

# (VII) 高周波誘導炉による瓦中フッ素の迅速定量法

## Rapid Determination of Fluoride in Roof Tile Using Induction Furnace.

竹井利勝

### 1 まえがき

フッ素の分析における精度向上の課題は、水溶液においてはイオン状フッ素を対象とするための定量法そのものにおいて、アリザリンコンプレクソン法や、フッ素イオン電極法等の確立でほぼ解決されているといえるが、瓦や土壤等の鉱物におけるそれは試料の処理について未だ問題が多い。従来より用いられているアルカリ溶融—水蒸気蒸留等による試料処理は操作段階が多く、このことか誤差の要因を多くしているものと思われ、操作段階の少ない試料処理法の検討が必要となっている。

熱分解による試料処理は操作が単純で、分析時間の短縮もでき、多くの利点を見出すことかできるか、鉱物中からの熱分解によるフッ素の排出過程は複雑で、比較的低温域では結晶水の脱水に伴う排出、ついで結晶構造の崩壊に伴うもの、さらに高温域では固相間反応に由来するもの等か考えられ、鉱物によっては1000℃の分解温度でも排出には不十分であると言われている<sup>1)</sup>。すなわち、完全な熱分解を行なうためには十分な高温が必要であるということである。

この問題に対し、高周波誘導炉の採用により高分解温度(1500℃)を得ることかでき、フッ素化合物の熱分解法による試料処理の実用性が認められたので、その実験結果について報告する。

### 2 実験方法および装置

Fig 1 a) キャリアガスおよび酸化剤としての酸素は、①酸素清浄装置(クロム酸飽和硫酸)を通り、②フローメーターで流量を調節し、③キャリアガス加湿装置で湿润し、④石英製反応管に達する。⑤磁製のつぼ(あらかじめ電気炉中で約1200℃で焼きた後冷却し、デン

ケータ内に保存して用いる。)は、誘導コイル中央にあり、コイルより放射された高周波によりつぼ内の助燃材が加熱され、試料は熱分解されてフッ素を排出する。排出されたフッ素は、⑥テフロンパイプ(L 350mm、ID 13mm R 50mm)を通り、⑦テフロンヒーター(内容積 100ml)で 0.1N NaOH 溶液 50ml に補集される。補集液中のフッ素はフッ素イオン電極法に従い分析する。⑧排気トラップ⑨排気ポンプ ⑩リヒンヒーター(180℃に加熱)⑪高周波誘導炉発振管プレート電流監視用記録計(反応時ピークにおいて約 300mA、反応終了後約 250mA 程度になる。)

Fig 1 b) 時間の変化に対するフッ素排出状態をフッ素イオン電極により連続的に記録するための装置で、⑦ヒーターにはフッ素イオン電極法における緩衝液 50ml (フッ化ナトリウムを添加してフッ素濃度を 1 ppm にしておく。)をとり、⑫フッ素イオン電極と基準電極の電位差を⑬高入力抵抗ミリホルト計で読み、それを⑭記録計に記録する。

Fig 1 C) つぼ内の燃焼温度を測定するためのもので、鏡により反射した光を、光高温計で測定する。つぼは外径 26mm、内径 20mm、高さ 32mm で、ふたは直径 27mm、厚さ 4mm の多孔磁製板から成っている。

実験用標準試料はつぼを微粉碎し、100 mesh のふるい通過分(フッ素の含有はないことを確認) 1.0g にフッ化カルシウムの飽和水溶液をフッ化ナトリウム標準で標定して、フッ素として 1.0mg になるように調製してとり、水分を蒸発乾固させたものを用いた。

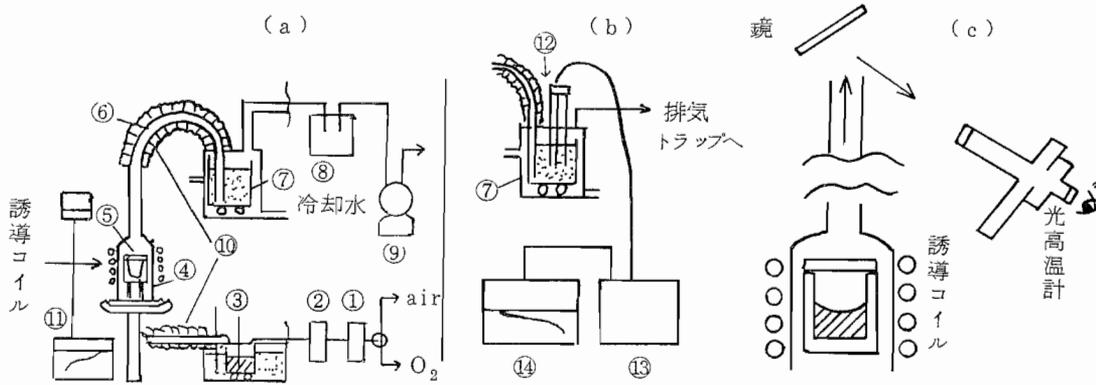


Fig 1 実験装置

### 3 実験結果とその検討

#### 3.1 燃焼温度とサンプルサイズ

燃焼温度を定める条件はサンプルサイズ、助燃材の種類および量であり、この実験では熱分解温度 $1500^{\circ}\text{C}$ を得るため助燃材として電解鉄粉（見かけの密度は $2.7\text{g/cm}^3$ ）を使用した。Fig 2 に酸素流量 $1.0\text{L/min}$ におけるサンプルサイズ $4.0\text{g}$ 時の電解鉄粉の割合と燃焼温度の関係を、Fig 3 に電解鉄粉60%のときのサンプルサイズと燃焼温度の関係を示す。これらによると、電解鉄粉の割合は60%以上であれば燃焼は行われ、サンプルサイズは $4.0\text{g}$ 以上が適当である。しかし、るつほの内容積が約 $5\text{cm}^3$ であるのでサンプルサイズは $4.0\text{g}$ が限度であり、それ以上上ではるつほから熔融鉄があふれ出してしまう。したがって、サンプル $4.0\text{g}$ 中試料を最高 $1.0\text{g}$ とすると、電解鉄粉は $2.5\text{g}$ （62.5%）、残り $0.5\text{g}$ を燃焼緩和剤とするのが適当と思われる。

Fig 2 電解鉄粉の割合と燃焼温度

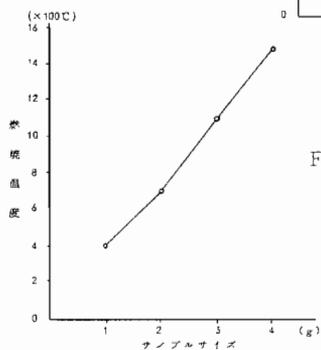
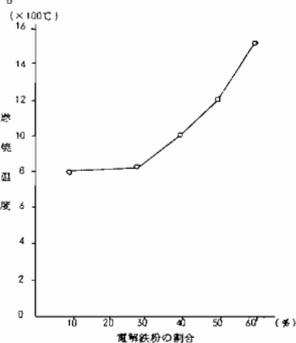


Fig 3 サンプルサイズと燃焼温度

#### 3.2 キャリアガス $\text{O}_2$ の流量と燃焼開始時間

高周波誘導炉による試料の燃焼において、助燃材が燃焼して所定の温度に達するまでには、予熱段階を経て燃焼段階に入るのであるが、予熱時間の長さは酸素流量によって影響される。分析時間を短縮する目的からもこの予熱時間は最小にする必要がある。Fig 4 は酸素流量を変化させた場合の燃焼開始時間で、 $1.5\text{L/min}$ の流量で約3分で燃焼開始する。

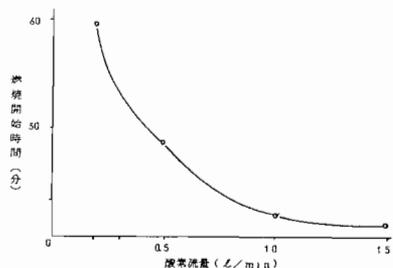


Fig 4 酸素流量と燃焼開始時間

#### 3.3 燃焼緩和・分解促進材と酸素の加温

熱分解時間の短縮のためには、遅い反応速度を速めるための触媒が必要である。酸性酸化物である $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 等とアルカリやアルカリ土類金属の酸化物間の反応はよく起こり、反応に伴う発熱によって反応が著しく加速されるとい<sup>2)</sup>。また一方、鉍物の化学反応において最も効果のある触媒は水（液体、水蒸気）であるともいわれることから、この両方について分解促進の効果を検討する。また JIS G1215 P18では、高周波誘導炉による銑鉄の溶融に際し、突沸を防止するために酸化シリコンの $0.5\sim 1.0\text{g}$ の添加が有効であるという。そこで先の酸性酸化物については、燃焼緩和剤としての効果も併せて検討した。

Fig 5 a) は実験用標準試料 $1.0\text{g}$ 、電解鉄粉 $2.5\text{g}$

に対し、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$ を各々 0.5g 添加し燃焼開始後10分間における回収率を求めたものであり、b) は a) と同様の条件でキャリアガス  $\text{O}_2$  を加湿装置により加熱温度80℃で湿潤させた場合である。これらによると  $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  に若干の分解促進効果が見られるものの、他は無添加の場合と比べてもさほどの効果は認められない。一方加湿した場合には、回収率が90%以上になり加湿の分解促進効果が顕著に表われている。また燃焼緩和の効果については  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$  添加時において、るつば内壁およびふた一面に溶融鉄の付着が見られ、冷却後るつばのふたが開かなくなることもあった。 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{WO}_3$  添加時では、るつばのふたに極わずかに鉄の付着が見られる程度であり、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{WO}_3$  に燃焼緩和効果が認められる。以上のことから、熱分解温度1500℃においては、分解促進のためにはキャリアガスの加湿によってその効果は十分に得られ、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{WO}_3$  は燃焼緩和剤としてのみ効果があるものと思われる。

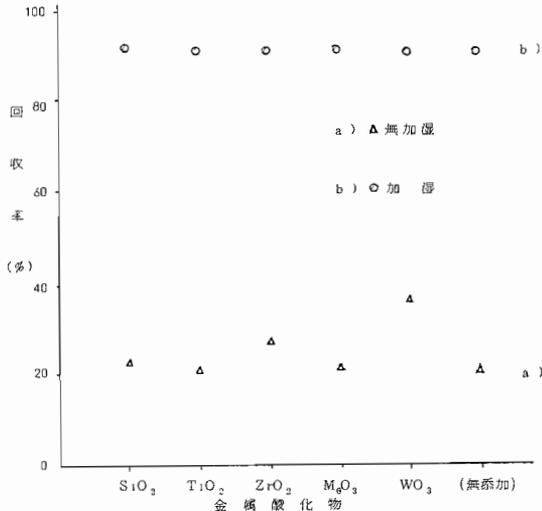


Fig 5 加湿の各金属酸化物の回収率に対する影響 (燃焼後10分間)

### 3.4 加湿温度と回収率

3.3において加湿による効果が認められたので、加湿温度の変化に対する回収率について検討した。Fig 6は実験用標準試料 1.0g に対し、電解鉄粉 2.5g、 $\text{WO}_3$  0.5gの割合で燃焼させ、加湿装置の加熱温度を35℃、50℃、60℃、80℃、86℃に変えた場合の回収率をFig 1 b)の方法により連続して記録したものである。これによると、加熱温度60℃以下では、あまり大きな効果は得られないが、80℃以上においては非常に良い効果が表われ、燃焼開始後約10分間で90%以上のフッ素を回収している。

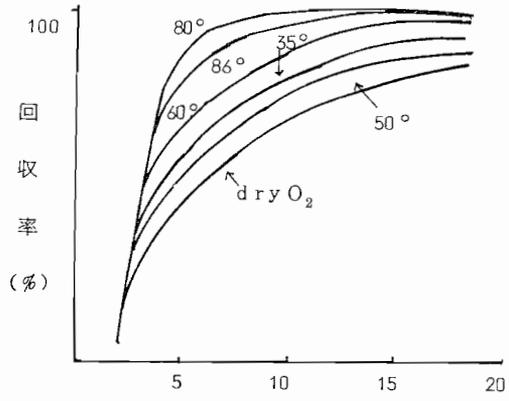


Fig 6 加湿温度と回収率 回収時間 (分)

### 4 アルミニウムおよび鉄の妨害について

フッ素イオン電極法に対し最も妨害を与える物質はアルミニウムおよび鉄で、特にアルミニウムは微量でもその影響は著しい。もとより瓦原料土中にはアルミニウムが酸化アルミニウムとして、パーセントオーダーで存在しており、また鉄においてもこの実験では助燃材として 2.5g (62%) も使用している。Fig 7は実験用標準試料 1.0g、0.3g、0.5g 添加し電解鉄粉 2.5g、 $\text{WO}_3$  0.5gの条件によって熱分解を行い、それぞれにおけるフッ素イオン電極電位をプロットしたものである。またそれぞれの吸収液 4 検体に対してアルミニウムおよび鉄について原子吸光度法により分析したか、結果はいずれも不検出であった。以上のことから、アルミニウムおよび鉄の妨害はないものと思われる。

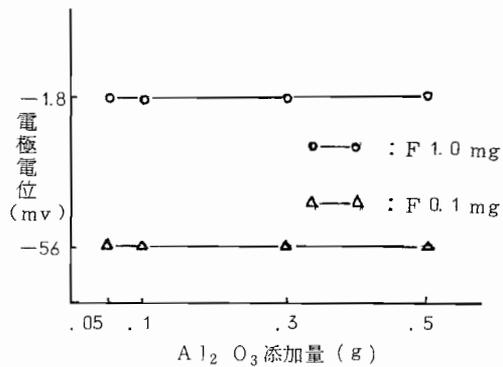


Fig 7  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の妨害について

### 5 回収実験

Table I は酸素流量 1.5/min、加湿装置加熱温度80℃、 $\text{WO}_3$  0.5g、電解鉄粉 2.5g、実験用標準試料 1.0gの条件で繰返し10回分析を行ったもので、その結果回収率は平均92%で、繰返しの標準偏差は 2.8%であった。

Table 1 回収実験結果

	$x_1(\mu\text{g})$	$\bar{x}$	S	C · V
1	960	920	26	2.8 %
2	910			
3	890			
4	930			
5	950			
6	950			
7	940			
8	880			
9	920			
10	900			

## 6 あとがき

高周波誘導炉による熱分解とフッ素イオン電極法の組合せにより、瓦（焼成前および焼成後）中のフッ素は非常に迅速にそして再現性よく分析することが可能である。高周波誘導炉は電気抵抗炉等比へ、助燃材の種類およびその量により容易に高温を得ることか可能であり、また炉体をあらかじめ加熱しておく必要がないので、いつもたたちに使用でき、分析時間の短縮には有効である。

特にフッ素は最も活性な物質の一つであり、分析誤差の減少のためには分析操作および装置の簡略化は重要であると思われる。

## 参考文献

- 1) 岸 二郎ら：耐火物 25 185 (1972)
- 2) 桐山良一：構造無機化学III 148共立全書 (1968)