



珪酸ソーダの品質比較とSiO₂の分子構造の解析

Comparison of the Quality of Sodium Silicates and Analysis of the Molecular Structure of SiO₂ in Sodium Silicate

坂本 剛^{*}, 小川喜久子, 宮部慎介

Takeshi SAKAMOTO^{*}, Kikuko OGAWA and Shinsuke MIYABE

Components and building units of SiO₄ in commercial Sodium silicate(Na₂O·3SiO₂) were analyzed. ²⁹Si-NMR studies revealed that the molecular state of sodium silicate is different in various sodium silicate solutions. Qⁱ (i=0~3) denotes the number of oxygen atoms shared by Si atoms. The amount of Si atoms in Qⁱ was Q³ > Q² > Q¹ > Q⁰ for all samples. Nevertheless, the ratio of Si atoms in Qⁱ is different between various sodium silicates. Si-O-Si bonds were cleaved by dilution, so that the number of SiO₄ units with a lower degree of polymerization was increased. From the analysis of sodium silicate, silica sand and silicate glass by fusing together silica sand and soda ash, it was clarified that the trace components in sodium silicate originated from trace components in silica sand and the silicate glass in the serial production process.

1 緒 言

珪酸ソーダ(水ガラス)は古くから知られた工業製品であり, 合成洗剤・石鹼等洗浄剤や, 接着剤・バインダーの原料等幅広く使用されている。珪酸ソーダは, 珪砂とソーダ灰を混合溶融して得られるガラス(カレット)を適量の水で溶解して得られ, 当社でも西淀川工場において製造されている。一般式はNa₂O·nSiO₂·mH₂Oで表現され, n=3, すなわちSiO₂/Na₂O=3/1のものを珪酸ソーダ3号という。

近年, シリカはファインケミカルや機能材料への展開が加速されている。そのシリカ源として一般的に広く用いられているものの一つが珪酸ソーダである。そのような高度な産業分野では, 珪酸ソーダ中の主成分・微量成分量やSiO₄ユニットの骨格構造の相違が製品品質や化学特性に影響を与えると考えられる。また, このような特性はメ・カ・により僅かに異なると予想されるが, これまでのところ必ずしも明確にはされていない。そこで, 当社及び国内の主要な数社の珪酸ソーダを用いて, 以下のことを目的として実験を行った。

1) 各種珪酸ソーダ及びその原料である珪砂とカレットの分析により, 試料間の主成分及び微量成分量の相違を明

らかにすると同時に微量成分の由来経路を明らかにする。

2) 各種珪酸ソーダのSiO₄ユニットの骨格構造を解析し, 試料間の構造上の相違を明確にする。

本実験では, 更に珪酸ソーダの濃度変化に伴う分子構造の変化についても解析を行った。その結果, 幾つかの新たな知見が得られたので報告する。

2 実 験

2.1 測定サンプル

今回測定した当社製及び他社製の珪酸ソーダ3号とその原料である珪砂・カレットをTable 1に示す。以下, 7種の珪酸ソーダはA-F, 珪砂3種はN-P, カレット7種はG-Mのアルファベットで表す。

2.2 主成分分析

各種珪酸ソーダ3号の主成分は滴定法により定量した。すなわち, Na₂Oの濃度は, サンプルにメチルオレンジ指示薬を加え, 塩酸で滴定してその使用量から算出した。また, SiO₂の濃度は, サンプルを塩酸で中和し, ぶつ化カリウムを加え, さらに塩酸を反応必要量より過剰に加えた後, 塩化カリウムを加えて冷却し, 水酸化カリウム溶液

Table 1 Suppliers of various sodium silicates and their starting materials.

Sodium silicate	Silicate glass	Silica sand
A	G	N
B	H	O
C factory1	I+J	N
C factory2	I+J	N
D	K	P
E	L	P
F	M	P

で逆滴定して、反応完結に要した塩酸量から求めた。

2.3 微量成分分析

試料5.0gを H_2SO_4 -HF処理した後、 SiO_2 を除去し、 HNO_3 を加えて100gに定量した。得られたに試料に対して、ICP発光分析装置(JOBIN YVON社製JY-170C)を用いて定量分析を行った。

また、各種アニオンはイオンクロマトグラフ法(DIONEX社製2000 i /SP)により定量した。

2.4 ^{29}Si -NMR測定

本実験では、サンプルを原液のまま測定する方法とユーザー側の使用条件を考慮して SiO_2 濃度を10%に希釈して測定する方法の2通りの測定を行った。溶媒は D_2O を使用した。原液の測定には、2重構造の石英製サンプル管を使用した。 D_2O を直接サンプルに入れる場合は、 D_2O :サンプル=1:1とした。これは、磁場を安定させるための重水素化溶媒の必要量¹⁾である。従って各種珪酸ソーダ3号の SiO_2 濃度を10%に希釈して測定する場合には、 D_2O で希釈し、測定に供した。また、石英サンプル管からの Q^4 のバックグラウンドを除くために、テフロン製サンプル管を用いて SiO_2 濃度5%のオルソ珪酸ソーダの測定も行った。 D_2O による希釈の方法は石英管のときと同様である。

測定には日本電子社製Lambda300FT-NMRを用いた。測定方法は完全デカップリングシングルパルス法(測定モード名:bcm)を用い、SiのケミカルシフトはTMS(Tetra Methyl Silane)を基準とした。緩和時間はbcm測定モードの標準条件である1.6237secとした。 ^{29}Si -NMRでは、Siは非常に感度が悪く、S/N比の良い信号を得るため、積算回数を20000回(約12時間)とした。以上の条件で得られたNMRのピーク面積から珪酸ソーダ3号の分子状態の異なる成分比を算出した。

3 結果と考察

3.1 主成分分析結果

各種珪酸ソーダ3号の主成分分析の結果及びその結果から求めた SiO_2 と Na_2O のモル比をTable 2にまとめた。A社品は Na_2O 濃度及び SiO_2 濃度共に各種サンプル中で最も低い値を示し、特に SiO_2 濃度が低いことを反映しモル比も最も低値であった。また、F社品のモル比が高いのは SiO_2 濃度が最も高いことによる。A社品とF社品以外では3.18-3.22の一定のモル比であった。

3.2 微量成分分析結果

珪砂とカレットの SiO_2 を基準とした微量成分の分析結果をTable 3とTable 4に示す。各種珪砂中でAl, Fe共に最低濃度を示したのはN社品であり、逆に両者共に高い値を示したのはO社品であった。また、N社品とO社品のAlの濃度を比較すると約3倍の違いが見られ、Feの場合よりも比較的濃度差が大きいことも分かった。これらのことから、原料の珪砂間でAl, Feの含有量が大きく異なることが分かる。

各種カレット中でのFe濃度が最も低いのはJ社品で、次にI社品であった。これは、Fe含有量の低い珪砂を原料にしていることに起因する。また、Al濃度はJ社品、I社品及びG社品が低く、その濃度は最大濃度のH社品の約1/3であり、カレット間に大きな濃度差があることが分かる。これも原料珪砂のAlの含有量に由来しているものと考えることができる。これらのことから、カレット間でのAlとFeの含有量の相違は原料である珪砂の微量成分量に依存するものと考えられる。

またTable 5に珪酸ソーダ3号の SiO_2 基準の微量成分分析結果を示す。珪酸ソーダ3号も原料であるカレットの微量成分含有量に由来した微量成分濃度の相違が認められる。Fe濃度はFe含有量の低いI社品とJ社品を原料としたC社品が比較的低い値を示し、Fe含有量の多いL社品を原料としたE社品が最大であった。また、Al濃度の場合も同様に、原料カレットの含有量に強く依存した濃度の相違が認められる。これらの結果から、珪酸ソーダ間の微量成分量の相違は原料である珪砂中の不純物濃度に由来すると結論できる。

また珪砂とカレットの分析結果を比較すると、カレット製造工程で混入してくる元素が多いと考えられる。一例としてF社の珪酸ソーダ、カレット、珪砂の分析結果をTable 6に示す。珪砂と比較してカレットのCa, Mg, Zr濃度が高くなっていることがわかる。

珪酸ソーダ及びカレットのアニオン分析結果をTable 7, Table 8に示す。カレット中の塩素イオン濃度はサンプル

Table 2 Main components of various sodium silicates (%).

	A	B	C factory1	C factory2	D	E	F
SiO ₂	24.27	28.95	29.23	28.80	28.83	27.82	29.37
Na ₂ O	8.09	9.34	9.36	9.22	9.23	9.02	9.13
mol ratio	3.10	3.20	3.22	3.22	3.22	3.18	3.32

Table 3 Trace components of silicate sand (ppm/SiO₂).

	P	O	N
Fe	64.10	87.90	44.80
Al	203.85	264.85	88.85
Ca	18.35	14.20	25.20
Mg	9.60	9.20	5.55
Zr	4.75	5.80	10.80
Mn	2.60	1.95	1.00
Ti	121.15	289.15	144.20

Table 4 Trace components of silica glasses (ppm/SiO₂).

	I	G	H	L	M	J
Fe	59.43	72.61	73.86	91.97	72.14	46.04
Al	100.66	110.12	313.51	263.66	204.44	86.70
Ca	43.38	59.93	62.80	19.66	45.42	51.97
Mg	10.88	16.84	18.90	10.13	29.92	8.50
Zr	53.11	33.59	60.88	13.89	20.30	37.85
Mn	2.09	2.36	1.72	1.67	1.91	1.52
Ti	178.95	199.38	201.84	86.26	115.59	126.15

Table 5 Trace components of various sodium silicates (ppm/SiO₂).

	A	B	C factory1	C factory2	D	E	F
Fe	56.63	46.90	70.38	59.79	75.76	88.93	56.83
Al	136.21	273.55	104.26	108.90	266.24	280.03	177.45
Ca	35.21	25.79	25.91	31.24	12.59	25.03	19.52
Mg	16.13	19.41	11.63	16.03	13.34	15.59	11.83
Zr	36.17	36.83	48.13	33.72	15.31	18.72	10.97
Mn	2.29	1.72	1.97	2.41	1.76	1.69	1.62
Ti	173.17	143.03	171.78	180.97	82.34	109.79	91.86

Table 6 Trace components of sodium silicates and their starting materials (ppm/SiO₂).

	sodium silicate F	silicate glass M	silica sand P
Fe	56.83	72.14	64.10
Al	177.45	204.44	203.85
Ca	19.52	45.42	18.35
Mg	11.83	29.92	9.60
Zr	10.97	20.30	4.75
Mn	1.62	1.91	2.60
Ti	91.86	115.59	121.15

Table 7 Anion components of silicate glass (ppm).

	G	H	I	L	M
Cl ⁻	386.00	56.00	358.00	27.00	949.00
SO ₄ ²⁻	113.00	55.00	115.00	1847.00	215.00

Table 8 Anion components of various sodium silicates (ppm).

	A	B	C factory1	C factory2	D	E	F
Cl ⁻	320.49	18.70	197.51	198.15	35.70	1.70	414.00
NO ₃ ⁻	45.40	2.00	2.20	2.00	3.30	1.70	4.70
SO ₄ ²⁻	51.90	72.20	41.00	47.60	45.80	613.00	81.60

間で非常に大きな相違が見られ、M社品が最も高く1000ppmに近い値であるのに対して、L社品では27ppmであった。また、硫酸イオン濃度も同様にサンプル間での大きな差異が見られ、最低で55ppm、最大では2000ppmに近い値であった。E社品の珪酸ソーダの硫酸イオン濃度が高いのは、高濃度の硫酸イオンを含有するL社製カレットを原料にしていることによる。各種珪酸ソーダ中で塩素イオン濃度の最も高いのはF社品であり、高濃度の塩素イオンを含むM社品のカレットを原料にしていることによる。また、比較的高濃度の塩素イオンを含有するG社及びI社のカレットを使用したA社及びC社の珪酸ソーダも高い塩素含有量を示した。よって、珪酸ソーダ中の塩素イオン濃度も原料に強く影響を受けることが分かる。

3.3 ²⁹Si-NMR測定結果

3.3.1 オルソ珪酸ソーダの測定

²⁹Si-NMRによって得られる情報は、主にSiの局所的構造に関する知見である。Siの重合度はQⁱ (i = 0 ~ 4) で表される。すなわち、QⁱはSiO₄四面体のO原子のうち i 個のO

原子が隣接しているSi原子に共有されていることを意味する。珪酸ソーダ3号のQⁱモデルの一例をFig. 1 に示す。

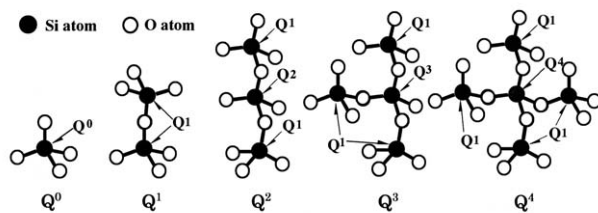


Fig.1 Molecular models of sodium silicate.

各種Qⁱを構成するSi原子は特有のケミカルシフトを示し、一般的にQ⁰ < Q¹ < Q² < Q³ < Q⁴の順でシフトが広がる。陽イオンの種類やSi-O-Si結合角により化学シフト値は僅かに変化するので、各Qⁱが観測される化学シフトはお互いに重なり合う場合もある。

はじめに、珪酸ソーダ3号の各ピークのQⁱを同定するため、自社製のオルソ珪酸ソーダ(SiO₂濃度10%)のNMR測

定を行った。石英製2重管を用いた、オルソ珪酸ソーダの ^{29}Si -NMRチャートをFig.2に示す。オルソ珪酸ソーダは、珪酸ソーダ3号とは異なり、 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ のモル比は2:1²⁾である。分子構造は SiO_4 の単量体となり、NMRチャートでは Q^0 ピークのみが存在すると予想される。しかしながら、4本のピークと-107ppm付近にブロードなピークが見られ、 Q^0 以外の Q^i も存在することが明らかとなった。

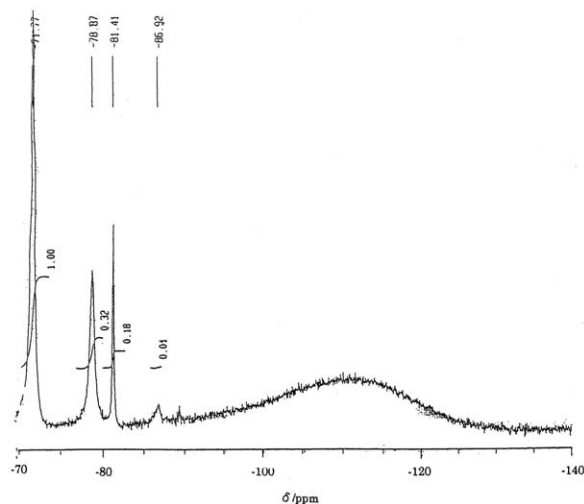


Fig.2 ^{29}Si -NMR spectrum of ortho sodium silicate solution.

4本のピークのうち、-70ppm付近のピークが非常に大きく。このことから4本のシャープなピークは、-70ppmから高磁場側に向かって順に Q^0 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 のピークと考えられる。また-107ppm付近にもブロードなピークが現れている。しかしながら、テフロン製サンプル管を用いてオルソ珪酸ソーダの測定を行うと(SiO_2 濃度5%)、4本のピークは石英管を用いた測定と同様に現れるが-107ppm付近のブロードのピークは大きく減少した(Fig.3)。

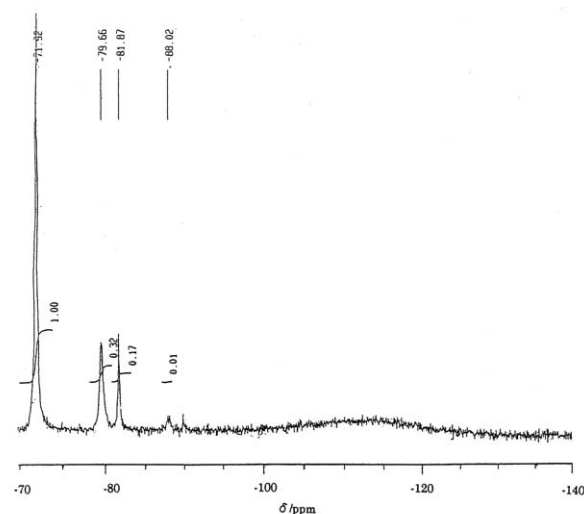


Fig.3 ^{29}Si -NMR spectrum of ortho sodium silicate solution(Tefron tube).

このことから-107ppm付近に現れるピークは、石英サンプル管の Q^4 のピークが含まれていることが明らかとなった。以上のことから、オルソ珪酸ソーダの4本のピークを $\text{Q}^0 \sim \text{Q}^3$ と同定した^{3) 4)}。また、-107ppmのピークは石英管の Q^4 とサンプルの Q^4 が混在したピークであることが明らかとなった。このように石英製サンプル管を用いて珪酸ソーダを測定する場合、石英の Q^4 ピークが現れるため、テフロン製サンプル管を用いて測定するのが望ましいことが分かった。

3.3.2 珪酸ソーダ3号の ^{29}Si -NMR測定

石英製サンプル2重管を用いて測定したA社製珪酸ソーダ3号のNMRチャートをFig.4に示す。

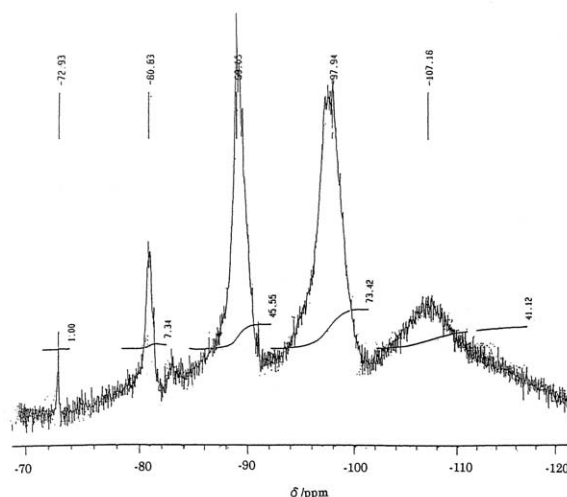


Fig.4 ^{29}Si -NMR spectrum of sodium silicate solution of company A.

珪酸ソーダ3号のNMRチャートでは、-70ppm ~ -100ppmにかけて4本のシャープなピークと-107ppm付近にブロードなピークが現れている。4本のシャープのピークは、どの珪酸ソーダ3号においても、それぞれ-73ppm、-80ppm、-89ppm、-98ppm付近に現れていた。オルソ珪酸ソーダとの比較により、それぞれのピークが Q^0 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 であることが分かる。当社及び他社製の珪酸ソーダ3号は、ピーク数並びに化学シフトの位置に大きな違いは見られなかった。-107ppm付近にはブロードなピークが現れるが、このピークはオルソ珪酸ソーダと同様に石英サンプル管の石英の Q^4 のピークが検出されていると考えられる。従って-107ppm付近のブロードなピークは、石英製サンプル管の Q^4 ピークと測定サンプルの Q^4 ピークが重なっており、区別することができなかった。

3.3.3 希釈した珪酸ソーダ3号の ^{29}Si -NMR測定

SiO_2 濃度を10%に希釈したサンプルの測定結果をFig.5に示す。

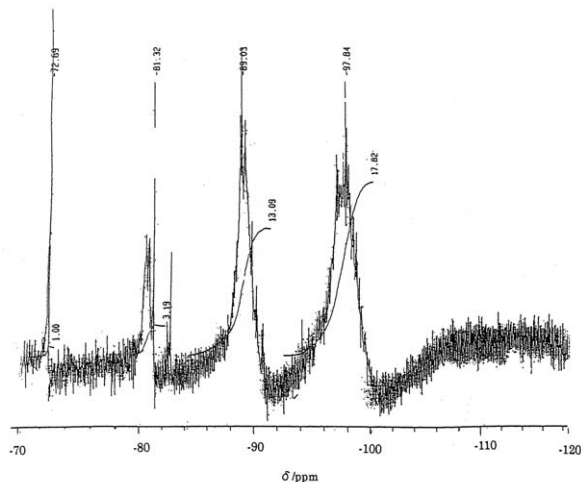


Fig.5 ^{29}Si -NMR spectrum of sodium silicate solution of company A (Concentration of SiO_2 is 10%).

この場合も、原液の測定結果と同様に、 $-70\text{ppm} \sim -100\text{ppm}$ にかけて4本のシャープなピークが現れている。ピークの数ならびにピークの位置は希釈前と比較して変化は見られない。しかし希釈の結果、 -73ppm 付近のピークが大きくなり、 -80ppm 、 -89ppm 、 -98ppm 付近のピークが小さくなっていることが分かる。

3.4 各種Siの存在比

Table 9に測定サンプルの各ピーク面積値を示す。表中の面積値は、面積が最小である -72ppm のピークの面積値を1としたときの相対値である。

Table 9 Q^i ratio of sodium silicates.

	Q^0	Q^1	Q^2	Q^3
A	1	7.34	45.55	73.42
B	1	8.34	51.01	91.60
C factory1	1	9.94	58.74	104.81
C factory2	1	16.10	93.59	156.31
D	1	12.00	61.92	98.86
E	1	8.68	45.56	73.21
F	1	19.44	117.70	200.44

測定サンプルの -72ppm 、 -80ppm 、 -89ppm 、 -98ppm に現れる4本のピークは、それぞれ Q^0 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 である。この結果を見ると、いずれの測定サンプルも各種Siは、 $Q^3 > Q^2 > Q^1 > Q^0$ の順で存在していることが明らかになっ

た。 Q^4 のピークはサンプル管の石英のピークと混在しているため、珪酸ソーダ3号の Q^4 ピークを同定することはできなかった。 Q^0 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 の存在比は各種サンプルで異なっていることが分かる。特にモル比の最も高いF社品は Q^3 が他社品より大きくなっている。

次に SiO_2 を10%に希釈したサンプルの ^{29}Si -NMRの面積比をTable 10に示す。

Table 10 Q^i ratio of sodium silicates (SiO_2 10%).

	Q^0	Q^1	Q^2	Q^3
A	1	3.19	13.09	17.82
B	1	2.27	8.94	15.44
C factory1	1	2.34	10.55	19.67
C factory2	1	2.95	11.52	14.77
D	1	2.57	7.94	10.94
E	1	3.26	12.03	15.87
F	1	2.84	11.14	21.16

希釈した珪酸ソーダ3号のSiの存在量も $Q^3 > Q^2 > Q^1 > Q^0$ の順であり、希釈前と変わらないが、その存在比は希釈前とは大きく異なっている。また希釈によって Q^4 のピークはほとんど見られなくなっている。どの珪酸ソーダも Q^1 、 Q^2 、 Q^3 が減少し、 Q^0 が増加している。これは、希釈により、 Si-O-Si の重合が解離し、重合度の低いSiが増加していることを示している。また SiO_2 濃度10%のNMRチャートでは、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 のピークが枝分かれしている。これは、例えば同じ Q^1 でもポリマーの末端基と二量体では構造の違いから化学シフトに違いが生じる。また同じ重合度であっても、隣接するSiの違いによって、化学シフトに違いが生じる。そのため同じ Q^i ピークでも複数のピークが存在することになる^{5) 6)}。NMRの分解能が低いと、これらの複数のピークが1本のブロードなピークとなってしまふ。特に -107ppm 付近では、石英サンプル管の Q^4 ピークと測定サンプルの Q^4 ピークが混在して、ピークがブロードとなる。測定条件のさらなる検討は今後の課題として挙げられる。

4 結 論

珪酸ソーダ3号の成分分析および ^{29}Si -NMR測定を行った結果、以下のことが明らかとなった。

1) ^{29}Si -NMRスペクトルでは、どの珪酸ソーダ3号も4本のシャープなピークと1本のブロードなピークが現れた。これらのピークは、オルソ珪酸ソーダと珪酸ソーダ3号との比較により、 -72ppm 、 -80ppm 、 -89ppm 、 -98ppm のシャープなピークが、それぞれ珪酸ソーダ中のSiの Q^0 、 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 に対応し、

-107ppm付近のブロードなピークは石英サンプル管と珪酸ソーダ3号のQ⁴の混在したピークであることが明らかとなった。

2) 珪酸ソーダの分子状態の異なるSiの存在比を求めた結果、どの珪酸ソーダ3号もQ⁴の存在量はQ³>Q²>Q¹>Q⁰の順となった。珪酸ソーダ中の各種Siの存在比は各社製品で異なっており、A社品がQ⁰:Q³=1:70なのに対してF社品はQ⁰:Q³=1:200となっている。これはA社品が低モル比・低濃度であるため分子量の小さいSiO₂が多く、F社品は高モル比のため分子量の大きいSiO₂が多くなっていることを示している。シリカの分子状態は各種珪酸ソーダ間で大きな違いが見られることが明らかとなった。

3) 珪酸ソーダ3号のSiO₂濃度を10%に希釈すると、分子状態が大きく変動することが明らかとなった。希釈前と比べQ¹、Q²、Q³が減少し、Q⁰が増加した。Q¹、Q²、Q³のピークは希釈前と比べて枝分かれしている。希釈することで、重合していたSiO₂が分解され、重合度の低いSiが生成し、同じ重合度でも分子状態の異なるSiが増加するためと考えられる。珪酸ソーダの分子状態は、濃度に大きく影響を受けることが明らかとなった。

4) 珪酸ソーダ3号、カレット、珪砂の微量成分を比較した結果、不純物の混在理由が明らかとなった。Fe、Alは原料珪砂より入ってくる。Ca、Mg、Zrについてはカレット製造工程で入ってくる事が明らかとなった。

文 献

- 1) Lambda-NMR JNM-Laシリーズ ユーザーズマニュアル(測定編)。
- 2) 日本化学工業(株)、総合カタログ。
- 3) Falcone, J. S., "Encyclopedia of Chemical Technology", 20, p.855.
- 4) Barrer, R. M., "Hydrothermal Chemistry of Zeolites", (1982) p.360.
- 5) H.C.Marsmann, M. Vonger, "Soluble Silicates", (1982) p.73.
- 6) Robin K. Harris, Christopher T. G. Knight, "Soluble Silicates" (1982) p.79.



著 者
氏名 坂本 剛*
Takeshi SAKAMOTO*
所属 研究開発本部
無機開発部
無機材料第1グループ



著 者
氏名 小川 喜久子
Kikuko OGAWA
所属 研究開発本部
評価技術部



著 者
氏名 宮部 慎介
Shinsuke MIYABE
所属 研究開発本部
無機開発部
無機材料第1グループ