講 座

わかり易い公害分析・計測の実際 (9)

第9講 フッ素

久 下 芳 生*

1. はじめに

フッ素は極めて反応性が強く、元素の状態で天然には存在せず、大気中では水蒸気とすぐに反応してフッ化水素に変化する。

またフッ素は刺激性的猛毒ガスであり、フッ化水素も極めて有毒である。

大気汚染防止法では“有害物質”として“弗素、弗化水素及び弗化珪素”の形で施設の種類ごとに1.0～20mg/Nm³の排出基準値が設定されている。

水質汚濁防止法では“生活環境項目”として“弗素含有量”は15mg/ℓの排水基準値が設定されている。

地質により地下水にフッ素含有量の高い地域があり、このような地域で、地下水を飲料水として長期間飲用していると“歯くされ病”にかかることが知られている。

フッ素化合物の分析方法としては容量法、吸光光度法、イオン電極法等がある。

公定分析法としてはJISの“排ガス中のふっ素化合物分析方法”(JIS・K・0105-1967)、工場排水試験方法(JIS・K・0102-1981)等がある。

この他に成書として環境汚染分析法(山縣登・大喜多敏一編, 大日本図書K.K.), 11巻“ハロゲン”がある。

2. 試料採取方法

水試料の採取についてはあまり神経を使わなくともよいが、大気試料の場合は採取管等の材質はフッ素化合物に腐食されないもの、たとえばフッ素樹脂、ステンレス鋼、銅などを用いなければならない。

試料ガス採取装置や吸収びんについてはJIS・K 0105に記載されているが、吸収びんの一例を図-1に示す。

Aの容器を用いる場合は2コ以上を用意し、Bの容

器の場合は1コ用意する。

吸収液としてN/10の水酸化ナトリウム溶液を準備しAの容器にはそれぞれ50mlずつを入れ、Bの場合は70～100ml入れる。

試料ガスの吸引速度は1～2ℓ/min程度とする。アルカリ溶液に吸収された無機フッ素化合物をフッ化物イオンとして分析する。

3. 前処理、蒸留

妨害イオンとして鉄やアルミニウムを含む場合には、ケイ砂および過塩素酸を加え、フッ素イオンをケイフッ化水素酸(H₂SiF₆)として水蒸気蒸留により蒸留分離する。

アルミニウム塩が共存する場合は、蒸留フラスコに過塩素酸の他にリン酸を加え、アルミニウム・フッ素化合物を分解する。

4. フッ素の定量方法

最近一番用いられている方法はイオン電極法とランタン・アリザリンコンプレキソン吸光光度法である。

イオン電極法は非常に簡便であり、共存物質が少ない井戸水や環境水等の分析においては、場合によっては蒸留操作を省略して測定することが出来る。

4.1 ランタン・アリザリンコンプレキソン法

図-1 吸収びんの一例

* 大阪府公害監視センター大気検査課長

Yoshio KUGE

フッ化物イオンや金属フッ化物を過塩素酸酸性溶液で145℃で水蒸気蒸留を行い、前述したようにけいフッ化水素酸として留出させる。

留出液から適量を分取し、ランタン・アリザリンコンプレキソン溶液を加えて青色のフッ素複合錯体を生成させる。1時間放置後波長620nm付近の吸光度を測定する(図-2)。

4.1.1 測定原理

アリザリンコンプレキソン(1,2-ヒドロキシアントロキノニル-3-メチルアミン-N,N-二酢酸,以下ALCと略す)に酸化ランタンを反応させるとランタン・金属キレート(ALC・La)が生成する。この色は赤色である。

市販品としてランタン・アリザリンコンプレキソン溶液を入手できるので、この溶液を用いると便利であるが、この場合はこの溶液5mlとアセトン10mlを試料溶液に加えた後、水で50mlに定容にすればよい。

ALC・La溶液の吸収曲線の極大吸収の位置は520nm付近で、ALC・La・F⁻の複合錯体の極大吸収

図-3 ALC-La-F⁻キレートの構造

は565nm付近である。この両者の吸光度の差が最も大きい620nmの波長で、空試験液(ALC・La溶液)を対照として吸光度測定を行う(図-3)。

発色時においてアセトン等の親水性有機溶媒が存在すると、増感効果があり、かつ呈色が安定する。

4.1.2 妨害物質

本法の特色として陰イオンはほとんど影響を与えないが、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、EDTAなどが妨害する。

金属イオンはアルミニウムが最も影響が大きく、第2鉄、鉛、銅、ニッケル、コバルト、亜鉛などが影響を与える。

水蒸気蒸留を行った後の留液中にはこれらの妨害物質が除去されているので操作は簡単である。

4.2 イオン電極法

あらかじめフッ素化合物を蒸留分離後、緩衝液(全イオン強度調節液)を加え、pHを5.0~5.5に調節し、フッ化物イオン電極を用いてフッ化物イオンを定量する方法である。

4.2.1 イオン電極法の原理

フッ素イオン電極は通常フッ化ランタンを用いる固体結晶膜電極である。この電極は遊離のフッ化物イオン、すなわちF⁻イオンのみを測定することができ錯化合物になっているAlF₆³⁻やBF₄⁻などのイオンは測定されない。またpH約3以下の弱酸性溶液中でフッ化物イオンは未解離型のフッ化水素(HF)の形になるが、この場合もこの電極では測定できない。

測定原理を簡単に述べると、フッ化物イオンを含む試料液中に電極を浸すと、電極にフッ化物イオンの濃度に応じて電位が生じる。発生した電位を電位差計で

図-2 JIS法によるフッ素の吸光光度定量法

読みとる (図-4)。

発生した電位は次式に従う。

$$E = E^{\circ} - 2.303 RT / zF \log a$$

ここで、E；イオン電極に発生する電位

E° ；標準電極の電位

RとF；定数

z；イオンの荷電

T；絶対温度

a；イオンの活量

いま温度25℃の場合、RとFの定数に数値を入れて計算すると、上式は次のようになる。

$$E = E^{\circ} - 0.059 \log a$$

上式においてイオンの活量が10倍になれば、電位は0.059V、すなわち59mV低くなる。

4.2.2 測定操作

イ. 検量線の作成、試料溶液の測定

測定の手順を図-5に示した。

フッ化物イオンの測定に際し添加する緩衝液は特別なものTISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer, 全イオン強度調整用緩衝液)と呼ばれる。

このTISABを試料溶液に加えることにより、溶液中のイオン強度が一定となり、安定した値が得られ、またpHを5.0~5.5に調節できる。

またTISAB溶液に含まれるクエン酸は $[\text{FeF}_6]^{3-}$ および $[\text{AlF}_6]^{3-}$ のようなフッ素の錯化合物を分解してフッ化物イオン(F^-)を遊離させる。

ロ. イオン電極測定上の注意

図-4 1価イオンの理論的な検量線

測定

イ. 検量線の作成

- 10mg F^-/ℓ , 1 mg F^-/ℓ , 0.1 mg F^-/ℓ のフッ化物イオン標準液を調製する。
- 各標準液100mlをビーカー200mlにとり、緩衝液10mlを加える。
- イオン電極と参照電極とを浸し、液温を測り、電位差計で電位を測定する。
- 片対数方眼紙の対数軸に電位を目盛って、フッ化物イオンの濃度と電位の検量線を作成する。

ロ. 試料溶液の測定

蒸留後の留出液100mlをビーカー200mlにとり、緩衝液10mlを加え同様の測定を行なう。検量線から濃度を算出する。

図-5 フッ化物イオンのイオン電極法による測定

イオン電極の使用については文献に示したように日色氏が非常にわかり易く解説しているので、詳しくはその文献を参考にして頂きたいが、一般的な事柄について少しふれておきたい。

(a) 電極は必ず使用前にコンディショニングしておく。通常数時間は測定対象イオンを 10^{-3}M 程度含む溶液に浸漬後、指示値が安定してから測定に使用する。

(b) 電極の感応膜に傷がつくと、検量線のこう配が小さくなり、応答速度も遅くなるので取扱いに注意が必要である。

また、ある溶液を測定後、電極はよく水洗してティッシュペーパーなどの柔らかい紙で付着水滴を軽く拭きとる。

(c) 測定に際してはマグネチックスターラーで適当な、一定の速度でかき混ぜながら測定する。気泡が入らないように注意する。

長時間スターラーで攪拌を続けると、スターラーから発生する熱で試料溶液があたためられ、測定電位が変わることがあるので、恒温槽中で測定するなどの注意が必要である。

5. 各種環境試料 (水質、泥質、生物質等) 中の総弗素の定量

5.1 水質試料

水質試料については今迄説明してきた通りであるが、実際の環境試料については次の分析操作を行ない測定する (図-6)。

分析のフローに示したように、TISAB (1)とTISAB (10)を加えた溶液の電位差が3mVを超える場合は蒸留操作を行なう必要がある。

図-6 水質試料の測定

TISAB溶液は前述したように緩衝液であるが、TISAB (1) と TISAB (10) の溶液の相違は前者はクエン酸ナトリウムが溶液中に 1.0 g / ℓ 含まれており、後者は 10 g / ℓ 含まれている。

この操作の意味は主として共存する Fe^{3+} の妨害が TISAB 溶液中のクエン酸イオンによってどの程度抑制されているかを示すもので、TISAB (1) と TISAB (10) で測定した電位が異なる場合は、試料 溶液中に Fe^{3+} や Al^{3+} がかなり含まれていると考えられる。

また TISAB (10) では Fe^{3+} の共存濃度が 200ppm まで抑制できることが報告されている。

実際の水質試料で Fe^{3+} が 200ppm も含まれている場合は非常に少ないので、対象試料に応じてクエン酸ナトリウムの量を加減することにより、共存イオンの妨害の有無を知ることができる。

Al^{3+} は Fe^{3+} よりも強く妨害し、またクエン酸ナトリウムを増量しても妨害を除去することができない。

5.2 泥質・生物質試料

前処理の方法については分析のフローに示した。また蒸留後の定量操作については水質試料と同様である (図-7)。

5.3 大気試料

5.3.1 アルカリ汙紙法

アルカリ汙紙法はアルカリとガス状フッ素化合物の反応により大気中のフッ素化合物を捕集する方法である。実際の測定は炭酸ナトリウムなどのアルカリ溶液に、汙紙を浸し、乾燥させたアルカリ汙紙に、20 ℓ / 分

程度の速い流速で空気を吸引し、フッ素化合物を捕集する。フッ化水素が効率よく捕集されるが、粒子状フッ素化合物も捕集される。

定量はアルカリ汙紙をビーカーに移し、水で抽出する。

粒子状のフッ素化合物を分離して定量する必要がある場合は、アルカリ汙紙の前にメンブラン・フィルターで粒子状物質を捕集する。

5.3.2 インピンジャー法

インピンジャーに入れた蒸留水中に、吸引空気をバブリングさせて、溶液中にフッ素化合物を捕集させる方法である。空気吸引量はインピンジャーを用いるため、5 ℓ / 分程度である。

参考文献

- 1) J I S ・ K 0102- 1981 (工場排水試験方法)
- 2) J I S ・ K 0105- 1967 (排ガス中のふっ素化合物分析方法)
- 3) 環境汚染分析法 11 (ハロゲン)、大喜多敏一、森正樹、金田和子著、大日本図書(昭和48年)
- 4) 公害関係の分析法と解説(改訂版)、神奈川県公害センター (昭和47年)
- 5) J I S ・ 工場排水試験方法・解説、日本規格協会 (昭和50年)
- 6) わかり易い公害分析・計測基礎講座、日色和夫編著、理工新社 (昭和55年)

図-7 泥質・生物質試料の測定