

ふっ素及びその化合物分析法の検討(2)

常政 典貴 中富 光信 馬部 文恵 小中ゆかり
佐伯 彩路 橋本 和久 尾川 健 今村 光徳

前報において、JISに定められたふっ素及びその化合物の分析法に従った操作においても、金属陽イオンによる妨害を受けることが明らかとなった。そこで今回、蒸留水・環境水・事業場排水に、ふっ素及び影響を与えると思われる陽イオンを加えて添加回収試験を行い、妨害している金属を調べた。その結果、アルカリ土類金属であるカルシウム、マグネシウムの濃度が100ppmを越えるあたりから、影響が急激に大きくなることが分かった。

さらに、妨害を除去するための検討を行った結果、試料の濃縮時に10%のEDTA溶液10mlを加えることにより、妨害が除去できることが分かった。

キーワード : ふっ素, アルカリ土類金属, EDTA

はじめに

水質汚濁防止法施行令が改正され、工場・事業場の排水基準に、有害物質としてふっ素が追加された。そのため、水質汚濁防止法の対象となる工場・事業場のすべての排水に、ふっ素の排水基準が適用されることとなった。

前報でも述べたように、JISに定められたふっ素及びその化合物の分析法に従っていても、添加回収試験の回収率が70%前後に留まる事業場排水が存在した。そこで今回は、工場・事業場排水中の妨害物質除去などについて検討を行ったので報告する。

方法

ふっ素の排水基準に係る検定方法は、JISK0102の34に定める方法と規定されている¹⁾。

JISK0102の34に定める試験方法は、34.1のランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法及び34.2のイオン電極法の2方法である¹⁾。

今回は、前処理として水蒸気蒸留を行い、定量方法としてランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法を用いて検討を行った。

1 器具及び装置

(1) 蒸留装置

株式会社 杉山元医理器製 自動温調式ふっ素蒸留装置(P-341ELC)を用いた。

(2) 光度計

株式会社 島津製作所製 UV-2450を用いた。

(3) ICP 発光分析装置

株式会社 島津製作所製 ICPS-8000を用いた。

2 蒸留操作

34.1の(3)蒸留操作の方法に従って行った。

特に注意した点は以下のとおり²⁾。

- ・受器の全量フラスコ250mlには水20mlを加え、水酸化ナトリウム溶液(20g/l)を滴加して微アルカリ性とし、逆流止めの先端は水面下に保った。

- ・蒸留フラスコを直接加熱し、蒸留フラスコ内の液温が約140℃に達してから、水蒸気を通した。

- ・蒸留温度を145±5℃、留出速度を3~5ml/minに調節し、受器の液量が約220mlになるまで蒸留した。

- ・JISの規定には、硫酸銀を加えることは書かれていないが、留出液が強酸性になるのを防ぐために、今回すべての試料に約1gずつ加えた。

3 定量操作

34.1の(4)の操作に従って行った。

特に注意した点は以下のとおり。

- ・発色のための時間は、十分に取って測定した。

4 検討事項

(1) 添加回収試験

500mlのビーカーに、蒸留水、環境水、事業場排水500ml及びふっ素1000μgを加えて試料とし、フェノールフタレイン溶液2,3滴を加え、水酸化ナトリウム溶液(20g/l)を滴加して微アルカリ性とした後、加熱して約30mlに濃縮した。その後、蒸留操作、定量操作を行い、回収率を求めた。

また事業場排水については、回収率に影響する重金属をつきとめるために、ICP発光分析装置を

使って金属イオン濃度を調べた。

(2) 重金属陽イオンの妨害について

a 蒸留を行わない場合

ふっ素を排水基準の 8mg/l になるように添加した 50ml の比色管に、アルミニウム、カドミウム、鉛、鉄、ニッケル、コバルトの各重金属イオンをそれぞれ 0.1, 0.2, 0.5, 1.0ppm の濃度に加えて定量操作を行い、吸光度に与える影響を調べた。

b 蒸留を行った場合

蒸留水 500ml にふっ素を排水基準の 8mg/l の濃度になるように添加した試料を 500ml のビーカーに取り、アルミニウム、カドミウム、鉛、鉄、ニッケル、コバルトの各重金属イオンをそれぞれ 0.1, 0.2, 0.5, 1.0ppm の濃度に加えて濃縮、蒸留操作、定量操作を行い、吸光度に与える影響を調べた。

(3) アルカリ金属、アルカリ土類金属イオンの妨害について

ICP 発光分析装置を用いた、事業場排水中の金属イオン濃度の結果から、アルカリ金属、アルカリ土類金属の影響が疑われたので、以下の方法により妨害を調べた。

a 蒸留を行わない場合

50ml の比色管にふっ素を排水基準の 8mg/l になるように添加し、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムの各金属イオンをそれぞれ 10, 20, 50, 100, 150, 200ppm の濃度に加えて定量操作を行い、吸光度に与える影響を調べた。

b 蒸留を行った場合

蒸留水 500ml にふっ素を 8mg/l の濃度になるように添加した試料を 500ml のビーカーに取り、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムの各金属イオンをそれぞれ 50, 100, 150, 200, 300ppm の濃度に加えて濃縮、蒸留操作、定量操作を行い、吸光度に与える影響を調べた。

(4) 金属陽イオンの妨害除去について

蒸留水 500ml にふっ素を 8mg/l の濃度になるように添加した試料を 500ml のビーカーに取り、マグネシウム、カルシウムの各金属イオンをそれぞれ 200ppm の濃度に加えて濃縮、蒸留操作、定量操作を行い、回収率を求めた。また濃縮操作、蒸留操作の際、10%EDTA10ml を添加し、金属陽イオンの妨害除去を試みた。

結 果

(1) 添加回収試験

表 1 蒸留水、環境水、事業場排水からの回収率
(ふっ素 1000 μ g 添加)

	添加前	回収量	回収率
蒸留水 A	0 μ g	970 μ g	97%
蒸留水 B	0 μ g	930 μ g	93%
環境水 A	50 μ g	960 μ g	91%
環境水 B	60 μ g	980 μ g	92%
事業場 A-1	60 μ g	790 μ g	75%
事業場 A-2	82 μ g	850 μ g	78%
事業場 B	72 μ g	910 μ g	85%
事業場 C	82 μ g	990 μ g	92%

A: 冷凍食品製造業

B: 下水処理業

C: 乳製品製造業

結果は表 1 のとおりで、蒸留水、環境水からの回収率は 90% を越え、良好な結果となった。しかし事業場排水では、業種によっては低い回収率に留まるものがあつた。

また、ICP 発光分析装置を使って事業場排水中の金属イオン濃度を調べた結果は、表 2 のとおりで、事業場 A の排水中には、他の事業場に比べてカルシウムが多く含まれていることが分かった。

(2) 重金属陽イオンの妨害について

a 蒸留を行わない場合

吸光度を調べた結果は図 1-1, 1-2 のとおりで、カドミウム、鉛についての影響はみられなかったが、アルミニウムは 5 割程度減少し、鉄、ニッケル、コバルトは 3 割程度増大した。

b 蒸留を行った場合

重金属陽イオンの影響による、吸光度の増大減少はみられなかった。

(3) アルカリ金属、アルカリ土類金属イオンの妨害について

表 2 事業場排水中の金属イオン濃度 (mg/l)

	A-1	A-2	B	C
Cd	ND	ND	ND	ND
Pb	ND	ND	ND	ND
Fe	0.020	0.029	0.017	0.034
Ni	ND	ND	ND	ND
Co	0.001	0.002	ND	0.003
Al	0.023	0.023	0.009	0.10
Na	120	110	140	130
K	9.3	10	20	13
Mg	2.5	2.5	15	1.9
Ca	170	160	36	71

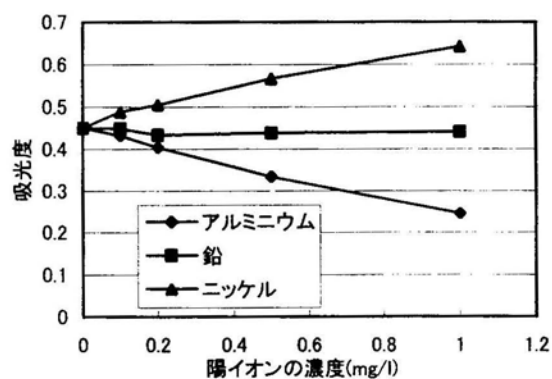


図1-1 重金属陽イオンの妨害

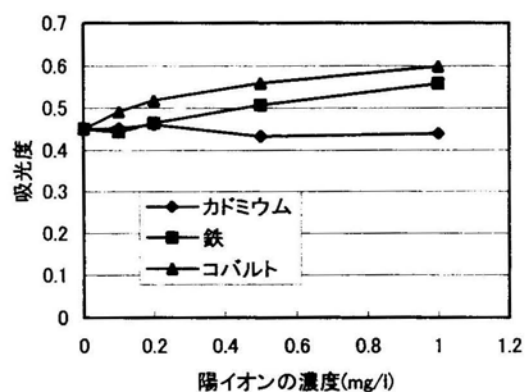


図1-2 重金属陽イオンの妨害

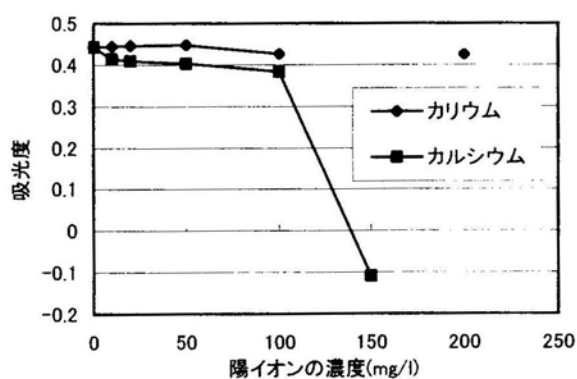


図2-1 アルカリ金属・アルカリ土類金属の妨害

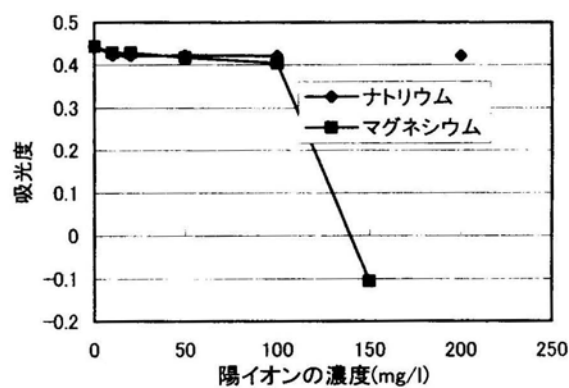


図2-2 アルカリ金属・アルカリ土類金属の妨害

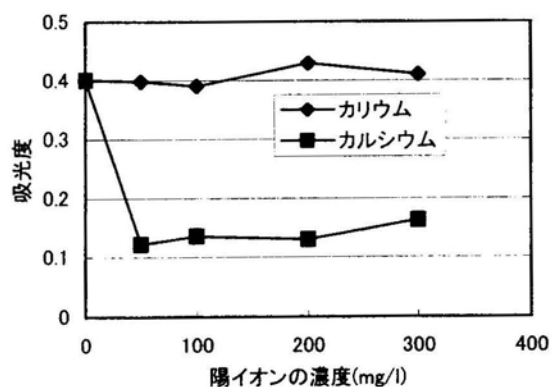


図2-3 アルカリ金属・アルカリ土類金属の妨害

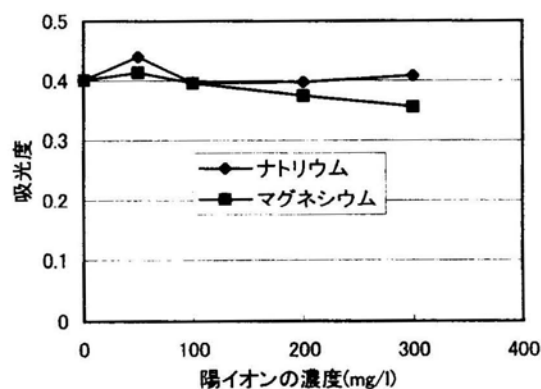


図2-4 アルカリ金属・アルカリ土類金属の妨害

a 蒸留を行わない場合

吸光度を調べた結果は図2-1, 2-2のとおりで、ナトリウム、カリウム、の場合は、影響はみられなかった。マグネシウム、カルシウムの場合は、150ppmの濃度において吸光度が急激に低下した。

b 蒸留を行った場合

吸光度を調べた結果は図2-3, 2-4のとおりで、ナトリウム、カリウムはほとんど影響なかった。マグネシウムは、濃度があがるに従って吸光度が次第に低下した。カルシウムは、いずれの濃度の場合も極端に吸光度が低下した。

表 3-1 金属陽イオンの妨害除去

(ふっ素 4000 μ g 添加)

	蒸留	EDTA 添加	回収量	回収率
SampleA	なし	なし	2480 μ g	62%
SampleB	あり	なし	3760 μ g	94%
SampleC	あり	濃縮時	3680 μ g	92%
SampleD	あり	蒸留時	3720 μ g	93%

* 妨害物質として、マグネシウムを 100mg 添加

(4) 金属陽イオンの妨害除去について

回収率を求めた結果は表 3-1, 3-2 のとおりであった。マグネシウムは、蒸留時添加、濃縮時添加ともに、90%以上の回収率が得られ、蒸留をすれば妨害を防げることがわかった。カルシウムは、蒸留時添加では改善がみられなかったが、濃縮時添加では 100%の回収率が得られた。

考 察

今回、ふっ素分析法について検討した結果、蒸留水・環境水を使った添加回収試験では、90%以上の回収率が得られ、JIS 解説書に書かれている数値を確認することができた。しかし事業場排水を使った添加回収試験では、受器の水をアルカリ性にしたり、塩酸成分の留出を防ぐために硫酸銀を加えるなど改善を施したにもかかわらず、低い回収率に留まるものがあった。原因として排水中

表 3-2 金属陽イオンの妨害除去

(ふっ素 4000 μ g 添加)

	蒸留	EDTA 添加	回収量	回収率
SampleA	なし	なし	2960 μ g	74%
SampleB	あり	なし	1280 μ g	32%
SampleC	あり	濃縮時	4000 μ g	100%
SampleD	あり	蒸留時	1440 μ g	36%

* 妨害物質として、カルシウムを 100mg 添加

に含まれる陽イオンによる妨害が考えられたので、ICP 発光分析装置により金属陽イオンの分析を行った。金属イオン添加回収試験、金属陽イオンの分析結果から、カルシウムが影響していることが判明した。カルシウムはふっ素と結合すると、水への溶解度が非常に低い化合物を作ることが分かっている。濃縮操作をした際、ビーカーの器壁にざらざらした物質が付着することがあり、この物質がカルシウムとふっ素の化合物であると推定された。この物質を生成させないために 10%EDTA 溶液を添加したところ、良好な結果が得られた。

文 献

- 1) (財)日本規格協会:34. ふっ素化合物, JIS K0102 工場排水試験法, 106~111(1998)
- 2) (財)日本規格協会: 34. ふっ素化合物, 詳解 工場排水試験法改訂 3 版, 196~207(1999)