- 6) 石橋雅義: “実験分析化学”, p. 33, 68, 79 (1968), (共立出版).

☆

Determination of ammonia by atomic absorption spectrophotometry using enhancing effect.

Toshiyuki MITSURU* and Yoshikazu FUJIMURA** (*Criminology Laboratory, Aichi Prefecture, 2-1-1, Sannomaru, Naka-ku, Nagoya-shi, Aichi; **Chubu Institute of Technology, Department of Industrial Chemistry, 1200, Matsumoto-cho, Kasugai-shi, Aichi)

The atomic absorption of silver was remarkably enhanced in the presence of ammonium ion, and the effect was proportional to the concentration of ammonium ion. Application of this enhancing effect to the determination of ammonia in basic medium. The atomic absorption was investigated. The enhancing effect was observed only in the atomic absorption of silver, not in Co^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} , although the latter ions form complexes with ammonia in basic medium. The atomic absorption of Ca^{2+} or Mg^{2+} was not affected by the presence of ammonium ion.

The enhancement depended on the pH of the medium, and in the range of pH 8.5 to 10.3 the calibration curve against the ammonium ion concentration was linear up to 20 $\mu\text{g/ml}$. The slopes of the

calibration curves obtained in several concentrations of silver (from 0.32 to 1.28 $\mu\text{g/ml}$ of silver) were parallel. The interference of other metal ions were investigated. No interference was observed in the presence of 4 times of Na^+ and Cu^{2+} , 1.8 times of Ni^{2+} , 3.5 times of Co^{2+} , 2.5 times of Ba^{2+} , and 1.9 times of Cd^{2+} and Sr^{2+} as much as the mass of ammonium ion, respectively. Considerable interferences were observed in the presence of 0.3 times of Ca^{2+} and 0.9 times of Zn^{2+} .

The recommended procedure is as follows: ammonium salts are dissolved in water to give the concentration of 17.6, 10.3, and 15.1 $\mu\text{g-NH}_3/\text{ml}$, respectively. To 10 ml of this solution, 10 ml of aqueous solution containing 0.84 mg of NaOH and 12.8 μg of Ag is added, and the mixture is analyzed by atomic absorption spectrophotometry. The typical optimum condition of atomic absorption spectrophotometry were as follows: air pressure, 1.82 kg/cm²; acetylene pressure, 0.6 kg/cm²; air flow rate, 13.2 liter/min; acetylene flow rate, 3.0 liter/min; slit width, 0.18 mm; lamp current, 9 mA; hollow cathode lamp, Ag.

The recovery of the proposed method was 98~100%, and the dynamic range was 20 $\mu\text{g/ml}$ of ammonium ion.

(Received May 18, 1973)

無機含フッ素試料の分解方法

白石 直典, 久行 恒芳*, 小玉 数信**

(1973 年 8 月 16 日受理)

種々の無機含フッ素試料の分解法として、炭酸ナトリウム融解法と、無機酸を加えて水蒸気を導入しながら加熱分解し、生じたフッ化水素を蒸留により分離する方法とを検討した。

前者では、試料の分解の程度をX線回折法で判定した結果は、化学分析によって得られた結果とよく対応した。次に示差熱分析法を併用して、融解は炭酸ナトリウムの融点付近で完結することを確認した。この場合炭酸ナトリウムは多量に加える必要はなく、温度は 850~860°C、融解時間は 10 分間でじゅうぶんであった。またこのときたとえ分解がじゅうぶんであっても、引き続き無機酸を添加したのち水蒸気を通じながら加熱分解すればよい。シリカを加えると融解に効果があるが、蒸留操作に悪影響を与えた。

後者では、はたる石には過塩素酸、氷晶石にはリン酸と硫酸、りん鉱石には過塩素酸（リン酸+硫酸でもよい）を用いることによって好結果が得られ、あらかじめ炭酸ナトリウム融解を行なう必要はないが、フッ化アルミニウムのみは例外であった。

* セントラル硝子(株)硝子研究所: 三重県多気郡明和町

** 名古屋工業大学合成化学科: 愛知県名古屋市昭和区御器所町

1 緒 言

無機含フッ素試料中のフッ素を定量する場合の試料の分解には、種々のアルカリを融剤とする融解法や高温加水分解法などがあるが、ガラスに水酸化ナトリウムを用いる融解法と種々の試料に対する高温加水分解法に関しては別に報告した¹⁾²⁾。

試料を炭酸アルカリで融解し、水で処理して汙過してから水蒸気を吹き込みながらフッ素を蒸留分離しているのが普通であるが、融成物の汉過操作が加わり、煩雑で長時間を必要とする。融解に関する詳細な実験例³⁾⁴⁾が少なく、ほとんどが二、三の成書^{5) 7)}を基に画一的に應用されている。したがってある試料に使われた融解法がはたして適切であったかいなかかわからず、分解の過程もよくは握されていない。

一方、Willard ら⁸⁾が、りん鉱石やケイ酸塩中のフッ素の分析を行なったときに、過塩素酸または硫酸の存在下で水蒸気を吹き込んでフッ素を蒸留分離して以来、この方法はよく用いられるようになったが、分解困難な試料は前述のように処理することを前提としている。しかし、さきに氷晶石について無機酸を添加したのち水蒸気を通じながら生じたフッ化水素を蒸留分離する方法を研究したところ、この方法は試料の分解法としてすぐれていることを認めた⁹⁾。このため他の試料についてもこのように融解処理を行なわないで直接蒸留を行なう方法を詳細に研究することは有利であると考えた。

このように両法については、その適用可能性の面で研究の余地が多い。本研究では、炭酸ナトリウムで融解するときの過程をよく観察した結果、適切な分解条件を定めることができた。次に無機酸を添加したのち水蒸気を通じながら加熱分解する方法については、試料の分解法としてすぐれていることがわかり、従来の分析法を大幅に改善することができた。

2 実験装置および実験方法

2.1 試薬および装置

試薬類や蒸留装置は既報⁹⁾に従った。

X線回折装置：理学電機製 2025 型 (Cu-K α 線を使用)。

示差熱分析装置：理学電機製サーモフлекс。

温度測定機：北辰電機製 M202 型 Optical Pyrometer。

2.2 炭酸ナトリウム融解法

種々の試料について、炭酸ナトリウムまたはこれと無水ケイ酸との混合物を融剤として、ガスバーナーで融解を行なう。条件を Table I に示す。

Table I Conditions for fusion at 850°C

Sample	Method	Sample taken (g)	Na ₂ CO ₃ (g)	SiO ₂ (g)	Fusion time (min)
Calcium fluoride	1	0.3	3	0	3
	2	"	6	0	10
	3	"	1	0.25	5
Cryolite	1	0.15	1	0	3
	2	"	3	0	5
	3	"	1	0.25	5
Phosphate rock	1	0.50	3	0	3
Aluminum fluoride	1	0.17	2	0	3
	2	"	4	0	3
	3	"	2	0.25	3

2.3 蒸留操作および硝酸トリウム滴定法

蒸留操作 および 硝酸トリウム 滴定法は既報⁹⁾に従った。

3 結果と考察

3.1 炭酸ナトリウム融解法

3.1.1 融解生成物の X 線回折法による判定

融剤に用いる炭酸ナトリウムは、融点 (849°C) 以上になると揮発が始まる¹⁰⁾とされているが、示差熱分析法で調べた結果、融解は 840°C (昇温速度やその他の条件を考慮するとほぼ一致している) で終了し、減量曲線から、揮発は 955°C 付近で始まっていたが、1400°C までで約 10% にすぎなく、したがって 950°C までは揮発は考えなくてよいことがわかった。

次に種々の試料について、950°C に加熱したものとし、ないものとの比較を X 線回折分析法で行なったところ、フッ化カルシウムでは回折に変化はなかった。氷晶石は 2 θ 24.5° にわずかな変化がみられたが、おもなピークはほとんど同一であった。フッ化アルミニウムは、わずかに α -アルミナが生成している (Fig. 1 および Fig. 2) が、おもなピークは同一であった。そこで加熱しない炭酸ナトリウムに加熱しないこれらのフッ化物を重量比で

Fig. 1 X-Ray diffraction patterns of AlF₃

Fig. 2 X-Ray diffraction patterns of AlF_3 heated for 5 minute at 950°C

1~5% 添加し, めのう乳ばちでよく混合して X 線回折分析を行なった. この結果, 炭酸ナトリウム中にフッ化カルシウムは 2% の共存 (Fig. 3) で, 氷晶石とフッ化アルミニウムは 3% の共存 (Fig. 4 および Fig. 5) でそれぞれ判別可能であった.

Fig. 3 X-Ray diffraction patterns of 2% CaF_2 in Na_2CO_3

Fig. 4 X-Ray diffraction patterns of 3% cryolite in Na_2CO_3

Fig. 5 X-Ray diffraction patterns of 3% AlF_3 in Na_2CO_3

3.1.2 炭酸ナトリウムを用いる種々の融解法

Table I に従って種々の融解を行なった. 徐々に温度を上げ, 白金るつぼが暗赤熱になると 溶け始める. 3~5 分後に フッ化カルシウムの方法 1 と方法 2, 氷晶石の方法 1 と方法 2 および りん鉱石は液体となった. 冷却後融成物を X 線回折分析した. 次に一部に水を加えて加温して溶かし, 溶液中のフッ素を 2.3 によって定量した. X 線回折図の 1 例を Fig. 6 および Fig. 7 に, 結果の比較を Table II に示す.

Table II から, X 線回折分析の結果は, フッ素の定

Fig. 6 X-Ray diffraction patterns of CaF_2 after fusion by the method 1

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of cryolite after fusion by the method 1

Table II Results of determination of fluorine after fusion

Sample	Method	Degree of decomposition estimated by X-ray diffraction	F (%)	Certified value (%)
Calcium fluoride (Extra pure reagent)	1	incomplete	46.18, 46.85	48.67
	2	complete	47.93, 48.64	
	3	complete	48.65	
Cryolite (ALCOA-SRP-2)	1	incomplete	48.2	50.8
	2	complete	50.7	
	3	complete	50.7	
Phosphate rock (NBS-120a)	1	"	3.89	3.92
Aluminum fluoride (Reagent)	1	"	59.06	59.17
	2	"	59.16	
	3	"	59.13	

量値とよく対応していて、試料の融解状態を迅速に判定するのに便利である。

次にフッ化カルシウムと氷晶石の方法1は分解不完全であるが、方法2は完全である。これは炭酸ナトリウム量が増加したためではなくて、融解時間が長いためであると考えられる。すなわち、けい砂とフッ化カルシウムを炭酸ナトリウムで融解した示差熱分析の結果 (Fig. 8 と Fig. 9) によると、炭酸ナトリウムの融点付近で反応が完結している様子がよくわかる。Fig. 8 では、845°C で反応は完結していて、TGA 曲線から二酸化炭素の発生による減量も 100% を示している。しかし減量は 560°C から始まっているので、融解現象がみられなくても反応はすでに開始されているものと推定できる。また Fig. 9 のように炭酸ナトリウムが大過剰の場合でも、反応は炭酸ナトリウムの融点に支配されていることは、けい砂の場合と同一である。他の試料の融解も同様に類推してよい。

以上の結果、炭酸ナトリウムの量は、試料とよく混和

Fig. 8 DTA of a mixture of Na_2CO_3 and SiO_2 in a 1:1 mol ratio Fig. 9 DTA of a mixture of Na_2CO_3 and CaF_2 in a 14:1 mol ratio

できる程度でよいが、加熱時に試料が飛散しない程度とし、安全性をみて試料 0.1~0.5 g に対して 2 g も加えればじゅうぶんである。融解温度は 850~860°C とし、10 分間融解すれば確実である。これまで経験的に行なわれていたこれらの操作を、これによって正確には握ることができた。

3.1.3 炭酸ナトリウム融解後無機酸を添加し水蒸気を通じながら加熱分解する方法 炭酸ナトリウム融解で試料が分解不完全であっても、引き続いて融成物を無機酸を添加したのち水蒸気を通じながら加熱分解することで、試料の分解とフッ素の分離とが完全に行なわれれば、操作は能率化される。

Table II の方法1で得られた種々の試料の融成物を、水で蒸留フラスコに移して、フッ化カルシウムには過塩素酸を、その他の試料には硫酸とリン酸を加えて、水蒸気を導入しながら蒸留を行ない、留出液中のフッ素を定量した。定量結果は、いずれもそれぞれの標準値とよく一致した。次にフッ化カルシウム、氷晶石およびフッ化アルミニウムについて、炭酸ナトリウムとシリカ 0.3 g を加えて融解してから同様に蒸留操作を行なったところ、シリカがゲル化して蒸留操作が困難となり、フッ素の定量結果もよくなかった。シリカの添加は、融解に効果があるのは周知のことであるが、引き続いて無機酸を添加したのち水蒸気を通じながら加熱分解する場合には好ましくない。

以上の結果から、炭酸ナトリウムによる試料の融解が不完全であっても、引き続いて無機酸を添加したのち水蒸気を通じながら加熱分解する方法を用いることにより、試料の分解およびフッ素の分離は完全となる。このために従来のように試料の融解操作に細かい注意をする必要はなく、融成物の汙過操作も省略できた。

3.1.4 融解温度と加熱方法 Shell ら⁴⁾ は、融解温度の上限は 1050°C と述べ、Shehyn⁹⁾ は、融解に電気

Table III Results of distillation by the use of several inorganic acids

Acids	F (%)					
	Calcium fluoride	Fluorite	Cryolite	Phosphate rock	Aluminum fluoride	Sodium silico fluoride
60% HClO ₄ 50 ml	48.26	33.64	49.83	3.84	2.0	60.60
	48.65	33.54		3.90	1.9	
60% HClO ₄ 30 ml + CuSO ₄ 1 g	48.60	33.38	50.02	3.79	1.9	—
60% HClO ₄ 50 ml + 85% H ₃ PO ₄ 10 ml	—	33.45	50.32 50.40	3.90	—	—
85% H ₃ PO ₄ 50 ml	—	33.10	50.45	3.82	—	60.59
H ₂ SO ₄ (1+1) 30 ml	—	—	49.92 50.12	—	—	—
H ₂ SO ₄ (1+1) 30 ml + CuSO ₄ 1 g	—	—	50.48 50.30	—	—	—
H ₂ SO ₄ (1+1) 30 ml + 85% H ₃ PO ₄ 10 ml	47.56 47.65	32.12 32.40	50.80 50.85	3.93	1.9	60.63
68% H ₂ SO ₄ 50 ml + 85% H ₃ PO ₄ 10 ml	47.60 47.47	32.45 32.51	50.90 50.82	3.86 3.90	1.8	60.60
Certified value	(Extra pure reagent) 48.67	(J. S. S.-882-1) 33.56	(ALCOA-SRP-2) 50.8	(NBS-120a) 3.92	(Reagent) 59.17	(Extra pure reagent) 60.62

炉を用いるのはよくないというが、理由を具体的に述べていない。

フッ化カルシウム (0.3 g) とフッ化アルミニウム (0.17 g) に炭酸ナトリウム 2 g を加えて、500°C の電気炉に入れる。15 分間で 850°C に加温して 5 分間融解を行なう。今、一つは 500°C の電気炉に入れて 30 分間で 1000°C として 3 分間融解した。以後 3・1・3 と同様に操作してフッ素を定量した。フッ化アルミニウムの 1000°C の融解では発ぼう現象がみられ、フッ素の定量値もやや低値を示したが、それ以外のものはすべて正確であった。しかし融解温度は 1000°C の必要はなく、また電気炉がよくないという理由はない。

3・2 含フッ素試料を酸性溶液中で水蒸気を通じながら加熱分解する方法

既報⁹⁾のように、氷晶石には硫酸とリン酸を加えて水蒸気を導入しながら蒸留を行なうことで好結果が得られ、この蒸留法が試料の分解法としてもすぐれている面がわかったので、さらに他の試料についても検討することにした。結果を Table III に示す。なお、氷晶石については既報⁹⁾の結果を引用した。

ほたる石には、ケイ酸を加える炭酸アルカリ融解法³⁾⁶⁾¹¹⁾が用いられていたが、その必要はなく、過塩素

酸を加えて蒸留¹²⁾するだけでよい。氷晶石は、I. S. O.¹³⁾で行なわれている炭酸ナトリウム融解の必要はなく、硫酸とリン酸を添加し水蒸気を通じながら加熱分解するのみでよい⁹⁾。りん鉱石もあらかじめアルミニウムを除去する¹⁴⁾必要はなく、過塩素酸または硫酸とリン酸を添加したのち上記と同様の方法を用いればよい。フッ化アルミニウムのみはあらかじめ炭酸ナトリウム融解を行なう必要がある。

以上の結果、フッ化アルミニウム以外の試料は、あらかじめ炭酸ナトリウム融解を行なわなくても、種々の無機酸を加えて水蒸気を導入しながら蒸留を行なうのみで、試料の分解とフッ素の分離とが同時に完結することがわかり、従来の分析法は大幅に改善された。

また種々の無機酸がそれぞれ特色ある分解性を示し、別報²⁾に示した高温加水分解法によって分解される容易さと逆の傾向を示していて興味深い。また高温加水分解法の研究²⁾では、多数の試料を分析する場合には経済的でないと述べたが、この点では本法は有利である。

3・3 提案する分析法

別報¹⁾²⁾および本報の結果から、多数の種々の含フッ素試料中のフッ素を定量するのに最も適当な方法を Table IV に示す。少数の試料をときどき分析するには

Table IV Recommended methods for various samples

Sample	Method
Fluorite, sodium silicofluoride	Steam-distn. (HClO ₄)-Th(IV) titrn.
Phosphate rock	Dissohn. in dill. HCl-F ⁻ -selective electrode ¹⁾
Cryolite	Steam-distn. (H ₂ SO ₄ +H ₃ PO ₄)-Th(IV) titrn. ⁹⁾
Glass	NaOH fusion-F ⁻ -selective electrode ¹⁾
Aluminum fluoride	Na ₂ CO ₃ fusion-steam-distn. (H ₂ SO ₄ +H ₃ PO ₄)-Th(IV) titrn.
Water	Concn. by evapn.-F ⁻ -selective electrode ¹⁾

高温加水分解法もよい²⁾。

終わりに、有益な意見をいただいた当研究所井関修一氏に感謝します。

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) 白石直典, 村田行生, 小玉数信 : 同上, **23**, 247 (1974).
- 3) H. Shehyn : *Anal. Chem.*, **29**, 1466 (1957).
- 4) H. R. Shell, R. L. Craig : *ibid.*, **26**, 996 (1954).
- 5) W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell, H. A. Bright, J. I. Hoffman : "Applied Inorganic Analysis", 2nd Ed., p. 740 (1953), (John Wiley & Sons Inc., New York).
- 6) K. Kodama : "Methods of Quantitative Inorganic Analysis", p. 8 (1964), (John Wiley & Sons Inc., New York).
- 7) I. M. Kolthoff, P. J. Elving : "Treatise on Analytical Chemistry", Part II, Vol. 7, p. 234 (1961), (John Wiley & Sons Inc., New York).
- 8) H. Willard, O. B. Winter : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **5**, 7 (1933).
- 9) 白石直典, 森重 勉, 長谷川忠光 : 本誌, **18**, 258 (1969).
- 10) M. Lermarchands, M. Jacob : *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **2**, 479 (1935).
- 11) F. P. Treadwell, W. T. Hall : "Analytical Chemistry", 9th Ed., Vol. 2, p. 398 (1942), (John Wiley & Sons Inc., New York).
- 12) JIS K 1468 (1972).
- 13) I. S. O. R1693 (1970).
- 14) 農林省農業技術研究所 : "肥料分析法", p. 96 (1967), (信行社).

☆

Decomposition of inorganic fluorine-containing

samples. Naosuke SHIRAIISHI, Tsuneyoshi HISAYUKI* and Kazunobu KODAMA** (*Central Glass Co., Ltd., Meiwa-cho, Taki-gun, Mie; **Department of Synthetic Chemistry, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi)

The degree of decomposition of industrial inorganic samples containing fluorine was examined by the sodium carbonate and/or by the steam-distillation method and the recommended processes for each sample are presented in Table IV.

The melts after sodium carbonate fusion of the samples under the conditions given in Table I were examined by the X-ray diffraction and chemical analyses. Incompleteness of the fusion found by the two methods agreed well with each other as shown in Table II. Even when the fusion reaction was incomplete, the recovery of fluorine was complete by the subsequent steam-distillation in most cases. The reaction was followed by the differential thermal analysis. The reaction began at 560°C and finished at about 850°C as shown in Fig. 8 and 9. The optimum result was obtained by fusing 0.1 to 0.5 g of the sample with 2 g sodium carbonate for 10 min at 850°C to 860°C. The addition of silica made the subsequent steam-distillation difficult because of separating silica gel. Therefore it is difficult to analyse glass.

Only the steam-distillation gave the complete recovery of fluorine for most samples if suitable mineral acids were used. Fluorite was most readily decomposed whereas aluminum fluoride scarcely decomposed. The readiness was in reverse order of the pyrohydrolysis.

In conclusion Table IV shows the recommended procedure for different samples. The pyrohydrolytic method is ideal when a few samples are analyzed, but is inferior to the above processes when a large number of samples are analyzed.

(Received Aug. 16, 1973)