

論 文

UDC 543.422 : 546.16 : 621.791.042.4

CaF₂ 沈殿分離-原子吸光分析による低水素用溶接棒 被覆剤ならびに同原料中の F の間接定量*

津久井 宏 侑**・富 樫 豊**

The Indirect Determination of Fluorine in Coating of Low Hydrogen Type of Arc Welding Electrode and Its Raw Materials by Separating Precipitated CaF₂ and Atomic Absorption Spectrophotometry

Hiroyuki TSUKUI and Yutaka TOGASHI

Synopsis:

An indirect determination of F by atomic absorption spectrophotometry was studied. F was precipitated as CaF₂, and Ca in CaF₂ which was separated by filtering was determined by atomic absorption analysis. The results are as follows:

- (1) The addition of excess CaCl₂ as a reagent for precipitation decreased the solubility of CaF₂ in the solution.
- (2) The solution was boiled for formation of CaF₂, and CeCl₃ was added to the solution, after cooling to room temperature F⁻ dissolved in the solution was precipitated as CeF₃.
- (3) When absorbance of Ca²⁺ was measured after HClO₄ dryness of CaF₂ and CeF₃, the presence of Ce³⁺ in CeF₃ increased absorbance of Ca²⁺.
- (4) The amount of F, when 20 mg or over, recovered by both Ca²⁺ and Ce³⁺ was about 96.5% actually, and the amount of F obtained from the absorbance of Ca²⁺, which was increased by Ce³⁺, was indicated twice as much as F (about 1.5%) recovered by Ce³⁺, but the amount of F recovered as CaF₂ was about 95%, and as CeF₃ was about 1.5%. These values were nearly constant so that the effect of the increase of the absorbance was used in that condition for increase of value of F, and F could be determined as the recovery of about 98%.
- (5) The method was successfully applied to the determination of F in the coating of the low hydrogen type of electrode, fluorides of alkaline earth metals, and cryolite.

(Received June 21, 1974)

1. 結 言

低水素用溶接棒被覆剤はアルカリ土類金属の炭酸塩、同フッ化物、Fe, Mn および Si などの金属、Ti 酸化物、ケイ酸塩を主成分とし、これらを水ガラスで固結したものが多く、すなわち、前報¹⁾の一般軟鋼用溶接棒被覆剤と異なり、フッ化物が配合されているのが特徴で、このためその日常管理分析には F を定量する必要がある。

低水素用溶接棒被覆剤（以下単に被覆剤という）ならびに同原料（ほたる石、MgF₂、BaF₂ および水晶石）中の F の定量に応用できる方法は、CaF₂ 沈殿による重量法²⁾、過剰の試薬を加えて、F⁻ を CaF₂³⁾、PbClF⁴⁾~⁶⁾

として沈殿させ、濾過したのち、濾液中の過剰の Ca²⁺、Pb²⁺ を EDTA で滴定し、間接的に F を定量する方法、あるいは PbClF の沈殿を HNO₃ に溶解し、過剰の AgNO₃ を加え、Cl⁻ を AgCl として沈殿させ、濾過したのち、濾液中の過剰の Ag⁺ を KSCN で滴定する方法⁷⁾、水蒸気蒸留によつて H₂SiF₆ として蒸留分離し、Th(NO₃)₄ で滴定する方法^{8)~11)} などがある。重量法は不純物の混入¹²⁾、あるいは F の一部揮散²⁾ の恐れがある。Ca²⁺ の EDTA 滴定法は滴定のさい、しばしば沈殿が生じ¹³⁾ 滴定終点が不明瞭となることがある。PbClF 沈殿による定量法^{4)~7)} は、被覆剤の場合、試料の融解に炭酸アルカリのほかに B₂O₃ を併用する¹⁾¹⁴⁾ ので、多量の B が共存

* 昭和49年6月21日受付

** (株)ツルヤ工場 (Tsuruya Works Company Ltd.)

するため、PbClF の沈殿熟成に一夜間放置⁶⁾⁷⁾を必要とする。水蒸気蒸留-Th(NO₃)₄ 滴定法は操作が簡単で精度もよい。これらのうち、著者らは前処理操作の最も簡単な水蒸気蒸留-Th(NO₃)₄ 滴定法 (JIS 法¹⁰⁾) を採用してきたが、1 定量に約 4 hr を要する。したがって、日常管理分析のように多数の試料を同時に定量するとき、多数の蒸留装置を必要とする難点があつた。

そこで、さきに被覆剤の日常管理分析に原子吸光分析法を導入して成果を挙げた¹⁾のに引きつづき、F 分析にも同法を適用する目的で、F⁻ を Ca 塩として沈殿分離後、Ca を原子吸光分析法によつて求め、F を間接的に定量する方法を検討した。すなわち、この間接定量法は見当たらないので、新たに CaF₂ 沈殿分離条件、共存元素の影響などを調べて最適操作条件を決め、分析法を確立し、これを被覆剤ならびに同原料中の F の定量に応用した結果、JIS 法¹⁰⁾とほぼ一致した良好な結果が得られたので報告する。

2. 試薬および装置

2.1 試薬

F 標準溶液 (4.975mg F/ml) : 特級 NaF (99.0%) を約 500°C で 2hr 灼乾乾燥し (99.5% となる)、冷却後、2.210 g を水に溶解して水で 200 ml に希釈した。

Ca 標準溶液 (1mg Ca/ml) : 特級 CaCO₃ 0.25 g を HNO₃ (1+1) 5 ml で分解し、水で 100 ml に希釈した。この溶液の Ca 含有量は KMnO₄ 滴定法によつて決定した。

Al 溶液 (1mg Al/ml) : 特級カリウム明ばん [K₂Al₂(SO₄)₄·24H₂O] 1.76 g を水を加えて溶解し、水で 100 ml に希釈した。

Si 溶液 (1mg Si/ml) : 特級 SiO₂ 0.21 g を Na₂CO₃ : K₂CO₃ (1 : 1) 3 g で融解し、冷却後、融成物を温水に溶解し、水で 100 ml に希釈した。

Fe 溶液 (1mg Fe/ml) : 特級 FeCl₃·6H₂O 0.48 g を水に溶解し、水で 100 ml に希釈した。

Mn 溶液 (1mg Mn/ml) : 電解 Mn (99.9%) 0.1 g を HCl (1+1) 5 ml で分解し、ほとんど乾固近くまで加熱濃縮し、冷却後、水を加えて 100 ml に希釈した。

Ti 溶液 (1mg Ti/ml) : TiO₂ 0.17 g を Na₂CO₃ : K₂CO₃ (1 : 1) 3 g で融解し、冷却後、融成物を温水に溶解し、不溶解物はそのままの状態の水を加えて 100 ml に希釈した。使用のさい、よく攪拌して分取した。

CaCl₂ 溶液 (約 100mg Ca/ml : 32%) : 特級 CaCl₂·2H₂O 32 g を水に溶解し、水で 100 ml に希釈し、一夜放置後ろ過して使用した。

Table 1. Working conditions for Ca measurement.

Wavelength	(Å)	4 227
Lamp current	(mA)	10
Slit width	(mm)	0.18
Acetylene	flow (l/min)	3.00
	pressure (kg/cm ²)	0.50
Air	flow (l/min)	13
	pressure (kg/cm ²)	1.8
Range for measurement	(ppm)	0~60
Burner head position		90° to light path

CeCl₃ 溶液 (約 10mg Ce/ml : 2.7%) : 特級 CeCl₃·7H₂O 2.7 g を水に溶解し、水で 100 ml に希釈した。

Na₂CO₃ : K₂CO₃ (1 : 1), CH₃COOH, CH₃COONH₄, (NH₄)₂CO₃, MgCO₃, BaCO₃, CeO₂ およびその他の試薬は特級または特級相当品を使用した。

2.2 装置

原子吸光光度計には日立 207 形を、記録計は日立 QPD 53 形を使用した。

光源には日立製の Ca, Mg の 2 元素用のホローカソードランプを使用した。

フレームは空気-C₂H₂を用い、バーナーは日立製標準バーナー (噴出孔 100×0.5 mm 水冷式ワンスロットバーナー) を使用した。

X線回折装置には理学電機製 D-3C 形 (CuK_α 線を使用) を使用した。

3. 定量条件の検討

被覆剤、アルカリ土類金属のフッ化物および水晶石を炭酸アルカリで融解した融成物を温水に溶解した溶液から F⁻ を CaF₂ として沈殿させ、これを分別後、分解して調製した溶液中の Ca を原子吸光分析法によつて求め、F を間接的に定量する方法についての諸条件を検討した。

3.1 原子吸光法による Ca の測定条件

原子吸光法によつて測定するための Ca の測定波長、ランプ電流値、スリット幅、ガス流量およびガス圧、測定濃度範囲、バーナーヘッドの位置については既報¹⁾に示したので、それにしたがって Table 1 に示す測定条件を使用した。

3.2 Ca 測定時の溶液の酸の種類と濃度

Ca の吸光度測定の際の噴霧溶液の酸の種類およびその濃度は既報¹⁾にしたがって、1N 以下の HNO₃ 酸性溶液で行なつた。

3.3 CaF₂ 生成分離条件の検討

3.3.1 実験方法

被覆剤, アルカリ土類金属のフッ化物および氷晶石中の F の定量条件を検討するため, つぎのように実験方法を定めた。

F 標準溶液 8 ml を容量 300 ml のビーカーにとり, 水で約 200 ml にうすめ, $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 (1:1)$ の 1 ~ 5 g を加えて溶解し, CH_3COOH を徐々に加えて微酸性とし, 約 5 min 静かに煮沸して炭酸ガスを除去し, CaCl_2 溶液 (32%) の 0.5 ~ 5 ml を加え CaF_2 を沈殿させ, 約 5 min 煮沸を続ける。約 10 min 流水で冷却してから, CeCl_3 溶液 (2.7%) の 0 ~ 20 ml を加え, じゅうぶん攪拌し, 約 10 min 放置してから, 沓紙 (5 種 C) で沓過し, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液 (10%) 約 20 ml ずつで 5 回洗浄後, 沈殿を沓紙とともに白金のつぼに移し, 灰化したのち, HClO_4 5 ml, HNO_3 1 ml を加えて残さを加熱分解し, 蒸発乾固する。冷却後, $\text{HNO}_3 (1+1)$ 10 ml を加えて加温溶解し, 冷却後, 100 ml メスフラスコに移し入れ, 水で標線までうすめる。この溶液を水で 10 倍に希釈して, Table 1 の測定条件にしたがつて検量線用標準液とともに Ca の吸光度を測定し, Ca 量から F 量に換算した ($2F/\text{Ca}=0.948$) 検量線を用いて F 量を決める。実験は同一条件で 5 回くり返し, その平均を求めた。

この場合, Ca 標準溶液をそのまま希釈した Ca 溶液と, HClO_4 乾固処理後に HNO_3 に溶解した Ca 溶液とで, それぞれの Ca 吸光度が異なるので, Ca 標準溶液を 0, 20, 40, 60 ml を 100 ml ビーカーにとり, HClO_4 5 ml, HNO_3 1 ml を加えて加熱して白煙発生させ蒸発乾固し, 冷却後, $\text{HNO}_3 (1+1)$ 10 ml を加えて加温溶解し, 冷却後 100 ml メスフラスコに移し入れ水で標線までうすめ, この溶液を水で 10 倍に希釈して検量線用標準液とした。

3.3.2 炭酸アルカリおよび B_2O_3 添加量の影響

試料の融解に用いる $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 (1:1)$ 添加量を調べた。すなわち, CaCl_2 溶液添加量 4 ml, CeCl_3 溶液添加量 5 ml とし, $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 (1:1)$ の添加量のみを変えて, 3.3.1 の実験方法にしたがい実験し, Fig. 1 に示す結果を得た。 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 (1:1)$ 量の変化は誤差 2% 以内でほぼ影響はなかつた。試料を融解するには試料はかりとり量 0.1 ~ 0.2 g に対し, 約 3 g で融解できるから, 以下 3 g を加えることにした。

また, 被覆剤の融解には 3.6 で後述するように B_2O_3 を併用する^{11,14)} から, B_2O_3 添加量を調べた。 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 (1:1)$ 3 g, CaCl_2 溶液 4 ml, CeCl_3 溶液 5 ml を用い, B_2O_3 を 0.5 ~ 1 g 加えて, 3.3.1 にしたがう実験し, Fig. 1 に示す結果を得た。 B_2O_3 量の変化は誤差

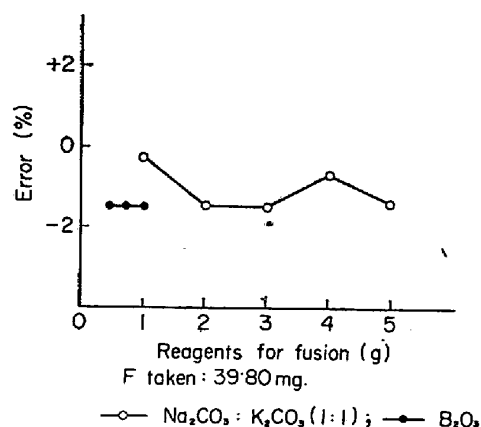


Fig. 1. Effect of quantity of $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3$ and B_2O_3 .

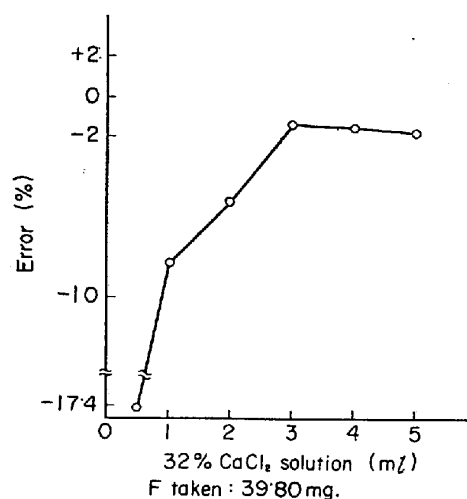


Fig. 2. Effect of quantity of CaCl_2 solution.

2% 以内で, ほぼ影響はなかつた。以下被覆剤の融解には 0.6 g¹⁴⁾を加えることにした。

3.3.3 CaCl_2 溶液添加量の影響

CaF_2 の沈殿を生成させるのに用いる CaCl_2 溶液添加量を調べた。 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 (1:1)$ 3 g, CeCl_3 溶液 5 ml を用い, CaCl_2 溶液の添加量のみを変えて, 3.3.1 にしたがう実験し, Fig. 2 に示す結果を得た。 F 39.80 mg の定量には 3 ml 以上の添加で誤差 2% 以内で一定となつた。 F 39.80 mg を用いる以下の実験では 1 ml を過剰に加え, 4 ml を加えることにした。

また, F 39.80 mg の定量に CaCl_2 溶液 3 ml を必要とすることから, F 約 13 mg の定量には CaCl_2 溶液 1 ml が必要と考え, 以下 F 39.80 mg 以上の定量には F 約 13 mg 増すごとに上述の 4 ml にさらに CaCl_2 溶液を 1 ml の割合で追加することにした。

3.3.4 CeCl_3 溶液添加の効果

F-を含む溶液に CaCl_2 溶液を加えて, CaF_2 を沈殿させ, 沈殿を沓別して分離するとき, その溶液に CeCl_3

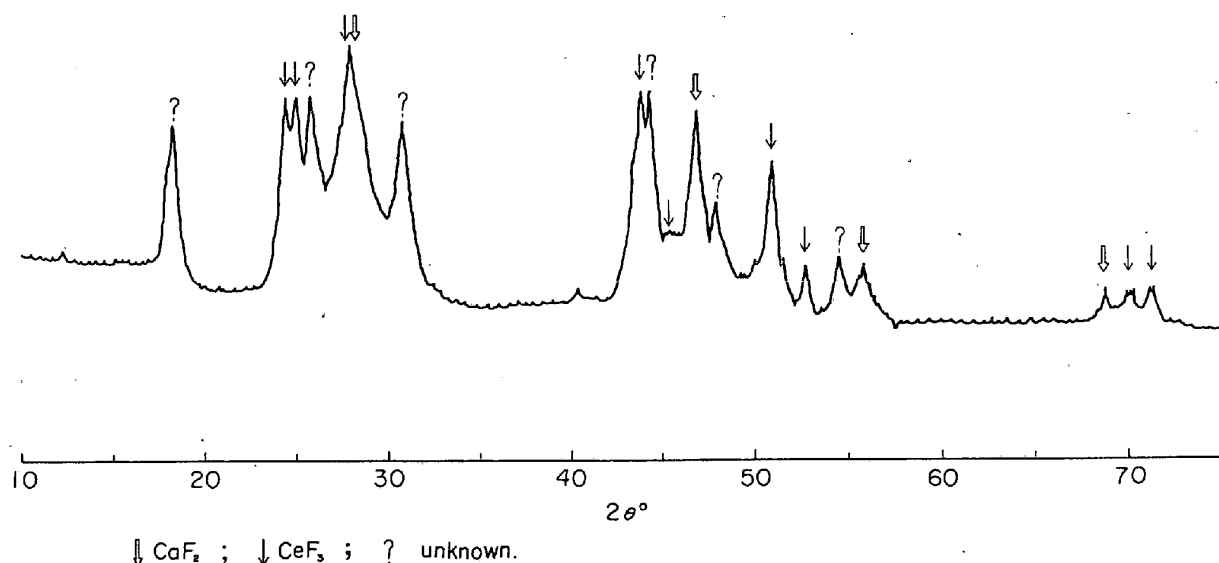


Fig. 3. X-Ray diffraction pattern of the precipitate obtained as follows: CaCl₂ and CeCl₃ are added at the same time to the solution containing F⁻, and the solution is boiled.

溶液を加えておくと CaF₂ の回収率が上昇することがわかつたので検討した。

(1) CaF₂ と CeF₃ の生成条件

Ca を希土類元素とともにフッ化物として共沈させて分離する方法は武井ら¹⁵⁾、後藤ら¹⁶⁾、田上ら¹⁷⁾によつて報告されフレイム光度法による鉄鋼中の Ca の定量 (学振法) に用いられている¹⁸⁾。この方法はあらかじめ La を加えて操作し、90°C 以上の水浴上で沈殿を熟成させるので、当然、Ca と La がフッ化物として共沈する。本実験においても、CeCl₃ 溶液を添加すると、F⁻ と結合して CaF₂ とともに CeF₃ も沈殿すると考えられるので検討した。3・3・1 にしたがひ F 標準溶液 8 ml を含む溶液に Na₂CO₃ : K₂CO₃ (1 : 1) 3 g を加え、CH₃COOH で微酸性とし、煮沸して炭酸ガスを除去したあと、CaCl₂ 溶液 4 ml を加え CaF₂ を沈殿させ、続けて CeCl₃ 溶液 5 ml を加え 5 min 煮沸し、10 min 流水 (15~25°C) で冷却後、10 min 放置してから沈殿を汙別して 105°C で乾燥後 X 線回折分析した結果、Fig. 3 に示すように CaF₂ と CeF₃ および両者の化合物*と思われるものが存在した。つぎに上述と同様に操作し CH₃COOH で微酸性とし、煮沸したあと CaCl₂ 溶液 4 ml を加え 5 min 煮沸して、CaF₂ の沈殿を熟成させ、10 min 流水 (15~25°C) で冷却してから、CeCl₃ 溶液 5 ml を加えじゅうぶん攪拌し、さらに 10 min 放置してから沈殿を汉別して 105°C で乾燥後 X 線回折分析した結果、Fig. 4 に示すように多量の CaF₂ が存在し、さらに微量の CeF₃ が認められた。したがつて CaF₂ の煮沸による沈殿熟成後、

溶液を冷却してから CeCl₃ 溶液を添加すれば、CeF₃ の沈殿は微量であることが明らかになった。以下 CaF₂ の沈殿を煮沸して熟成させて、溶液を冷却してから CeCl₃ 溶液を加えることにした。

(2) CaCl₂ 溶液および CeCl₃ 溶液添加による CaF₂ の回収率への影響

CaCl₂ 溶液および CeCl₃ 溶液添加による CaF₂ の回収率を調べた。F 標準溶液に CaCl₂ 溶液を加えて CaF₂ を沈殿させ、沈殿を汉別し、105°C で乾燥後、あらかじめ CaF₂ の純度を調べ、これを一定量ずつはかりとり、水 200 ml に Na₂CO₃ : K₂CO₃ (1 : 1) 3 g を溶解し、CH₃COOH で微酸性にし、煮沸して炭酸ガスを除去し、流水 (約 20°C) で冷却した溶液に加え、これに CeCl₃ 溶液 (2.7%) 0, 4, 7 ml をそれぞれ加えてよく攪拌し、流水で 10 min 放置したあと汉紙 (5 種 C) で汉過し、以下 3・3・1 にしたがつて CaF₂ 量を求めた結果、Table 2 に示すように CeCl₃ 溶液を添加しないより添加したほうが CaF₂ の回収率が上昇している。また、上の操作で CaCl₂ 溶液 (32%) 4 ml をそれぞれに加え、それから CeCl₃ 溶液を加えて以下同様に操作し CaF₂ 量を求めた結果、Table 2 に示すように CaCl₂ 溶液を加えただけでも CaF₂ の回収率は上昇するが、それに CeCl₃ 溶液を加えたことによつて、さらに CaF₂ の回収率が上昇した。

この結果、溶液中に過剰の CaCl₂ および CeCl₃ が存在すると、CaF₂ の回収率が上昇した。

(3) CeF₃ 共沈による影響

Table 2 に示すように CeCl₃ 溶液の添加によつて CaF₂ の回収率が上昇した。その原因については Fig. 4

* $d(\text{\AA})$: 4.85, 3.44, 2.90, 2.04, 1.90, 1.68 } この面間隔のものが
 I/I_1 : 70, 100, 70, 100, 40, 10 } 不明であつた。

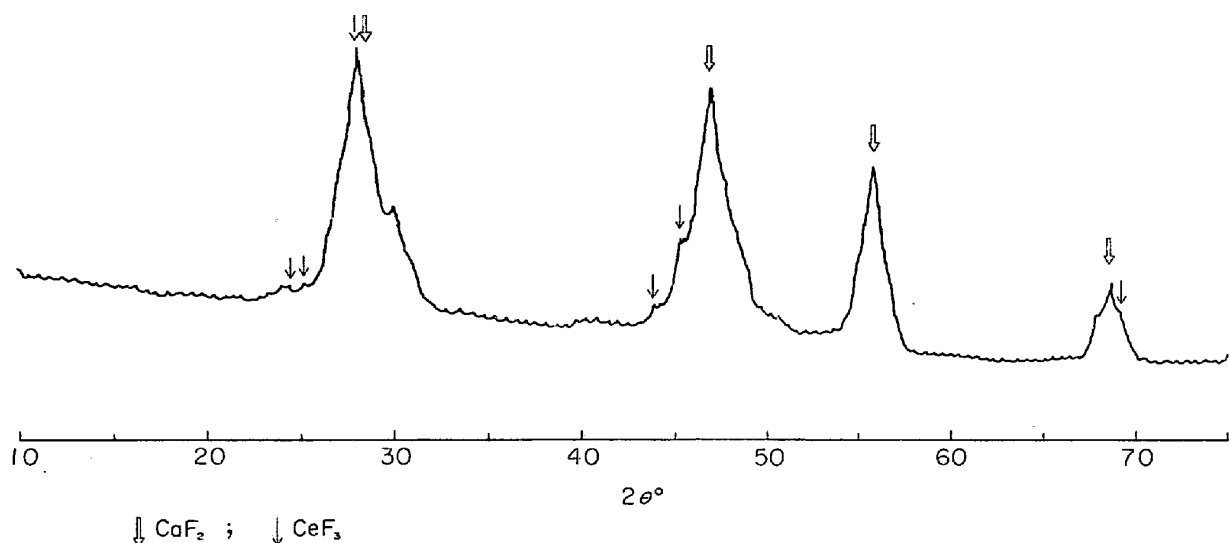


Fig. 4. X-Ray diffraction pattern of the precipitate obtained as follows: CaCl_2 is added to the solution containing F^- , and the solution is boiled, after cooling to $15\sim 25^\circ\text{C}$, CeCl_3 is added to the solution.

Table 2. Effect of adding of CeCl_3 and CaCl_2 on recovery of CaF_2^* .

2.7% CeCl_3 solution Added (ml)	32% CaCl_2 solution Added (ml)	CaF_2		
		Taken (mg)	Found (mg)	Recovery (%)
0	0	73.0	65.5	89.7
4	"	"	68.6	94.0
7	"	"	70.1	96.0
0	4	"	69.0	94.5
4	"	"	72.1	98.8
7	"	"	71.0	97.3

* In 200 ml of alkali acetate solution of slight acidity at about 20°C .

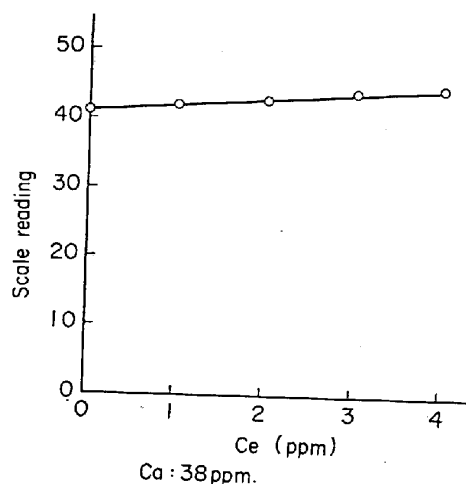


Fig. 5. Effect of Ce on Ca absorbance after HClO_4 dryness of CaF_2 and CeF_3 .

に示すように CeF_3 の共沈によると考えられる。これに関する文献は見当たらなかったため検討した。Fig. 4 に示した沈殿中の CeF_3 がどの程度の沈殿量であるのか調べるため、高張ら¹⁹⁾の方法 [(NH_4) $_2$ S_2 O_8 酸化-吸光光度法] によつて Ce 量を定量した結果、F はかりとり量 39.80mg に対して、Ce 約 1.5mg であったから、この Ce 量と結合する F 量は約 0.6mg であり、はかりとつた F 量の約 1.5% の F が CeF_3 を共沈すると推定される。共沈した CeF_3 が Ca^{2+} 吸光度測定するとき、 Ce^{3+} として共存するため、その影響を調べた。あらかじめ調製した CaF_2 の 73mg ずつをはかりとり白金のつぼに入れ、これにあらかじめ調製した CeF_3 を 0~5.6mg 加えて、 HClO_4 5 ml, HNO_3 1 ml を加え、加熱して乾固し、以下 3.3.1 にしたがつてそれぞれの Ca^{2+} 吸光度を測定した結果、Fig. 5 に示すように Ce^{3+} の共存によつて Ca^{2+} 吸光度が増大し、 Ce^{3+} 量が増加すると Ca^{2+}

吸光度も増大し、正の干渉を示した。したがつて、 Ce^{3+} の共存によつて Ca^{2+} 吸光度が増大し、Ca 値が上昇したと推定される。この上昇分は F^- が CeF_3 の沈殿を生じた分の Ce^{3+} のみが、 Ca^{2+} 吸光度の測定のために共存するのであるから、 F^- が Ce^{3+} によつて回収された分が Ca^{2+} 吸光度の増大となつたと考えることができる。すなわち、 Ce^{3+} 共存による Ca^{2+} に対する増感効果は F^- の回収率を高めた結果であるから、これを F 定量に利用することにした。 Ce^{3+} 約 1.5mg で回収される F^- は約 1.5% であるが、 Ce^{3+} 約 1.5mg に相当する CeF_3 を共存させて CaF_2 の 73mg を HClO_4 乾固後、3.3.1 にしたがつて操作し、 Ca^{2+} 吸光度を測定すると、 Ce^{3+} の共存による吸光度の増大分より求めた F 量は Fig. 5

より約 3% の上昇であつたが、これは 3.3.4 (5) に後述するように CeCl₃ 溶液の添加量が 3~10 ml でほぼ一定であり、かつ CaCl₂ 溶液のみの添加による F 回収率が約 95% でほぼ一定であつたので、これをそのまま F 上昇分とすることにした。

また CaF₂ の回収率が約 95% であるのは、CeCl₃ 溶液の添加で CeF₃ が共沈し、溶液中に溶解している CaF₂ の F⁻ は Ce³⁺ によつて回収されるが、あとの F は CaF₂ の沈殿となつていゝと考えられるが、洗浄のときに CaF₂ の沈殿が溶解し、汙洗液に混入することが、CaCl₂ 溶液のみを加えた沈殿の汙液 (F 約 1.5%)、洗液 (F 約 4.5%) および、CaCl₂、CeCl₃ の両溶液を加えた沈殿の汙洗液 (F 約 3%) 中の F 量を定量して推定された。

(4) CaCl₂ および CeCl₃ 添加の効果についての考察
3.3.4(1)~(3) で行なつた実験結果からつぎのような考察を行なつた。CaF₂ は難溶性塩であるから、F⁻ を含む溶液に CaCl₂ を加えて CaF₂ を沈殿させるとき、CaF₂ の溶解度積** 以上になれば、CaF₂ が沈殿し、CaCl₂ の過剰の添加によつて CaF₂ の溶解度*** が減少するが、溶液中にはまだ溶解しており、CeCl₃ を加えると CeF₃ の溶解度積** が CaF₂ よりも小さいから、溶液中に溶解している CaF₂ の F⁻ と CeF₃ を沈殿すると考えられる。すなわち、Ca²⁺ によつて沈殿しなかつた F⁻ を CeF₃ として回収し、Ca²⁺ 吸光度測定るとき Ce³⁺ の Ca²⁺ に対する増感効果によつて Ca²⁺ 吸光度が増大するから、これを利用すれば、F 回収率を向上することができると思われる。

(5) CeCl₃ 溶液添加量の影響

CaCl₂ 溶液の添加は CaF₂ を沈殿させるのに用いるため、すでに 3.3.3 でその添加量の影響は調べたので、CeCl₃ 溶液の添加量を検討した。Na₂CO₃ : K₂CO₃ (1 : 1) 3 g, CaCl₂ 溶液 4 ml を用い、CeCl₃ 溶液の添加量のみを変えて 3.3.1 にしたがひ実験し、Fig. 6 に示す結果を得た。CeCl₃ 溶液を添加しないときは F 回収率は約 95% であつたが、CeCl₃ 溶液 (2.7%) 3~10 ml 加えることによつて、F 回収率は約 98% に上昇した。したがつて、以下 CeCl₃ 溶液 5 ml を加えることにした。

3.3.5 沈殿熟成のための溶液の温度

以上までに決めた条件で、CaF₂ の沈殿を約 5 min 熟成させるときの溶液の温度をそれぞれ 18~100°C まで

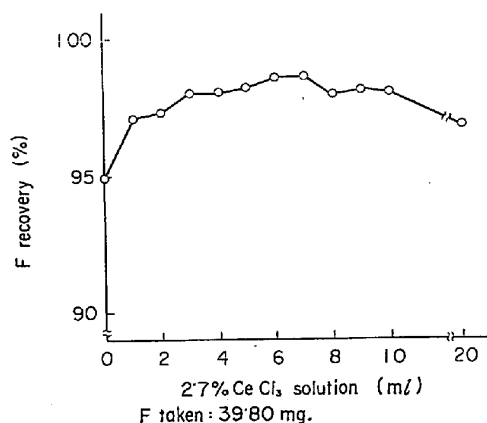


Fig. 6. Effect of adding of CeCl₃ solution.

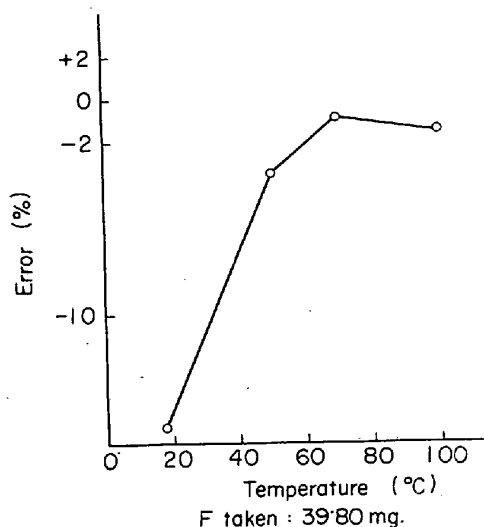


Fig. 7. Effect of temperature of solution for precipitation of CaF₂.

変えて、その影響を調べた結果、Fig. 7 に示すように約 70°C 以上では誤差 2% 以内でほぼ一定となつたので、温度の調節が簡単であることから、以下煮沸することにした。

3.3.6 洗浄液と洗浄回数

CaF₂ 沈殿を汙紙 (5 種 C) で汙過したあと、H₂O, CH₃COOH 溶液 (3%), CH₃COONa 溶液 (1%) および CH₃COONH₄ 溶液 (1%) で洗浄したときはいずれの場合も沈殿の一部が汙液に漏れた。CH₃COONa 溶液 (10%) を用いたときは灰化しにくかつたので、CH₃COONH₄ 溶液 (10%) を用いることにした。1 回の洗浄液の量を約 20 ml として、洗浄回数をそれぞれ 3~8 回まで変えて、その影響を調べた結果、Fig. 8 に示すように洗浄は 4~7 回の範囲で誤差 2% 以内で、ほぼ一定となつた。以下 5 回洗浄することにした。

3.4 共存元素の影響および妨害の除去

3.4.1 不溶解の共存元素の影響および妨害の除去

被覆剤、アルカリ土類金属のフッ化物および氷晶石中

** 溶解度積²⁰⁾ は $\text{CaF}_2 : [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 3.4 \times 10^{-11} (18^\circ\text{C})$, $[\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 3.95 \times 10^{-11} (26^\circ\text{C})$, $\text{CeF}_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O} : [\text{Ce}^{3+}][\text{F}^-]^3 = 1.4 \times 10^{-18} (25^\circ\text{C})$.

*** CaF₂ の溶解度²⁰⁾ は $1.63 \times 10^{-3} \text{ g/100 g H}_2\text{O} (18^\circ\text{C})$.

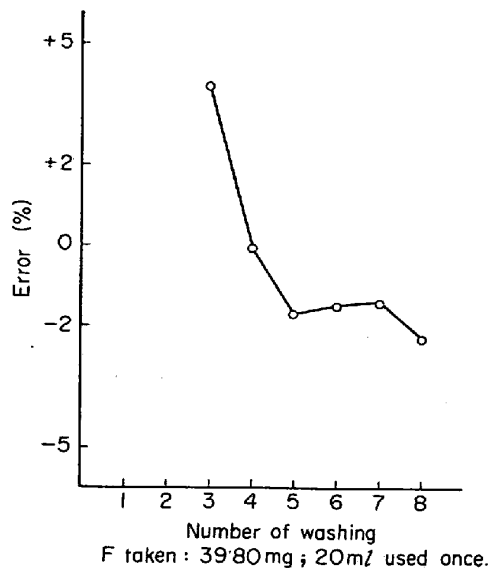


Fig. 8. Effect of washing number using 10% $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ solution.

に共存する Ti, Fe, Mn, Mg, Ba は試料を炭酸アルカリで融解し、温水に溶解したとき、Ti はチタン酸塩、Fe, Mn は水酸化物、Mg, Ba は炭酸塩となつて不溶解物となつていたので、そのまま共存させて、3.3 に決めた条件にしたがつて F 量を求めると、Fe, Ba はほぼ影響はなかつたが、Ti, Mn, Mg では著しい負誤差を生じたので、不溶解物は汙別して除去することにし、各元素の汙別による影響を検討した。F 標準溶液 8 ml を含む溶液に $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 (1:1)$ 3 g を加えて溶解してから、チタン酸塩、Fe, Mn, MgCO_3 , BaCO_3 をそれぞれ単独に元素量として 0~40mg になるように加え、よく攪拌し加温後、汙過して温水で 3~4 回洗浄し、以下 3.3 で決めた条件にしたがつて F 量を定量したところ、それぞれ誤差 2% 以内で、ほぼその影響はなかつた。

3.4.2 溶解している 共存元素の影響 および妨害の除去

Mn は実際の被覆剤試料では炭酸アルカリで融解し、温水に溶解したとき、Mn の一部（被覆剤試料では Mn 全体の約 10% が確認された）がマンガン酸塩となつて溶解し、溶液が緑色を呈している。これは不溶解物を汉別したあと、 CH_3COOH で微酸性にしたとき、溶液は紅色を呈し、過マンガン酸塩となつた。次に CaCl_2 溶液を加えて CaF_2 の熟成のために溶液を煮沸すると褐色の沈殿 (MnO_2) を生じた。したがつて、この沈殿は CaF_2 とともに分離され、Ca の吸光度測定の際に共存するから、Ca の吸光度に影響を与える¹⁾ので、溶解している Mn は妨害する。しかし多量の Mn は被覆剤試料に含まれているだけで、被覆剤では後述するように

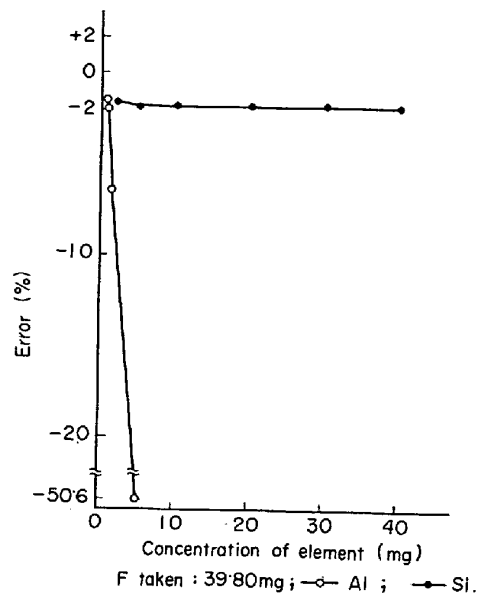


Fig. 9. Effect of Al and Si.

Al の除去のために $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を加えるので、それによつて Mn も沈殿したので、汉別によつてその影響は除去できた。

試料を炭酸アルカリで融解し、温水に溶解したとき、溶解している Si, Al の共存による影響を検討した。F 標準溶液 8 ml を含む溶液にそれぞれ単独に元素量として 0~40mg 加え、3.3 で決めた条件にしたがつて F 量を求め、Fig. 9 に示す結果を得た。Si は影響しなかつた。Al は 0.5mg までは影響しなかつたが、それ以上の共存は著しい負誤差を生じた。そこで、Al の妨害の除去について検討した。

低水素用被覆剤の配合成分に相当するような Table 3 に示す Coating-1, 2, 3 の試料各 0.2 g, アルカリ土類金属のフッ化物および氷晶石各 0.1 g のそれぞれを $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 (1:1)$ 3 g で融解し、融成物を温水に溶解する。不溶解物は汉過し、温水で 3~4 回洗浄して、汉液と洗液を合わせた溶液中の Al 量を原子吸光法で定量したところ、Al 量は Coating-1 で 0.3mg, Coating-2 で 1.7mg, Coating-3 で 4.1mg, ほたる石で 0.1mg, 氷晶石で 11.9mg, MgF_2 , BaF_2 では含まれていなかった。以上のことから、Al 0.5mg 以上を含むと予想される被覆剤および氷晶石中の F 定量においては Al を除去する必要を認めた。

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ の添加によつて Al を沈殿させ汉過して除去する方法を検討した。

F 標準溶液 8 ml を含む溶液に $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 (1:1)$ 3 g を加え、水で 100 ml にうすめ、Al 1~10mg, Si 溶液を 10 または 20 ml を加え、さらに $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

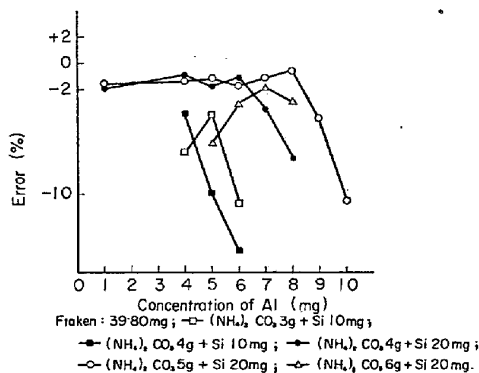
Table 3. Synthetic composition of coatings of low hydrogen type (%).

Sample	CaCO ₃	MgCO ₃	BaCO ₃	CaF ₂	MgF ₂	BaF ₂	Na ₃ AlF ₆	Mica	Fe-Mn	Fe-Si	TiO ₂
Coating-1	40	—	10	20	—	—	—	5	5	10	10
// -2	30	20	—	15	10	—	—	5	5	10	5
// -3	40	—	10	—	—	20	10	5	10	—	5

Table 4. Effect of filtering insoluble substance and Al(OH)₃ on separation F in coatings.

Sample	Taken (g)	Th(NO ₃) ₄ titration Found (mg)*	Atomic absorption			
			Filtered once		Filtered twice by re-precipitating†1	
			Found(mg)*	Error(%)	Found(mg)*	Error(%)
Coating-1†2	0.2	16.0	17.5	-7.9	18.2	-4.2
// -2†2	//	26.0	24.0	-7.7	25.0	-3.8
// -3†2	//	19.4	18.1	-6.7	18.5	-4.6

* Average of three determinations. †1 As hydroxide or carbonate. †2 The composition is shown in Table 3.

Fig. 10. Effect of adding of (NH₄)₂CO₃ and Si for exception of Al.

を 3~6 g 加え、約 5 min 静かに煮沸し、沈殿が沈降後、濾過し、温 (NH₄)₂CO₃ 溶液 (0.1%) で 3~4 回洗浄し、濾液と洗液を合わせて液量約 200 ml とし、これを CH₃COOH で微酸性として以下 3.3 で決めた条件にしたがつて実験した結果、Fig. 10 に示すように Al 8mg までの共存は (NH₄)₂CO₃ 5 g および Si 20mg の添加で、ほぼその影響は除去できた。それ以上の Al の共存は負誤差を生じ Al の完全な除去はできなかった。

3.4.3 複数元素の同時共存の影響および妨害の除去

共存元素の単独の共存は以上の検討によつて、その影響は不溶解物の濾別あるいは沈殿させて濾別して除去できたので、原料では定量が可能となつたが、被覆剤の場合、これらの元素を同時に共存するので、共存量が多くなるため、その影響を検討する必要があつた。そこで、共存量が Table 3 に示すような実際の被覆剤試料を用いてその影響を検討した。Coating-1, 2, 3 各 0.2 g を Na₂CO₃: K₂CO₃ (1:1) 3 g と B₂O₃ 0.6 g で融解し、融成物を温水中に溶解したあと、不溶解物共存のまま Al を

沈殿させ、同時に不溶解物と Al の沈殿を濾過し、以下 3.3 に決めた条件にしたがつて F 量を求めた結果、Table 4 に示すように Th(NO₃)₄ 滴定法¹⁰⁾ による値に比べて約 8% の負誤差を生じ、複数元素が同時に共存する被覆剤では濾別しても影響があつた。この原因について検討した。上の操作で不溶解物および Al の沈殿を濾別したあと、それらを HCl で分解し、NaOH で中和後、Na₂CO₃: K₂CO₃ (1:1), (NH₄)₂CO₃ で再沈殿を行ない濾別し、濾液を最初に濾別した濾液に合わせ、以下 3.3 に決めた条件にしたがつて F 量を求めた結果、Table 4 に示すように約 4% の負誤差となつた。被覆剤では F 含有量に比べて共存元素量が多く、それらの不溶解物あるいは水酸化物に F の一部が吸着され、一回の濾別では F が完全に分離されず、再沈殿によつてほぼ完全に分離され回収率が約 96% に上昇したと考えられる。しかし、再沈殿を行なうと操作が煩雑となり、かつ分析時間も長くなつたので、不溶解物および Al の沈殿を一回濾別したあと 3.3 にしたがう実験した Table 3 の Coating-1, 2, 3 の定量結果が Table 4 に示すようにどの被覆剤も約 8% の負誤差でほぼ一定であつたので、被覆剤では F 量既知の配合成分が同じ低水素用被覆剤試料を用いて検量線を作成する方法で定量し、その影響を除去することにした。

3.5 定量限界

F 標準溶液 1~14 ml (F 量として 4.975~69.65mg) をとり、以下 3.3 で決めた条件にしたがつて実験し、F 量を求め F の回収率を計算し Fig. 11 に示す結果を得た。F 約 20mg 以上では回収率は約 98% であつた。

また、F 19.90, 29.85, 39.80, 49.75, 59.70, 69.65 mg に対し、3.3 にしたがう 5 回くり返して実験して得

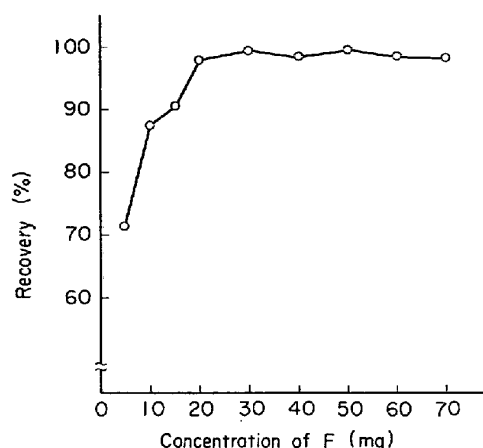


Fig. 11. Recovery of various concentrations of F.

た F 値より求めた標準偏差率はそれぞれ 0.23, 0.15, 0.11, 0.09, 0.40, 0.24% であったので再現性もよかった。

3.6 試料の融解法

アルカリ土類金属のフッ化物、氷晶石は $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3$ (1:1) で融解できたが、被覆剤は $\text{NaCO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3$ (1:1) 単独では融解できなかった。被覆剤の融剤についての詳細な検討が渡辺ら¹⁴⁾によつて報告されているが、鉄合金に関する配慮はなかつたので検討した。Fe-Mn, Fe-Si を含む被覆剤を白金るつぽで $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3$ (1:1) で融解すると、白金るつぽと合金を作り、また鉄合金などがほとんど融解しなかつた。それに B_2O_3 ^{11,14)}を加えて融解すると、融成物を温水に溶解した溶液はマンガン酸塩の緑色を呈したので、Fe-Mn は融解していると思われるが、その大部分は不溶解物となっているので、それを酸で分解しないと、融解は確認できないが、Fe-Mn は酸に分解するので、その確認はできなかった。Fe-Si は酸に分解しがたいから、融成物に酸を加えると、容易に分解したので、融解していると思われる。

また、 B_2O_3 を加えて融解すると、Fe-Mn は白金るつぽとほとんど合金を作らないが、Fe-Si は白金るつぽの底にわずかに合金を作るときもあつたが、白金るつぽのその後の使用には支障がない程度であつた。3.3.2 で述べたように F 定量のさいにも B_2O_3 の共存による影響はなかつたので、以下被覆剤の融解には B_2O_3 を併用することにした。

4. 定量方法と結果

以上の検討にもとづいて、定量方法を定め、これを用いて実際試料中の F を定量し、その実用性を確かめた。

4.1 定量方法

4.1.1 原料中の F の定量

アルカリ土類金属のフッ化物は 0.1 g、氷晶石は 0.05 g をそれぞれ白金るつぽにはかりとり、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3$ (1:1) 3 g を加え、よく混合し、約 10 min 赤熱融解する。冷却後、300 ml ビーカーに融成物をうつし入れ、水で約 100 ml として、加温して融成物を溶解する*。不溶解物は沝紙 (5 種 B) で沝過して、温水で 3~4 回洗浄し、沝液と洗液を合わせ (液量約 200 ml)、 CH_3COOH 4 ml を徐々に加え、攪拌し、約 5 min 煮沸した後、 CaCl_2 溶液 (32%) 5 ml** を加え、約 5 min 静かに煮沸する。約 10 min 流水で冷却してから、 CeCl_3 溶液 (2.7%) 5 ml を加え、じゅうぶん攪拌し、約 10 min 放置後、沝紙 (5 種 C) で沝過し、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液 (10%) 約 20 ml ずつを用い 5 回洗浄する。沈殿を沝紙とともに白金るつぽにうつし灰化したのち、 HClO_4 5 ml および HNO_3 1 ml を加え、砂浴上で加熱し、ひきつき蒸発乾固する。冷却後、 HNO_3 (1+1) 10 ml を加えて残さを加温溶解し、冷却後、100 ml メスフラスコにうつし入れ、水で標線までうすめる。この溶液を水で 10 倍にうすめて、Table 1 の測定条件で原子吸光度計を用い、検量線用標準液とともに Ca 吸光度を測定し、F 量に換算した検量線を作成して、試料溶液の Ca 吸光度を挿入して F 量を定める。

検量線用標準液は Ca 標準溶液 0, 20, 40, 60 ml をそれぞれ 100 ml ビーカーにとり、 HClO_4 5 ml、 HNO_3 1 ml を加え蒸発乾固し、冷却後、 HNO_3 (1+1) 10 ml を加えて加温溶解し、冷却後 100 ml メスフラスコにうつし入れ、水で標線までうすめる。これを水で 10 倍に希釈して検量線用標準液に用いる。この検量線は直線性があつた。

4.1.2 被覆剤中の F の定量

被覆剤 0.2 g を白金るつぽにはかりとり、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3$ (1:1) 3 g および B_2O_3 0.6 g を加え、よく混合し、約 10 min 赤熱融解する。冷却後、300 ml ビーカーに融成物をうつし入れ、水で約 100 ml として加温して融成物を溶解する。溶解後、不溶解物共存のまま Si 溶液 (1 mg Si/ml) 20 ml および $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 5 g を加え、約 10 min 静かに煮沸し、不溶解物および沈殿が沈降後、沝紙 (5 種 B) で沝過し、温 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液 (0.1%) で 3~4 回洗浄し、沝液と洗液を合わせ (液量

* 氷晶石では不溶解物共存のまま Si 溶液 (1 mg Si/ml) 20 ml および $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 5 g を加え、約 10 min 静かに煮沸し、不溶解物および沈殿が沈降後、沝紙 (5 種 B) で沝過し、温 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液 (0.1%) で 3~4 回洗浄し、沝液と洗液を合わせ (液量約 200 ml)、 CH_3COOH 6 ml を徐々に加え、以下本文操作にしたがう。

** 原料の中には F の高含有量のものもあるので 5 ml とした。

Table 5. Analytical results of F.

Sample	Th(NO ₃) ₄ titration		This method		Difference	
	Taken (g)	Found (mg)*	Found (mg)*	(mg)	(%)	
Coating-1†	0.2	19.0	18.8	-0.2	-1.1	
" -2†	"	26.0	25.8	-0.2	-0.8	
" -3†	"	19.4	19.5	+0.1	+0.5	
Fluorite	0.1	47.2	46.6	-0.6	-1.3	
Magnesium fluoride	"	58.6	57.0	-1.6	-2.7	
Barium fluoride	"	20.9	20.5	-0.4	-1.9	
Cryolite	0.05	26.5	26.4	-0.1	-0.4	

* Average of three determinations.

† The composition is shown in Table 2.

約 200 ml), CH₃COOH 6 ml を徐々に加え, 以下 4.1.1 の操作にしたがい試料溶液を調製し, Table 1 の測定条件で原子吸光光度計を用い, 検量線用被覆剤溶液とともに Ca 吸光度を測定し, F 量に換算した検量線を作成して, 試料溶液の Ca 吸光度を挿入して F 量を決める.

検量線用被覆剤溶液は配合成分の同じような被覆剤をあらかじめ JIS 法(水蒸気蒸留-Th(NO₃)₄ 滴定法)¹⁰⁾ で F 量を求めておき, この F 量既知の被覆剤試料を上記の操作にしたがって操作して試料溶液を調製し, これを検量線用溶液として用いる.

4.2 実際試料の定量結果

本法により実際試料の定量を行なった結果を Table 5 に示す. 本法による分析値は JIS 法(水蒸気蒸留-Th(NO₃)₄ 滴定法)¹⁰⁾ による分析値と比べて誤差 3% 以内のほぼ満足できる一致を示した.

分析所要時間は約 4hr で, Th(NO₃)₄ 滴定法より短縮できなかったが, 多数の試料を同時に操作できたので日常分析にじゅうぶん適用できることがわかった.

5. 結 言

試料を炭酸アルカリで融解後, CaCl₂ を加えて F を CaF₂ として沈殿させ, 濾過分離し, HClO₄ と HNO₃ で分解乾固後, dil. HNO₃ に溶解して, 原子吸光分析法によつて Ca の吸光度を測定し, 間接的に F を定量するための諸条件を検討し, 定量方法を確立した. その際, CaCl₂ の過剰の添加によつて CaF₂ の溶解度が減少し, さらに CaF₂ の沈殿熟成後, 溶液を冷却してから, CeCl₃ を加えると, 溶解している CaF₂ の F⁻ と CeF₃ を共沈し, それによつて Ca²⁺ によつて回収されなかった分の F⁻ を回収し, Ca²⁺ 吸光度の測定するとき Ce³⁺ として共存し, 増感効果を示し, Ca 定量値を上昇した. 20mg 以上の F は実際の回収率は Ca²⁺, Ce³⁺ の両イオ

ンで約 96.5% であったが, Ce³⁺ の Ca²⁺ に対する増感効果が Ce³⁺ により回収される F 量 (F 量全体の約 1.5%) の約 2 倍 (約 3%) の感度を示したが, CaF₂ の F 回収率は約 95%, CeF₃ の F 回収率は約 1.5% でほぼ一定であったので, この感度の上昇をそのまま利用して, F 回収率を約 98% として定量できた.

共存元素は単独では水酸化物, 炭酸塩などの沈殿によつて濾過して分離すれば影響はなかったが, 被覆剤の場合, F 含有量に比べて複数元素が同時に共存するため, その沈殿量が多く, それらの沈殿に F の一部が吸着されて, 一回濾別では完全に分離できず影響したが, その吸着の割合はどの被覆剤もほぼ一定であったので, F 量既知の配合成分が同じような被覆剤を用いて検量線を作成する方法を用い, その影響を除去した.

本法は低水素用溶接棒被覆剤, ほたる石, MgF₂, BaF₂, 水晶石中の F の定量に応用したところ, JIS 法¹⁰⁾ とほぼ一致した満足な結果が得られた.

分析所要時間は約 4hr で Th(NO₃)₄ 滴定法¹⁰⁾ より短縮できなかったが, 多数の試料を同時に定量できるので日常分析に採用し有効であった.

終わりに, 本研究に対し, ご懇切なご指導を賜りました日本化学会常務理事工学博士神森大彦氏に心から感謝いたします.

文 献

- 1) 津久井, 富樫: 鉄と鋼, 59(1973), p. 142
- 2) 木村: 無機定量分析, (1952), p. 341 [共立出版]
- 3) S. WILSKA: Anal. Abstr., 6(1959), p. 3493
- 4) J. VRESTAL, J. HAVIR, J. BRANDSTETTER, and S. KOTRLY: Chem. Listy, 51(1957), p. 1677; Anal. Abstr., 5(1958), p. 2199
- 5) YA. G. SAKHAROVA and N. I. SHISHKINA: Anal. Abstr., 7(1960), p. 3239; Zavod. Lab., 25(1959), p. 1442
- 6) 谷野, 菅原: 分析化学, 21(1972), p. 15
- 7) 学振編: 鉄鋼化学分析全書(新版)第 8 巻, (1963), p. 275 [日刊工業新聞社]
- 8) H. R. SHELL and R. L. CRAIG: Anal. Chem., 26(1954), p. 996
- 9) L. V. HAFF: Anal. Chem., 30(1958), p. 984
- 10) JIS. K 1468 (1966)
- 11) 白石, 森重, 長谷川: 分析化学, 18(1969), p. 258
- 12) 高木: 定量分析の実験と計算(改訂版)第 1 巻, (1967), p. 292 [共立出版]
- 13) M. A. LEONARD: Analyst, 88(1963), p. 404
- 14) 渡辺, 福島, 小泉: 溶接技術, 16(1968) 4, p. 18
- 15) 武井, 田辺, 寺山: 学振 19 委-5812(1960); 日本金属学会第 46 回大会発表 (1960)
- 16) 後藤, 古川, 須藤: 学振 19 委-5964(1960)

-
- | | |
|--|---|
| 17) 田上, 荒川, 岸: 学振 19 委-6810(1962) | 19) 高張, 山本, 中村: 分析化学, 22(1973), p. 383 |
| 18) 学振編: 鉄鋼化学分析全書(新版)第 7 卷, (1963),
p. 99 [日刊工業新聞社] | 20) 日本分析化学会編: 分析化学データブック(1963),
p. 34 [丸善] |
-