

(4) 熱加水分解/FIA法によるセメント中のフッ素の簡便迅速な定量

(株)太平洋コンサルタント

野口 康成

1. はじめに

近年、セメント各社は資源循環型社会の先駆者として、都市ごみ焼却灰、汚泥、建設発生土等産業廃棄物のセメント原料への有効利用を積極的に実施している。そこで、安定したセメントを供給するために品質管理の強化が図られ、蛍光X線分析で対応できない微量成分についても、迅速に分析し管理することが要求されている。

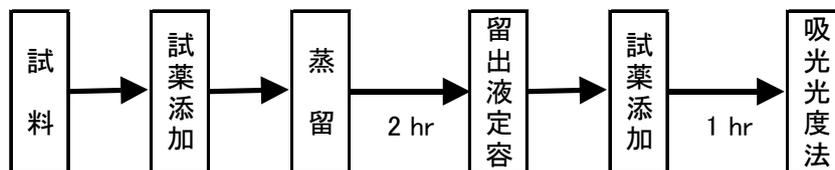
セメント中の微量成分の一つであるフッ素（以下Fと表す）の定量方法は、セメント協会標準試験方法（CAJS I-51-1981）が規定されており、試料の前処理として過塩素酸－リン酸溶液からの水蒸気蒸留を行ったのち、吸光光度法で定量している。しかしながら、この方法は前処理および定量操作がいずれも人手によるバッチ操作であり、それぞれ約2時間を要するため日常管理試験としては難点である。したがって、現行、前処理においてはセラミックス分析で採用されている熱加水分解法を取り入れ、時間短縮を図っている。しかし、定量操作は従来法のままであり、より効率的な改良法の開発が待ち望まれていた。筆者らは3年前に土壌溶出液中のF定量について、ランタンアリザリンコンプレキソン（ALC）吸光光度法を組み込んだFIAシステムによる簡便・迅速な高感度定量法を報告した¹⁾。本研究では、このFIA法と熱加水分解法の組み合わせによるセメント中のF分析方法の開発に取り組んだ。FIA法は迅速簡便な点で優れているが、原則的に分離機能を持たないという欠点を併せ持っている。そのため、この方法をセメント試料に応用する場合、試料の分解、溶液化およびF定量における妨害成分からの分離濃縮操作が必要であり、熱加水分解法は有効な手段といえる。そこで、ALC吸光検出FIA法による定量への最適な接続となる熱加水分解法条件について、とくに試料分解の簡便化の観点から詳細に検討し、セメント中のFをより簡易で迅速に測定できるシステムを構築したので報告する。

2. 実験

2.1 分析操作手順

セメント中のF分析操作フローチャートを図1に示す。新規分析法では、前処理としてセメント協会法の蒸留法を熱加水分解法に、またフッ素検出としては吸光光度法をFIAに置き換えた。

【セメント協会法(CAJS I-51)】



【新規分析法】

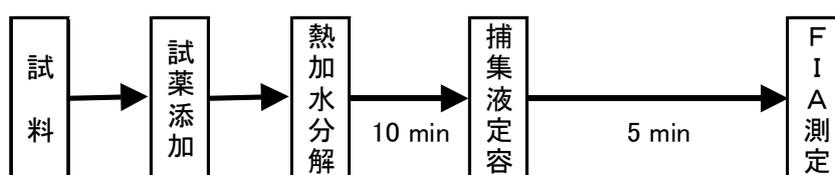


図1 新規分析法とセメント協会法によるセメント中のフッ素分析操作フローチャート

2.2 装置

熱加水分解には、JIS R 9301-3-11に基づいて自作した装置を用いた。熱加水分解装置の概略を図2に示す。FIAシステムは平沼産業社製WIS-2000 (FIAイオンアナライザ)を用いた。その模式図を図3に示す。なお、アルフッソ溶液 (0.4 w v⁻¹%) は同仁化学研究所(熊本)製ドータイトアルフッソ1.0 gをアセトン75 mLと少量の水に溶解し、1 mol L⁻¹酢酸ナトリウム溶液と2 mol L⁻¹酢酸溶液とでpH4.5に調節した後、全体を水で250 mLとした。

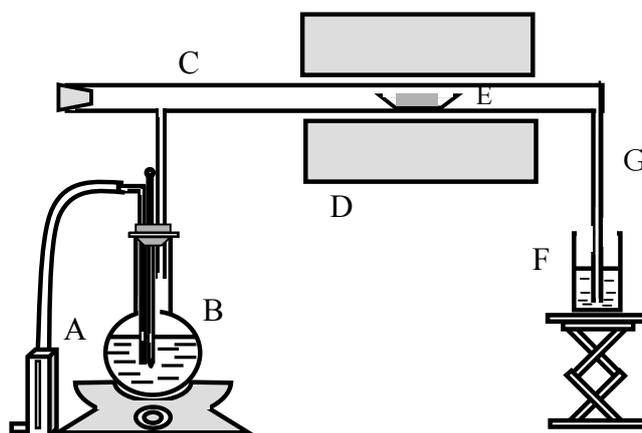


図2 熱加水分解装置の概略図

A: 流量計 B: フラスコ C: 石英管 D: 管状電気炉
E: Ptボート F: 吸収液 G: 放出管

2.3 分析操作

試料0.50gとWO₃微粉末1.25gをメノウ乳鉢中ですり混ぜる。混合物を白金ボートに移し入れ、あらかじめ1,050°Cに加熱した石英ガラス管中央部に挿入する。石英ガラス管中に、キャリアーガス(空気)を流速700ml/minで10分間通気し、流出物をポリエチレン製吸収ビンに入った吸収液(1mmol/l CH₃COONa, 100ml)に捕集する。熱加水分解終了後、吸収液を500mlポリプロピレン製メスフラスコに移し、水で定容したものを検液とした。F⁻濃度の定量値は、検液をFIAシステム³⁾に注入して得られたシグナル強度(吸光度)を測定し、あらかじめ標準溶液を用いて作成した検量線から求めた。

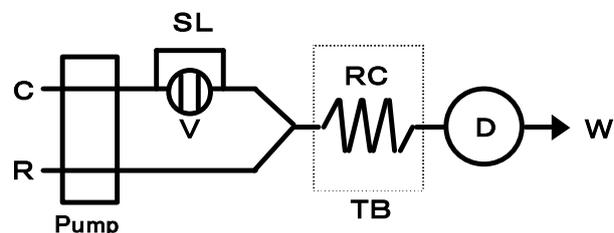


図3 フッ素イオン定量のためのFIAシステムの模式図

C: 水 流速: 0.75ml/min
R: 0.4%-アルフッソ溶液 (pH4.5) 流速: 0.75ml/min
RC: 2.0m/φ0.5mm SL: 1.0m/φ0.5mm
TB: 恒温槽(100°C) D: 検出器(測定波長620nm)
W: 廃液

3. 結果と考察

一連の熱加水分解条件の検討においては、市販普通ポルトランドセメントを用い、2.3分析操作に従って得られたフッ素のシグナル強度(F⁻吸光度)によって評価した。

(1) 分解促進剤の種類と添加量の影響

分解促進剤として、無機化合物中のF⁻分析に用いられているWO₃、V₂O₅およびFe₂O₃(しゅう酸鉄を1,000°Cで加熱したもの)の本システムでの有効性を

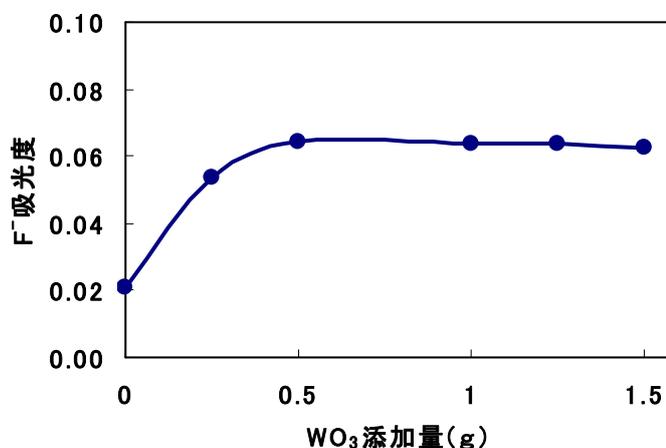


図4 WO₃添加量とF⁻吸光度の関係

調べた。いずれの分解促進剤も添加しない場合に比べて顕著な効果を示し、F⁻吸光度においては促進剤の種類による差は認められなかった。しかしながら、V₂O₅は分析終了後融解物が白金ボートに固着する性質があり、またFe₂O₃は予備加熱による調製が必要であるなどの煩わしさがあつた。したがって、取扱いの容易なWO₃が最適であると判断し、このWO₃添加量とF⁻吸光度の関係を調べた結果を図4に示す。試料量0.50 gの場合、WO₃は0.5 g以上であれば一定の吸光度が得られたが、WO₃が1 g以下だと再現性が悪かつた。これは、WO₃はセメントに比べ密度が大きいため、試料との均一混合が十分でなかつたためである。WO₃は、短時間での均一混合を考慮して、やや過剰の1.25 gとした。

(2) 加熱温度および加熱時間の影響

これまでの熱加水分解法では、無機フッ素化合物試料の場合、1,050 °Cで8分間の加熱で十分であると報告されているが、金属や無機材料では15分以上が必要である^{2),3)}。加熱温度1,050 °Cにおける加熱時間の影響を5分から25分の範囲で調べたところ、本システムでは8分以上においてF⁻吸光度はほぼ一定となり、セメントの分解とF⁻の発生がほぼ終了していることが分かつた。加熱時間を、市販セメント中のF含有量の変動範囲を考慮して、10分間とした。

加熱温度は、1,000 °Cから1,100 °Cの範囲で検討した。温度を高めるにしたがつてF⁻吸光度は徐々に増加し、1,050 °C以上では一定の吸光度が得られたので加熱温度は1,050 °Cとした。

(3) キャリヤーガスの種類、流速および出口ガス温度の影響

これまでの熱加水分解法では、試料の種類に応じてO₂、N₂および空気（室内大気）がキャリヤーガスとして用いられている。本システムではいずれのガスについても試料分解とF⁻吸光度において顕著な差は認められず、特にO₂またはN₂を用いなくとも空気でも同等の結果が得られることが判明した。したがって、本研究では簡便性とコスト的に有利な空気を用いることとした。

キャリヤーガス（空気）の流速を変化させてF⁻吸光度に及ぼす影響を調べた結果を図5に示す。流速が大きくなると

ともにF⁻吸光度は高くなるが、600~700 mL min⁻¹以上でF⁻吸光度は一定値を示した。同様にキャリヤーガスの流速と出口ガス（図2中の放出管出口部）温度の関係について調べたところ、図5に示すように、F⁻吸光度が低いキャリヤー流速では出口ガス温度も低く、F⁻吸光度が一定値となるのは出口ガス温度が40~50 °C以上となっていることが分かつた。このことからキャリヤーガス流速が低いほどF⁻吸光度が低下するのは、出口ガス温度の低下により試料分解で生成したフッ素化合物が吸収液に達する前に放出管内で一部凝縮するためと推測された。F⁻吸光度が一定値を示すのは、出口ガス温度が約40 °C以上の範囲であつた。

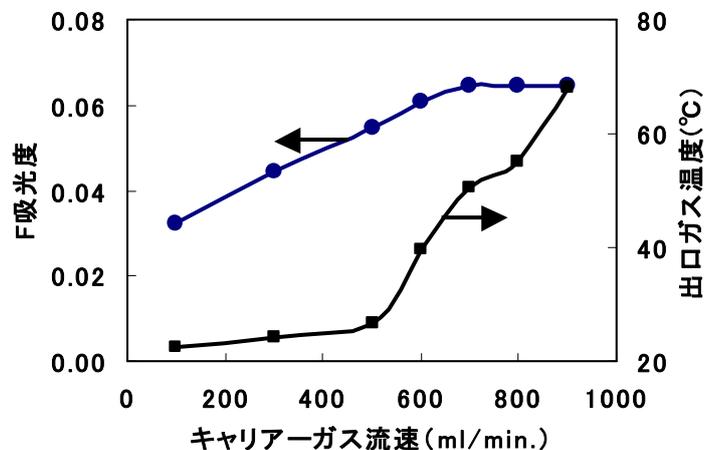


図5 キャリヤーガス流速と出口ガス温度及びF⁻吸光度の関係

以上のことから、熱加水分解による F⁻ の分解生成物の効率的な回収には出口ガス温度のコントロールが重要であることが明らかになった。本研究では簡易化を目指すため、出口ガス温度が 40 °C 以上となるキャリアーガス流速 700 mL min⁻¹ を設定した。

(4) 吸収液の組成と濃度

熱加水分解により生成したフッ素化合物を効果的に捕集するための吸収液として、純水、水酸化ナトリウム溶液 (0.25 mmol L⁻¹, 2.5 mmol L⁻¹ の 2 種類)、炭酸ナトリウム溶液 (4 mmol L⁻¹) および酢酸ナトリウム溶液 (1 mmol L⁻¹) を検討した。いずれの吸収液を用いても F⁻ 吸光度にはほとんど差は認められなかった。実験後の吸収液中の F⁻ は ALC 吸光度検出 FIA により定量されるが、図 3 に示すように、本 FIA システムにおける検出反応に適切な pH は 4.3~4.7 付近 (CH₃COOH/CH₃COONa 緩衝液) である。この条件に近いのは吸収液に希薄な CH₃COONa を用いた場合であり、中和等の特別な pH 調整なしにそのまま FIA に注入できることから、本研究では 1 mmol L⁻¹ CH₃COONa を吸収液とすることにした。

(5) セメント実試料の分析結果

本研究で構築した熱加水分解/FIA システムの信頼性を確認するために、6 種類のセメント実試料を用いてセメント協会法 (CAJS I-51) との比較試験を行った。試験結果を図 6 に示す。本法による分析値はセメント協会法に比べやや高め傾向はあるものの良好な直線関係が得られた。また、本法とセメント協会法の相対標準偏差の平均値はそれぞれ 1.8% と 5.7% であった。本法は品質管理を実施して行く上では、精度・正確さの面で満足できるものと言える。

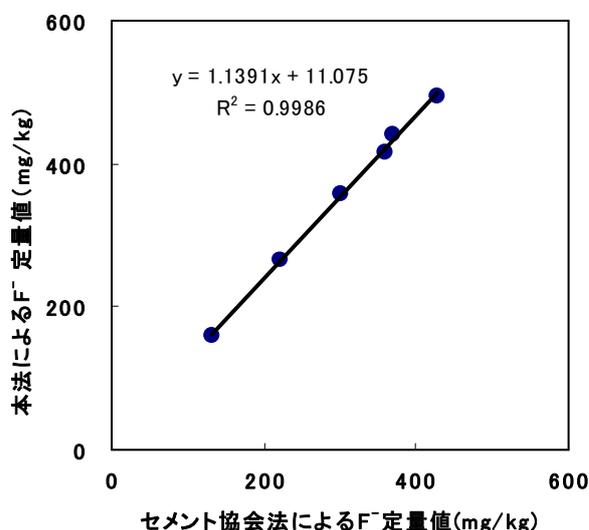


図6 本法とセメント協会法による F⁻ 定量値の関係

4. まとめ

熱加水分解による試料の前処理と ALC 吸光度検出 FIA との組み合わせによるセメント中の F⁻ の簡便迅速な定量法を開発した。セメント実試料の分析を行った結果、セメント協会法の結果と良好な関係が得られ、本分析システムの信頼性が確認された。本法はセメント協会法より操作が簡単で、測定時間はセメント協会法が 4 時間必要とするのに対し、本法では熱加水分解操作に約 15 分、FIA 測定に約 5 分であり、1 試料あたりわずか 20 分での測定を可能とした。精度・迅速面においてセメント協会法より優れ、かつ日常管理に適した分析方法を構築した。

文 献

- 1) 野口 康成, 丸田 俊久, 山根 兵: 環境と測定技術, 31, 46 (2004).
- 2) 横山 寛: セメント技術大会講演集, 49, 1062 (1995).
- 3) JCRS 105, ファインセラミックス用窒化アルミニウム微粉末の化学分析方法 (1995).