

フッ素イオン電極と塩化アルミニウム分解を利用する 無機化合物中フッ素の迅速分析

谷川 伸, 桐原博孝, 白石直典*, 中川元吉, 小玉数信**

(1975年3月29日受理)

種々の無機フッ素化合物試料の分解法として、塩化アルミニウム水溶液を用いて、加熱溶解する方法を検討した。加えるアルミニウム量は、試料中のフッ素量に対してモル比で約1以上あれば十分であり、加熱時間は約15分でよい。

ほたる石、氷晶石、フッ化第一スズ、フッ化バリウム、フッ化第二クロム、ヘキサフルオロチタン酸カリウム、ヘキサフルオロジルコニウム酸カリウム、フッ化ランタン、テトラフルオロホウ酸第二銅、テトラフルオロホウ酸第一スズは完全に分解された。

アルミニウムのマスキング剤としてクエン酸を用い、既報¹⁾の希釈法を応用して、フッ素イオン電極で定量した。定量に要する時間は約30分で、迅速分析法として有用である。

フッ化アルミニウム、フッ化第一セリウム、フッ化トリウムは分解不十分のため、フッ化ベリリウムはベリリウムのマスキングが不十分のため、低い分析結果を得た。

1 緒言

無機フッ素化合物で、特にほたる石については多くの分析法が提唱されている。硫酸による分解^{2)~4)}、炭酸ナトリウム融解⁵⁾、水酸化ナトリウム融解⁶⁾、過塩素酸-ホウ酸分解⁷⁾、塩化アルミニウム溶液分解^{8)~10)}などの後、カルシウムをシュウ酸塩として沈殿させるか、EDTAで滴定してフッ化カルシウム量を求める間接法があり、又、過塩素酸による水蒸気蒸留¹⁰⁾、高温加水分解¹¹⁾の後、フッ素を硝酸トリウム滴定で求める直接法もある。これらは迅速法ではなく、特に間接法では不正確な結果を得やすい。

Palmer¹²⁾はほたる石を塩化アルミニウム水溶液で溶解した後、フッ素イオン電極で分析しているが、詳しい操作法を示していない。著者らの検討によると、コンデンサーによってフッ素の揮散や、クエン酸塩溶液を加える前に塩酸でpH 2に調節してアルミニウムイオンの加水分解を防がないと低い結果を得ることが分かった。

テトラフルオロホウ酸第二銅とテトラフルオロホウ酸第一スズについては、水酸化ナトリウムと蒸発乾固する方法¹³⁾が提案されているが、約1時間を要する。

フッ素イオン電極を用いて、フッ素を定量する時、ア

ルミニウムのマスキングには希釈法が有用であろうと指摘しておいたが¹⁾、これを利用して塩化アルミニウム溶解溶液中のフッ素を定量した。電位測定誤差のため、誤差はかなり大きいですが、迅速法として有用である。

2 実験装置及び実験方法

2.1 試薬及び装置

フッ素標準溶液、1M クエン酸ナトリウム溶液：既報¹⁾に同じ。前者はフッ化ナトリウムを(500~550)°Cで乾かして作り、後者はクエン酸ナトリウム 249gを水に溶かし、塩酸(1+1)でpH 6に調節、水で1lにうすめた。

塩化アルミニウム 2.5% 溶液：塩化アルミニウム 6水塩 2.5gを水に溶かし、希塩酸でpH 2としてから水で100mlとする。

フッ化アルミニウム：純度 92.61%¹⁾

氷晶石：フッ素含有率 53.32%¹⁾

フッ化ランタン、フッ化第一セリウム：白金ざら中で、それぞれ塩化ランタン希塩酸溶液と硝酸第一セリウム弱硝酸酸性溶液に、フッ化水素酸を加えて生じた沈殿を約500°Cで乾燥した。

フッ化カルシウム(特級)、フッ化第一スズ、フッ化バリウム、フッ化トリウム、フッ化第二クロム、ヘキサフルオロチタン酸カリウム、ヘキサフルオロジルコニウム酸カリウム、フッ化ベリリウム、テトラフルオロホウ酸銅(45%水溶液)、テトラフルオロホウ酸スズ(45%水溶液)は市販品。

フッ素イオン電極：コーニング社製(No. 476042)

* セントラル硝子(株)研究所：三重県多気郡明和町

** 名古屋工業大学：愛知県名古屋市昭和区御器所町

比較電極：コーニング社製飽和カロメル電極 (No. 476002)

電位測定メーター：コーニング社製 12 型

pH メーター：東亜電波製 HM-5A 型

2.2 定量操作法

試料を十分に粉碎して、約 50mg を正確に量り取り、塩化アルミニウム 2.5% 溶液 10 ml, 水 (10~15) ml とを素焼き小片とともに 100 ml 丸底フラスコに入れる。リービッヒ冷却管を取り付けて、直火で約 15 分間弱く煮沸する。冷却管を水約 50 ml で洗って取り、フラスコを水道水で冷やし、(1+1) 塩酸 (4~5) 滴を滴加し、500 ml メスフラスコに移し、1M クエン酸ナトリウム溶液 50.0 ml を加えて後、水で標線まで合わせる。乾いたポリエチレンビーカーに 10.0 ml を分取し、1M クエン酸ナトリウム溶液 10.0 ml を加えてフッ素イオン電極で測定する。更に定量値の確認のために、同じくポリエチレンビーカーに 10.0 ml を分取し、1M クエン酸ナトリウム 20.0 ml と水 10.0 ml とを加えて同様にフッ素イオン電極で測定する。既報希釈法¹⁾により、両者の分析値が一致するように試料と塩化アルミニウムの量を取ってある。万一致しない時は後者を取る。

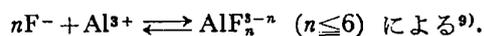
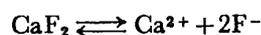
フッ素標準溶液を用いて、0.5M のクエン酸ナトリウム溶液 50.0 ml を加える以後の操作を行い、電位を測定して、検量線によりフッ素量を求める。

フッ化ランタン、ヘキサフルオロチタン酸カリウム、ヘキサフルオロジルコニウム酸カリウム、氷晶石は採取量を 10mg とする。テトラフルオロホウ酸塩溶液は、水で 100 倍にうすめてから 10.0 ml を分取する。

3 実験結果及び考察

3.1 ほたる石の分析

ほたる石の塩化アルミニウム溶液による溶解は、



試料が十分に (ケイ酸塩分析の時の程度) 粉碎されていないと、シリカなどに包まれているフッ化カルシウムは溶解せずに残るためか、低い結果を得る。

加えるアルミニウム量は含まれるフッ素量に対してモル比で約 1 で十分である (Table 1) が、それ以下では溶解は不十分となる恐れがある。リービッヒ冷却管を取り付けずに加熱すると (2~6)% 低い値を得る。加熱後、水でうすめた段階で pH は 2.6~2.7 となっているので、アルミニウムの加水分解物を溶解するために、(1+1) 塩酸 (4~5) 滴を滴加して pH 2 に下げる必要

がある¹⁾。

アルミニウムの妨害を防ぐためには、既報¹⁾で指摘したように希釈法が有用であった。特級のフッ化カルシウムを 2.2 に従って分析し、換算したところ、分析値は 99.8% の純度となった。次に種々のほたる石試料について分析した結果を Table 1 に示す。

Table 1 Analytical results of fluorites

Fluorite sample	Certified value CaF ₂ (%)	Present method CaF ₂ (%)
A	98.11	98.8, 99.2
B	90.25, 90.72, 91.41 90.92, 90.77	91.4
C	90.0	90.2
D	76.53	77.6, 77.4
E	44.57	44.1

A, D, E: Steam-distillation with HClO₄ followed by Th(NO₃)₄ titration; B, C: JIS M 8514-1970

結果のばらつきは、メーターの読み取り誤差が ±0.2 mV 程度であるためである¹⁾。これは例えば特級フッ化カルシウム試料では、±0.8% の相対誤差に相当する。

3.2 種々の無機フッ素化合物中のフッ素の定量

種々の無機フッ素化合物、氷晶石、フッ化第一スズ、フッ化バリウム、フッ化第二クロム、ヘキサフルオロチタン酸カリウム、ヘキサフルオロジルコニウム酸カリウム、希土類元素のフッ化物としてフッ化ランタンは、塩化アルミニウム水溶液で完全に溶解し分析可能であった。しかしフッ化アルミニウム、フッ化トリウム、フッ化第一セリウム (塩酸ヒドロキシルアミン 0.5 g を加えても) は、過剰の塩化アルミニウム水溶液と長時間加熱しても完全に溶けなかった。フッ化ベリリウムは容易に溶けるが、ベリリウムのマスキングが十分でないため低

Table 2 Analysis of various inorganic fluorine compounds

	Present method, purity (%)	NaOH fusion (%)
BaF ₂	99.2	
SnF ₂	100.0	
CrF ₃ ·3H ₂ O	98.4	
K ₂ TiF ₆	99.6	
K ₂ ZrF ₆	95.8	
LaF ₃	94.4	94.7
BeF ₂	87.0 (pH 6) 90.0 (pH 8)	94.6
Na ₃ AlF ₆ †	F% 53.0	
Cu(BF ₄) ₂	3.50 (M)	3.46 (M)
Sn(BF ₄) ₂	2.73 (M)	2.72 (M)

† Certified value: 53.32%

い結果を得た。

又, 水溶性のテトラフルオロホウ酸塩は, 市販溶液を水で 100 倍にうすめ, 10.0 ml を採取して同様にして分析し, 迅速に定量できた。標準値は水酸化ナトリウム融解法¹³⁾によって求めた。

以上の化合物の分析値を Table 2 に示す。

4 結 言

フッ素イオン電極を用いて, 種々の無機フッ素化合物中のフッ素を定量するために, 試料の溶解法とアルミニウムのマスキングを十分にするために, 希釈法の適用を検討して迅速分析法として有用であることを示した。

ほたる石試料の一部を御提供くださった名古屋市工業研究所, 水野孝一氏と大同製鋼株式会社研究所, 小井良三氏に深謝します。

(1974 年 11 月 3 日, 日本分析化学会第 23 年会において一部発表)

文 献

- 1) 白石直典, 村田行生, 中川元吉, 小玉数信: 本誌, **23**, 176 (1974).
- 2) JIS M 8514 (1970).
- 3) G. A. Chrikinyants: *Tr. Sib. Nauch.-Issled. Proekt. Inst. Tsvet. Met.*, **1972**, No. 5, 32.
- 4) G. A. Chrikinyants, G. A. Tiunova, G. D. Sizikhina, A. F. Shalnova: *ibid.*, **1970**, No. 5, 37.
- 5) 土屋陽平: 名古屋工研報, **1962**, No. 28, 66.
- 6) A. P. Volonchikhina, L. S. Sokolkina: *Zavod. Lab.*, **34**, 1308 (1968).
- 7) O. P. Bhargava, W. G. Hines: *J. Iron Steel Inst.*, **206**, 1033 (1968).
- 8) N. S. Nikolaev, S. N. Suvopova, E. I. Gurovich, I. Peka, E. K. Korchemnaya: "Analytical Chemistry of Fluorine", p. 81 (1972), (Halsted Press, New York).
- 9) F. Feigl, A. Schaeffer: *Anal. Chem.*, **23**, 351 (1951).
- 10) 白石直典, 久行恒芳, 小玉数信: 本誌, **23**, 453 (1974).
- 11) 白石直典, 村田行生, 小玉数信: 同上, **23**, 247

(1974).

12) T. A. Palmer: *Talanta*, **19**, 1141 (1972).

13) 能代 誠, 布施美智雄, 実桐幸男: 本誌, **23**, 414 (1974).

☆

Rapid analysis of various inorganic fluorides with a fluoride ion-selective electrode after attack with aqueous aluminum chloride. Shin TANIKAWA, Hirotaka KIRIHARA, Naosuke SHIRAIISHI*, Genkichi NAKAGAWA and Kazunobu KODAMA** (*Central Glass Co., Ltd., Meiwa-cho, Taki-gun, Mie; **Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi)

Fluorite, cryolite, barium, stannous, chromic, and lanthanum fluorides, potassium hexafluorotitanate and hexafluorozirconate, cupric and stannous tetrafluoroborates (commercial, each 45% aqueous) were digested with aqueous aluminum chloride at pH 2. It was necessary to maintain a ratio of Al/F to be more than unity. Fifty milligrams of the sample (10 mg of lanthanum fluoride and the hexafluoro complexes, and 10 ml of the tetrafluoroborates after 100-fold dilution) was added to 10 ml of 2.5% AlCl₃ solution. The digestion completed in 15 min. by gentle boiling. Two to six% losses of fluorine were observed when a reflux condenser was not used. As pH of the solution increased to 2.6~2.7 during the heating, (4~5) drops of (1:1) HCl was added to adjust pH to 2. After cooling, 50 ml of the 1 M citrate buffer of pH 6 was added and the solution was diluted to 500 ml. A 10 ml aliquot was mixed with 10 ml of the citrate buffer and another 10 ml with 20 ml of the buffer and 10 ml of water. The potential of a fluoride ion-selective electrode was measured in each solution. When both data did not coincide with each other, the potential in the latter solution was taken as a correct value. The dilution method previously suggested can thus be applied. It took about half an hour to analyze a sample. The present method is not applicable to beryllium, cerous, and aluminum fluorides.

(Received Mar. 29, 1975)

Keywords

Fluoride ion-selective electrode

Fluorine in inorganic compounds