トパーズおよび電気石中のフッ素の定量

Determination of fluorine in topaz and tourmaline

今 野 弘 (Hiroshi Konno)*
秋 月 瑞 彦 (Mizuhiko Akizuki)*

It was tried to find a quantitative method of fluorine in topaz and tourmaline. Because both topaz and tourmaline are extremely difficult to be dissolved by acid, the specimens were fused by a flux composed of alkali carbonate before treatment by acid. Fluorine was separated from aluminum, silicon, boron and other elements by a steam distillation method using a mixture of sulfuric and phosphoric acid solutions. Finally, the fluorine was determined quantitatively using ion-selective electrode.

The optimum for the analyses was determined as follows: The specimen with sodium carbonate should be fused at 840°C for 10 minutes. Temperature of the solution should be kept in the range of 135 to 140°C during the distillation and the rate of distillation from 2 to 3 ml per minute. Fluorine contents of twelve topaz and six tourmaline crystals from various localities were determined by the above method.

1. ま え が き

含フッ素鉱物はトパーズ、氷晶石、螢石などのようにフッ素を多量に含有するものから、電気石、魚眼石および造岩鉱物の雲母などに見られるようにフッ素が少量あるいは微量のものまで、数多く存在する。

フッ素はそれ自身分析が困難である上に、電気陰性度が最も大きい元素で、極めて化合力が強いのでフッ素化合物は安定で分解し難い。特に難分解性鉱物の場合には分析操作に種々の工夫が必要であり、試料の分解、フッ素の分離が重要な課題となる。

フッ素の定量法には古くから知られている重量法を初めとして多くの方法があるが、現在は主として硝酸トリウム滴定法 (舟阪ら, 1963)、比色法 (例えば, Huang and Johns, 1967; Huang and Jackson, 1976) および迅速性にすぐれているフッ素イオン電極法が用いられている。近年、造岩鉱物中の微量フッ素の定量の場合、炭酸ナトリウム融解後、蒸留操作なしでフッ素イオン電極法 (Ingram, 1970; Kesler *et al.*, 1973; 蟹沢, 1978) が適用されている。

著者らは一回だけの炭酸ナトリウム融解抽出後、フッ素イオン電極法を用いてフッ素を多量に含むトパーズ試料を分析した結果、フッ素の回収率が50%程度で、か

つ再現性がよくないことを見出した。また、水酸化ナトリウムによる融解 (Van Loon, 1968) 後、この電極法を用いて定量した結果が報告されているが、その誤差は5%程度と大きい。

そこで、フッ素を多量に含むトパーズおよび電気石の難分解性鉱物中のフッ素を正確に定量する方法を求めて以下の実験を行った。なお、これらの鉱物中のフッ素の分析値は数多く発表されている (例えば, Deer *et al.*, 1962; 沼野ら, 1976) が、標準試料が無いので、分析値の精度を知ることは難しい。そこでフッ素の分析に際し、分析精度をできるだけ客観的に知ることができるよう努めた。

まず、炭酸ナトリウムでの融解過程を示差熱分析を用いて観察し、適切な融解条件を定め、Willard-Winter法の蒸留装置の一部を改良し、無機酸を添加して融解物を蒸留分解する方法を検討した。この分析法をトパーズおよび電気石に適用して好結果を得た。また、フッ素を多量に含むトパーズについては、フッ素イオン電極法と硝酸トリウム滴定法の両方法による定量結果を比較したところ良好の一致を示した。

本研究の一部、分析法の概略およびトパーズ中のフッ素と2Vとの関係についてはすでに報告した (Konno and Akizuki, 1982)。本論文では分析法の詳細と、電気

* 東北大学理学部岩石鉱物鉱床学教室

石への適用を中心にして記述する。

2. 測定装置および試薬

2.1 測定装置

フッ素イオン電極装置：コーニング社 pH/イオンメーター M135 型，フッ素イオン電極 1M 008 F，比較電極 1W002。マグネチックスタラー。

示差熱分析装置：真空理工，HPC 1500，白金ホルダー使用。

蒸留装置：Willard-Winter 型を一部改良。

2.2 試薬

1000 ppm フッ素標準溶液：フッ化ナトリウム標準試薬を白金のつば中にて 500~550°C で 40~50 分間保ち，硫酸デシケーター中で放冷したものを 1.105 g 秤量し，蒸留水 500 ml 定容とする。目的に応じてその都度希釈して調製する。

イオン強度調整用緩衝液：塩化カリウム 37.2 g・クエン酸ナトリウム 73.5 g・氷酢酸 11.4 ml を蒸留水に溶かし，全量を 1 l とする。

0.1 N-硝酸トリウム滴定溶液：特級硝酸トリウム 1.3 g を蒸留水 1 l に溶かし，必要に応じて 0.05 N，0.02 N および 0.01 N 溶液を調製する。力価は上記標準フッ化ナトリウム液の一定量を，水蒸気蒸留を行った後に，試料溶液と同様に操作して決定する。

アリザリンレッド指示薬溶液：0.05% 水溶液。

緩衝液 (pH 3)：水酸化ナトリウム 2.0 g を蒸留水約 50 ml に溶かして冷却したものに，モノクロル酢酸 9.45 g 加え，蒸留水で 100 ml とする。

色調標準液：硝酸コバルト 2.33 g およびクロム酸カリウム 0.0279 g を蒸留水 1 l に溶かし，色調標準原液とする。この原液 75 ml を蒸留水 25 ml と混合し，さらにフッ化ナトリウム 0.05 g，0.1 N-硝酸トリウム溶液 8 ml を加えて振りまぜて色調標準液を作る。本溶液はその都度作る。

3. 定量方法

3.1 フッ素イオン電極法

本法は迅速性にすぐれている。アルミニウムイオンはフッ素イオンと強く結合してフッ素イオンの測定を妨害するが，緩衝液を加えてマスキングすることにより，フッ素イオンを正確に定量できる。本法に関しては多くの報告があるが，ここでは Ingram (1970) の定量操作に準じて行った。

試料留出液から 25 ml をピペットでポリエチレンビーカーに分取し，さらにイオン強度調整用緩衝液の 25 ml

を加える。マグネチックスタラーで攪拌しながら起電力 (mV) を測定する。検量線は，種々の濃度のフッ素標準液を試料溶液と同様に操作し，起電力を測定して作成する。

pH/イオンメーター M135 型を用いた場合，既知の標準溶液の 2 点をキーインしておくだけで，フッ素濃度 (活量 ppm) を検量線なしで直接測定することも可能である。

3.2 硝酸トリウム滴定法

本法は古くから行われており (舟阪ら，1963)，常量あるいは半微量フッ素の定量に適している。

試料留出液の 50 ml を滴定容器にピペットで分取し，中和指示薬アリザリンレッドの 1 ml を加える。この溶液が赤紫色を呈するまで 0.4%-水酸化ナトリウムを加え，次にこの赤紫色溶液が黄色に変化するまで塩酸 (1:200) を滴下した後，これに緩衝液 (pH 3) 1 ml を加える。マグネチックスタラーで攪拌しながら，0.02 N 硝酸トリウム溶液で色調標準液と同じ色調を呈するまで滴定する。なお，本法で正確な結果を得るためには，試料溶液のフッ素濃度に相当した硝酸トリウム標準液 (例えば，フッ素 2 mg/50 ml 付近ならば 0.02 N，5 mg 付近ならば 0.05 N) を用いることが重要である。

4. 分析条件の検討

4.1 試料の融解

難分解性試料はあらかじめ炭酸アルカリ融解を行い，試料を易分解性に変える必要がある。この場合フッ素が揮散しないように十分な注意を要する。そのためにフラックスの被覆層を厚くしたり，融解の温度，時間を不必要に高く，長くしない方がよいとされているが，この融解に関する詳細な実験例は少ない。そこで試料の分解過程を知る目的で，トパーズおよび電気石などとフラックスの混合物の示差熱分析を行った。

フラックスとしての炭酸ナトリウムの融点は 852°C とされているが，本実験での DTA および TG データーによれば融点は 850°C であった。トパーズ試料に約 10 倍量の炭酸ナトリウムを加えて融解した場合，フラックスとトパーズの反応に対応する吸熱反応は 600°C 付近から始まり，690°C 付近に顕著なピークをもち，さらにフラックスの融点近くの 840°C 付近までこの反応が続いている (Fig. 1, B)。一方 TG 曲線により判断すると減量は 600°C 付近から始まっているので，フラックスとトパーズの反応は 600°C 付近からすでに開始されたものと推定できる。

電気石では，トパーズの場合と吸熱反応パターンをや

Fig. 1. DTA and TG curves showing a reaction between topaz and tourmaline powders and alkaline carbonates.

A: topaz and $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$. B: topaz and Na_2CO_3 . C: tourmaline and Na_2CO_3 .

や異にするが、フラックスと試料の反応は 545°C 付近から始まり 820°C まで続いている (Fig. 1. C)。

その他黒雲母、魚眼石の試料についても同様の実験を行った。夫々の試料によってフラックスとの反応開始の温度は若干の違いが認められたが、吸熱反応は 840°C 以上では認められなかった。

さらに、炭酸ナトリウムと炭酸カリウムの等量混合フラックスを用いてトパーズの融解実験を行った。このときのフラックス単独の融点は 710°C で、炭酸ナトリウムのみを用いた場合より 130°C ほど低い。トパーズ試料にこの炭酸アルカリ等量混合フラックスの 10 倍量を加えて融解を行った。この場合も TG 曲線によれば減量は 580°C 付近から始まり、さらに 680°C 付近でフラックスとトパーズの反応による顕著な吸熱反応が起り、この反応はフラックスの融点 (710°C) を越えて 765°C まで続いている (Fig. 1. A)。

次に、試料をフラックスで融解するとき、フッ素がどの程度揮散するかを知り、揮散しない温度を求めなければならない。そこで標準試料のフッ化ナトリウムと炭酸ナトリウムを混合し、加熱温度を変えてフッ素の回収率を求める実験を行った (Table 1)。フッ素として 22mg (トパーズ 100mg 中に含有されているフッ素にほぼ相当量) を含む標準フッ化ナトリウムを秤量し、10°C/min の上昇温度で加熱した。この融解物を蒸留水に溶かし、フッ素イオン電極法で測定した。Table 1 に示すように 850°C (炭酸ナトリウムの融点) から 930°C まで加熱を行ったが、フッ素の回収率はほぼ 100% であり、この温度範囲の加熱ではフッ素の揮散はほとんど認められなかった。

4.2 フッ素の分離

炭酸アルカリ融解を行った後のフッ素イオンの分離には、沈殿法や酸分解による方法およびイオン交換樹脂による方法などがある。微量のフッ素を含む造岩鉱物の場合、試料と炭酸アルカリに少量の酸化亜鉛を加えて融解し、シリカ、アルミニウムを沈殿除去した後、フッ素イオン電極法により直接フッ素を定量する沈殿法がある。

Table 1. Degree of recovery of fluorine content under different conditions of fusion temperature and time

Standard NaF (g)	taken F (mg)	Na ₂ CO ₃ flux (g)	Fusion temp. (C°)	Fusion time (min)	F recovered (mg)	Degree of recovery (%)
0.0477	21.58	0.5	850	10	21.50	99.63
0.0492	22.26	0.5	880	1	22.25	99.96
0.0488	22.08	0.5	930	20	22.00	99.64

しかしトパーズのようにフッ素含有量が高く、難分解性試料の場合、一度だけのアルカリ融解抽出操作では不溶性残渣が多量に生じ、完全にフッ素を他の元素から分離することは困難であり、融解抽出操作を繰返し行う必要がある。したがってここでは無機酸中で水蒸気を通じながらフッ素を分離する分解法を行った。

フッ素の蒸留法については、古くから蒸留装置および用いる酸の種類など種々報告されているが、ここでは、Willard-Winter 法における蒸留部分に 250ml の梨型フラスコを用いるなど、若干の改良を加えて用いた。また、白石ら (1969) は水蒸気蒸留の際の種々の分解液を報告しており、それを参照して、次のような条件で蒸留を行った。

蒸留フラスコ中に少量の蒸留水で融解物を移し、これに 68% 硫酸 50ml と 85% リン酸 10ml を加えた。次に水蒸気を導入して、フルオロケイ酸としてフッ素の蒸留抽出を行った。この時の蒸留温度は 135°C~140°C、蒸留抽出速度は 2~3ml/min 程度とした。

フッ化ナトリウムからフッ素 2mg および 25mg の標準液を作り、上記の蒸留条件によりフッ素の留出状態を調べた。最初の留出液 50ml で、全フッ素量の約 63%、100ml までに約 83%、150ml までに約 89%、200ml までに約 91% のフッ素が回収される。フッ素 2mg の場合、留出液 300~350ml で、25mg の場合、留出液 400ml 程度ではほぼ完全にフッ素が回収されているが、念のため 450ml まで蒸留を行った。なお、フッ素が 0.3mg~0.7mg 程度に微量の場合の留出回収実験も行ったが、留出液 300ml で完全にフッ素が回収されている。

フッ素を水蒸気蒸留により分離する場合に、フルオロケイ酸として抽出するのを妨害するものとして、ゲル状のシリカおよび多量のアルミニウムイオンが挙げられる。そこでフッ素を回収する際のこれら元素の影響について調べた。蒸留の際に、蒸留フラスコ中へ 50mg 程度のシリカの添加では、この回収実験には何らの影響も認められなかった。

標準フッ化ナトリウムのみおよびそれにアルミニウムイオンを添加した場合のフッ素の回収量を調べた。アルミニウムをフッ素の約 4 倍量加えて蒸留を行った場合でも、アルミニウムイオンによる影響は全く認められなかった。Table 2 に示すようにフッ素イオン電極法と硝酸トリウム滴定法の両方で回収量を比較したが互いに近似した値を示した。

次に、電気石試料はシリカ、アルミニウムの他にホウ素を含むものでフッ素を回収する際の影響を調べる目的で、ホウ素を添加して実験を行った。Table 2 に示すように何らの影響も認められなかった。

Table 2. Effect of aluminum and boron on fluorine ion during steam-distillation

F taken (mg)	Al or B added (mg)	F found (mg)	
		ion-electrode	Th(NO ₃) ₄ titration
2	-	2.02	-
20	-	19.75	19.87
25	-	25.05	25.05
25	30 (Al)	25.05	24.87
25	30 (Al)	25.13	25.04
25	100 (Al)	25.10	-
0.75	30 (B)	0.74	-
1.50	60 (B)	1.48	-

Table 3. Comparison of fluorine contents obtained from topaz (No. 11) and tourmaline (No. 1) crystals shown in Table 4 and Table 5, respectively, which were fused under different conditions using an alkali carbonate flux

Sample No.	Sample taken (mg)	Flux (g)	Fusion temp. (C°)	Fusion time (min)	F content (%)
topaz 11	100	Na ₂ CO ₃ 0.5 } K ₂ CO ₃ 0.5 }	730	20	18.91
	100	Na ₂ CO ₃ 1.0	730	20	18.85
	100	Na ₂ CO ₃ 1.0	840	10	18.99
	100	Na ₂ CO ₃ 1.0	1000	10	17.52
	200	Na ₂ CO ₃ 2.0	730	20	1.20
tourmaline 1	200	Na ₂ CO ₃ 2.0	840	10	1.22
	200	Na ₂ CO ₃ 2.0	930	10	1.20
	200	Na ₂ CO ₃ 2.0	1000	10	1.18
	200	Na ₂ CO ₃ 2.0	1100	10	1.15

4.3 フッ素の揮散に対する加熱温度の影響

トパーズ (No. 11) および電気石 (No. 1) の同一試料について、フラックスおよび加熱条件を変えて炭酸アルカリ融解を行った (Table 3)。試料の融解はガスバーナーを用いて、徐々に温度を上昇させ、白金るつばが暗赤熱になって内容物が溶け始めてから Table 3 に示した温度に保ち融解させた。その後、上述した方法で融解物の蒸留を行った。

Table 3 に示したように、試料の加熱に際し、炭酸アルカリ混合フラックスの場合も、炭酸ナトリウム単独の場合でも、加熱温度が 850°C (Na₂CO₃ の融点) より低いとき、フッ素の定量値はほぼ一致している。しかし、加熱温度が 1000°C 以上になると、フッ素はかなり揮散する。本法では融解操作後、無機酸を添加して蒸留する

ため、試料の融解が不完全な 730°C 加熱物でも、フッ素の分離は充分良く行われる。しかし、より確実な加熱温度として 840°C を採用することにした。

5. 分析操作

以上の分析条件を検討した結果、難分解性試料のトパーズおよび電気石その他の珪酸塩鉱物中のフッ素の定量法を次のように決定した。

粉末試料 100mg (あるいはフッ素含量に応じて 200mg) を秤量し、炭酸ナトリウム 1g を加えて、白金るつば中で混和する。試料が飛散しないように徐々に温度をあげ、約 840°C 付近で 10 分間融解する。融解物を蒸留水 50ml 程度を用いて蒸留フラスコへ移し、少量のガラス玉を加え、さらに、68% 硫酸 50ml と 85% リン酸 10ml を徐々に加える。シリコンオイルバスを用いて加熱し、温度を約 130°C まであげ、次に水蒸気を導入しながら 135~140°C に保ち、2~3ml/min 程度の流出速度で蒸留を行う。流出液量が約 450ml となったとき、蒸留を終了する。500ml 定容ポリプロピレンフラスコより 25ml をピペットでポリエチレンビーカーに分取し、上述した方法にしたがって、フッ素イオン電極法で定量する。

なお、本法では試料 100mg 中のフッ素 20mg を 0.5% の精度で定量できる。分析所要時間は約 3 時間半である。

6. 定量結果

本方法を用いて、難分解性のトパーズおよび電気石中

Table 4. Fluorine content and colour of topaz crystals from various localities

Sample No.	Locality	Colour	F (wt.%)
1	Brazil	brown	14.93
2	Brazil	colourless	16.76
3	Chihuahua Valley U.S.A.	colourless	17.13
4	Brazil	colourless	17.60
5	Brazil	colourless	17.90
6	Bolyn, Ukraine U.S.S.R.	blue	18.31
7	Bolyn, Ukraine U.S.S.R.	brown	18.19
8	Naegi, Japan	colourless	18.36
9	Brazil	colourless	18.52
10	Naegi, Japan	colourless	18.20
11	Bolyn, Ukraine U.S.S.R.	colourless	18.92
12	Naegi, Japan	colourless	18.93

Table 5. Fluorine content and colour of tourmaline crystals from various localities

Sample No.	Locality	Colour	F (wt.%)
1	Brazil	green	1.22
2	Brazil	yellow	1.11
3	Brazil	pink	0.83
4	Ishikawa, Japan	black	0.19
5	Uzumine, Japan	black	0.18
6	Brazil	black	0.17

のフッ素の定量を行ない、その結果を Table 4 に示した。トパーズ中のフッ素含有量と 2V 測定値との関連性については別報 (Konno and Akizuki, 1982) で報告した。

電気石の定量値は Table 5 に示した通りである。本研究に用いた電気石においては、フッ素含有量は色の違いによって著しく変動する。スコール電気石ではフッ素含有量が低く、一方エルバイト電気石では高くなる傾向が認められる。

電気石については蒸留操作を行わない Ingram 法でも分析を行った。試料 No. 4, 5, 6 のようにフッ素が低含量のときには本法との違いは認められなかったが、フッ素が高含量のとき (No. 1), Ingram 法の方が本法よりフッ素が少く定量される。トパーズは無論のことであるが、フッ素の含量が高い電気石の場合には Ingram 法より本法の方がすぐれていると思われる。

謝 辞

本研究を行うに当たり、種々の御便宜を与えて下さった宮城教育大学青木守弘助教授ならびに東北大学蟹沢聰史教授に感謝申し上げる。

なお、本研究に要した費用の一部は文部省科学研究費補助金によった。当局に謝意を表する。

付 録

本方法で GSP-1 標準試料中のフッ素を分析し、次の

値を得た。これは公表されている分析結果と良く一致する。

GSP-1: 3496, 3578, 3594, 平均値 3556 ppm

引用文献

- Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J. (1962), Rock forming minerals, 1, Ortho- and ring silicates, pp. 146, Longmans, London.
- 舟阪 渡, 安藤貞一, 大桐弘士 (1963), 微量フッ素イオンの硝酸トリウム滴定に関する検討. 分析化学, **12**, 1161-1169.
- Huang, W.H. and Johns, W.P. (1967), Simultaneous determination of fluorine and chlorine in silicate rocks by a rapid spectrophotometric method. *Anal. Chim. Acta.*, **37**, 508-515.
- Huang, P.M. and Jackson, M.L. (1967), Fluorine determination in minerals and rocks. *Amer. Mineral.*, **52**, 1503-1507.
- Ingram, B.L. (1970), Determination of fluoride in silicate rocks without separation of aluminum using a specific ion electrode. *Anal. Chim.*, **42**, 1825-1827.
- 蟹沢聰史 (1978), イオン電極を用いた珪酸塩岩石中のフッ素定量. 岩鉱, **73**, 26-29.
- Kesler, S.E., Van Loon, J.C. and Bateson, J.H. (1973), Analysis of fluorine in rocks and application to exploration. *J. Geochem. Exploration*, **2**, 11-17.
- Konno, H. and Akizuki, M. (1982), Fluorine determination in topaz and relation between fluorine content and 2V value of topaz. *N. Jb. Miner. Mh.*, 465-470.
- 沼野忠之, 草地 功, 花沢 稔 (1976), 岩石鉱物中のフッ素の分析. 岡山大学教育学部研究集録, **45**, 47-55.
- 白石直典, 森重 勉, 長谷川忠光 (1969), 氷晶石中のフッ素の定量における分解液の検討. 分析化学, **18**, 258-260.
- Van Loon, J.C. (1968), The rapid determination of fluorine in mineral fluorides using a specific ion electrode. *Analytical Letters*, **1**, 393-398.