

論 文

UDC 543.41 : 546.16 : 621.791.042.4

CeF₃ 沈殿分離-炎光分析法による低水素系溶接棒被覆剤
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 CeF₃ and Flame Emission Spectrometry

Hiroyuki TSUKUI and Yutaka TOGASHI

Synopsis:

An indirect determination of F by flame emission spectrometry was studied. After a sample was fused with Na₂CO₃, F was precipitated as CeF₃, and Ce in CeF₃ which was separated by filtering was determined by flame emission spectrometry in a nitrous oxide-acetylene flame.

The intensity of Ce in the concentration range of 0 to 1 200 ppm was measured at 520 nm, and was increased by adding Sr.

When the minimum of CH₃COONH₄ which was necessary to precipitate CeF₃ rapidly was added to the solution, co-precipitated cerous acetate could be dissolved by washing with NH₄NO₃ solution when filtering the precipitate.

The recovery of 5 mg or over F was 98-102%.

This 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. The reproducibility (coefficient of variation) of the results was 1.46-3.48%.

1. 緒 言

低水素系溶接棒被覆剤，アルカリ土類金属のフッ化物及び氷晶石中の F を定量する方法として，試料を炭酸アルカリで融解後，F⁻ を CaF₂ として沈殿分離し，Ca を原子吸光法で測定する間接定量法を先に報告した¹⁾。この方法は CaF₂ が比較的溶解度が大きい²⁾ため，F⁻ の回収率低下の原因となる。そのため溶解している F⁻ は Ce³⁺ を加えて CeF₃ として共沈させて，Ce³⁺ の増感効果を利用し Ca を測定して F 量を求めた。したがって，この方法での CaF₂ による F の回収率は完全でなく，CaF₂ の溶解度に起因する F⁻ 回収率の補正が必要となる。

そこで F⁻ を CeF₃ として沈殿分離すれば，CeF₃ の溶解度積³⁾は CaF₂ に比較して著しく小さいため，F 回収率の向上が期待できる。

分離した CeF₃ は分解後，炎光分析法によつて Ce を測定する方法を検討した。装置は原子吸光・炎光共用光度計を用いれば簡便であり，操作が容易である。しかも，耐火性元素の原子吸光法のためにフレイムは Amos ら³⁾によつて開発された N₂O-C₂H₂ フレイムを用いれば希土類元素の原子吸光法は容易にでき⁴⁾⁻¹¹⁾，さらに Ce を含むそれらの元素の炎光分析法にも応用できる⁷⁾⁻¹³⁾。しかし，Ce の炎光分析法は分析線，検出限界¹²⁾¹³⁾について検討されているにすぎず，実際試料の分析例は見当たらない。著者らは N₂O-C₂H₂ フレイムを用いる Ce の炎光分析法の基礎的条件を検討した。これを CeF₃ 沈殿分離法と組み合わせて F の間接定量方法を確立し，実際の試料中の F の分析に応用し，ほぼ満足できる結果を得たので報告する。

* 昭和 50 年 8 月 28 日受付 (Received Aug. 28, 1975)

** (株)ツルヤ工場 (Tsuruya Works Co. Ltd., 3-17-20 Takasago Urawai 336)

2. 試薬及び装置

2.1 試薬

F 標準溶液 (4.975 mgF/ml) : 調製方法は既報¹⁾ に示した.

CeCl₃ 標準溶液 (10 mgCe/ml : 2.7%) : 特級 CeCl₃ · 7H₂O 2.7 g を水に溶解して水で 100 ml にうすめた. この溶液の Ce 含有量はシュウ酸による沈殿を灼熱して CeO₂ として重量法によつて求めた.

Ca, Al, Si, Fe, Mn 及び Ti 溶液 : それぞれの溶液の調製方法は既報¹⁾ に示した.

その他の試薬はすべて特級を使用した.

2.2 装置

炎光測定は日立製 308 形原子吸光光度計を, 記録計は日立製 056 形を使用した. フレームは N₂O-C₂H₂ を用い, バーナーは日立製高温用バーナーを使用した.

3. 定量条件の検討

3.1 Ce の炎光分析法による定量条件の検討

F⁻ は Ce³⁺ を加えて CeF₃ を沈殿させ, 濾別後, 分解して Ce 量を炎光分析法によつて求める. そのため Ce の炎光分析法による定量条件を検討した.

3.1.1 測定条件

N₂O-C₂H₂ フレームを用いる Ce の分析線は 380.153, 569.923¹²⁾, 520.012, 520.042, 520.939¹³⁾ nm が報告されている. 分析線を検討するため水及び Ce 800 ppm 溶液を, 波長走査して Fig. 1 に示す結果を得た. 520, 557

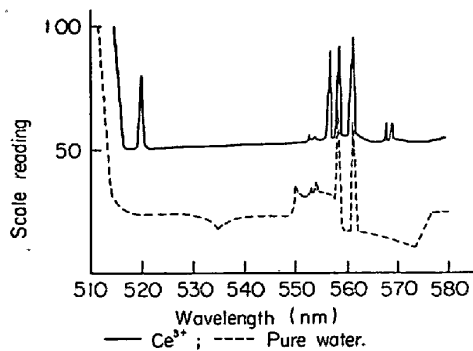


Fig. 1. Flame emission spectrum of Ce.

Table 1. Working conditions for Ce.

Wavelength	nm	520
Slit width	mm	0.1
Acetylene	flow	l/min
	pressure	kg/cm ²
Nitrous oxide	flow	l/min
	pressure	kg/cm ²
		7.0
		0.5
		8.0
		1.8

nm に分析線が認められ, 同程度の強度であつた. 520 nm は HINGLE ら¹³⁾ と一致し, 原子吸光分析に用いる分析線¹⁴⁾ と一致する. 以下 520 nm で測定した.

N₂O, C₂H₂ の流量, ガス圧などの最適条件を検討し, その結果を Table 1 に示す.

3.1.2 共存酸の影響

試料溶液を噴霧するとき共存する酸の種類及びその影響を検討した. Ce 800 ppm に対して HCl, HNO₃, HClO₄, H₂SO₄ のそれぞれを濃度を変えて加えて Ce の炎光強度を測定し Fig. 2 に示す結果を得た. HNO₃ 共存の影響はほぼ認められなかつた. HCl, HClO₄ は Ce の強度を増大した. 0.2N までの H₂SO₄ は Ce の強度を増大したが, それ以上では影響は認められなかつた.

以上の結果, ほぼ一定の濃度で測定するならいずれの

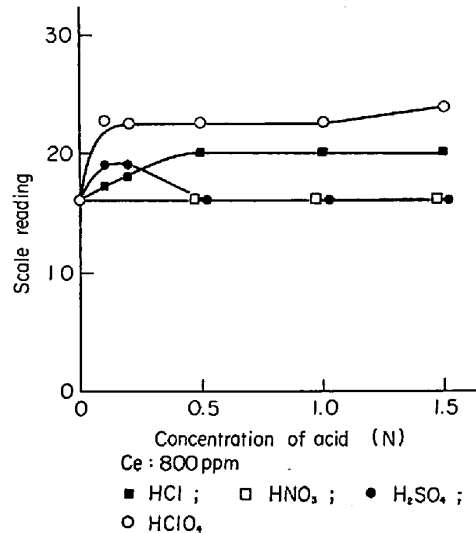


Fig. 2. Effect of acids on emission of Ce.

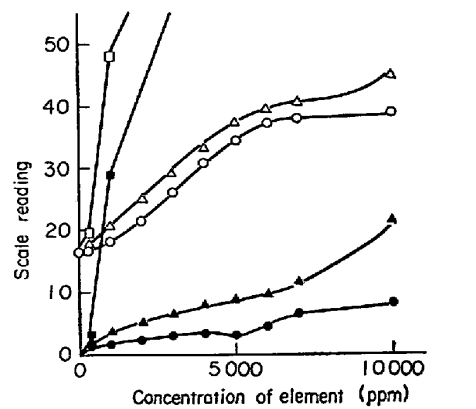


Fig. 3. Effect of alkaline earth elements on the emission of Ce.

酸を用いてもよいと考えられる。本実験では F の揮散を行なう及び測定溶液に Sr を共存させるなどのため HClO₄ を用いた。

3.1.3 アルカリ土類元素の添加の影響

アルカリ土類元素を共存させると、Ce の炎光強度は著しく増大した。Ce 800 ppm に対して上記各元素をそれぞれ添加量を変えて加え、Ce の強度を測定した結果を Fig. 3 に示す。アルカリ土類元素の共存は添加量の増加とともに Ce の強度を次第に増大し、Ce の約 10 倍量るとき、Ce 単独のときの約 2 倍以上の強度の増大を示した。これはイオン化電圧の比較的に低いアルカリ土類元素の共存が Ce のイオン化を抑制し、感度が上昇するためと考えられる。しかし、アルカリ土類元素が発光し、Ce の強度を見かけ上増大させる元素もあつたので、上記各元素の量をそれぞれ変えて、Ce の分析線で各元素の発光による強度を測定した結果を Fig. 3 に示す。アルカリ土類元素による発光はその添加量の増加とともに次第に増大を示したが、Sr による発光が最小であつたので Sr を共存させて Ce の強度を測定することにした。また、Sr を約 6000 ppm 共存させたとき、Ce の強度は最大であつたので、以下 6000 ppm を加えた。

3.2 CeF₃ 沈殿分離条件の検討

3.2.1 定量操作

F9.95 mg を 300 ml ビーカーにとり、水で 200 ml にうすめて、Na₂CO₃ 3 g を加えて溶解し、CH₃COONH₄ 溶液 (8%) 5 ml を加え、メチルレッド溶液 (0.2%) 2, 3 滴を加えた後、赤色を呈するまで HClO₄ を徐々に加えて微酸性にし、加熱して炭酸ガスを駆除する。これに CeCl₃ 溶液 (2.7%) 5 ml を加えて CeF₃ を沈殿させ、20 min 静かに煮沸する。室温まで冷却後、沈殿を沓紙 (5 種 C) で沓過し、NH₄NO₃ 溶液 (2.5%) 約 20 ml ずつで 6 回洗浄する。沈殿は沓紙とともに白金のつぼに移し入れ、灼熱灰化後、HClO₄ 2 ml, H₂O₂ (30%) 1 ml を加えて加熱して残渣を分解し、引きつづき加熱して乾固近くまで蒸発濃縮する。冷却後、HClO₄ (1+20) 10 ml 及び H₂O₂ (30%) 2, 3 滴を加えて加熱して塩を溶解し、引きつづき加熱して H₂O₂ を駆除する。冷却後、25 ml メスフラスコに移し入れ、SrCl₂ 溶液 (25%) 2 ml を添加して、標線まで水でうすめる。これを Table 1 の測定条件で検量線用標準液 (3.2.2 に記述) とともに Ce の炎光強度を測定し、Ce 量から F 量に換算した (3F/Ce=0.407) 検量線を作成して F 量を求める。

3.2.2 検量線の作成

検量線は CeCl₃ 標準溶液 (10 mgCe/ml) を 0~3 ml

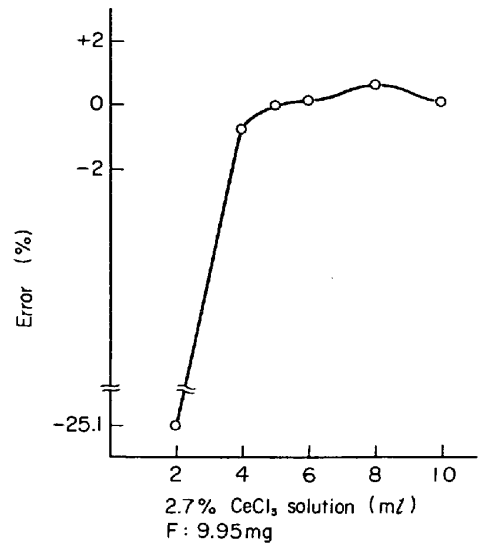


Fig. 4. Effect of quantity of CeCl₃ solution.

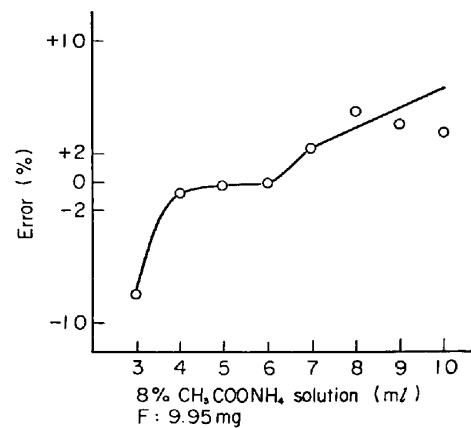


Fig. 5. Effect of addition of CH₃COONH₄ solution.

を白金のつぼにとり、HClO₄ 2 ml, H₂O₂ (30%) 1 ml を加えて加熱して乾固近くまで蒸発濃縮し、以下 3.2.1 の操作にしたがい作成する (0~1 200 ppm)。その結果、直線となるとときと下側にやや彎曲した曲線となるとときがあつた。

3.2.3 CeCl₃ 溶液添加量の影響

CeF₃ を沈殿させるのに用いる CeCl₃ 溶液 (10 mgCe/ml : 2.7%) 添加量の影響を検討した。CeCl₃ 溶液の添加量を変えて 3.2.1 にしたがう操作し Fig. 4 に示す結果を得た。F9.95mg の定量に対して 4 ml 以上の添加で相対誤差 2% 以内ではほぼ一定となつた。したがつて、F量の約 4 倍量以上の Ce を加える必要があると考えられる。F9.95mg を用いる以下の実験では 5 ml を加えた。

3.2.4 CH₃COONH₄ 溶液添加量の影響

YAMAMURA ら¹⁵⁾は CeF₃ を沈殿させるとき、酢酸塩を

共存させて加熱すると沈殿の熟成が迅速に行なわれる。しかし、Ce の酢酸塩が共沈するため、多量の NaNO_3 溶液中で CH_2ClCOOH の微量を添加し、pH を 1.75 に調節することによつて Ce の酢酸塩が共沈しないことを報告している。この方法は沈殿を遠心分離後、上澄み液中の過剰の Ce^{3+} を EDTA 滴定するため、当然共沈は望ましくない。また、PH を調節する必要があるため、操作が煩雑となり、著者らが追試した結果、この方法による沈殿は微細で、 F^- と沈殿した Ce^{3+} を直接定量する本実験では、沈殿を濾過する際濾液に沈殿が漏れる場

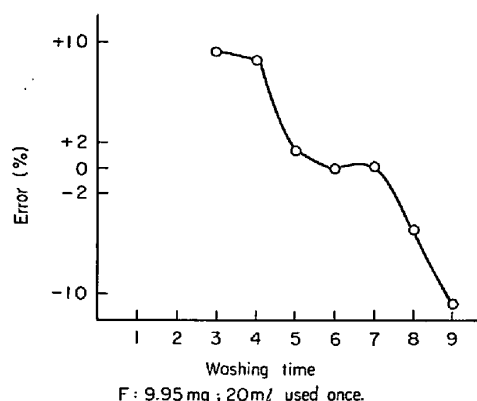


Fig. 6. Effect of washing time using 2.5% NH_4NO_3 solution.

合があつて適切ではなかつた。そこで、厳密な pH の調節は行なわずにメチルレッドを指示薬として HClO_4 で微酸性にした溶液に $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ を共存させて CeF_3 を沈殿させる方法を新たに検討した。 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ を共存させて CeF_3 を沈殿させると当然 Ce の酢酸塩が共沈すると考えられるが、沈殿を洗浄するとき水で洗浄すれば Ce の酢酸塩は水に可溶¹⁰⁾であるため、溶解することが予想される。しかし、予備実験をした結果では定量値にばらつきが認められ、 NH_4NO_3 溶液 (2.5%) を用いたときはほぼ安定した定量値を得たので、洗浄には NH_4NO_3 溶液を用いて検討した。

$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液 (8%) の添加量を変えて加え、3:2:1 にしたがひ操作し Fig. 5 に示す結果を得た。 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液 4~6 ml の範囲でほぼ相対誤差 2% 以内の回収率であつた。この範囲の添加であれば沈殿は迅速に熟成し、濾過しやすい沈殿が得られ、共沈していると思われる Ce の酢酸塩は NH_4NO_3 溶液 (2.5%) による洗浄によつて十分に溶解する程度の共沈量であつたと思われる。以下 5 ml を加えた。

3.2.5 洗浄回数

CeF_3 の沈殿を濾紙 (5 種C) で濾過後、 NH_4NO_3 溶液 (2.5%) を用いて洗浄し、1 回の洗浄液の量を約 20 ml として、洗浄回数を変えて 3:2:1 にしたがひ操作し

Table 2. Effect of coexisting components and removing as the precipitate on separation by precipitation of CeF_3 .

Component			Co-existed		Removed as the precipitate			
			HClO_4 slight acidity		Na_2CO_3 added		$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ added	
	Added (mg)	F Taken (mg)	F Found (mg)	Error (%)	F Found (mg)	Error (%)	F Found (mg)	Error (%)
Si	10	9.95	9.83	- 1.2			9.80	-1.5
Ti	//	//	8.95	-10.1	9.79	-1.6	9.26	-6.9
Al	6	//	3.17	-68.1			9.80	-1.5
Fe	10	//	3.09	-68.9	9.83	-1.2	9.75	-2.0
Mn	//	//	18.0	+80.9	10.1	+1.5	10.1	+1.5
Ca	//	//	9.12	- 8.4	9.90	-0.5	9.97	+0.2
//	20	//	8.77	-11.9	9.80	-1.5	9.81	-1.4
//	30	//	8.47	-14.9	9.76	-1.9	9.56	-3.9
Mg	10	//	10.1	+1.5	10.0	+0.5	9.93	-0.2
Ba	//	//	9.85	-1.0	9.87	-0.8	9.77	-1.8
Coating-1*		4.74**					4.40	-7.2
//		//					4.44	-6.3
//		//					4.48	-5.5
Coating-2*		6.50**					6.10	-6.2
//		//					6.11	-6.1
//		//					6.19	-4.8

* The composition is as follows:

No.	CaCO_3	MgCO_3	BaCO_3	CaF_2	MgF_2	MiCa	Fe-Mn	Fe-Si	TiO_2
1	40	—	10	20	—	5	5	10	10
2	30	20	—	15	10	5	5	10	5

** Th (NO_3)₄ titration method.

Fig. 6 に示す結果を得た。洗浄は 5~7 回の範囲で相対誤差 2% 以内でほぼ一定となった。以下 6 回洗浄した。

また、4 回以上洗浄すれば、沝紙灰化のとき HClO₄ 使用による爆発の危険は認められなかった。

3.3 共存元素の影響及び妨害の除去

試料を Na₂CO₃ で融解し、融成物を温水に溶解後、HClO₄ で微酸性にした溶液に CeCl₃ 溶液を加えて F⁻ を CeF₃ として沈殿分離するとき、共存する Si, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Ba の各元素の影響を検討した。上記各元素をそれぞれ加えて 3・2・1 にしたがい操作し Table 2 に示す結果を得た。Si, Mg, Ba を共存させたときは相対誤差 2% 以内でほぼ影響を及ぼさなかった。Ti, Al, Fe, Ca を共存させたときは負誤差を生じ、Mn 共存では正誤差を生じたので、その原因を検討した。誤差を生じた元素をそれぞれ共存させて 3・2・1 にしたがって CeF₃ を沈殿させ、沝別後、約 80°C で乾燥し、X線回折した結果、Al, Fe を共存させたときは CeF₃ 以外は検出されず、また CeF₃ を沝過した沝液に NH₄OH を加えて Al, Fe を沈殿させて沝過した沝液で残りの F がほぼ定量できたため、F⁻ の一部が錯イオン (AlF₆³⁻, FeF₆³⁻) となるためと推定される。Ti*, Ca を共存させたときはフッ化物 (TiOF₂, CaF₂) が検出され、F⁻ の一部が Ti, Ca と共沈したためと考えられる。Mn を共存させたときは MnO₂ が検出され、Ce の測定するとき共沈した Mn の共存によつて強度が増大したためと考えられる。以上の結果、これらの元素の妨害を除去する必要を認めた。

3.3.1 不溶解元素の妨害の除去

試料を Na₂CO₃ で融解し、融成物を温水に溶解したとき、Ti, Fe, Mn, Ca, Mg, Ba は水酸化物、炭酸塩などの沈殿となつているため、沝過して除去することにした。3・2・1 の操作で Na₂CO₃ 溶解後、上記各元素をそれぞれ加えて加熱して沈殿させ、沝過後、3・2・1 にしたがって操作し Table 2 に示す結果を得た。相対誤差 2% 以内となりその妨害は除去できた。

3.3.2 溶解している元素の妨害の除去

試料を Na₂CO₃ で融解し、融成物を温水に溶解したとき、溶解する Al の除去を検討した。藤沼ら¹⁹⁾ は NaOH で pH 10 以上、NH₄OH で pH 9.8 以上で AlF₆³⁻ が破へいされることを報告しており、上記の Na₂CO₃ 溶液の pH は 11.4 であつたので、AlF₆³⁻ は生成していないと考えられる。藤沼ら¹⁹⁾ は Fe³⁺ を共存させて

AlF₆³⁻ を NaOH で破へい後 pH 7.5~9, NH₄OH で破へい後 pH 8.5~10 に調節して Al を共沈させ F⁻ から容易に分離している。(NH₄)₂CO₃ の一定量を加えて Al を沈殿させて F⁻ から分離する¹⁹⁾ 本実験では Fe³⁺ の共存による沈殿は微細で沝過漏れする場合があつた。そこで、SiO₃²⁻ を共存させて (NH₄)₂CO₃ を加えて煮沸して Al を共沈させ、F⁻ から分離できるような SiO₃²⁻ 及び (NH₄)₂CO₃ 添加量を検討し先に報告した¹⁾。その結果、F⁻ を含む Na₂CO₃ 溶液中の Al は (NH₄)₂CO₃ を加えれば Al(OH)₃ を沈殿する¹⁹⁾ と考えられるが、このとき、SiO₃²⁻ を加えて共沈させたとき沈殿生成がはやく、しかも、SiO₃²⁻ 共存量を増すと F 定量値が向上する¹⁾ ため、SiO₃²⁻ の共存によつて Al の分離がより完全になると考えられる。この方法を適用した結果、Si として 20mg 及び (NH₄)₂CO₃ 5g を加えれば 8mg までの Al は分離でき 5mg 以上の F は約 98% の回収率を得た (このときの pH 9.2)。Al 除去の一例を Table 2 に示す。Al を含む被覆剤¹⁾、氷晶石はこの方法によつて Al を除去した。

多量の Mn は被覆剤に含まれているだけで、試料を Na₂CO₃ で融解し、温水に溶解したとき、Mn の一部がマンガン酸塩となつて溶解しているため、CeF₃ を沈殿させるとき MnO₂ が共沈し、Ce 測定するとき Mn 共存による強度の増大を示す心配があるが、被覆剤では Al 除去のため (NH₄)₂CO₃ を加えると Mn も共沈し、Al と同時に沝別して除去できた。この操作での Mn の沈殿生成は不完全で一部溶解している場合があつたが、測定液中には 2 ppm 以下の Mn が検出され、Ce 800 ppm に対して Mn 10 ppm 以下の共存は Ce の強度に影響を及ぼさなかつたため、この Mn の除去操作は省略した。

3.3.3 被覆剤成分の妨害とその除去

共存元素の単独の共存は以上の検討で、その影響は除去でき原料では定量が可能となつた。被覆剤の場合、これらの元素が同時に共存する。そこで、試料を Na₂CO₃ で融解後、不溶解物共存のまま (NH₄)₂CO₃ を加えて Al を沈殿させ、沝別後 3・2・1 にしたがって操作した結果を Table 2 に示すように約 6% の負誤差を生じた。この原因は上記の沈殿の再沈によつて F 回収率が一部上昇する (約 4%) ことから F 含有量に比べて共存元素量が多いので、それらの沈殿に F が吸着するためと考えられる¹⁾ が、さらに各元素の影響を検討した。Ti, Fe, Mn, Ca, Mg, Ba は Na₂CO₃ によつて生じた沈殿を沝別するが、被覆剤では同時に Al 除去のため (NH₄)₂CO₃ を加えるので、その影響を検討し Table 2 に示す。Fe,

* チタン酸塩は酸に溶けて Ti⁴⁺ の塩を生じるが、HClO₄ 溶液では TiOH⁺ または TiO²⁺ として溶解している¹⁷⁾ と推定される。

Table 3. Analytical results.

Sample	Coating-1†	Coating-2†	Fluorite	Magnesium fluoride	Barium fluoride	Cryolite
Taken (g)	0.05	0.05	0.1	0.1	0.1	0.05
Divided	—	—	1/5	1/5	1/2	2/5
Th (NO ₃) ₄ titration Found (mg)*	4.74	6.50	9.16	11.5	10.7	10.7
This method Found (mg)	1	4.55	6.31	7.88	10.6	10.5
	2	4.61	6.37	8.99	11.0	10.7
	3	4.66	6.42	9.04	11.2	10.9
	4	4.74	6.48	9.12	11.2	11.1
	5	4.79	6.56	9.23	11.6	11.3
\bar{x}	4.67 ₀	6.42 ₈	9.05 ₂	11.2 ₀	10.8 ₁	10.9 ₆
σ	0.096 ₇	0.096 ₈	0.132 ₂	0.36 ₄	0.29 ₇	0.38 ₁
CV (%)	2.07	1.51	1.46	3.24	2.76	3.48
Difference (%)	-1.5	-1.1	-1.2	-2.6	+0.9	+2.8

* Average of three determinations.

† The composition is shown in Table 2.

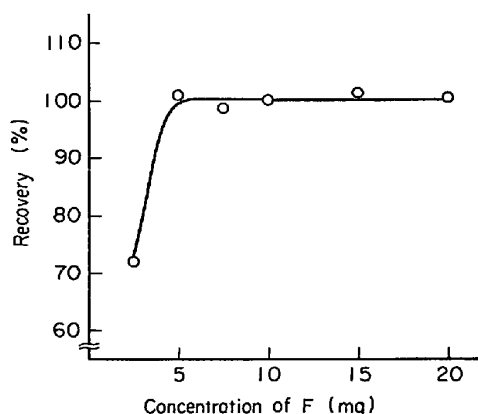


Fig. 7. Recovery of various concentrations of F.

Mn, Ca (20mg 以下), Mg, Ba の共存はほぼ影響を及ぼさなかつた。Ti, Ca (30 mg) の共存は負誤差を生じた。これは (NH₄)₂CO₃ を加えることによつて CaCO₃ 及びチタン酸塩の一部が溶解し、その Ca は CaF₂ を沈殿するため負誤差を生じ、また Ti は CeF₃ を沈殿させるときに TiOF₂ を共沈するため負誤差を生じると推定される。低水素系被覆剤は Ca 含有量が多く Ca 共存による影響が原因の一つと考えられるが、上述したように単に共存元素量が多いため、それらの沈殿に F が吸着することが負誤差の主な原因と考えられる。

これらの妨害を除去することは操作が煩雑となる。そこで、配合成分の同じ被覆剤を繰り返して定量した結果 Table 2 に示すようにほぼ同じ定量値を得たので、被覆

** 被覆の各原料は成分及び粒度分布がほぼ一定した品質のものを用いているため、配合成分が同じ場合 F を吸着する成分の含有量変化は小さいことが予想され、簡易法として管理分析に適用できると考えられる。

剤の管理分析では F 含有量既知の配分成分が同じ試料を用いて検量線を作成する方法でその妨害を補正することにした**。

3.4 定量限界

F 2.49~19.9 mg をとり、以上に決めた条件で 3.2.1 の操作によつて F 量を求め、Fig. 7 に示す結果を得た。F 約 5 mg 以上では回収率は 98~102% を得た。

3.5 試料の融解法

融解法は既報¹⁾に示した。被覆剤の融解では B₂O₃ を併用するが、CeF₃ の沈殿分離のときに B の共存による妨害は認められなかつた。

4. 実際試料の定量方法と結果

4.1 定量方法

試料を Table 3 に示すようにはかりとり白金るつぼに入れ、Na₂CO₃ 3 g (被覆剤は B₂O₃ 0.6 g を加える。)を加え、よく混合し、10 min 赤熱融解し、冷却後融成物を 300 ml ビーカーに移し入れ、水で約 100 ml にうすめて加温溶解する。不溶解物はろ過するが、氷晶石、被覆剤ではその前に Si 溶液 (1 mg Si/ml) 20 ml 及び (NH₄)₂CO₃ 5 g を加え、15 min 静かに煮沸し、沈殿が沈降後、ろ紙 (5 種 B) でろ過し、不溶解物だけの場合は温水で、(NH₄)₂CO₃ 添加のものは温 (NH₄)₂CO₃ 溶液 (0.1%) で 3~4 回洗浄し、ろ洗液は合わせ、原料では Table 3 に示すように分取し、被覆剤は全量を用い、液量を約 200 ml にして CH₃COONH₄ 溶液 (8%) 5 ml を加え、以下 3.2.1 の操作にしたがい F 量を求める。

ただし、被覆剤は配合成分の同じ試料をあらかじめ

JIS 法 (水蒸気蒸留-Th (NO₃)₄ 滴定法)²⁰⁾ で F 量を求めておき, これを上記の操作にしたがつて試料溶液を調製し検量線用として用いる.

4.2 定量結果

本法により実際試料の定量を繰り返して行なつた結果を Table 3 に示す.

5. 結 言

F を含む試料を Na₂CO₃ で融解後, 融成物を温水に溶解し, その溶液中の F⁻ を CeF₃ とし沈殿させ, 濾別後分解して, Ce を N₂O-C₂H₂ フレームを用いる炎光分析法によつて求めて F を間接定量するための諸条件を検討し, 分析法を確立した.

本法は前報¹⁾の CaF₂ 沈殿分離-原子吸光法 (F 回収率: CaF₂ のみの沈殿分離で 95%; 定量限界: 20mg 以上) に比べて回収率 (98~102%) 及び定量限界 (5mg 以上) が向上した.

本法を低水素系溶接棒被覆剤, ほたる石, MgF₂, BaF₂, 水晶石中の F の定量に応用した結果, 精度は標準偏差率が 1.46~3.48% であり, 分析値は Th(NO₃)₄ 滴定法²⁰⁾ に比べて誤差 3% 以内であつたので, 日常管理分析に十分適用できる.

終わりに, 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致します.

文 献

1) 津久井, 富樫: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 388

- 2) 日本分析化学会編: 分析化学データブック, (1963), p. 34 [丸善]
- 3) M. D. AMOS and J. B. WILLIS: Spectrochim. Acta., 22 (1966), p. 1325
- 4) 佐藤, 松井, 松原: 分析化学, 20 (1971), p. 856
- 5) A. M. SZAPLONGZAY: Analyst, 97 (1972), p. 29
- 6) 石塚, 砂原: 分析化学, 21 (1972), p. 847.
- 7) R. J. JAWOROWSKI, R. P. WEBERLING, and D. J. BRACO: Anal. Chim. Acta., 37 (1967), p. 284
- 8) R. W. CATTRALL and S. J. E. SLATER: Anal. Chim. Acta., 56 (1971), p. 56
- 9) J. C. VAN. LOON, J. H. GALBRAITH, and H. M. AARDEN: Analyst, 96 (1971), p. 47
- 10) 石塚, 砂原: 分析化学, 22 (1973), p. 59
- 11) 石塚, 上養, 砂原: 分析化学, 22 (1973), p. 1450
- 12) R. N. KNISELEY, C. C. BUTLER, and V. A. FASSEL: Anal. Chem., 41 (1969), p. 1494
- 13) D. N. HINGLE, G. F. KIRKBRIGHT, and T. S. WEST: Analyst, 94 (1969), p. 864
- 14) スレービン著下村 滋ら訳: 原子吸光分析 (基礎と応用), (1970), p. 54 [広川書店]
- 15) S. S. YAMAMURA, M. E. KUSSY, and J. E. REIN: Anal. Chem., 33 (1961), p. 1655
- 16) 左右田徳郎編: 化合物辞典 (1954), p. 82 [共立出版]
- 17) G. シャルロー著曾根, 田中訳: 定性分析化学, (1958), p. 263 [共立出版]
- 18) 藤沼, 平野, 齋: 分析化学, 23 (1974), p. 148
- 19) 木村: 無機定量分析, (1952), p. 342 [共立出版]
- 20) JIS. K 1468 (1972)