

報 文

アルフッソンによるマガジ灰中の微量フッ素の定量

天 満 照 郎^{***}

マガジ灰（アフリカ原産の天然の粗製炭酸ソーダ）の中に含まれる微量フッ素を定量することは、その輸入関税率を決定する上に必要なもので、以前から迅速にして精度の良い定量法が望まれていた。筆者はアルフッソン試薬を用いる定量法を行なうさいの条件を検討するとともに、従来の方法との比較を行なった。フッ素の分離には強酸型陽イオン交換樹脂を用い、従来のケイフッ化水素酸蒸留法との比較を行なった。試料を熔融したのち、硝酸または過塩素酸酸性として陽イオン交換樹脂に通し、溶出したフッ素をアルフッソン試薬で比色定量する。この方法により、分析所要時間を著しく短縮することができ、また分析精度を上げることができた。

1 緒 言

化学工業原料の中に含まれる微量フッ素の分離方法と定量は、その必要性の増すに伴って、多くの研究者によって研究されてきた。Willard, Winter¹⁾によって創始されたケイフッ化水素酸蒸留法¹⁾は、分離法として優れているので、今日なお広く用いられている。筆者²⁾はさきに同法をモディファイして、酸性りん酸カルシウム（肥料）から微量のフッ素を分離し、同収率が高いことを確かめた。しかし、同法によると多量の試料を要する上に、水蒸気蒸留温度を130～135℃に制御せねばならぬ点など、操作上の難点を有する。舟阪と小島³⁾は、陰イオン交換樹脂を用いて、りん酸塩から微量のフッ素を分離する方法を考案し、のちにZipkin⁴⁾は舟阪らの方法を発展させ、きわめて多量のりん酸塩から微量のフッ素を分離した。筆者⁵⁾もこの方法を追試し、実用性のあることを確かめた。

マガジ灰には、定量値に影響を与える妨碍イオンとして、鉄とアルミニウムが微量含まれており、陰イオン、たとえばりん酸、硫酸などは含まれていない。それ故、強酸型陽イオン交換樹脂を用いて陽イオンを除去することにした。

次に微量フッ素の定量法であるが、発色試薬として同仁薬化学研究所において新たに調製されたアルフッソン

を用いることにした。これは、アリザリンコンプレクソンとランタン（III）の錯化合物に緩衝剤を加えた粉末で、使用者にとって大層便利なものである。Belcher⁶⁾の方法では、使用者がアリザリンコンプレクソン及びランタン（III）の標準溶液を調製し、一定容量づつ混合しなければならなかった。アルフッソンを用いると、操作が簡単であるばかりでなく、Belcherの方法に比較して感度が高いことが確かめられた。

さらに、試料の溶解方法を検討し、上記の分離法及び定量法による迅速にして精度の良い分析方法を、マガジ灰について確立することができた。

2 実 験

2.1 試料の溶解

発光分光分析による定性試験の結果、マガジ灰には来雑物としてカルシウム、マグネシウムのほかに鉄、アルミニウム及びシリカを含んでいることが確かめられた。フッ素はこれらの元素と結合しているものと考えられる。試料に多量の水を加えて熱し、さらに硝酸又は過塩素酸を加えても透明な溶液にはならない。熔融したのち、温水にとかし硝酸又は過塩素酸を加えると透明な溶液がえられる。そこで試料溶液は次のようにして調製することにした。

試料2.5 gを白金ルツボにはかりとり、ほぼ1/2量の炭酸カリウム（特級品）を加えて熔融し、冷後温水にとかす。これに希硝酸（1：1）または60

※ 本稿を「工業原料中の微量フッ素の分離、定量法(その1)」とする。

*** 大蔵省関税中央分析所：東京都千代田区霞ヶ関3の2

%過塩素酸水(特級品)を注意しながら滴加し, pH を 3~4 にしたのち, 500ml 定容とする。

2・2 陽イオン交換樹脂によるフッ素の分離

強酸性陽イオン交換樹脂としてダイヤイオン SK # 100 (三菱化成)を用いた。常法により樹脂粒を 100~120 メッシュに揃え, Fig.1 に示すカラムにつめる。樹脂層の高さは 10 cm とする。はじめ 2N の水酸化ナトリウム溶液を 3ml/分の流速で約 50ml 流し, 次に 2N 塩酸を同じ流速で同量流して, 樹脂を H 型にする。流出液から塩素イオンが検出されなくなるまで水を流す。

上記の試料溶液を正確に 1ml はかりとり, 樹脂層に滴加したのち, 水で溶出させる。流速は, 1ml/分とする。流出溶液を 25ml 容メスフラスコに受け, 20ml になれば溶出をやめ, 水で標線まで満たす。

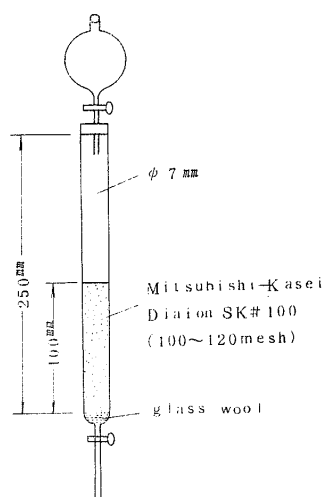


Fig.1 Apparatus of ion exchange column chromatography

2・3 アルフッソンによる比色

2・3・1 試薬

アルフッソン溶液: アルフッソン 2.0g を水にとかして 25ml とする。冷暗所に保管すれば, 約 1 週間は安定である。

貯蔵用フッ素標準溶液: 再結晶したフッ化ナトリウムの乾燥結晶を 220 mg はかりとり, 水にとかして 1l とする。フッ素として 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ である。これをポリエチレンびんに保存し, 実験の都度うすめて用いる。

アセトン: 特級品

ヘキサミン溶液: 10%水溶液

2・3・2 検量線の作成

貯蔵用フッ素標準溶液からうすめて作ったフッ素溶液(2 $\mu\text{g}/\text{ml}$)の 1, 2, ……8ml をそれぞれ 25ml 容メスフラスコに入れ, ヘキサミン溶液 1ml, アルフッソン溶液 2ml, アセトン 10ml を順次加え,

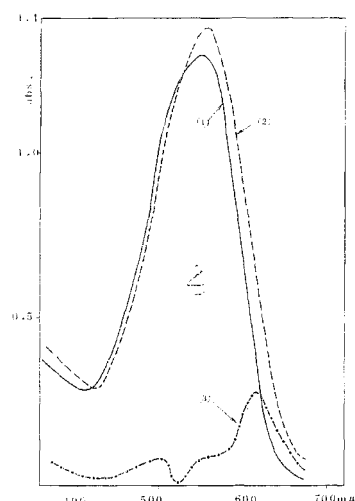


Fig.2 Visible absorption spectrum of the solution of "Alfuson" and of "Alfuson" plus fluoride

- ① no fluoride
- ② + 10 μg fluoride
- ③ difference

水を加えて定容とする。よくふりまぜて 1 時間放置する。分光光度計で 620nm における吸光度を試薬ブランク溶液を対照として測定する。1cm ガラス製セルを使用。吸光曲線と検量線の一例を Fig.2 及び Fig.3 に示す。

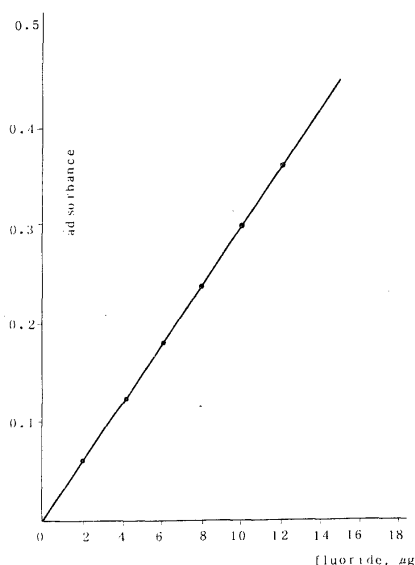


Fig.3 Calibration curve for fluoride

16 μg まではベールの法則に従う。

2. 3. 3 マガジ灰中のフッ素の定量

陽イオン交換樹脂で処理した試料溶液を 10ml はかりとり、2. 3. 2の操作方法に従い、吸光度を測定し、あらかじめ求めた検量線からフッ素含有量を算出する。なお熔融のさい用いた炭酸カリウム（特級品）からフッ素は検出されなかったので、ブランクテストの必要はない。実際の輸入試料について行なったフッ素の定量結果を Table 1 に示す。

3 考 察

3. 1 分離方法の比較

炭酸ナトリウム（特級）にフッ化ナトリウム、塩化第二鉄、硝酸アルミニウム、炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウムを加えた合成試料について、イオン交換樹脂法と水蒸気蒸留法の比較を行なった。水蒸気蒸留法は筆者の前報²⁾に従った。Table 2 に示されるとおり、両者に大差はなかったが、所要時間は前者が後者の約 1/2 であった。従ってイオン交換法が迅速法として優れている。

Table 1 Determination of Fluoride in imported Magadi Soda

No	Sample		Determination		
	Weight (g)	Last conc. of solution ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	F (μg)	F (%)	F (%) average
A-1	2.5450	2.036	5.4 *	0.21	0.21
" 2	2.5017	2.001	5.3 **	0.21	
B-1	2.5016	2.057	7.6 *	0.30	0.30
" 2	2.4980	1.998	7.5 **	0.30	
C-1	2.5018	2.001	9.3 **	0.37	0.37
" 2	2.5542	2.042	9.4 *	0.37	

* mean of 5 determinations

** mean of 3 determinations

Table 2 Comparison between two Separating methods

Method	Base materials (μg)		Cation added (μg)		NaF added (μg)	Na F found (μg)	difference
A	Na_2CO_3	2.0	FeCl_3	15	19.5	19.7 *	+0.2
	K_2CO_3	1.0	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	20			
			MgCO_3	20			
			CaCO_3	20			
B	"	"	"	"	"	19.0 **	-0.5
A	K_2CO_3	2.2	FeCl_3	25	22.4	22.7 *	+0.3
	K_2CO_3	1.5	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	15			
			MgCO_3	15			
			CaCO_3	25			
			NaSiO_2 (ca. 20)				
B	"	"	"	"	"	21.8 *	-0.6

Method A: Present Procedure. B: Steam-distillation Procedure

* mean of 5 determinations

** mean of 2 determinations

3.2 溶出曲線

樹脂層からのフッ素イオンの溶出状況を上記の合成試料を用いてしらべた結果を Fig.4 に示す。当然予

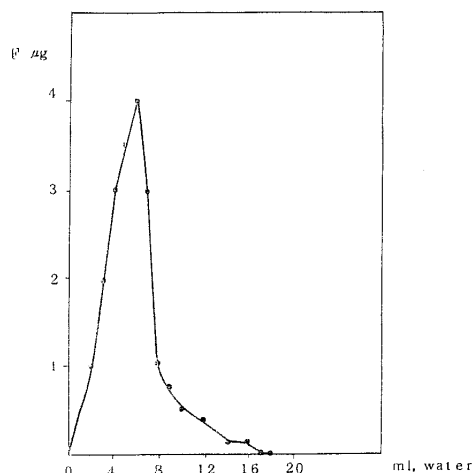


Fig.4 Elution curve

Mitsubishi-Kasei Dia Ion

SK #100(H+form,100~120mesh)

Column : $\phi 7\text{mm} \times 100\text{mm}$, Room temperature

Flow rate: 1ml/min.

Taken: fluoride 20 μg , ferric ion 20 μg

Calcium ion 20 μg , $\text{pH} 3.0$, HNO_3 medium.

想されるように初めのフラクションに多量のフッ素が溶出する。1ml/分の流速で流す場合、20ml 採取すれば十分である。

3.3 Belcher の方法との比較

アルフッソンによる方法は Belcher の示した処方による方法に比較して、感度が著しく高い。Belcher は緩衝剤として、酢酸・酢酸ナトリウム ($\text{pH} 5.2$) を使用しているが、これをヘキサミンにかえてみると

感度は相当高くなった。アルフッソンに含まれる緩衝剤は公表されていないけれども、感度の違いが、緩衝剤にあることは確かである。

3.4 妨害イオン

陽イオンでは、鉄、アルミニウム、亜鉛、銅、コバルト、水銀、カドミウム、鉛、クロム及びバナジウムが妨害する。酸性溶液にすればカルシウムとマグネシウムは妨害しない。陰イオンでは、りん酸イオンと硫酸イオンが妨害する。塩酸、硝酸および過塩素酸は妨害しない。EDTA は比色の妨害となるから、マスキングに用いることができない。

3.5 標準偏差

試料 A について 6 回の測定値から標準偏差値を求めた結果、0.08 であった。また、合成試料について 3 回の測定値から平均回収率を求めた結果、99.3% であった。

4 あとがき

アルミニウム、鉄などの妨害元素からフッ素を分離する方法として、ほかに抽出法と微量拡散法などがある。抽出法は鉄とアルミニウムをオキシソと反応させ、クロロホルムで抽出し去る方法で、Belcher が推奨している。筆者はこれらの方法の比較検討を行っており、いずれ機会をみて発表する予定である。

本研究を行なうに当り、終始激励を賜った木谷忠義所長、東京工大の桂敬氏、並びに試薬と資料を提供して下さった同に薬化学研究所の今村寿明氏に深謝する。また実験の便宜をはかって下さった東京税関当局に感謝の意を表する。

文 献

- 1) D・F・Boltz : "Colorimetric Determination of Nonmetals" P.232 (1958)
- 2) 天満照郎 : 税関鑑査資料 No.10, P.43 (1962)
- 3) 舟阪渡, 小島次雄 : 分析化学, 4, 514 (1955)
舟阪渡 : 「弗素化学」 P.123 (1963), 南江堂
- 4) I. Zipkin, et al : Anal. Chem., 29(1), 310 (1957)
- 5) 天満照郎 : 税関分析月報 No.23, P.28 (1966)
- 6) R. Belcher, C.L. Wil son : "New Methods of Analytical Chemistry" P.203 (1964)

Spectrophotometric Determination of Small Amount of Fluoride in Soda Ash

TERUO TENMA (The Central Customs Laboratory, Kasumigaseki, Chiyoda—ku, Tokyo)

"Alfusone" reagent was used for determining a small amount of fluoride in imported natural Soda ash (Magadi soda), and was compared with conventional reagent.

A method using cation exchange resin which separates fluoride from some interfering ions, e.g. ferric or aluminium ion contained in the crude materials was studied and compared with other separating method, that is steam distillation method.

The author obtained satisfactory results by his proposed method.

(Received May 27.1966)