# 論説



# スラグ中ふっ素分析方法の開発

柳原和夫\*, 儀賀義勝\*

# Development of Analysis Method of Fluorine in Slag

Kazuo Yanagihara and Yoshikatsu Giga

# Synopsis

Fluorite is added to steelmaking slag to improve fluidity and desulfurization reaction. Leaching of fluorine to soil, however, is regulated by notification of environmental ministry and is the tasks to be settlement in slag recycle. It is necessary to know a quantity of fluorine in slag correctly in order to solve above problem.

Therefore, rapid analysis method of accurate fluorine quantity in slag is developed. This analysis method is extracts fluorine from slag by pyrohydrolysis, and to measure the fluorine with ion chromatograph.

Addition of tungsten trioxide as reaction accelerator and heated at 1100  $^{\circ}$ C for over ten minutes as the pyrohydrolysis condition which completely extracted fluorine is adopted in this method.

Quantity of fluorine analysis method has developed and shows good accuracy and compatible with good efficiency. It is revealed from the fact that this analysis method could analyze a quantity of fluorine with twenty samples automatically and the accuracy was about 2 % relative standard deviation.

# 1. 緒 言

製鋼スラグには流動性を向上させ、脱硫反応を促進させるために、蛍石が添加される。そのスラグを路盤材などとして有効利用するためには、ふっ素の土壌への溶出を抑制し、環境汚染を防止する必要がある。

2001 年土壌の汚染に係る環境基準にふっ素とほう素が 追加され,2005 年に路盤材などに用いるスラグの溶出量 などの試験方法として,スラグ類の化学物質試験方法<sup>1)</sup>が 規格化された.

製鋼スラグからのふっ素溶出量の抑制技術を開発する ためには、基準となるスラグ中の全ふっ素含有量を正確に 把握し、溶出量などと比較する必要がある.

スラグ試料に、最も一般的に用いられているランタンー アリザリンコンプレキソン吸光光度法においては陽イオンの影響が大きく、特にアルミニウム、カドミウム、コバルト、鉄、ニッケル、ベリリウム、鉛などが妨害するので、あらかじめ蒸留してふっ化物イオンを分離する必要が ある<sup>2)~4)</sup>.

一方、Warf らが開発したふっ素分離法では、1000 ℃に加熱した反応管に加熱水蒸気を通じ、難溶性あるいは蒸留法ではふっ素の分離が困難な試料から、熱加水分解によりふっ素をふっ化水素酸として分離することができた。また、ふっ素の分離が困難な塩基性度の高い試料も、三酸化タングステンなどのような酸性酸化物を混ぜることにより、容易に分離できる50.

さらに、渡辺らのは、窒化けい素原料粉末または焼結体粉砕品をあらかじめ 1350  $\mathbb{C}$ に加熱した石英管内に挿入し、4  $\mathbb{M}$   $\mathbb{C}$   $\mathbb{C}$ 

本研究では、この熱加水分解と IC の組合せを自動化し、スラグ中ふっ素の最適な分析条件を検討して、精度が良好でかつ分析操作の安易な定量方法を開発した.

# 2. 実験方法

### 2. 1 実験装置

実験には Fig.1 に示す、(㈱ダイアインスツルメンツが開発した,熱加水分解→吸収を自動化した自動試料燃焼装置 (AQF-100型) と、Dionex 社の IC (ICS1500) を組み合せた装置を用いた。その分析装置は Fig.2 に示すように、以下に述べる 4 ユニットから構成されている。その主な仕様は以下のとおりであり、各ユニットを連動させて PC で制御することによって、自動測定される。

### (1) 自動試料供給装置

円形のパレット上に,最大 20 個のアルミナ製ボートを 並べておき,順次アルミナ製ボートを掴んで試料供給口に 挿入する. 試料供給口に挿入されたアルミナ製ボード(全長 45 mm ×幅 10 mm ×高さ 7 mm) は、ボートコントローラーで石 英管の入り口付近から中心部まで4ヶ所の指定位置まで任意移動でき、試料加熱温度を調節できるようになっているが、スラグ試料の場合温度制御は必要ないため中心部一ヶ所とした。

### (2) 熱加水分解炉

炉は入り側と出側の2つの円筒炉をつなぎ合わせた構造になっており、それぞれ個別に温度を設定できるようになっているが、炉内を一定の温度で制御するため、どちらも同一温度に設定した。円筒炉の中心を通る石英の反応管は、内管と外管の二重構造になっており、内管にアルミナ製ボートに入れられた試料が挿入される。ガスは Fig.2 に示す 3 か所から導入され、内管の先端からは、始めはアル

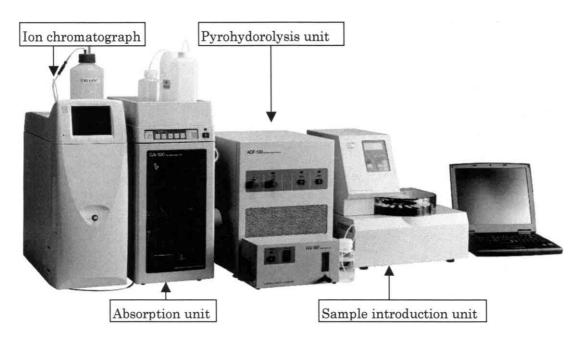


Fig.1. The appearance of the analyzer used for test (AQF-100+ICS1500).

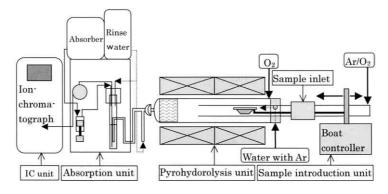


Fig.2. Structure of pyrohydrolysis unit (AQF-100).

ゴンガスが供給されているが、試料が導入された後に酸素ガスに切り替わる。また給水ユニットは小型のプランジャーポンプで、アルゴンガスに直接超純水が注入される。その量はポンプの駆動回数をダイヤル制御することにより替えられ、加水されたアルゴンガスは内管の上部の孔から内管に入り、試料に吹き掛けられる。

#### (3) 吸収部

熱加水分解されたふっ化水素酸は、ガスとともに吸収管に導かれ、定量注入された吸収液中をバブリングすることによって吸収される.吸収液としてはふっ素含有率に合わせて、内標準として用いたりん酸イオン添加量(りん濃度:以下 P)を変え、低濃度用吸収液(P:1 mg/l, IC 溶離液組成)と高濃度用吸収液(P:25 mg/l, IC 溶離液組成)を使い分けた。また溶離液組成に合わせたのは、IC 測定におけるウォータディップを抑えるためである。

熱加水分解反応が終了すると,反応管(外管)にボールジョイントで接続したガラス管に洗浄液が供給されて管内を洗浄するとともに,試料溶液を十分に撹拌する.この際の液量は試料ごとに若干異なるため,その液量を補正する目的で内標準法を採用した.その後試料溶液は,定量注入バルブを経由してICに送られる.

#### (4) IC

IC のカラムは Dionex 社製で,分離カラムに IonPac AS12A,ガードカラムに IonPac AG12A,サプレッサに ASRS-URUTRA2 を用いた.

検量線は標準溶液のみを直接 IC に打ち込み作成する. 実試料の測定では熱加水分解に供した試料量を PC に入力 し、自動計算される.

### 2. 2 試料の前処理

塊状のスラグ試料を採取し,鉄製の乳鉢で粗粉砕後, ディスク型振動ミルを用いて粉砕し,試料の粒度を

Reaction accelerator (mg)

Quantity of water supply (ml/min)

Quantity of absorber (ml)

200 µm 以下とした.

# 2. 3 測定方法

分析条件を Table 1 に示した. アルミナ製ボートは特殊形状のため高価であったことから, その中に入るニッケル製の容器を作成して, 使い捨て用にした. そのニッケル容器に反応促進剤としてキシダ化学製・有機元素分析用・三酸化タングステン  $(WO_3)$  粉末を約 100~mg はかり取り,その上に試料粉末をふっ素含有率により Table 1~c に示した量で,0.01~mg の桁まではかり取って,ミクロスパーテルで良くかき混ぜる. アルミナ製ボートをターンテーブルにセットし, 事前に設定したパラメーターに従い自動分析した.

IC の測定は、試料溶液を  $20\mu1$  導入し、導入後約 2.2 min に現れるふっ素イオンピークと約 11 min に現れる内標準のりん酸イオンピークを測定し、その面積の比と試料はかり取り量からふっ素含有率 (mass%) を求める.

アルミナ製ボートはブランク低減のため, あらかじめ ニッケル容器とともに, 熱加水分解時と同一条件で 2 min 程度空焼きを実施する.

反応促進剤として三酸化タングステン ( $WO_3$ ) 粉末を用いた場合, IC に  $WO_3$  イオンのピークが 30 min 弱に現れるため, IC の測定時間をそれ以下にすることはできない. ただし,連続分析する場合には,前試料の IC 測定の終了時間に合わせて,次の試料の吸収液の準備,熱加水分解・吸収を終了するように設定しておけば, IC 測定が連続して行えるので,能率よく分析することができる.

本法は、先に述べたように内標準法を採用した. 内標準として用いたりん酸イオンは、りん酸二水素カリウム $(KH_2PO_4)$ で調製した.

IC の溶離液は炭酸ナトリウム  $(Na_2CO_3)$ :2.7 mmol と炭酸水素ナトリウム  $(NaHCO_3)$ :0.3 mmol の混合液を使用した.

Parameter	Level		
Analysis object substance	Steelmaking slag		Fluorite
Fluorine content range (mass%)	~ 2.5	2.5 ~ 25	25 <b>~</b> 50
Sample weight (mg)	10 ~ 20		10 ± 2
Analytical curve renge (mg/l)	0 ~ 25	0 ~ 250	
Furnace temperature (°C)	Inlet:1100, Outlet:1100		
Pyrohydrolysis time (sec)	>600 (960)		

 $WO_3:100 \pm 10$ 

 $0.12 \sim 0.23 (0.18)$ 

20

Table 1. Analytical condition of fluorine content in slag by pyrohydrolysis / ion chromatography.

# 3. 実験結果および考察

## 3.1 熱加水分解条件の検討

熱加水分解条件の検討には、Table 2 に示す実際のスラグ試料(5 種類)を主に用いた、要因として、加熱温度・熱加水分解時間・反応促進剤の添加量・加水量・試料量の影響およびそれらの相互作用が考えられるが、ここではそれぞれの因子について個別に、以下の検討を実施した。

#### (1) 加熱温度

一般的に熱加水分解は高温で実施されることが多いが、本装置の管状炉設定温度は入り側・出側ともに上限が1100  $\mathbb C$ とされている。そこでまず、スラグ試料の場合 1100  $\mathbb C$  加熱で十分かどうかを調査した。その結果、1000  $\mathbb C$ ではやや低値を示すが、1050  $\mathbb C$ と 1100  $\mathbb C$  加熱ではあまり差が見られないことから、1100  $\mathbb C$ で十分と思われた。しかし、念のためメーカーに依頼して 1200  $\mathbb C$ まで炉の温度を上げて分析し、Fig.3 に示したように 1100  $\mathbb C$  加熱と差が無いことを確認した。この結果から、1100  $\mathbb C$  を加熱温度として採用した。

### (2) 熱加水分解時間

試料を炉内で熱加水分解する時間を調査した. 各熱加水分解時間で分析した後の試料中のふっ素残存量を調べた結果, Table 3 に示したように, 480 sec 以下では1部の試料で微量のふっ素の残存が認められたが, 600 sec 以上ではふっ素の残存が全く認められなかったため, 600 sec 以上にすることにした. 実際にはIC の測定に時間がかかることから, 熱加水分解時間を長くしても全体の分析時間にはそれほど影響はないことと, 安全を見て 960 sec を採用した.

このように熱加水分解法によるふっ素の分離時間は,蒸留分離法の約1hに比べかなり短縮できる。またそれを自動化できたことから,能率および作業性に優れた方法である

### (3) 反応促進剤の添加量

反応促進剤として三酸化タングステン ( $WO_3$ ) 粉末を,無添加, 50 mg および 100 mg 添加してふっ素分析値を比較した. その結果, Fig.4 に示したように,無添加では明らかに低値を示したが,50 mg と 100 mg 添加のふっ素分析値に大きな差がなかったことから,安全を見て 100 mg 添加することにした.

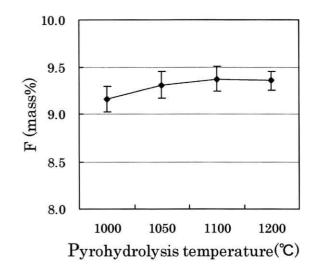


Fig.3. Effect of pyrohydrolysis temperature on analytical value of fluorine in slag sample E.

Table 2. Chemical composition of the slag samples.

							(mass%)
Sample	FeO	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	CaO	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F*
Α	<0.1	22.3	22.8	41.0	11.9	<0.1	0.08
В	0.1	35.3	4.6	40.8	15.2	2.5	0.23
С	0.2	17.8	12.7	55.5	12.7	0.2	2.93
D	0.6	20.1	4.6	60.6	5.0	<0.1	4.92
E	0.2	18.3	7.8	52.6	6.8	0.1	8.15

<sup>\*</sup>Determination of fluorine content by ion chromatography after distillation.

Table 3. Quantity of fluorine in the sample which we analyzed with each pyrohydrolysis time.

Pyrohydrolysis time	Quantity of fluorine	
(sec)	(μg)	
360	0 ~ 5	
480	0~3	
600	0	

#### (4) 加水量

給水ユニットのダイアルを回して、加水量を変化させ、ふっ素分析値への影響を調べた。その結果、Fig.5 に示したように  $0.07 \, \text{ml/min} \, \text{以下} \, (ダイアル②) \, \text{では明らかに低値を示すが、} 0.12 \, \text{ml/min} \, \text{以上} \, (ダイアル④) \, \text{ではふっ素分析値が一定になったことから、安全を見て} \, 0.18 \, \text{ml/min} \, (ダイアル⑥) \, を採用した。$ 

#### (5) 試料量の影響

IC におけるふっ素イオンの感度が非常に良好なことから、スラグのような高含有率試料の場合には、通常は IC 測定前に試料溶液を希釈するが、本装置にはその機能が無い。 また、試料溶液の IC 導入量 (20  $\mu$ 1) をこれ以上減らすことも精度上問題がある。そのため最初の試料はかり取

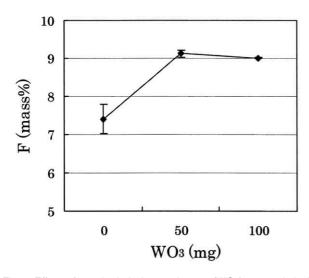


Fig.4. Effect of pyrohydrolysis accelerator ( $WO_3$ ) on analytical value of fluorine in slag sample E.

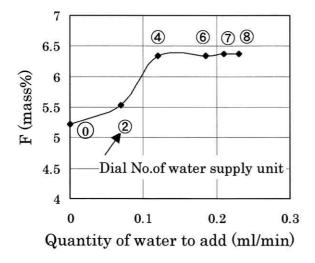


Fig.5. Effect of quantity of water to add to fluorine analytical value in slag sample D.

り量を非常に少なくする必要があり、mg ~数十 mg レベルでのふっ素分析におよぼす試料量の影響を調査した。その結果 Fig.6 に示したように、含有率の異なる 3 試料とも  $10\sim 20$  mg で分析が一定になることが分かった。この原因は、10 mg 未満では試料のはかりとり量の少なさによるバラツキ、40 mg では回収率の低下と考えられることから、Table 1 に示したように、スラグ試料の場合には  $10\sim 20$  mg とした。一方、蛍石のような高含有率の試料については、検量線の濃度範囲を超えることから約 10 mg にした。

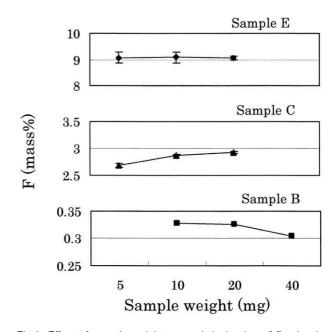


Fig.6. Effect of sample weight on analytical value of fluorine in slag samples.

### 3. 2 定量精度

検討した分析条件で、ふっ素含有率の異なるスラグ 15 試料を選択し、日を変えて3回分析して求めたふっ素含有率と精度の関係を Fig.7 に示した.これより通常のスラグ中のふっ素は相対標準偏差 (RSD) 2%程度の精度で分析できることが分かった.この結果は、熱加水分解によるふっ素の回収率がほぼ100%で安定しているためと推定される.

### 3.3 正確さの評価

Table 2 に示したスラグ試料を酸分解しつつ蒸留した後, IC で測定したふっ素分析値と,本法での分析値を比較した. その結果, Fig.8 に示したように,ふっ素含有率の大きい試料 D と E は,蒸留法の方が本法に比べかなり低値を示している.これは蒸留法において,回収率が低いためと考えられる.このことは,検量線は分離操作を実施していないため,分析値に回収率が直接影響することに起因する.

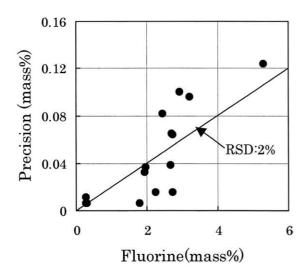


Fig.7. Precision of fluorine analytical value in slag samples.

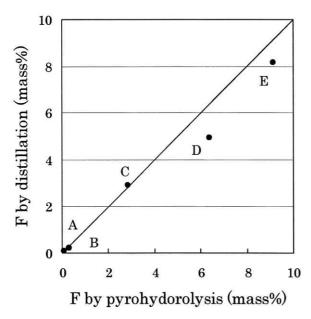


Fig.8. Difference of fluorine analytical value in slag samples between pyrohydrolysis method and distillation method.

また本報で検討した以外の材質の試料についても、 Table 4 に示した市販の標準試料により正確さを調べた結 果,低含有率のポルトランドセメント,鉄鉱石中のふっ素から高含有率の蛍石まで標準値と良く一致した.このことから,微粉末状酸化物などへの本法適用の可能性は大きいと考えられる.また,試料によっては硫酸イオンや塩素イオンのピークも見られることから,これらの元素分析への応用も考えられる.

# 4. まとめ

- (1) スラグ試料の熱加水分解条件を検討した結果,以下の条件で分析できることが分かった.
  - ① 加熱温度を 1100 ℃
  - ② 熱加水分解時間は 960 sec
  - ③ 反応促進剤の添加量は 100 mg
  - ④ 加水量は約 0.18 ml/min
  - ⑤ 試料量は 10 ~ 20 mg
- (2) 上記分析条件でスラグ中のふっ素が相対標準偏差 2%程度の精度で分析できた.
- (3) 同じスラグ試料中ふっ素を,蒸留後 IC で分析した値と,本法での結果を比較すると,特に高含有率の試料で蒸留法の方が本法に比べ低値を示しており,蒸留法における回収率が低いためと考えられる.このことは,検量線は分離操作を実施していないため,分析値に回収率が直接影響することに起因する.
- (4) 従来の、スラグ試料中のふっ素を蒸留分離し、ランタンーアリザリンコンプレキソン吸光光度法で分析する方法は蒸留分離に時間がかかり、10 件あたり 1.5 日程度かかる. また、吸光光度法の替わりに IC にすると、測定作業は自動化できるが、それでも1日以上かかる. それに対して、本法で連続測定する場合には熱加水分解・吸収と IC 測定を併行処理することによって約2 試料/h 分析でき、最大20 試料までを1日で自動的に分析できる.
- (5) 以上のことから、本法は蒸留分離法に比べ、精度と能率の両方共に良好な分析方法である.
- (6) 市販の酸化物系の標準試料により正確さを調べた結果, 低含有率のポルトランドセメント, 鉄鉱石中のふっ素

Table 4. Analytical result of fluorine in standard sample	ЭS.
---	-----

Standard	Materials	Certified	Analytical result (mass%)		
	ivialeriais	values (mass%)	Average	σ	
NIST 1880a	Portland cement	0.06	0.05	0.005	
NIST 1881a	Portland cement	0.09	0.11	0.002	
ES 678-1	Iron ore	0.29	0.32	0.006	
ES 681-1	Iron ore	0.19	0.20	0.010	
BRM FM	Fluorite	34.04	34.37	0.053	

NIST (National Institute of Standard and Technolgy)

ES (European Standard)

BRM (Breitlander Reference Material)

から高含有率の蛍石まで標準値と良く一致した.このこと から, 微粉末状酸化物などへの本法適用の可能性は大きい と考えられる.

### 謝辞

本研究を遂行するに当たり、1200 ℃まで炉の温度を上げて測定し、1100 ℃加熱と差が無いことを確認していただいた、株式会社ダイアインスツルメンツの野沢明義氏に感謝します。また検討用のスラグ試料を提供していただき、分析方法についても助言いただきました株式会社大同分析リサーチの方々にお礼を申し上げます。

## (文献)

- 1) JIS K 0058 (2005).
- 2) 平野四蔵:無機応用比色分析2, 共立出版株式会社, 1974, 280.
- 3) JIS K 0102 (1998), 670.
- 4) 小林 勇:地球科学的試料の化学分析法1, 地質調査所 技術部化学課, 1976, 96.
- 5) J.C.Warf, W.D.Cline, R.D.Tevebaugh; Anal.Chem., 26(1954), 343.
- 6) 渡辺光義, 生川 章:分析化学, 49(2000), 583.