— 速 報 —

(日本化学会誌, 1987, (6), p.1095~1096)

© 1987 The Chemical Society of Japan

フッ素定量法 (JIS K 0102(34.1)) に対する 二酸化ケイ素の品質の影響

(1987年3月13日受理)

岡田 實・今泉 洋*・栗野真理子

1 緒 言

水中のフッ素の定量結果と「水中のフッ素の除去法」とに関する報告はかなり多い^{1)~3)}。水中フッ素定量法としては数種提出されているが^{4)~7)}、現在では JIS K 0102 (34.1) の方法が一般的である。しかし、用いる二酸化ケイ素が JIS K 8885⁸⁾ の規格に合格したものであってもその品質によっては、フッ素の定量値がその存在量の約半分程度となることを見いだした。

本研究の目的は、このような異常な結果を与える原因を追究し、信頼すべき方法を確立するための指針を得ることである。

2 実験および結果

それぞれメーカーの異なる JIS K 8885 の規格に合格した4種類の二酸化ケイ素 A, B, C, D を入手した。実験は大別してつぎの4種類である。なお、検出率⁹⁾測定用のフッ素定量実験 ((1) 参照) にはフッ化カリウム水溶液 (フッ化物イオン濃度 $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) を毎回 25 cm^3 用い、表面観察用の二酸化ケイ素を得るためのフッ素定量実験 ((4) 参照) にはフッ化カリウム水溶液 (フッ化物イオン濃度 $1.00 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) を用いた。

(1) A~D の4種類をそれぞれ使い、JIS K 0102(34.1) の方法によってフッ素定量実験をし、検出率を求める。

(2) A~D の密度をそれぞれ測定する。

(3) A~D の強熱減量 ($950 \pm 50^\circ\text{C}$ での1時間加熱による減量) をそれぞれ測定する。

(4) 表面観察に供する試料をつくるため、AとDとをそれぞれ用いて水蒸気蒸留 (JIS K 0102(34.1) に記されている蒸留) を行ない、用いた後のAとDとを電子プローブX線マイクロアナライザー (以後 EPMA と略記する) で観察する (フッ素分析の観測を含む)。

フッ素定量実験の結果を図1に○印で、密度の測定結果を図1に△印で示した。図からわかるとおりDは検出率も密度も他の3

Fig.1 Density of each silicon dioxide and recovery of fluorine

○: Recovery, △: Density

Fig.2 Ignition loss of silicon dioxide and recovery of fluorine with ignited silicon dioxide

□: Ignition loss, ●: Recovery

新潟大学工学部応用化学科, 950-21 新潟市五十嵐二の町

- 1) 児玉二郎, 藤本久子, 水処理技術, 3 (No. 8), 1(1962).
- 2) 志藤良弘, 高土居 忠, 用水と排水, 20, 667(1978).
- 3) 金刺博康, PPM, 9 (No. 6), 46(1978).
- 4) 村上敏治, 上杉勝弥, *Jpn Analyst*, 14, 235(1965).
- 5) 橋谷 博, 吉田秀世, 安達武雄, 分析化学, 28, 680(1979).
- 6) 西村耕一, 工業用水, 283, 37(1982).
- 7) JIS K 0102 (34.1) (1986).
- 8) JIS K 8885 (1985).
- 9) 「定量実験前の水中のフッ素量の値」に対する「フッ素定量実験の結果の値」の比。

種類にくらべて、いちじるしく低い値を与えた。A~D を光学顕微鏡で観察したところ、A~C は無色透明であるのに対しDは白色不透明であることがわかった。つぎに A~D の強熱減量を測った。その結果を図2に□で示した。強熱減量後の A~D を用いて、フッ素定量実験を行ない、フッ素の検出率を求めた(図2中の●印)。図1と2とから、Dは他の3種よりも水分を多く含むことがわかり、この水分が検出率に大きく影響していると考えられる。また、強熱減量後においてもDは、他の3種よりも10%程度低い検出率を与えた。

つぎに、強熱減量前のAとDとをそれぞれ用い(4)の実験を行ない、その結果を図3に示した。フッ素についての面分析は二次電子像の撮影対象そのものについて行なった。その結果(X線像)から、Dの表面には(Aにくらべ)かなり多くのフッ素が存在していることがわかる。さらに、面分析を行なった同じ物についてフッ素の線分析を行なった結果、DにはAの場合の6倍のフッ素が存在していることがわかった。これは、おそらくフッ素が不揮発性物質¹⁰⁾となりDの表面に付着しているためと考えられる。

なお、同一メーカー製のDを3回別々に(昭和61年5月~9月)購入し検討したが同じ結果が得られた。

以上の結果から JIS K 8885 で規定されている規準「強熱減量が6.0%以下である二酸化ケイ素」では、上限の値が大き過ぎるので JIS の規格を変更することが必要であろうと考えられる。

本研究を行なうにあたり、EPMA の操作をして下さった本学

10) 高木誠司, “定性分析化学(中巻)”, 27版, 南江堂(1964) pp. 210~213.

Fig.3 SEM image and FK_{α} X-ray scanning image (corresponding to the same area as the SEM image) for A and D (after used in steam distillation)

歯学部X線マイクロアナライザー室の小林正義氏に感謝する。
(第5回無機高分子研究討論会(1986年11月21日),(東京)で発表)

Influence of the Quality of Silicon Dioxide in the Determination of Fluorine by JIS K 0102 (34.1) Method

Minoru OKADA, Hiroshi IMAIZUMI* and Mariko AWANO

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Niigata University;
Ikarashi-Nincho, Niigata-shi 950-21 Japan

Fluorine in water samples of known fluorine concentration has been determined repeatedly based on the "JIS K 0102(34.1)" method and found that the fluorine recovery is reduced remarkably when a certain kind of silicon dioxide is used. In view of several experimental results by using various kinds of silicon dioxide, it has been proved that the silicon dioxide which contains higher moisture tends to hold fluorine in the water samples during steam distillation. Therefore, it is deduced that the provision "ignition loss of silicon dioxide must not be more than 6.0% (JIS K 8885)" should be changed to a lower percentage.