により水素量を求めた。Table 1 は金属マグネシウムがフェノールに式(1)に従って溶解することを示す。

Table 1 Gas analysis of hydrogen generated by the reaction between magnesium metal and phenol

Mg metal taken (mg)	H ₂ (ml)	
	calculated	measured†
33.5 ₃	33.4	33.2
35.2 ₁	35.0	35.3
35.0 ₀	34.7	35.0

† 26.8°C, 756.2 mmHg

3.2 酸化マグネシウムとフェノールとの反応

空気冷却器を取り付けた 100 ml 二口フラスコにフェノール 40 ml を入れ、これに酸化マグネシウム(2~75) mg を投入し、小型のテフロン製かくはん子によりフェノールを磁気かくはんしながらマントルヒーターで加熱還流する。(30~60)分後に加熱を止め、(50~60)°C に放冷し、無水メタノール 30 ml を加えて希釈した後、反応溶液をガラスフィルター(1G5)を通して吸引濾過する。フィルター上に捕集された酸化マグネシウムを無水メタノールで十分に洗浄した後、2 M 塩酸 50 ml を加えて溶解し、定容フラスコに移し入れ、定容とした溶液中のマグネシウムを原子吸光法で定量した。Table 2 に示すよ

Table 2 Dissolution of MgO by reaction with phenol

MgO taken (mg)	Heating time at 180°C (min)	Recovery of MgO (%)
2.42	30	98.7
12.0	30	99.4
41.4	30	99.5
74.1	30	99.0
30.2	60	99.6

うに酸化マグネシウムはフェノールに全く溶解しない。

3.3 フェノール及びメタノール中の水分の影響

反応溶媒であるフェノール及び希釈剤であるメタノールに含まれる微量の水分は、反応生成物であるマグネシウムフェノキシドを加水分解し、又フェノールに不溶の水酸化マグネシウムを生成し、誤差を与えると考えられる。

市販特級フェノールに含まれる水分はカールフィッシャー法で測定したところ、0.05% であることが分かった。しかし使用に際してあらかじめフェノールを加熱し、含まれる水をフェノールとの共沸混合物として除去すると、その含水率は 0.005% となった。そこで、この脱水フェノールに既知量の水を添加し、水の影響について調べた。空気冷却器を取り付けた 100 ml の二口フラスコに脱水フェノール 40 ml を入れ、これにマイクロシリンジを用いて一定量の水を添加した後、マントルヒーターで加熱し磁気かくはんする。フェノールが沸騰したところで反応フラスコの共せんをした一方の口から、精ひょうした金属マグネシウムを投入する。直ちに水素ガスを発生しながら金属マグネシウムは溶解する。水素ガスの発生がもはや認められなくなってから、更に 10 分間加熱を続け、金属マグネシウムを完全に溶解する。反応フラスコを(50~60)°C まで放冷した後、無水メタノール 30 ml を添加して反応溶液を希釈する。反応溶液をガラスフィルター(1G5)を通して吸引濾過する。無水メタノール 200 ml を用いて反応フラスコ、ガラスフィルターを十分に洗浄した後、フィルター上に捕集されたマグネシウムを 2 M 塩酸を加えて溶解し、定容フラスコに移し入れ、水で定容とした後、溶液中のマグネシウムを原子吸光法で定量した。Fig. 2 はその結果を示す。酸化マグネシウムの値は溶媒の含水率が高いと高くなり、明らかに加水分解によると考えられる。しかし、0.2% 以下の含水率では一定値が得られることから、著者のように作製した脱水フェノールは使用して差し支えないことが分かる。同様に無水メタノール(含水率 0.02%)に一定量の水を添加したものをを用いて、フェノールについて行ったのと同じ操作を行った。Fig. 3 はその結果を示し、1% 以下の含水メタノールではその影響は見られなかった。以上の操作はすべて乾燥窒素ガスふんい気下でグローブボックス中で行った。

3.4 金属マグネシウム中の酸化マグネシウムの定量

3.1~3.3 の実験の結果、フェノール溶解法により金属マグネシウムと酸化マグネシウムが分離できることが分

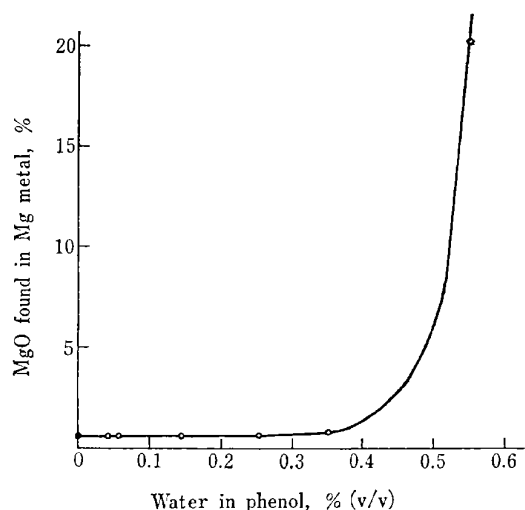


Fig. 2 The effect of water in phenol on the dissolution of magnesium metal with phenol

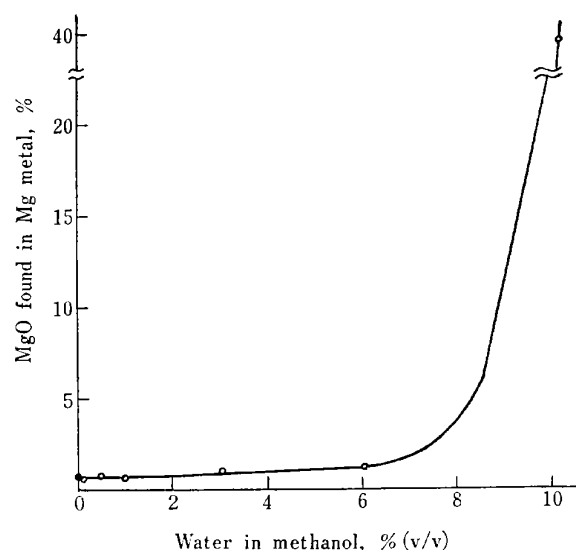


Fig. 3 The effect of water in methanol on the dissolution of magnesium metal with phenol

かったので、高純度金属マグネシウム中の微量酸化マグネシウムの定量操作法を次のように組み立てた。三津和化学薬品製切削片状金属マグネシウム (99.99%), 和光純薬製リボン状金属マグネシウム (99.5%), か粒状金属マグネシウム (1級), 英国製金属マグネシウム (99.9%) を使用して、それらに含まれる酸化マグネシウムの定量を行った。すべてのガラス器具は加熱乾燥後、デシケーター中で保存したものを使用し、乾燥窒素ガスのふんい気下でグローブボックス中で全操作を実施した。

100 ml 二口フラスコにフェノールの 40 ml を入れ、一方の口に小型の蒸留用コンデンサーを取り付け、他方

の口には共せんをする。フラスコをマントルヒーターで加熱し、フェノールが溶液となった時点で共せんをした口から、小型のテフロン製かくはん子を投入し、フェノールを磁気かくはんする。加熱を続けフェノールが沸騰してから、5 分間フェノールを蒸留する。この操作で含まれる微量の水はフェノールとの共沸混合物として、反応フラスコから除去できる。次に蒸留用コンデンサーをすばやく取り去り、代わりに小型の球入れ冷却器を反応フラスコに取り付ける。冷却器は水を通さず空気冷却とする。フェノールを加熱、磁気かくはんしながら、共せんをした口から精ひょうしたマグネシウム金属試料を投入する。直ちに水素ガスを発生しながら金属マグネシウムが溶解する。水素ガスの発生が認められなくなつてから、更に 10 分間加熱を続け、金属マグネシウムを完全に溶解する。反応フラスコを (50~60)°C に放冷後、反応溶液に無水メタノール 30 ml を添加し、マグネシウムフェノキシドを溶解、希釈した後、フェノール-メタノール溶液をガラスフィルター (1G5) を通して吸引濾過する。不溶残さの酸化マグネシウムはフィルター上に捕集される。無水メタノールで十分洗浄した後、ガラスフィルター上に 2 M 塩酸の 50 ml を注ぎ入れ、酸化マグネシウムを溶解する。純水で更に十分に洗浄して、その溶液をメスフラスコに移し入れ、定容とした溶液中のマグネシウムを原子吸光法により定量した。Table 3, 4, 5, 6 にその結果を示す。Table 3, 4 から分かるよ

Table 3 Determination of total MgO in Mg metal (finders)

Mg metal taken (mg)	MgO found		
	(mg)	(%)	
18.8	0.041	0.22	$\bar{x} = 0.20\%$ $n = 6$ $\sigma = 0.0325$ c. v. = 16.3%
55.3	0.088	0.16	
102	0.245	0.24	
102	0.177	0.17	
102	0.166	0.16	
103	0.232	0.22	

Purity of Mg finders : 99.99%

Table 4 Determination of total MgO in Mg metal (ribbon)

Mg metal taken (mg)	MgO found		
	(mg)	(%)	
35.1	0.20	0.57	$\bar{x} = 0.61\%$ $n = 7$ $\sigma = 0.0245$ c. v. = 4.02%
33.7	0.20	0.59	
34.1	0.21	0.62	
31.6	0.20	0.63	
34.4	0.22	0.64	
36.5	0.23	0.63	
33.7	0.20	0.59	

Purity of Mg ribbon : 99.5%

Table 5 Determination of total MgO in Mg metal (ribbon)

Mg metal taken (mg)	MgO found		
	(mg)	(%)	
21.0	0.75	3.57	$\bar{x}=3.43\%$ $n=5$ $\sigma=0.151$ c. v. = 4.40%
22.1	0.73	3.30	
25.4	0.91	3.58	
30.0	0.96	3.20	
100	3.48	3.48	

Purity of Mg ribbon : 99.9%

Table 6 Determination of total MgO in Mg metal (granule)

Mg metal taken (mg)	MgO found		
	(mg)	(%)	
26.6	0.95	3.57	$\bar{x}=3.30\%$ $n=6$ $\sigma=0.228$ c. v. = 6.91%
29.3	0.88	3.00	
65.3	2.11	3.23	
66.6	2.24	3.36	
79.0	2.42	3.06	
120	4.31	3.59	

Purity of Mg granule : Extra pure

うに、99.99%の高純度の金属マグネシウムであっても、0.20%の酸化マグネシウムを含み、99.5%の純度のものは0.61%の酸化マグネシウムが介在している。高純度金属マグネシウムの保管の難しさを表している。しかし、 σ 値は0.0325, 0.0245と精度よく、よい再現性で定量できた。Table 5は研究室で十数年放置されていたもので、顕著に金属表面が酸化されていたため、その結果は99.9%の高純度表示であっても、酸化マグネシウム3.43%と極めて高い含有率を得た。又、Table 6のか粒状試料はその表面積が大きいことと、純度が比較的低いことから、酸化マグネシウムの含有率は3.30%であった。変動係数は4.40%, 6.91%といずれも精度、再現性ともに十分であった。

3.5 本法の適合性

3.4で本法は十分な精度と再現性で金属マグネシウム中の酸化マグネシウムを定量しうることが分かった。そこで、金属マグネシウムの表面に形成される酸化マグネシウムについて考察し、本法の適合性を確かめた。

純度99.5%のリボン状金属マグネシウムを希塩酸で洗浄し、表面の酸化マグネシウムを除去した後、水、エタノール、アセトンで順次洗浄して、シリカゲルの入ったデシケーター内に置き、(15~20)分間乾燥した。この金属マグネシウムを30 mlの結晶ざら数個に入れ、精ひょうした後、室温で水蒸気を飽和させたデシケーター内

に放置して、金属表面を酸化させた。1日、1週間、2週間後にそれぞれ試料を取り出し、デシケーター内で24時間乾燥して、試料の酸化による重量変化、 Δw を求めた。又、本法によって酸化マグネシウムを定量した。Fig. 4は酸化過程に見られる重量変化の関数として、試料中の酸化マグネシウムを示した。酸化マグネシウムの量と Δw との間の良い直線関係は、金属マグネシウム中の酸化マグネシウムを定量するのに、本法が十分に適合していることを示すものである。又、この酸化処理過程では金属マグネシウムの表面に酸化マグネシウムだけでなく、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウムなども形成されていると考えられるので、炭酸マグネシウムについて本法を適応した結果、Table 7に示すように、その回収率は十分であった。ゆえに本法では酸化マグネシウム以外の酸素化合物をもすべて酸化マグネシウムとして定量しているといえる。

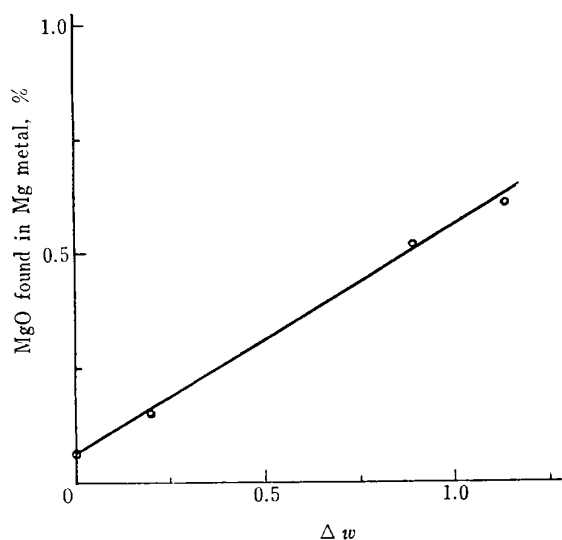


Fig. 4 The increase of the weight of magnesium metal during standing and the amounts of magnesium oxide determined by this method

Table 7 Recovery of MgCO_3 after the reaction with phenol

MgCO ₃ taken (mg)	(as MgO taken) (mg)	MgO found	
		(mg)	(%)
2.68	(1.28)	1.17	91.4
16.0	(7.65)	7.63	99.7
19.2	(9.19)	9.14	99.5
110	(52.5)	54.1	103

4 結 言

本法によれば高純度の金属マグネシウム中に含まれる

微量の酸化マグネシウムを, 少量の試料を用いて, 短時間で再現性よく, 高い精度で定量することができる.

(1976年10月, 分析化学会
第25年会において一部発表)

文 献

- 1) H. J. Allsopp : *Analyst*, **81**, 469 (1956).
- 2) F. Ferran, P. Belin : *Compt. Rend.*, **259**, 2645 (1964).
- 3) Kh. K. Ospanov, S. D. Alimpeva : *Zavod. Lab.*, **37**, 1045 (1971).
- 4) T. A. Hiller, V. A. Stenger : *Anal. Chem.*, **46**, 2019 (1974).
- 5) 木羽敏泰, 松本 健, 清水源治 : 本誌, **24**, 116 (1975).
- 6) 小田伸彬, 沢辺重治 : 工化, **59**, 1445 (1956).

☆

Determination of magnesium oxide in and on the high purity magnesium metal by the phenol dissolution method. Ken MATSUMOTO, Sadayuki KOIZUMI and Toshiyasu KIBA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa University, 1-1, Marunouchi, Kanazawa-shi, Ishikawa)

A 40 ml of phenol was put in 100 ml two neck round-bottom flask equipped with a conventional distillation device and a ground glass stopper, and heated to the boiling point of phenol, 180°C. During this treatment, a slight amount of water contained in phenol was eliminated from phenol as the azeotropic vapor mixture of phenol and water at 99.5°C,

and phenol was thoroughly dehydrated. After the distillation device was replaced by a reflux condenser, a piece of magnesium metal sample was put quickly into the flask through the side neck. Then the content was heated under stirring at 180°C, until magnesium metal diminished completely in phenol, forming magnesium phenoxide, while magnesium oxide remained as residue. The reaction mixture was cooled to (50~60)°C, and anhydrous methanol was added to keep phenol and magnesium phenoxide in dissolving form. The residual magnesium oxide was caught on a sintered glass filter (1G5) and dissolved in 50 ml of 2 M hydrochloric acid. The solution was diluted to a definite volume and magnesium in the solution was determined by the atomic absorption spectrometry. All the experiments were carried out in a glove box in dry nitrogen atmosphere to avoid the influence of oxygen and water from air. By the above procedure a minute amount of magnesium oxide could be determined precisely with high reproducibility. To clarify the behaviors of magnesium metal and magnesium oxide in this separation process additional experiments were also done.

(Received June 14, 1978)

Keywords

Atomic absorption
Magnesium metal
Magnesium oxide
Phenol dissolution