室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

重量法による正リン酸塩の一分析法

メタデータ	言語: jpn
	出版者: 室蘭工業大学
	公開日: 2014-05-21
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 上野, 幸三
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3048

重量法による正リン酸塩の一分析法

上 野 幸 三

A Gravimetric Determination of Ortho-Phosphate

Kozo Ueno

Abstract

Ortho-phosphate is determined gravimetrically, volumetrically or colorimetrically, or by other methods. But, of these methods, only the colorimetric method is practicable at ordinary or room temperature. And in the case of colorimetric method by the coloration of molybdenum blue, we can not obtain the exact resnlts with our naked eyes. In this case, the exact results are obtained only by such instruments as spectro-photometer and photometer.

I found it to be able to determine ortho-phosophosphate gravimetrically at 25°C., without using such instruments, by the comparatively simple operation, and investigated the effect of the washing solution of the precipitate and the times of washiug of the precipitate.

I 緒 言

正リン酸塩の定量法としては周知の如く重量法によるもの[1]，容量法によるもの[2]，比色法によるもの[3]，その他の諸法によるもの[4]があるが，これらの諸法のうち常温又は室温で実施できるものは比色法によるものだけである。又モリブデン青の発色による比色法も，肉眼によるものは正確度の点からいえば余り良い方法とはいえず，光電比色計，光度計等によらなければ結果の正確さはえられない。著者はこれらの機器を用いずに割合に簡単な操作で，25°Cで，正リン酸塩を重量法で定量できることを見出し，更に沈デンの洗浄液および洗浄回数による影響を検討した。

---

1 例えば M. V. Bahaev, Zavodskaya Lab : 15, 1108 (1949) ; Clément Duval : Chim. anal., 31, 173 (1949) ; T. Dupuis & C. Duval : Anal. Chim. Acta, 4, 256 (1950) ; R. B. Randolph & F. S. Grimaldi : U. S. Geol., Survey, Bull., 992, 49 (1953)

2 例えば L. T. Jones : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 536 (1942) ; J. L. Kassner & M. A. Ozier : Anal. Chem., 22, 194 (1950) ; W. R. Simmons & J. H. Robertson : Ibid., 22, 294 (1950) ; H. N. Willson : Analyst, 76, 65 (1951)

3 例えば L. S. Stoloff : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 636 (1942) ; H. E. Wirth : Ibid., 14, 722 (1942) ; G. A. Johns : Power, 86, 112 (1942) ; J. B. Summer : Science, 100, 413 (1944) ; C. Ferrari : Proc. Intern. Congr. Pure and Applied Chem. (London). 11, 125 (1947) ; D. F. Clausen & J. H. Shroyer : Anal. Chem., 20, 925 (1948) ; U. T. Hill : Ibid, 23, 1496 (1951) ; 池田長生 : 日化誌, 72, 23 (1951) ; Geo R. Nakamura : Anal. Chem., 24, 1372 (1952) ; M. Codell & J. J. Mikula : Ibid., 25, 1444 (1953) ; Rasin Tulus & Ayhan Ulubelen : Rec. fac. sci. univ. Istanbul, 18A, 268 (1953)

4 例えば I. M. Kolthoff & G. Cohn : Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 412 (1942) ; J. A. C. Mc Clelland & P. J. Hardwich : Analyst, 69, 305 (1944) ; N. Ya Khlopin, N. A. Rafalovich & K. P. Privalova : Zavodskaya Lab., 15, 1305 (1949) ; U. cupr & M. Hemala : Pubs. faculte' sci. univ. Masaryk, No. 313, 30 (1949) ; R. N. Boos & J. B. Conn : Anal. Chem., 23, 674 (1951) ; E. L. Racicot : Ibid., 23, 1873 (1951) ; A. Gee & V. R. Deitz : Ibid., 25, 1320 (1953)

Ⅱ 試料、試薬および実験操作

A 試料および試薬：試料は第二リン酸ソーダ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$)（特級）を再蒸留水から1回再結晶し，105～110°C で恒量になるまで加熱脱水したものを用い，試料溶液25ml中に約0.1gを含むようにする。

実験に用いた試薬は次の通りである。

(1) 硝酸：6規定（試料溶液を酸性にする）および 2：10,000（沈デン洗浄液）。何れも特級品をそれぞれの濃度に希釈する。

(2) モリブデン酸アンモニウム：モリブデン酸アンモニウム（特級）90gと硝酸アンモニウム（特級）240gとを100ml. の6規定アンモニア水にとかし水を加えて 1l. とする。以下これをモリブデン試薬と称する。使用の際倍に希釈する。

(3) 硝酸カリウム：1%水溶液。沈デン洗浄液。

(4) 硝酸アンモニウム：1%水溶液。沈デン洗浄液。

(5) エチルアルコール：95%，一級品，沈デン洗浄液。

(6) エチルエーテル：一級品，沈デン洗浄液。

(7) アンモニア水：特級品を 6規定に希釈。グラスフイルター上の沈デンを溶解し，グラスフイルターを連続使用に供する。

B 実験操作：L. T. Jones[2]は25°Cで正リン酸塩をリンモリブデン酸アンモニウムとして沈デンさせ，これをロ別し過剰のアルカリに溶解，これを酸で逆滴定する方法を発表したが，著者はJonesの沈デン生成条件を多少改め，従来生物化学で微量のリンの定量に用いていたH. Liebig法[5]をロ過方法を多少改めて常量のリン酸塩の定量に応用した。その操作は次の通りである。

即ち試料溶液（約0.1g/25ml.）を水で100ml. に希釈し，25°Cで30分間予熱後重湯煎上で25°Cに保ちながら 6規定硝酸 4.1 mlを加えて酸性にし，攪拌しつゝ倍に希釈したモリブデン試薬40ml. をピペットから滴下し約15分間で加え終るようにする。これを25°Cに2時間保ち，次に室温（12～18°C）に2時間放置する。生じた沈デンをグラスフイルター No. 4 で吸引ロ過し，洗浄液で沈デンを完全にグラスフイルター上に移し更に洗浄液で沈デンを洗い，合計10回100 ml. の洗浄液で洗う。更にエチルアルコール，エチルエーテルの順に各2回ずつ沈デンを洗い，真空デシケータ内で30分間減圧乾燥後，グラスフイルターを天ビン内に5分間放置，沈デンの重さをはかる。

この場合リンの含量は次式によつて与えられる。即ち

5 江上不二夫著： 核酸および核タン白質 上，P. 160

$$P\% = \frac{\text{沈デンの重量} \times 0.01456}{\text{試料の重量}} \times 100$$

但し 0.01456という係数は実験的なものであり，本実験に使用した試験中のリンの理論含量は21.820%である。

なおグラスフイルター上の沈デンは実験終了後アンモニア水に溶解，洗浄液，エチルアルコール，エチルエーテルの順で洗い，真空デシケータ内で減圧乾燥してグラスフイルターを連続使用に供する。

Ⅲ 実験結果および考察

A 予備実験：上述の実験操作を決定するためまず次の如き予備実験を行つた。

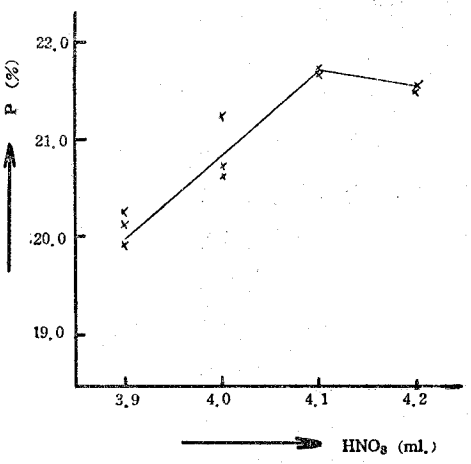
1 硝酸量の影響：試料(約0.1g/25ml.)中のリン酸塩をリンモリブデン酸アンモニウムとして沈デンさせるには，モリブデン試薬を原液のまま20ml.を用いる場合，簡単な実験の結果 4 ml.前後を必要とし，これよりも少量では沈デンは完全ではなく，又多量では黄色のリンモリブデン酸アンモニウムの沈デンの上に白色の沈デン[6]を生じ，定量の結果が不確実であることを知つた。従つてリンモリブデン酸アンモニウムを完全に沈デンさせるには最適の硝酸量，換言すれば最適の酸性度が存在することが確実である。

これを決定するために硝酸を3.9～4.2ml.の間で0.1ml.ずつ変え上述の操作でリン酸塩を定量した。但しモリブデン試薬は原液のまゝ，洗浄液はJones[2]の報告通りに硝酸アンモニウムを用いた。その結果は第 1 表に示す通りで，これを図示したのが第1図である。

第 1 表 硝酸量の影響

HNO_3,ml.	3.9	4.0	4.1	4.2
P, %	20.134	20.636	21.652	21.507
	19.921	21.258	21.668	21.546
	20.285	20.720	21.693	21.560
平 均	20.113	20.871	21.671	21.538

この結果から明らかな如く，硝酸4.1ml.の場合が最も結果が良好で，4.2ml.になると黄色のリンモリブデン酸アンモニウの沈デンの上に少量ではあるが白い沈デンを生じ，洗浄によつて洗液が白濁する。



第 1 図 硝酸量の影響

6 白色の沈デンは恐らく硝酸によつて分解された酸化モリブデンと考えられる。

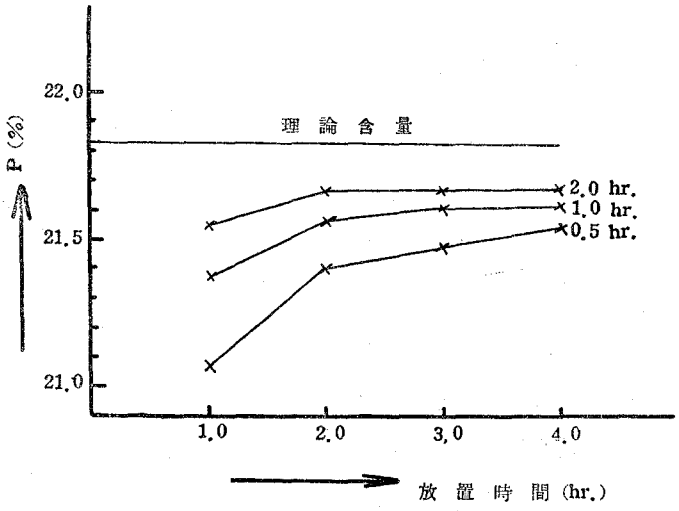
2　反応時間および放置時間の影響：Jones[2]の報告によるとモリブデン試薬を加えてから25°Cに 30分，室温に15分保てば沈デンの生成は完結している。著者はこれを確かめるために25°Cに保つ時間（以下反応時間と称する）と温室に放置する時間（以下放置時間と称する）とを変化させてリン酸塩の定量を行つた。この場合は硝酸を4.1ml.，洗浄液は硝酸アンモニム，モリブデン試薬は原液のまゝ 20ml. を用いた。その結果は第2表および第2図に見られる通りである。

第 2 表　反応時間および放置時間の影響

放置時間, hr.	反応時間, hr. 0.5		1.0		2.0	
	P, %	Δ P, %	P, %	Δ P, %	P, %	Δ P, %
1	21.061	0.759	21.376	0.444	21.548	0.272
2	21.408	0.412	21.567	0.253	21.671	0.149
3	21.482	0.338	21.614	0.206	21.670	0.150
4	21.527	0.293	21.619	0.201	21.671	0.149

但し　$\Delta P, \% = (P_{theor} - P_{obsd}), \%$

以上の結果から明らかな如く反応時間を 2時間，放置時間を 2時間以上にした場合の結果が最も良好であり，この結果から推定すれば反応時間を 2時間以上にすれば更に良好な結果がえられるものと考えられるが後述するようにモリブデン試薬の濃度を変え洗浄液を硝酸カリウムに変えることにより，更に好結果をうることが明らかつたので，反応時間を 2時間以上にすることは単に実験に時間を長くかけることになるので中止した。又反応時間を2時間とすれば放置時間を2時間以上にしても結果的に変りがないので，反応時間，放置時間共に2時間で充分である。



第 2 図　反応時間および放置時間の影響

3　モリブデン試薬の濃度の影響：著者の方法によつて生ずるリンモリブデン酸アンモニウムの沈デンは相当に細かく，H. Liebig法[5]によるNo. 2のグラスフイルターにアスベストを3～5mm. の厚さに敷いたもので吸引ロ過しても，沈デンが多少ロ液に入つて来るので No. 4のグラスフイルターに変えた程である。従つてできるだけ沈デンを大きくしてロ過を容易にすることが操作上望ましい。そのためモリブデン試薬を原液のまま20ml. 用いた場合と，倍に希釈して40ml. 用いた場合とを比較した。この場合硝酸は4.1ml.，反応時間および放置時間は共に2時間，洗浄液は硝酸アンモニウムを用いた。モリブデン試薬を加える場合はピペットから徐々に滴下し充分に攪拌した。その結果は第3表に示す通りで，モリブデン試薬の濃度を半分にした方が結果は良好である[7]。

第 3 表　モリブデン試薬の濃度の影響

試料番号		1	2	3	平　均
P,	A	21.652	21.668	21.693	21.671
%	B	21.754	21.725	21.713	21.731

A：モリブデン試薬原液のまゝ20ml. 使用

B：モリブデン試薬を倍に希釈し40ml. 使用

B　洗浄液および洗浄回数の影響：上述の予備実験でリンモリブデン酸アンモニウムの沈デン生成の最適条件を決定したので，この条件即ち硝酸4.1ml.，モリブデン試薬を倍に希釈して40ml.，反応時間および放置時間を共に2時間の条件を用いて，リンモリブデン酸アンモニウムの沈デンを作り，沈デン洗浄液を硝酸カリウム，硝酸アンモニウムおよび硝酸にした場合ならびに洗浄回数による影響を検討した。

1　硝酸カリウムの場合：1％の硝酸カリウムを沈デン洗浄液とし，洗浄回数を5，10，13回と変えた場合の結果を第4表に示す。これを図示したものが第3図である。但し洗浄液1回の使用量は 10ml. である。

第 4 表　洗浄液および洗浄回数の影響

洗浄液／洗浄回数	KNO_3		NH_4NO_3		HNO_3	
	P, %	ΔP, %	P, %	ΔP, %	P, %	ΔP, %
5	21.746	0.074	21.703	0.117	21.260	0.560
10	21.746	0.074	21.695	0.145	21.212	0.608
13	21.704	0.116	21.565	0.255	21.111	0.709

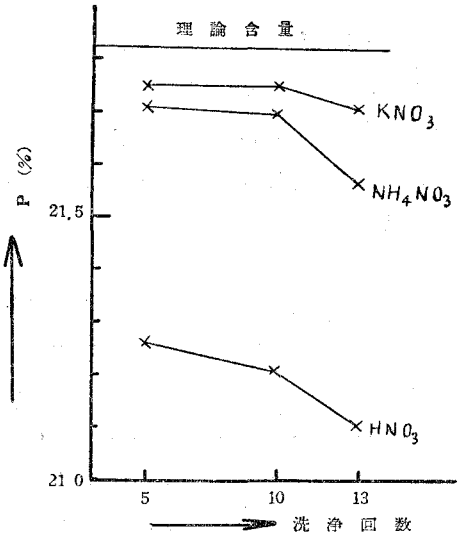
この結果から明らかな如く洗浄回数を 5 回とした場合と 10 回とした場合とは同じ結果であ

7　リンの含量で0.003％の差は沈デンの重量で0.0002gの差に相当する。従つてリン含量の0.06％の差は沈デンの重量で0.004gの差に相当することになる。

るが，13回にすると多少リンの含量が減少している。これは洗浄回数を13回にすると沈デンが多少硝酸カリウムによつて溶かし出されることを示している。又洗浄回数を10回までとすると他の 2種の洗浄液にくらべて結果が非常によいから，硝酸カリウムが最もよい洗浄液ということになる。

2　硝酸アンモニウムの場合：1%硝酸アンモニウムを洗浄液とした場合の洗浄回数による影響も同じく第4表および第3図に示してある。

この結果から明らかな如く，硝酸アンモニウムを洗浄液とすると硝酸カリウムの場合よりも何れもリン含量が低く出ている。これは沈デンが硝酸アンモニウムによつて溶かし出されることを示し，洗浄回数を増すにつれてリン含量が減少していることによつても知りうる。即ちリンモリブデン酸アンモニウムの沈デン洗浄液としては硝酸アンモニウムが硝酸カリウムよりも不適当である。



第 3 図　沈デン洗浄液と洗浄回数の影響

3　硝酸の場合：　2：10,000の硝酸を洗浄液として用いる場合には，第4表および 第3図に見られる通り，沈デンを溶かし出す度合は硝酸アンモニウムの場合より更に著しく，硝酸の場合には沈デンの溶解以外に沈デンの分解も伴うため，リン含量が他の洗浄液にくらべて著しく低いのではないかと考えられる。沈デンの分解をその理由と考えているのは，硝酸をグラスフイルター上に注ぐと急に口過速度が低下し，上の2つの洗浄液の場合には口過洗浄に要する時間が0.5～1時間であるのに，この場合には1.5～2時間を要する。これは硝酸によつて沈デンが分解され，分解生成物がグラスフイルターの口過板の目をつめるためではないと考えられる。

以上の結果からもリンモリブデン酸アンモニウムの沈デン洗浄液としては2：10,000の硝酸が 3種の洗浄液のうちで一番不適当であるのみならず，著者の方法でリンモリブデン酸アンモニウムの洗デンを作る場合の沈浄液としてはむしろ使用しない方が得策ともいえる。

この硝酸の場合の結果は柴田，築山両氏[8]の結果とは全く反対で，両氏の報告によると容量法でリン酸塩の定量を行う場合の沈デン洗浄液を決定するため，1滴のカ性ソーダ溶液（1/10規定）にフエノールフタレンを 1滴加えて赤く着色させた溶液を脱色させるに要する洗浄液の容量を洗浄回数を変化させて求め，それから2：10,000の硝酸が最もよい洗浄液であるとして

8　柴田貞雄，築山鈴男：分析化学，第1巻，第2号（1952）

いるが，実際にリン酸塩の定量を行つているわけではない。この点に多少の疑問が存在しているが，あるいはリンモリブデン酸アンモニウムの沈デン生成条件で硝酸に溶けやすい状態と然らざる状態とが存在しているのかも知れない。この点に関しては今後の研究にまたねばならない。

Ⅵ 総　　括

以上の実験結果をまとめると次の通りである。

(1) 試料約0.1g/25 ml. に対しては 6規定硝酸 4.1 ml.，モリブデン試薬（原液を倍に希釈したもの）40ml. を用いる。

(2) 25°Cに 2時間，室温に 2時間保てば沈デンの生成は殆んど完全である。

(3) 沈デン洗浄液としては 1%硝酸カリウムが最も適しており，1回 10ml. ずつ使用し洗回数は10回を越してはならない。

終りに当り実験の一部を担当された丹羽光範，木崎盛一郎の両君に厚く感謝の意を表する次第である。　（昭和29年4月，日本化学会第7年会で講演）

（昭和29年6月18日受付）