

氏 名	白 石 直 典 しら いし なお すけ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 744 号
学位授与の日付	昭 和 50 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	無機フッ素化合物中のフッ素の系統的定量法に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教授 小島次雄 教授 吉沢四郎 教授 功刀雅長

論 文 内 容 の 要 旨

フッ素の定量法については多くの方法が提案されているが、何れの方法も共存元素の妨害作用をうけ易いため、フッ素は最も分析が困難な元素の一つであるとされている。ほたる石、氷晶石、リン鉱石、フッ化アルミニウムおよびフッ素を少量含むケイ酸塩などを対象とした場合には、試料の分解が困難なことがあり、またアルミニウムなどを多量に含む場合には、フッ素の分離が非常に厄介なこともフッ素の分析を困難にしている原因の一つにあげられる。従って試料の種類、妨害元素の種類と量、フッ素の含量によって、もっとも適当な分解法、分離法および定量法の組合せからなる分析法を設計することが重要である。本論文は、種々の無機フッ素化合物および工業用水について、各試料ごとにどのような分解法、分離法、定量法を組み合わせば、正確な分析値を与える分析法を設計できるかを系統的に調べた結果をまとめたものである。

第1編緒論では、現在公的に制定されているフッ素の分析法および一般に広く用いられているフッ素の分析法を概観し、各方法ごとに分析時間、精度、正確さの観点から問題点を指摘したうえ、著者の研究の目標について述べている。

第2編第1章ではアリザリン S を指示薬として用いる硝酸トリウム滴定法について検討している。フッ素と硝酸トリウムの反応の化学量論的關係は一定のものではなく、フッ素量によって硝酸トリウム溶液の力価が変化し、これが滴定誤差の大きな原因になっていることを明らかにした。そして許容誤差の範囲内で滴定を行うためには、試料中のフッ素が一定の範囲内になければならないことを示した。

第2章では、ランタンアリザリンコンプレクソン比色定量法において妨害となるアルミニウムイオンを除く方法として、フッ化アルミニウム錯イオンを分解したのちアルミニウムイオンをオキシシキレートとしてクロロホルムで抽出除去する方法を提案した。この結果、工業用水、工場排水、飲料水などの中のフッ素の分析において、あらかじめ水蒸気蒸留法によってフッ素を分離する必要はなくなり、きわめて迅速簡便に分析が行えるようになった。

第3章では、フッ素イオン選択性電極を用いてフッ素イオンを定量する場合のアルミニウムイオンのマスキングの方法について検討している。試料溶液を酸性にしてアルミニウムの水酸化物を溶かしたのち、クエン酸ナトリウムをその濃度が0.5 Mになるまで添加し、pH を6に調節することによってアルミニウムイオンのマスキングは完全に行われることが判明し、その結果、ガラス、リン鉱石、水試料中のフッ素をフッ素イオン電極法によって迅速に定量する方法が確立された。なお、本法においてフッ素イオン濃度に対して何倍の濃度までアルミニウムイオンの存在が許容されるかを副反応係数を用いて考察し、アルミニウムイオンの許容量はフッ素イオン濃度がうすくなるほど増加するという、分析化学的常識に反するような実験事実が理論的に完全に説明されることを示している。

第3編では、無機フッ素化合物のフッ素の分析における試料分解法について検討している。

第1章では、ガラスの分析において従来用いられてきた炭酸ナトリウム融解法にかわって、著者は水酸化ナトリウム融解法を提案した。本法によると融解は比較的低温で行われ、融解生成物を水に溶かすことも容易である。本法をフッ素イオン電極法と結びつけることによって、これまで2日かかっていたガラス中のフッ素の分析が、1時間以内で行えるようになった。

第2章では、ガラス以外の試料の分解に用いられる炭酸ナトリウム融解法における反応過程をX線回析法と示差熱分析法によって検討した。その結果、炭酸ナトリウムは試料に対し10倍程度用いればよく、分解温度は849°C~860°C付近、反応時間は10分程度でよいことが明らかになった。また、たとえこの条件の下で分解が不十分であったとしても、ひきつづいて水蒸気蒸留を行えば、フッ素の分離は完全に行えることが認められた。

第3章では、フッ素の分離法として用いられる無機酸の存在下における水蒸気蒸留法について検討している。その結果、リン鉱石、はたる石、ケイフ化ナトリウムには過塩素酸を、氷晶石には硫酸とリン酸の混合酸を用いて水蒸気蒸留を行えば、試料の分解とフッ素の分離が同時に完了するので、あらかじめ炭酸アルカリ融解を行う必要がないこと、フッ化アルミニウムとガラスについてはアルカリ融解を行ってから水蒸気蒸留法でフッ素の分離を行わなければならないことを明らかにした。

第4章では、ニッケル製反応管中で500°Cより1,200°Cまで温度を上げながら水蒸気を通じ、試料を高温加水分解する方法について検討している。その結果、フッ化アルミニウムをはじめ何れの試料についても試料の分解とフッ素の定量的分離が、本法によって精度よく迅速に行えることを明らかにした。なお、X線回析法によって本法の反応機構についても考察している。

第4編では、以上の実験結果に基づいて、種々の無機フッ素化合物のもっとも適当な分析法を提案している。

論文審査の結果の要旨

無機フッ素化合物のフッ素の分析法として多くの方法が用いられているが、基礎的に十分検討されていないため、現状では分析対象物ごとにもっとも適当な分析法が制定されているとはいえない。本論文は、フッ素分析法を試料の分解、フッ素の分離、定量の三つの単位操作に分けて詳細に検討し、従来法の問題点を指摘するとともに多くの改良法を考案し、分析対象物ごとにもっとも適当な単位操作の組合せからな

る分析法を提案した結果をまとめたものである。得られた主な成果は次の通りである。

(1) アリザリン S を指示薬とする硝酸トリウム滴定法では、滴定終点におけるフッ素とトリウムの反応モル比は理論値 ($F/Th=4$) に一致せず、しかもフッ素量によって変化する。このことが本滴定法のもっとも大きな誤差原因となっていることを指摘し、許容誤差の範囲内で滴定を行うためには、試料中のフッ素量が一定の範囲内になければならないことを示した。

(2) ランタンアリザリンコンプレクソン比色定量法において妨害となるアルミニウムイオンを除く方法として、アルミニウムイオンをオキシニキレートとしてクロロホルムで抽出除去する方法を提案した。その結果、水試料中のフッ素の分析において、あらかじめ水蒸気蒸留法によってフッ素を分離する必要はなくなり、きわめて迅速、簡便に分析が行えるようになった。

(3) フッ素イオン選択性電極を用いる定量法において、アルミニウムイオンの妨害作用を除く方法としてクエン酸によるマスキング法を提案した。その結果、たとえば $1.9\sim 0.38$ ppm のフッ素に対して重量比で $50\sim 260$ 倍のアルミニウムが共存していても正確な分析値が得られることが判明し、ガラス、リン鉱石などの中のフッ素の定量をイオン電極法によって迅速を行う方法が確立された。なお、この方法においてフッ素に対して重量比で何倍のアルミニウムの共存が許されるかを副反応係数を用いて考察し、アルミニウムイオンの許容量はフッ素イオン濃度がうすくなるほど増加するという実験事実を理論的に説明した。

(4) 高温加水分解法における反応管の材質、反応温度、水蒸気通気量、反応促進剤の種類と量など反応の諸条件を検討するとともに、X 線回折法を用いて反応機構を詳細に調べ、従来、特定の試料に適用されるにすぎなかった本法を、多くの無機フッ素化合物の工業分析に応用することを可能にした。

(5) 試料の分解法として用いられる炭酸アルカリ融解における反応過程を X 線回折法および示差熱分析法によって調べ、融剤の量、融解温度、時間など、従来ややもすればあいまいであった分解条件を試料ごとに明確にした。この操作にひきつづいて、フッ素の分離のために行われる無機酸の存在下における水蒸気蒸留法についても検討し、リン鉱石、ほたる石、氷晶石などの試料では、適当な条件のもとで水蒸気蒸留を行えば、試料の分解とフッ素の分離が同時に完了するので、これらの試料に対する公定分析法に規定されている炭酸アルカリ融解の操作は省略し得ることを示した。

以上要するに、本論文は工業的に重要な種々の無機フッ素化合物に対して公的に制定された分析法、あるいは習慣的に使われてきた分析法を、分解、分離、定量の各单位操作について再検討して問題点を指摘するとともに多くの改良法を考案し、従来法に比較して簡便かつ能率の良い分析法を提案したものであり、工業上、学術上寄与するところが少くない。よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。