温泉の化学的研究 (VI)*1

フッ素定量における妨害物質

宮 永 徳 一 (福島県衛生研究所*2)

Chemical Studies on Hot Springs (VI)*1

Effects of Diverse Substances in Colorimetric Analysis of Fluoride by Zirconium-Alizarin Method

Tokuichi Miyanaga

(Fukushima Prefectural Institute of Health*2)

Effects of diverse substances in the colorimetric analysis of F^- by zirconium-alizarin method and the analytical results of Iizaka-Hot Springs were investigated.

- (1) As to the effects of Fe^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , PO_4^{3-} and alkalinity the same results as hitherto known were obtained, but regarding the effect of SO_4^{2-} a different result was obtained.
- (2) It was found that the analytical result of F^- at pH below 2.85 by this method is unreliable and some new information about the effects of K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and BO_2^- was obtained.
- (3) Analytical results of F^- in Iizaka Hot Spring should be correct, because the samples diluted by distilled water were used and the same results has been obtained by the method of $Th(NO_3)_4$ titration.

(Received February 17, 1965)

緒 言

フッ素は日常摂取する飲料水中に適量にあればムシ歯予防に有効であるが、過量にあれば斑状歯を生じて有害であるほか、諸種の身体的影響が大きいとされているが当地方には概してフッ素含有量の多い温泉が比較的多く、かつまた当地方には温泉を日常の飲食用に利用する風習が今日なお一部に残っている。

水中のフッ素定量法としては、水道協会協定法¹⁾として採用され、また厚生省編さん飲料水検査指針²⁾に収載されているアラムヘマトキシリン試薬による比色法と日本薬学会協定衛生試験法³⁾の飲料水試験法の中に収載されているその改良法、また蒸留後アリザリンスルホン酸ナトリウムを指示薬として硝酸トリウムで滴定する方法⁴⁾、さら水道法に基く厚生省令⁵⁾に示されたジルコニウムアリザリン試液による比色法などがあるが、試料水に直接発色用試液を加えて行なう比色法には諸種の妨害成分が考えられそのいくつかについてはそれぞれ許容量

が求められ、誤差の傾向についても明らかにされている。

著者はさきに飯坂温泉におけるフッ素の分布について調査研究したが、その結果フッ素含有量はかなり著量に達することを知った。その際定量法としてジルコニウムアリザリン試液を用いる比色法によったため、その定量値は諸種の妨害成分の影響を受けているのではなかろうかとの懸念から従来知られている妨害成分ならびにそれ以外の数種のイオンなどについてこの方法に対する影響を調べ、かつ飯坂温泉におけるそれらの成分の関係を観察したが、温泉について直接比色法によってフッ素を定量するときには特に注意しなければ誤差を生ずる可能性のある場合が、従来知られているほかにもあることが今回の実験から知られたので報告する。

実 験 方 法

1. 基準液等の調製

- (1) カリウムイオン: KCl 1.9066 g を蒸留水に溶解して 1 L とする。1 ml = 1 mg K^+
- (2) ナトリウムイオン: $NaCl$ 2.5419 g を蒸留水に溶解して 1 L とする。1 ml = 1 mg Na^+
- (3) カルシウムイオン: $CaCO_3$ 2.4975 g を蒸留水に溶解

*1 前報(V)宮永徳一: 福島県衛生研究所研究報告, 未印刷.

*2 福島県福島市御山町 2-38; Oyamacho 2-38, Fukushima.

して 1 L とする。1 ml = 1 mg Ca^{2+}

(4) マグネシウムイオン: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 8.3612 g を蒸留水に溶解して 1 L とする。1 ml = 1 mg Mg^{2+}

(5) 第一鉄イオン: $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.7022 g を蒸留水に溶解し、これに濃硫酸 20 ml を加え、蒸留水を追加して全量を 1 L に希釈する。さらにこの液 100 ml をとり蒸留水を加えて 1 L とする。1 ml = 0.01 mg Fe^{2+}

(6) アルミニウムイオン: カリウム明ばん $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 8.7955 g を蒸留水に溶かして全量を 1 L とし、この 10 ml をとって 1 L に希釈する。1 ml = 0.005 mg Al^{3+}

(7) マンガンイオン: 過マンガン酸カリウム KMnO_4 0.2877 g を蒸留水にとかし硫酸酸性とし加熱して沸騰させ、これに希シュウ酸試液を除々に加え脱色させ、冷後蒸留水で全量を 1 L に希釈する。さらにこの液 100 ml をとり蒸留水で 1 L に希釈する。1 ml = 0.01 mg Mn^{2+}

(8) 硫酸イオン: 硫酸ナトリウム(無水) Na_2SO_4 1.4789 g を蒸留水に溶かして全量を 1 L とする。1 ml = 1 mg SO_4^{2-}

(9) リン酸イオン: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 1.1561 g を蒸留水に溶かして全量を 1 L とする。1 ml = 0.3 mg PO_4^{3-}

(10) メタホリ酸イオン: ホウ砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 19.07 g を蒸留水に溶かして 1 L にする。1 ml = 8.561 mg BO_2^-

(11) アルカリ度用基準液

(3) カルシウムイオン用基準液を準用する。

1 ml = 2.453 mg CaCO_3

(12) フッ素標準液: フッ化ナトリウム NaF 0.221 g を蒸留水に溶かして 1 L とし、この 100 ml をとって蒸留水で 1 L に希釈する。1 ml = 0.01 mg F⁻

(13) 緩衝溶液

① 1/20M-ホウ砂 + 0.1N-NaOH (Sørensen)

pH 8.95 ~ 11.45 6 種類

② 0.2M- H_3BO_3 + 1/20M-ホウ砂 (Patlitzsch)

pH 7.30 ~ 9.50 15 種類

③ 0.1M-酸性フタル酸カリ + 0.1M-NaOH

(Clark-Lubs) pH 4.70 ~ 6.20 9 種類

④ 0.1M-酸性フタル酸カリ + 0.1M-HCl

(Clark-Lubs) pH 2.60 ~ 4.50 10 種類

⑤ 0.1M-第二クエン酸ソーダ + 0.1N-HCl

(Sørensen) pH 1.65 ~ 2.50 5 種類

以上 5 系列、計 45 種類の緩衝溶液 (pH はすべて実測値) を使用した。

2. 実験方法

数個のネスラー管にフッ素標準液を各 5 ml およびそれぞれ 1 種類の基準液を順次段階的にとり、各管に蒸留水を加えて 100 ml とする。一方別に数個の同型ネスラ

ー管にフッ素標準液を順次段階的にとり、蒸留水を加えて 100 ml とする。つぎに各管にジルコニウムアリザリン溶液⁶⁾ 5 ml ずつを加えて混和し、室温に 1 時間静置する。このときに呈する前者の色を後者の色と比較して定量する。

また pH の影響を調べるには、上記の基準液の代りにそれぞれの緩衝溶液各 2 ml ずつをとって、以下同様にして定量した。

なお使用した薬品はすべて試薬特級品で、和光純薬のものを使用した。

実験結果

上記の実験方法により実施し、pH および各イオン等のフッ素定量値におよぼす影響についてつぎの結果を得た。

1. pH の影響——pH については上記 45 種類の緩衝溶液を用いて pH 0.1 ~ 0.25 の間隔で実施し Table I および Table II に示すような結果を得た。

すなわち pH 2.85 以下において影響が認められる。

2. 硫酸イオンの影響——硫酸イオンについては Table III に示すように硫酸 ($N/100 \text{ H}_2\text{SO}_4$) を用いて実験した結果においても Na_2SO_4 を用いた実験結果と全く同様の結果がみられた。

3. 塩素イオンの影響——塩素イオンについては、 NaCl および塩酸 ($N/10 \text{ HCl}$) を用いて実施したところ Table IV に示すような結果が得られたが、後出の 2,000 ppm の線まで確認することは、前者を用いれば Na^+ の影響が、また後者を用いれば pH の影響が加わるために到底

Table I Effect of pH (1)

Buffer solution	pH	F-found (ppm)
None (Control)	—	5.0
Borax-NaOH	11.45 ~ 8.95	5.0
H_3BO_3 -Borax	9.50 ~ 7.30	5.0
K-Biphtalate-NaOH	6.20 ~ 4.70	5.0
K-Biphtalate-HCl	4.50 ~ 2.60	5.0

Table II Effect of pH (2)

Buffer solution	pH	F-found (ppm)
None (Control)	—	5.0
Na-Citrate-HCl	2.50	6.5
"	2.25	>7.0
"	1.90	>7.0
"	1.80	>7.0
"	1.65	>7.0

Table III Effect of SO_4^{2-}

Substance added (ppm)		F- found (ppm)	
None (Control)		5.0	
Na_2SO_4	H_2SO_4	Na_2SO_4	H_2SO_4
100 (as SO_4^{2-})	100 (as SO_4^{2-})(pH2.95)	5.5	5.5
150 (")	125 (") (" 2.90)	6.0	6.0
200 (")	150 (") (" 2.85)	6.5	6.0
250 (")	175 (") (" 2.80)	>7.0	6.5
300 (")	200 (") (" 2.75)	>7.0	6.5
350 (")	225 (") (" 2.70)	>7.0	6.5
400 (")	—	—	—

Table IV Effect of Cl^-

Substance added (ppm)		F- found (ppm)	
None (Control)		5.0	
NaCl	HCl	NaCl	HCl
100 (as Cl^-)	100 (as Cl^-)(pH2.50)	5.0	5.5
150 (")	150 (") (" 2.35)	5.0	5.5
200 (")	200 (") (" 2.35)	5.0	6.0
250 (")	250 (") (" 2.20)	5.0	6.0
300 (")	300 (") (" 2.10)	5.0	6.5
350 (")	350 (") (" 2.05)	5.0	6.5
380 (")	400 (") (" 1.95)	4.0	7.0
400 (")	450 (") (" 1.95)	4.0	7.0
450 (")	500 (") (" 1.80)	4.0	7.5
500 (")	1,000 (") (" 1.60)	4.0	>8.0
—	1,500 (") (" 1.45)	—	—
—	2,000 (") (" 1.30)	—	—

困難なことである。今後検討したい。

4. リン酸イオンの影響——リン酸イオンについては、Table V に示すように KH_2PO_4 を用いた結果は、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を用いた実験結果とほとんど変わらない結果が得られた。

5. その他のイオン等の影響——その他 Fe^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , BO_2^- およびアルカリ度について実施した結果は一括して Fig. 1 ないし Fig. 3 に示す。

すなわち各若干量の添加により、 Fe^{2+} , Mn^{2+} は(+), その他はすべて(-)の影響が現われることが知られた。

考 察

1. ジルコニウムアリザリン比色法における妨害成分
この方法では、つぎの物質が下記の程度に存在すると 0.1 mg/L 前後の誤差を生ずるものとされている⁷⁾。

Table V Effect of PO_4^{3-}

Substance added (ppm)		F- found (ppm)	
None (Control)		5.0	
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	KH_2PO_4	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	KH_2PO_4
2.0(as PO_4^{3-})	6.0(as PO_4^{3-})	5.0	5.0
3.0(")	7.0(")	5.0	5.0
4.0(")	8.0(")	5.0	5.0
5.0(")	9.0(")	5.0	5.0
6.0(")	10.0(")	5.0	6.0
7.0(")	11.0(")	5.0	6.0
9.0(")	12.0(")	6.0	6.0
15.0(")	13.0(")	6.5	6.0
21.0(")	14.0(")	8.0	6.0
27.0(")	15.0(")	8.5	6.0

妨害成分			誤差
アルカリ度 (CaCO_3)	400ppm	(-)	
アルミニウム (Al^{3+})	0.25 //	(-)	
塩素イオン (Cl^-)	2,000 //	(-)	
残留塩素 (Cl_2)	—	(+)	
鉄 (Fe^{3+})	2ppm	(+)	
マンガン (Mn^{4+})	0.05 //	(+)	
リン酸イオン (PO_4^{3-})	5 //	(+)	
ポリリン酸塩 ($(\text{NaPO}_3)_6$)	1 //	(+)	
硫酸イオン (SO_4^{2-})	300 //	(+)

Fig. 1. Effects of Ions (1)

Fig. 2. Effect of Mn^{2+}

Fig. 3. Effects of Ions (2)

なおその他⁸⁾にも大体同様の記述がみられる。著者は今回の実験結果からこの方法においては Table VI のような場合に ± 0.5 ppm 以上の誤差を生ずることを認めた。

これを前記の 0.1 mg/L 前後の誤差を生ずるとされる各妨害物質の含有限度ならびにその影響(誤差)と比較すれば、一部を除いてほぼ合致することが知られる。ただ特に、 SO_4^{2-} の場合にかんがりの相違が認められる。また pH 2.85 以下の場合にも相当誤差を生ずることが知られたが、東北地方にはこのように特に SO_4^{2-} の含量が高い、または pH 値が特に低い温泉が比較的多く、これらにフッ素が共存するとき、従来の直接比色定量法をそのまま応用した場合、そのフッ素定量値に誤差を生ずる可能性のあることが知られる。このうち単に pH が低いのみであれば pH を修正して、また硫酸イオン含量が高くかつフッ素含量も多く希釈して実施することが可能である場合には試料を蒸留水で適宜希釈して実施するなど操作上の注意が必要であることを認めた。

2. 飯坂温泉に含まれる妨害物質

飯坂温泉におけるフッ素の分布についてはすでに詳細報告⁹⁾したところであるが、調査を実施した 48 源湯の約 90% 近くの 42 源湯のフッ素含有量が $2.1 \sim 8.0 \text{ mg/kg}$ で、中でも最頻値は $5.1 \sim 8.0 \text{ mg/kg}$ とかなり著量に達していることが知られている。ここにおいてこの調査に当り前記のような妨害物質が飯坂温泉中に限度以上に含有されていて、それが定量値に影響を与えてはいないだろうかという点が心配された。飯坂温泉の主要成分の含量はすでに報告¹⁰⁾したが SO_4^{2-} (63 例の平均値 327.1 mg/kg)、 Mn^{2+} ($0.033 \sim 0.382 \text{ mg/kg}$ 、地域別

Table VI Effects of Diverse Substances

Substances	Added (mg/L)	Compound used	Error
pH	<2.85	Buffer solutions	(+)
K^+	250	KCl	(-)
Na^+	250	NaCl	(-)
Ca^{2+}	180	CaCO_3	(-)
Mg^{2+}	60	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(-)
Fe^{2+}	4.5	$\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(+)
Al^{3+}	0.3	$\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	(-)
Mn^{2+}	0.01	KMnO_4	(+)
Cl^-	>380	NaCl	(-)
SO_4^{2-}	100	Na_2SO_4	(+)
PO_4^{3-}	9	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	(+)
BO_2^-	50	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	(-)
Alkalinity	450	CaCO_3	(-)

平均値¹¹⁾), Al^{3+} (0.810 ~ 4.372 mg/kg, 同) などがフッ素定量値に誤差を生ぜしめる可能性があることがうかがえる。しかしかつて著者が一部の飯坂温泉について、蒸留後アリザリンスルホン酸ナトリウムを指示薬として硝酸トリウムで滴定する方法でフッ素を定量した際にも同じ程度に検出している¹²⁾こと、また、このたびの分布調査に当ってはそれぞれ試料水を蒸留水で10倍程度に希釈したものについて定量操作を実施したので、上記の影響物質もそれぞれ $1/10$ の含量となっているためその定量値には影響をおよぼしてはいないものとする。

終りに臨み、御指導と御校閲を賜った東北大学医学部薬学科奥井誠一教授、当所長猪野茂博士ならびに御鞭撻をいただいた京大薬学部宇野豊三教授に厚く感謝します。

文 献

- 1) 水道協会：“飲料水の判定標準とその試験法”，135 (1950).
- 2) 厚生省編：“衛生検査指針IV飲料水検査指針”，109 (1950).
- 3) 日本薬学会協定：“衛生試験法”，第13版，78 (1955) 南山堂.
- 4) 日本薬学会編：“衛生試験法註解”，407 (1956) 【南山堂；宮永：福島県衛生研究所研究報告，第16集，229 (昭32).
- 5) 昭和33年7月16日厚生省令第23号（水質基準に関する省令）.
- 6) 厚生省水道課：“水質基準の検査方法註解”，44 (1959).
- 7) 同上，46.
- 8) 日本化学会：“実験化学講座”，14，177 (昭38)，丸善；同，15 (下)，229.
- 9) 宮永徳一：福島県衛生研究所研究報告，未印刷，第18回日本公衆衛生協会福島県支部公衆衛生学会】(昭39.10.16, 郡山市)において講演発表。
- 10) 宮永徳一：福島県衛生研究所研究報告，66，33 (1964).
- 11) 宮永徳一：同，第63集，137 (昭39).
- 12) 宮永徳一：同，第19集，53 (昭32).