熱加水分解法によるセメント諸原料中のふっ化物定量

野口康成^{*1} 丸田俊久^{*1} 木羽信敏^{*2} 山根兵^{*3}

^{*1} 株式会社太平洋コンサルタント 分析技術部(〒285-0802 千葉県佐倉市大作 2-4-2)

^{*2} 山梨大学 大学院医学工学総合研究部(〒400-8511 山梨県甲府市武田 4-3-11)

^{*3} 山梨大学 教育人間科学部(〒400-8510 山梨県甲府市武田 4-4-37)

要旨：ふっ化物の全含有量分析前処理方法として、熱加水分解方法を石灰石、珪石、スラグ、石膏等のセメント諸原料に適用した。その妥当性を確認するため一般的に用いられている溶融分解－過塩素酸蒸留法と比較検討した。構成成分に SiO_2 を含まない試料では、両法のふっ素定量値は同等であったが、 SiO_2 を含有する試料では熱加水分解法による定量値の方が高い傾向を示した。溶融分解－過塩素酸蒸留過程で生成するシリカゲルにより、ふっ化物の留出速度が遅くなるものと考えられ、蒸留時間を長くすると熱加水分解法による定量値に近づいた。熱加水分解法は、前処理時間が 15 分と迅速でかつ簡便であり、さらに信頼性の高い定量方法と言える。

キーワード：セメント諸原料、ふっ素、熱加水分解、蒸留、シリカゲル、珪石、石炭灰、高炉スラグ

1. まえがき

2001 年水質汚濁防止法の規制強化が図られ、ふっ素(F)が新しく排水基準の規制対象となった。また、2003 年には土壤汚染対策法が施行され、F の溶出量基準および含有量基準が加わった。循環型社会の構築をリードするセメント製造業界では、積極的に建設発生土をはじめとする産業廃棄物をセメント原料として受け入れており、品質性能ばかりではなく安全性確認の必要性が高まっている。セメント工場では成分確認として蛍光 X 線分析が行われているが、F に関しては感度が低いため適用が難しい。一般的に F を定量するためには、前処理において、ふっ化物を抽出して溶液化した後、溶液中のふっ化物イオン(F^-)を吸光光度法、イオンクロマトグラフ法あるいはフローインジェクション分析¹⁾等によって定量する。 F^- の定量においてはアルミニウムや鉄等の金属イオン等の妨害、液性の制限等があるので²⁾、その選択性を高めるための前処理として、蒸留法が用いられている^{2,3,4)}。蒸留法には、試料に直接過塩素酸等を添加する^{3,4)}、あるいは酸を添加する前に試料をアルカリ融解する方法があるが⁵⁾、蒸留中の温度コントロールを行う分析スキルが必要であり時間も要する。したがって、日常管理のために適用する方法としてはあまり相応しくない。そこで、著者らはセメントの品質管理に有効な方法として、新規に迅速簡便な熱加水分解法を開発し、その妥当性について報告した^{6,7)}。本研究では、さらに、石灰石、珪石及び石膏等のセメント諸原料への本法の適用を試みた。本法の妥当性確認には、公定法による比較検討を行った。セメント諸原料の公的な F 定量法は、

石膏では試料に直接過塩素酸を添加して蒸留を行う方法が JIS 規格として規定されているが⁴⁾、その他の試料にはない。これらの試料については、一般的に採用されているアルカリ溶融／蒸留法を用いた。検討の結果、セメント諸原料のふっ化物定量の前処理として、熱加水分解法の適用は妥当性が高く、迅速簡便な点から品質管理に有効であることが認められたので報告する。

2. 実験の概要

2.1 試料

石灰石、珪石 3 種、粘土、スラグ、石膏および石炭灰の 8 試料を分析試料とした。なお、石炭灰は標準物質 JSAC 0521(日本分析化学会)を使用した。各試料の蛍光 X 線分析による化学成分値を Table 1 に示す。

2.2 試薬

試薬は特記しない限り市販特級品を用いた。

2.3 装置

(1) 熱加水分解装置

熱加水分解には、JIS R 9301-3-11 に基づいて装置を自製した。装置の概略を Fig.1 に示す。本装置は、流量計、水入りフラスコ、管状電気炉、石英管および放出管から構成される。

(2) イオンクロマトグラフ

装置は日本ダイオネクス社製 ICS-1500、カラムは IonPac AS22 をカラム温度 35℃で使用した。

2.4 前処理操作

熱加水分解法を評価するため、前処理方法として直接蒸留法およびアルカリ溶融／蒸留法の 2 方法と比較検

Table 1 Chemical composition (mass%)

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃
Limestone	1.2	0.4	0.2	54.0	0.2
Silica rock A	85.1	5.9	3.3	0.2	0.2
Silica rock B	89.4	4.4	1.8	0.2	0.0
Silica rock C	83.4	7.3	2.8	0.3	0.1
Clay	49.8	10.9	7.6	10.7	1.4
Blast-furnace slag	34.1	13.8	1.2	42.7	2.0
Gypsum	1.0	0.7	0.1	30.2	42.9
Fly ash ^{*)}	58.1	25.5	4.4	1.8	0.2

*) Certified values

Fig. 1 Pyrolysis apparatus

A : Gas flow meter ; B : Flask (300ml)
 C : Pyrolytic reactor tube (φ30×550mm)
 D : Furnace (φ30×300mm)
 E : Platinum boat (W15×L70×H13mm)
 F : Receiving tube ; G : Delivery tube (φ10×200mm) ; S : Sample

討した。

(1) 原理

a) 熱加水分解法

試料を 1,050 °C に加熱し、気化するフッ素化合物を吸収液で捕集する。

b) 直接蒸留法

試料に酸を加えて溶解した F⁻ と SiO₂ を反応させて、揮発しやすいヘキサフルオロけい酸 (H₂SiF₆) を形成し蒸留分離する。

c) アルカリ溶融／蒸留法

酸では溶解しない試料中のけい酸塩等を、蒸留前処理にアルカリ分解を追加することで酸可溶とした後、蒸留操作を行う。

(2) 操作手順

a) 熱加水分解法

試料 0.5g と WO₃ 微粉末 1.25g をメノウ乳鉢中で約 1 分間すり混ぜる。混合物を白金ボート (W15×L70×H13mm) に移し入れ、電気炉で 1,050 °C に加熱された石英管 (φ30×550mm) 中央部に挿入し、すばやくシリコン栓をする。キャリアーガス (空気) を常時流速 700mL

min⁻¹ で通気し、流出物を吸収ビンに入った吸収液 (4mM Na₂CO₃、100mL) に捕集する。加熱は試料投入後電気炉温度が再び 1,050 °C に達してから 10 分間行う。熱分解終了後の吸収液を F⁻ 定量用検液とした。

b) 直接蒸留法

石膏については JIS R 9101 に従った⁴⁾。その他の試料についてはセメント協会標準試験方法 (CAJS I-51) に準じ³⁾、留出液が約 450mL になるまで蒸留を続け、500mL に定容した溶液を F⁻ 定量用の検液とした。

c) アルカリ溶融／蒸留法

試料 0.5g および炭酸ナトリウム 3.5g を白金ルツボに量り取り、1,000 °C の電気炉に入れ 30 分間保持した。溶融物を温水で溶解し、その全量を蒸留用三口フラスコに移し入れ、約 30mL に水浴上で濃縮した後、CAJS I-51 に準じて蒸留を行った。

d) 連続蒸留操作

c) にしたがって蒸留を行い得られた留出液を蒸留 1 回目の検液とする。1 回目の蒸留が終了した後、試料温度が室温に冷却されたら、水蒸気供給フラスコに純水を補充し、留出液回収容器 (500mL) を交換して同一試料で再度蒸留を行なった。この操作を最大 8 回繰り返した。

2.5 F⁻ 定量操作

検液中の F⁻ をイオンクロマトグラフ法により測定した。溶離液 (4.5mM Na₂CO₃/1.4mM NaHCO₃) は流速 1mL min⁻¹ とした。F⁻ 濃度 0~0.5mg L⁻¹ の範囲で検量線を作成し定量を行った。

3. 結果および考察

3.1 前処理法の違いによる F 定量値

各試料の熱加水分解法、直接蒸留法およびアルカリ溶融／蒸留法の 3 種類の前処理方法による F 定量値を Table 2 に示す。なお、測定は繰り返し 3 回行った。石灰石および石膏では、熱加水分解法と直接蒸留法あるいはアルカリ溶融／蒸留法の F 定量値に大きな差異は認められず、前処理方法の違いはほとんど無いものと考えられる。一方、珪石、粘土、高炉スラグおよび石炭灰の F 定量値は、熱加水分解法 > アルカリ溶融／蒸留法 ≒ 直接蒸留法の傾向を示し、得られる F 定量値に差異が生じた。直接蒸留法の F 定量値が低値となる理由としては、過塩素酸だけでは珪酸塩の溶解ができず、完全分解に至らないために F 回収量が小さくなるものと考えられる。しかしながら、スラグでは過塩素酸により十分溶解し、またアルカリ溶融／蒸留法ではすべての試料はアルカリ溶融により完全分解される。このような条件下での F 定量値低下は、既報のセメントの場合と同様な内容で説明できる^{1,2)}。表 1 の化学成分と比較して、F 定量結果の差異を示した試料は SiO₂ 量に起因したと考えられる。SiO₂ 含有量が少ない石灰石および石膏では、前処理法の違いによる F 定量値の差異はほとんどなく、一方 SiO₂ 含有量が多い試料では前処理法の違いによる F 定量値の差異が発生している。前処理操作の蒸留過

Table 2 Differences of fluorine in samples determined by distillation and pyrolysis

Sample	Pyrolysis	Distillation	Fusion/ Distillation
Limestone	233±2.5	215±14	229±8.3
Silica rock A	521±6.0	—	369±67
Clay	415±5.0	237±16	316±25
Blast-furnace slag	637±8.5	404±37	433±86
Gypsum	782±7.0	766±15	756±14
Fly ash	156±4.1	72±11	90±16

Mean ± SD for three measurements (mg kg⁻¹)

程において過塩素酸を添加し 145 °C に維持することで、一旦は溶解していた SiO₂ が脱水作用の進行で不溶性のシリカゲルとなる。このシリカゲルが溶液中に存在するふっ化物を取り込むあるいは吸着することによって、F 留出速度が抑制され、F 定量値が小さくなったと考えられる。また、このように直接蒸留法とアルカリ溶融／蒸留法では F 定量においてシリカゲルの影響が示唆されること、および蒸留中における温度管理や蒸留時間の影響等が誤差要因に複合されるため、ばらつきが大きくなるものと考えられる。

3.2 連続蒸留による F 回収量の確認

前処理の違いによって F 定量値に差異が生じた試料の代表として、珪石 A、粘土、高炉スラグおよび石炭灰の 4 試料に対してアルカリ溶融／蒸留法による連続蒸留を行った結果を Fig. 2 に示す。蒸留 2 回目以降の留出液にも F⁻ が検出された。蒸留回数を増やすと留出液中の F⁻ 濃度は徐々に小さくなるが、その累積 F 定量値と 1 回目の蒸留で得られた F 定量値との差は大きく、1 回の蒸留だけでは F の回収が不十分であることが判明した。粘土では蒸留 4 回目以降の留出液にはほとんど F⁻ が検出されず、累積 F 定量値 (417mg kg⁻¹) は横ばいとなり、その値は熱加水分解法による F 定量値と同等であった。また、石炭灰は蒸留 8 回でその累積 F 定量値 (156mg kg⁻¹) が熱加水分解法による F 定量値と同

Fig. 2 The relationship between number of distillation and F found

等となり、珪石 A および高炉スラグでは蒸留 8 回目の留出検液においても F⁻ が検出され、その累積 F 定量値 (それぞれ 478、522mg kg⁻¹) は熱加水分解法による F 定量値に至っていなかった。このことから、アルカリ溶融／蒸留では F 回収に長時間の蒸留を要し、最終的な累積 F 定量値は熱加水分解 F 定量値と同等であると考えられる。

3.3 蒸留による F⁻ 回収に及ぼすシリカゲルの影響

蒸留過程におけるシリカゲルの F⁻ 回収に及ぼす影響を確認するため、JIS K 0102 に準じて F⁻ 回収率を測定した²⁾。ただし、規格では結晶質 SiO₂ を用いるが、代替として市販の非晶質 SiO₂ (レアメタリック社製) を 0 ~ 2.0g 添加し、F⁻ 量は標準液により一律 500μg、また留出量を 450mL とした。回収率測定結果を Fig. 3 に示す。非晶質 SiO₂ が無添加の場合、ほぼ 100 % の回収率を示し、規格で示されている結晶質 SiO₂ の添加がなくても F 回収に問題は生じなかった。ガラス器具からのわずかな SiO₂ の供給で十分であったのかもしれない。しかしながら、非晶質 SiO₂ を添加していくと反比例的に回収率は低下し、非晶質 SiO₂ 1.0g の添加で回収率は約 50 % となった。

また、Fig. 4 には珪石において蒸留中に生成するシリカゲル量を想定して、ほぼ同量となる非晶質 SiO₂ 量 0.4g

Fig. 3 The relationship between amorphous SiO₂ amounts and F⁻ recovery ratio **Fig. 4** The relationship between number of distillation and F recovery ratio (amorphous SiO₂ : 0.4g, F⁻ : 500μg)

Fig. 5 The relationship between F^- added and F^- recovery ratio (amorphous SiO_2 : 0.4g)

において、 F^- 量 $500\mu g$ の繰り返し蒸留による F^- 回収結果を示す。 SiO_2 を含有する実試料の回収結果と全く同様の傾向を示し、非晶質 SiO_2 が存在すると 1 回の蒸留操作だけでは溶液中の全 F^- 量を回収できず、蒸留を繰り返すことによって徐々に回収率が増加し、蒸留 6 回の累積による回収率は 96 % に達した。これらのことから、非晶質 SiO_2 とふっ化物は強固に結合しているのではなく、非晶質 SiO_2 へのふっ化物の吸着あるいは物理的に非晶質 SiO_2 の多孔質内にふっ化物が取り込まれるような形態により、 F^- 回収が抑制されるものと推測される。

Fig. 5 は非晶質 SiO_2 量 0.4g を一定量添加して、 F^- 量 $100\sim 1,000\mu g$ の回収率を示した。 F^- 量に関わらず約 80 % 程度の一定比率の回収率が得られた。これは非晶質 SiO_2 量に応じて一定量の F^- 回収を妨げるのではなく、溶液中の F^- 濃度に応じて単位非晶質 SiO_2 量あたりの F^- 回収への影響度が変化し、 F^- 濃度が大きいほどその影響量が大きくなることを示している。つまり、 F^- 回収率は F^- 濃度ではなく、非晶質 SiO_2 量に依存することを示している。したがって、試料中の SiO_2 量が多いほど回収率の影響度が大きくなると考えられる。 SiO_2 量と F^- 定量値の比(アルカリ溶融・蒸留法/熱加水分解法)を Table 3 に示す。高炉スラグや石炭灰では、珪石

A に比べて SiO_2 量が少ないにもかかわらず F^- 定量値の比は小さく、全体的に SiO_2 量と F^- 定量値の比に相関関係は見られない。市販非晶質 SiO_2 の場合とは異なって、実試料では試料間によって生成するシリカゲルの性状が異なるために、 F^- 回収への影響度が変化すると考えられる。

3.4 試料中の SiO_2 形態が F^- 回収に及ぼす影響

出発試料の SiO_2 形態の差異における F^- 回収への影響度を検討した。珪石 A~C は、化学成分はほとんど変わらないが、その結晶度を異にする試料である。結晶度の確認方法には粉末 X 線回折(XRD)および偏光顕微鏡観察を実施した。その結果をそれぞれ Fig. 6 および Photo. 1 に示す。XRD チャートでは 3 種類とも同様なパターンを示しているが、 67.74° に現れる石英(212)のピーク強度により求められる値(バックグラウンドからの高さと同角度側での減衰の値の比)で結晶度の違いが判別できる。この値は石英結晶度と呼ばれ、結晶度の指標として用いられており、数値が大きいほど結晶性が高い⁸⁾。珪石 A~C の石英結晶度は、珪石 A(0.714) > 珪石 C(0.556) > 珪石 B(0.467) となった。一方、偏光顕微鏡観察の結果から、珪石 A は $100\mu m$ 程度の石英の結晶が散在しているが、珪石 B では石英の結晶は $10\mu m$ 程度となり、珪石 C では微小の結晶と $30\mu m$ 程度の結晶が混在しているのが確認された。総合的に判断して、珪石 A(結晶質)、B(微晶質)および C(隠微晶質)と種別した。Table 4 に珪石 3 種の繰り返し 3 回測定における F^- 定量結果を示す。アルカリ溶融/蒸留法の測定結果のばらつきが大きいと、明確ではないが、珪石においては出発試料の結晶性と F^- 定量値の比(アルカリ溶融・蒸留法/熱加水分解法)に因果関係は見出せない。また、蒸留後に得られた残渣の XRD パターンを Fig. 7 に示す。3 者は全く同様の非晶質 SiO_2 (シリカゲル)として検出された。前処理でアルカリ溶融分解を施すことと 3 者の化学成分が近いために、出発試料の結晶性が多少異なっている、蒸留過程で生成するシリカゲルには差異がなく、 F^- 回収への影響度が変わらなかったものと考えられる。しかしながら、市販非晶質 SiO_2 の検討結果(回

Table 3 The relationship between amount of SiO_2 and ratio of F^- determined by fusion/distillation and pyrolysis

Sample	SiO_2 , %	B/A, %
Limestone	1.2	98
Silica rock A	85.1	71
Clay	49.8	76
Slag	34.1	68
Gypsum	1.0	97
Fly ash	58.1	58

A : F^- determined by pyrolysis

B : F^- determined by fusion/distillation

Fig. 6 XRD patterns of silica rock

Table 4 Ratio of F determined by fusion/distillation and pyrolysis

Sample	Pyrolysis (A) mg kg ⁻¹	Fusion/ distillation (B) mg kg ⁻¹	B/A, %
Silica rock A	521 ± 6.0	369 ± 67	71
Silica rock B	396 ± 5.5	243 ± 41	61
Silica rock C	567 ± 6.4	410 ± 52	72

Mean ± SD for three measurements (mg kg⁻¹)

Fig. 7 XRD patterns of silica rock after distillation

した結果、それぞれ 310、370 および 470 m² g⁻¹ の測定値が得られた。高炉スラグでは含有 SiO₂ 量は少ないが、生成したシリカゲルの比表面積が大きく、これが F 回収に大きく関与したと思われる。

アルカリ溶融／蒸留法における F 回収率低減は、出発試料の結晶性にはほとんど関係せず、蒸留過程で生成するシリカゲル量とその比表面積に大きく影響を受けると考えられる。

4. まとめ

セメント諸原料中の F 定量のための前処理方法として熱加水分解法の検討を行った。比較として実施したアルカリ溶融／蒸留法では、蒸留過程で生成するシリカゲルによって F 回収速度が抑制され、その影響はシリカゲル量とその比表面積に依存すると考えられる。また、蒸留時間を長くすると熱加水分解法の F 定量値と一致した。したがって、本法は妥当性が高く、しかも前処理時間は 15 分と迅速であり、簡便でばらつきも小さい。品質管理に有効な分析方法であるといえる。

参考文献：

- 1) 野口康成ほか：セメント中のフッ化物イオンの吸光検出／フローインジェクション分析のための簡便・迅速な熱加水分解前処理、分析化学 (Bunseki Kagaku)、56、pp.939-943 (2007)
- 2) JIS K 0102 (2008)
- 3) JCAS I-51 (1981)

Photo. 1 Polarizing-Microscope images of silica rock

収率約 80 %)に比べると F 定量値の比は小さい傾向にあり、実試料の蒸留過程で得られたシリカゲルと市販非晶質 SiO₂ の間には、F 回収に影響を与える別の要因があると考えられる。そこで、珪石、石炭灰およびスラグの蒸留後に得られたシリカゲルの BET 比表面積を測定

- 4) JIS R 9101 (1995)
- 5) W. M. Johnson et al. : Rock and Mineral Analysis, 2nd ed, John Wiley, p. 211 (1981)
- 6) 野口康成ほか：セメント中のふっ化物定量 蒸留法と熱加水分解法の妥当性確認、第 63 回セメント技術大会講演要旨、pp. 42-43 (2009)
- 7) Y. Noguchi et al. : Differences of Fluorine in Cements Determined by Photometric Methods after Distillation and Pyrolysis, Analytical Sciences Vol. 24, pp. 673-675 (2008)
- 8) 三上禎次ほか：丹波帯層状チャートの石英結晶度、石英粒径およびコンドントカラーインデックスの関係について、地質学雑誌、第 108 巻、第 12 号、pp. 806-812 (2002)

DETERMINATION OF FLUORINE IN CEMENT LAW MATERIALS WITH ION CHROMATOGRAPHY AFTER PYROLYSIS

Yasunari NOGUCHI^{*1}, Toshihisa MARUTA^{*1}, Nobutoshi KIBA^{*2} and Takeshi YAMANE^{*3}

^{*1} TAIHEIYO CONSULTANT Co. Ltd., Research and Development Center (2-4-2, Osaku, Sakura-shi, Chiba 285-0802, Japan)

^{*2} INTERDISCIPLINARY GRADUATE SCHOOL OF MEDICAL AND ENGINEERING UNIVERSITY OF YAMANASHI, Department of Applied Chemistry (4-3-11, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400-8511, Japan)

^{*3} UNIVERSITY OF YAMANASHI, Faculty of Education and Human Sciences (4-3-37, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi 400-8510, Japan)

ABSTRACT : Pyrolysis was applied to cement raw materials such as lime stone, silica rock, blast-furnace slag and gypsum as a pretreatment for determination of fluorine. To confirm the validity, fluorine content values (pyrolysis F) obtained with pyrolysis were compared with those obtained with fusion/perchloric acid distillation (distillation F) which was generally employed. In the samples which do not include SiO₂, differences between the fluorine content values obtained by each method have been not noted. On the other hand, pyrolysis F showed the tendency that is higher than distillation F in the samples which contain SiO₂. This reason is because silica gel formed in the distillation procedure serves to slow down the rate of the volatilization of fluorosilicic compounds. Distillation F got closer to pyrolysis F when distillation time was longer. Time taken the pyrolysis is only 15 min. This system has an excellent feasibility for routine quality control analysis because it is simple and rapid.

KEY WORDS : Cement raw materials, Fluorine, Pyrolysis, Distillation, Silica gel, Silica rock, Fly ash, Blast-furnace slag