

資料

フッ素化合物分析における塩化物イオンの影響

竹本 光義, 原田 美穂子, 濱脇 亮次, 花岡 雄哉, 大原 俊彦, 寺内 正裕

Influence of chloride ion in analysis of the fluorine compound

MITSUYOSHI TAKEMOTO, MIHOKO HARADA, RYOJI HAMAWAKI,

YUYA HANAOKA, TOSHIHIKO OHARA and MASAHIRO TERAUCHI

(Received October 31, 2016)

工場排水中のフッ素化合物の分析を、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法 (JIS K0102 34.1) [1] により行った結果、フッ素の回収率が低い検体があった。この工場排水は、塩化物イオン (Cl⁻) 濃度が 8600 µg/mL と高いことが分かった。海水 (Cl⁻ 約 19000 µg/mL) のように Cl⁻ 濃度が高い検体は、水蒸気蒸留時に塩酸が発生することで、塩基性トラップができなくなり、回収率が低下することが知られている [2]。そこで、この検体に含まれる塩化物イオンと等量以上の硫酸銀を添加し、試験を行った結果、イオンクロマトグラフ法の結果と同等の良好な結果が得られた。また、水蒸気蒸留操作で得た留出液にも、多くの塩化物イオンが残存していたため、ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液による比色定量における塩化物イオンの影響についても検討した。その結果、比色定量操作に対する塩化物イオンの影響は無かった。

キーワード：フッ素, 塩化物イオン, 銀, 妨害

諸 言

水質汚濁防止法に係る工場・事業場排水検査において、JIS K0102 34.1のランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法 (以下、吸光光度法とする) を適用し、「フッ素及びその化合物」[1, 2]の分析を行ったところ、フッ化物イオン (F⁻) の回収率が低い検体があった。この検体は、水蒸気蒸留時に留出液が酸性になっていた。また、検体、留出液いずれにも塩化物イオンが多く存在していた。フッ素化合物分析の前処理操作において、塩化物イオンによる影響についての報告がある[2~4]。これらのことから、塩化物イオンの存在が、回収率の低下に関係していると考え、前処理操作及び比色定量操作における塩化物イオンの影響について検討した。

材 料

1 試料

県内事業場において採水した 2 検体 (排水 A 及び排水 B) を使用した。

2 試薬

(1) 標準品

フッ化物イオン標準液 (フッ化ナトリウム水溶液 1000 µg/mL 関東化学) を用いた。

(2) 発色試薬

アルフッソン (和光純薬 (同仁化学研究所)) を用いた。

(3) その他試薬

塩化ナトリウム (和光純薬 試薬特級) を用いた。

3 装置

分光光度計は日本分光株式会社製 V-530 を用いた。イオンクロマトグラフはメトローム製 IC-850 を用いた。

(1) 分光光度計の分析条件

フローセル (セル長 10 mm) を使用し、波長 620 nm における吸光度を測定した。

(2) イオンクロマトグラフの分析条件

カラム : Metrosep A Supp7-250/4.0
長さ 250 mm, 内径 4.0 mm, 粒子径 5 µm, 充填剤 第 4 級アンモニウム基を結合したポリビニルアルコール
溶離液 : 3.6 mM Na₂CO₃
溶離液流速 : 0.8 mL/min
サプレッサー : MSM (メトロームサプレッサーモジュール), MCS (炭酸サプレッサー)

モジュール)
 検出器 : 電気伝導度検出器
 試料導入力 : 20 μL
 温度 : 45 $^{\circ}\text{C}$
 分析時間 : 35 min

4 検量線の作成

フッ化物イオン標準原液 (F⁻1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 2 mLに超純水を加え100 mLに希釈し、フッ化物イオン標準溶液 (F⁻20 $\mu\text{g}/\text{mL}$) を調製した。さらに、この溶液10 mLに超純水を加え100 mLに希釈し、フッ化物イオン標準液 (F⁻2 $\mu\text{g}/\text{mL}$) を調製した。フッ化物イオン標準液 (F⁻2 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 0~25 mLを全量フラスコ50 mLに段階的にとり、検量線を作成した。

5 比色定量操作における塩化物イオンの影響を検討するための試験液調製

塩化ナトリウム6.60 gを超純水100 mLに加え、塩化物イオン標準液 (Cl⁻40000 $\mu\text{g}/\text{mL}$) を調製した。この溶液を超純水で希釈し、塩化物イオン濃度が2~20000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ となる溶液を調製し、この溶液にフッ化物イオン濃度が0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ となるようにフッ化物イオン標準液を添加した。

方 法

1 前処理操作における塩化物イオンの妨害検討

フッ素化合物の測定方法は、JIS K0102 34.1ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光度法を用いた。前処理操作及び比色定量操作を図1及び図2に示す。

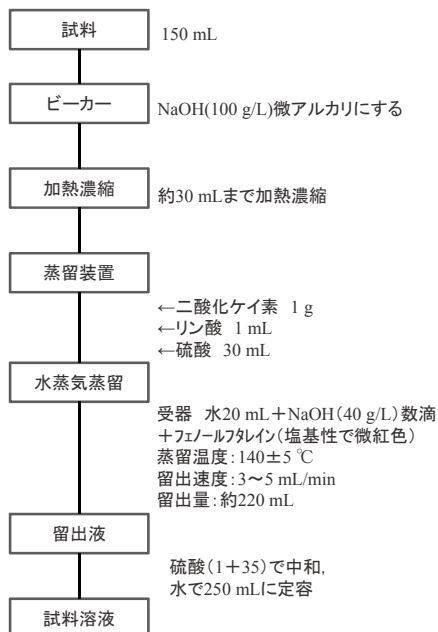


図1 前処理操作

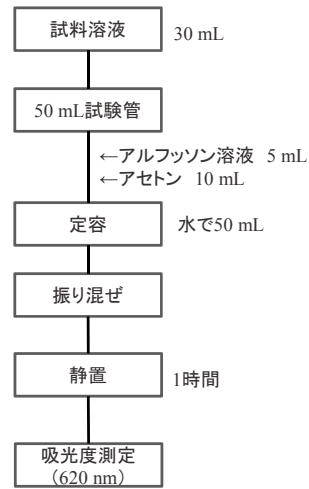


図2 比色定量操作

図1及び図2の操作により、排水に含まれるフッ素化合物を測定した。また、イオンクロマトグラフにより、排水のフッ化物イオンを測定し、比較した。イオンクロマトグラフ法の操作を図3に示す。



図3 イオンクロマトグラフ法

2 塩化物イオンの測定

上水試験方法に記載のモル法 [5] により、検体及び留出液に含まれる塩化物イオンを測定した。

3 塩化物イオンの妨害除去

塩化物イオンの影響を除くため、硫酸銀を添加し、塩化物イオンを塩化銀として固定する方法が報告されている [2~4]。この方法に従って、排水中の塩化物イオンに対し、等量以上の硫酸銀を添加し、前処理操作を行った。塩化物イオン100 mgに対する硫酸銀の等量は440 mgである [2]。この操作によって得られた留出液を比色定量し、イオンクロマトグラフ法の結果と比較した。硝酸銀を添加した前処理操作を図4に示す。

4 比色定量操作における塩化物イオンの妨害検討

塩化物イオン濃度が2~20000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ となるよう調製した試験溶液について、添加回収試験 (F⁻0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ となるように添加) を行い、塩化物イオン濃度と回収率の関係と比較した。

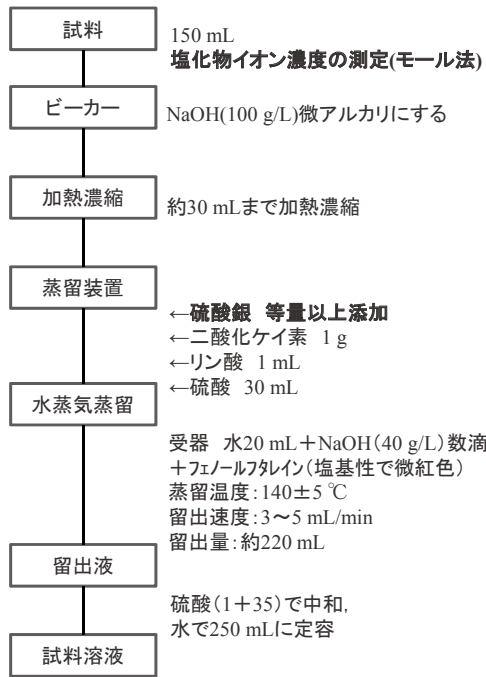


図4 硫酸銀添加による前処理方法

結果及び考察

1 排水中のフッ化物イオン濃度測定

工場排水2検体の吸光光度法及びイオンクロマトグラフ法による測定結果を表1に示す。

表1 吸光光度法及びイオンクロマトグラフ法の結果 (µg/mL)

	吸光光度法	イオンクロマトグラフ法 (濾過のみ)
排水A	0.3	0.5
排水B	ND	ND

ND: 0.2 µg/mL 未満

イオンクロマトグラフ法の結果から、フッ化物イオンの回収に何らかの妨害が推察された。

排水Aでは、水蒸気蒸留時にフェノールフタレインの著しい退色が確認され、留出液は酸性となっていた。一方、排水Bについては、排水Aのような現象は見られなかった。塩化物イオンが多く含まれるものについて、この前処理方法を適用すると、塩酸が発生することが知られている [2]。

2 塩化物イオン濃度測定

モル法により、塩化物イオンを測定した結果を表2に示す。

表2 モル法による塩化物イオン測定結果 (µg/mL)

	塩化物イオン濃度	検体情報
排水A	8600	沿岸部工場排水
排水B	820	浄化施設排水
排水A留出液	5000	排水A前処理留出液

排水Aの塩化物イオン濃度は8600 µg/mLであった。また、排水Aの留出液にも5000 mg/Lほどの塩化物イオンが含まれてくることが分かった。一方、排水Bは、浄化施設の排水であり、塩素の添加が想定されるが、820 µg/mLと排水Aに比べると塩化物イオン濃度が低く、前処理操作における顕著な妨害は確認されなかった。

3 硫酸銀添加による回収率の改善

硫酸銀を添加して前処理操作を行った結果を表3に示す。

表3 硫酸銀添加による測定結果 (µg/mL)

	吸光光度法	イオンクロマトグラフ法 (濾過のみ)
排水A	0.5	0.5
排水B	ND	ND

ND: 0.2 µg/mL 未満

排水Aに硫酸銀を添加し、塩化物イオンを塩化銀として固定除去することで、イオンクロマトグラフ法と同等の良好な結果が得られた。

4 比色定量操作における塩化物イオンの影響

発色操作における塩化物イオン濃度の影響について検討した結果を表4に示す。その結果、吸光度のばらつきは0.0025、回収率は96~99%であり、塩化物イオンによる発色の影響は見られなかった。

表4 比色定量操作における塩化物イオンの影響

塩化物イオン濃度 (µg/mL)	吸光度	回収率 (%)
2	0.6476	96
20	0.6519	99
200	0.6459	95
2000	0.6474	96
20000	0.6521	99
標準偏差	0.0025	

F⁻ 0.2 µg/mL 添加時の測定値

ま と め

工場排水中のフッ素化合物の分析において、検体中に含まれる塩化物イオンの影響により、回収率が低い検体があった。そこで、塩化物イオンの影響を除くため、硫酸銀を添加し、塩化物イオンを塩化銀として固定除去する方法を検討した。その結果、回収率が改善された。比色定量操作については、塩化物イオンによる測定値への影響は無かった。

文 献

- [1] JIS K 0102:2013, 工場排水試験法, (財)日本規格協会
- [2] 並木博, 梅崎芳美, 坂本勉, 西村耕一, 米倉茂男, 詳解 工場排水試験方法 (改訂4版), 日本規格協会, 東京, 2010, 218
- [3] 梶田佳揮, 西村ゆかり, 坂井田稔, 水野 勝, 工場排水のフッ素化合物分析の検討, 愛知県環境調査センター所報, 41, 21-25, 2013
- [4] 常政典貴, 佐伯彩路, 中富光信, 橋本和久, 馬部文恵, 尾川健, 小中ゆかり, 今村光徳, 広島市衛生研究所年報, 21, 2002
- [5] 上水試験方法, (社)日本水道協会, 2011, III.金属類編