

ノート

工場排水等のふっ素測定精度の向上に関する研究

近藤笑加, 立野雄也, 有富洋子

Improvement of Fluorine Measurement Accuracy in Factory and Workplace Drainage

Emika KONDO, Yuya TACHINO and Yoko ARITOMI

工場・事業場排水中に含まれるふっ素およびその化合物の測定方法であるランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法について, 測定精度向上, 遊離塩素による発色妨害への対処手法について検討した. 蒸留時に添加する酸としては過塩素酸で良好な回収率となった. 蒸留の留出速度を毎分 3~5mL に維持したとき, 回収率が最大となった. 排水基準を超過するような濃度の銅, 亜鉛, マンガンおよびクロムが共存していても水蒸気蒸留操作を行うことで共存物質の影響を防止できた. 遊離塩素による発色妨害がある場合は, 発色試薬添加前に還元剤として L(+)-アスコルビン酸 100mg を添加する方法で簡便な対処が可能であることがわかった.

キーワード: ふっ素, 水蒸気蒸留, アルフッソン退色, L(+)-アスコルビン酸

はじめに

工場・事業場排水(以下「工場排水等」という.)に含まれるふっ素およびその化合物(以下「ふっ素」という.)は, 工場排水等の規制強化の一環で平成 13 年 7 月に新たに「人の健康に係る項目(有害物質)」に追加された. ふっ素の測定方法は, 環境大臣が定める排水基準に係る検定方法(昭和 49 年 9 月 30 日 環境庁告示第 64 号)が引用する日本工業規格工場排水試験方法 K0102(以下「JIS K0102」という.)に, ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法やイオン電極法, イオンクロマトグラフ法, 流れ分析法がある¹⁾. 当所では工場排水等に含まれるふっ素は主にランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法により測定している.

水中のふっ素化合物は複雑な形態で存在しており, イオン状で存在するものの他に, 鉄などの金属元素とフルオロ錯体を形成するものやアルカリ土類金属と結合して沈殿を生じるものがある. それら全ての形態のふっ素化合物を測定するには, 水蒸気蒸留によりイオン化させる必要がある. また, アルミニウム, 鉄等の共存物質が測定を妨害するが, 水蒸気蒸留によりこれら測定妨害物質を分離除去できる²⁾. しかし, この水蒸気蒸留は用いる酸, 留出速度等の蒸留条件のわずかな差により回収率が大きく変動するという課題が

ある.

また, 工場排水等の水蒸気蒸留操作中, 留出液はアルカリ性であるにもかかわらずフェノールフタレインの微紅色が消失することがある. これは工場排水等に含まれる塩化物イオンと硝酸イオンが水蒸気蒸留中に反応して生成する遊離塩素が原因である³⁾. 指示薬と同様に発色試薬も退色するため本法による定量は不可能となり, 他の測定方法で定量するための手間と時間をさらに要する.

本研究ではふっ素が安定して高回収率となるよう, 水蒸気蒸留操作において用いる酸, 留出速度の違いが回収率に与える影響について検討するとともに, 水質汚濁防止法で排水基準項目に設定されている銅, 亜鉛, マンガン, クロムが共存する場合のふっ素測定に与える影響について検討した. また, 遊離塩素の妨害に対する簡便な対処として, 留出液に還元剤を添加する手法について検討した.

方法

1. 試料

平成 30 年度に当所に搬入された金属製品加工業等の工程排水や温泉水を含む工場排水等を使用した.

2. 測定方法

2.1 測定フロー

ふっ素の測定は、JIS K0102 34.1¹⁾に規定されているランタン-アリザリンコンプレキソン吸光度法に従って操作を行った。図1に測定フローを示す。

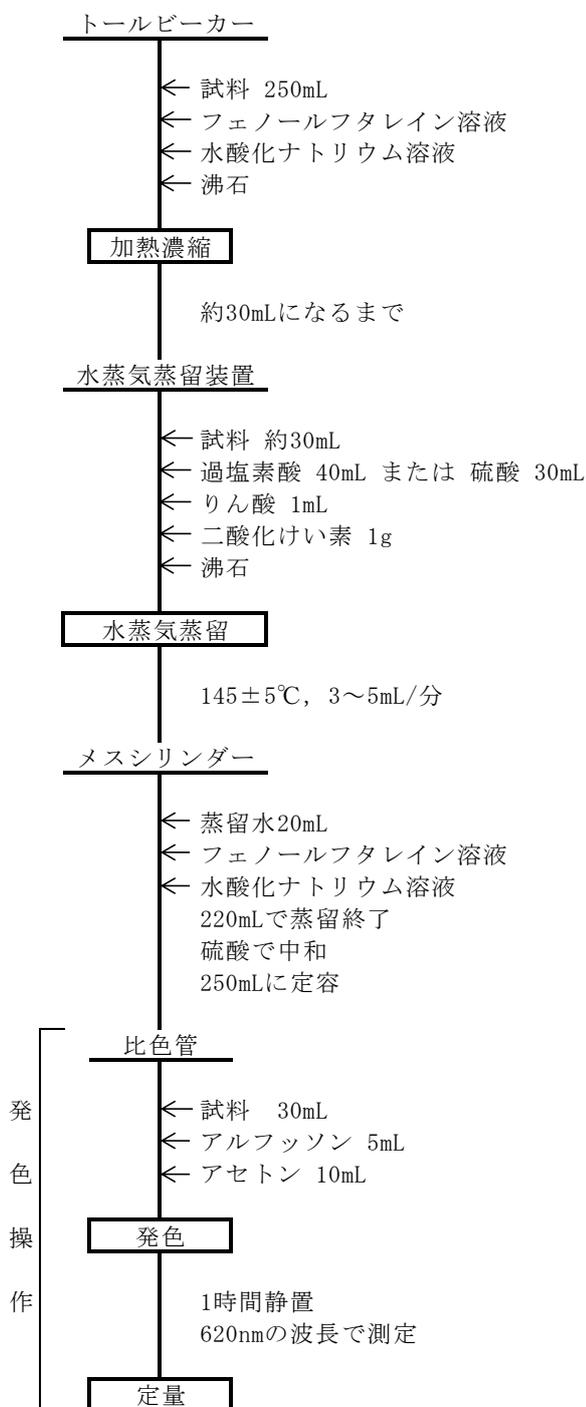


図1 ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光度法によるふっ素測定法フロー図

2.2 使用装置および機器

- (1) 水蒸気蒸留装置
宮本理研工業株式会社製
AFC-81DX および FGR-1AT
- (2) 紫外可視分光光度計
島津製作所株式会社製 UV-1800

2.3 試薬

- (1) ふっ化物イオン標準液 (富士フィルム和光純薬株式会社製, 1000mg/L)
- (2) 過塩素酸 (富士フィルム和光純薬株式会社製, 特級)
- (3) 硫酸 (富士フィルム和光純薬株式会社製または関東化学株式会社製, 特級)
- (4) 銅標準液 (富士フィルム和光純薬株式会社製, 銅 100 mg/L)
- (5) 亜鉛標準液 (富士フィルム和光純薬株式会社製, 亜鉛 100 mg/L)
- (6) マンガン標準液 (富士フィルム和光純薬株式会社製, マンガン 1000 mg/L)
- (7) クロム標準液 (富士フィルム和光純薬株式会社製, クロム 100 mg/L)
- (8) L(+)-アスコルビン酸 (富士フィルム和光純薬株式会社製, 特級)
- (9) 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (富士フィルム和光純薬株式会社製, 化学用)
- (10) 水酸化ナトリウム (富士フィルム和光純薬株式会社製, 特級)

2.4 検量線

ふっ化物イオン標準液 1mL を蒸留水で 100mL に定容後, 0.3~4.5mL を段階的にとり, 蒸留水で全量を 30mL とした。

3. 分析条件の検討

3.1 蒸留に用いる酸の違いがふっ素回収率に与える影響

蒸留水 30mL にふっ化物イオン標準液を 0.25mL 添加したものを試料として, 図1のフローに従い過塩素酸または硫酸を用いてふっ素の回収率を得た。

3.2 蒸留の留出速度の違いがふっ素回収率に与える影響

蒸留水 30mL にふっ化物イオン標準液 0.25mL を添加した試料を用いて, 水蒸気蒸留終了時の留出速度が①毎分 3mL 未満, ②毎分 3mL 以上 5mL

未満, ③毎分 5mL 以上となるよう水蒸気発生フラスコの加熱量を一定にした場合と, 蒸留操作の全期間において留出速度が①毎分 3mL 未満, ②毎分 3mL 以上 5mL 未満, ③毎分 5mL 以上を維持するよう水蒸気発生フラスコの加熱量を調節した場合で, 図 1 のフローに従い過塩素酸を用いてふっ素の回収率を調べた。蒸留開始から 10 分までは 1 分毎に, それ以降は 5 分毎に, 受器の 250mL 有栓メスシリンダーの液量を記録した。留出速度は, 蒸留開始から t 分後の液量 V_t から蒸留開始 0 分の液量 V_0 を引いた液量を蒸留時間 t で割って算出した。

$$\text{留出速度(mL/min)} = \{V_t - V_0\} \div t$$

3.3 共存物質による影響

まず, 共存物質による発色操作への影響を調べるため, 水質汚濁防止法で排水基準項目に設定され, 工場排水等に多量に共存する可能性がある銅, 亜鉛, マンガンおよびクロムの標準液を 0.1, 0.5, 1, 5 および 10mg/L となるよう蒸留水にそれぞれ添加し, さらにふっ化物イオン標準液を用いてふっ素が 1mg/L または 8mg/L となるよう添加した。この溶液を水酸化ナトリウム溶液で中和して 100mL に定容した試料 30mL または 3.75mL を比色管 3 本にそれぞれ分取して発色操作を行い, ふっ素の回収率を求めた。

次いで, 全測定操作を通してのふっ素の定量を行った。発色操作のみでふっ素の添加回収率が 90 ~ 110% の範囲を満たさない共存物質と濃度条件のみ実施した。蒸留水 250mL に銅, 亜鉛, マンガンおよびクロムの標準液とふっ化物イオン標準液を用いて, 共存物質を添加し, 加熱濃縮後, 過塩素酸存在下で留出速度を毎分 3 ~ 5mL に維持して水蒸気蒸留を行った。得られた留出液についてふっ素を定量した。

3.4 還元剤添加が吸光度に与える影響

ふっ化物イオン標準液を用いて 0mg/L または 1mg/L となるよう添加した蒸留水 30mL に, 蒸留水に溶かした還元剤 (L(+)-アスコルビン酸) を段階的に 0 ~ 200mg 添加し, 発色させた後, 吸光度を測定した。

3.5 遊離塩素添加が吸光度に与える影響

蒸留水 30mL を入れた比色管に遊離塩素濃度が 5 ~ 1,000mg/L となるよう次亜塩素酸ナトリウム溶液を段階的に添加し, 発色させた後, 吸光度を測定した。また同様に, 段階的に次亜塩素酸ナト

リウム溶液を添加した蒸留水に還元剤 100mg を添加し, 発色させた後, 吸光度を測定した。

3.6 還元剤添加による対処手法の有効性検討

工場排水等 250mL にふっ化物イオン標準液を 0.25mL 添加したものを図 1 のフローに従い過塩素酸を用いて水蒸気蒸留を行い得られた留出液のうち, アルカリ性であるにもかかわらずフェノールフタレインの微紅色が消失した留出液を検討に用いた。留出液 30mL を比色管に分取し, 還元剤 100mg を添加, 発色試薬のアルフッソで発色させた後, 吸光度を測定してふっ素濃度を定量し, 試料に添加したふっ素の回収率を得た。あわせて還元剤を添加せず同様に発色操作を行い, 試料に添加したふっ素の回収率を得た。さらに, 留出液に含まれる遊離塩素濃度を JIS K0102 33.3 よう素滴定法に準拠し測定した。

結果

1. 蒸留に用いる酸の違いがふっ素回収率に与える影響

蒸留水におけるふっ素回収率の平均値を図 2 に示す。ふっ素を含む蒸留水を水蒸気蒸留した場合, 硫酸を用いた時より過塩素酸を用いた時の方が回収率は約 7% 高かったことから, 今後の検討では過塩素酸を用いることとした。

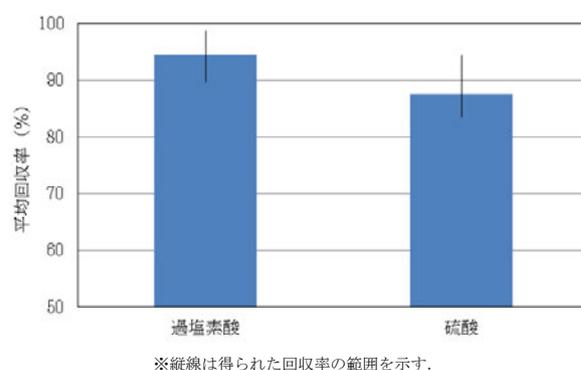


図 2 蒸留に用いる酸の違いによるふっ素回収率の差 (n=12)

2. 留出速度の違いがふっ素回収率に与える影響

加熱量を一定にして蒸留終了時の留出速度が毎分 3mL 以上 5mL 未満となるよう蒸留した場合と, 加熱量を調節して留出速度が常に毎分 3mL 以上 5mL 未満となるよう蒸留した場合の留出速度の変化を図 3 に示す。加熱量を一定にして蒸留した場合, 留出速度は蒸留開始 2 分後に最大となり,

5分頃までは毎分5mLを超過した。以降、徐々に留出速度は減少し、開始20分を過ぎると一定になった。

次に、その方法を用いた留出速度とふっ素回収率の関係を図4に示す。回収率は、加熱量を調節した場合に高く、特に留出速度を毎分3mL以上5mL未満に維持した場合に最も高くなった。このことから、水蒸気蒸留操作においては、蒸留の初期、特に開始5分までの加熱量に留意して毎分3mL以上5mL未満の留出速度を維持すると、精度良く測定できることがわかった。

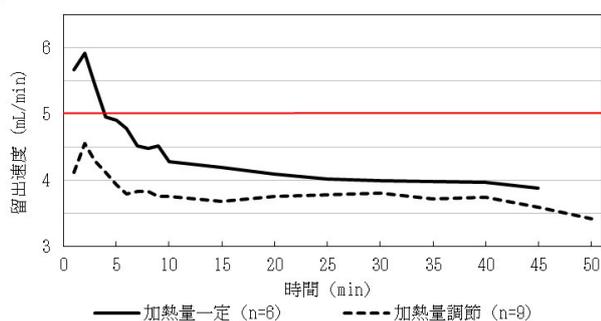


図3 加熱方法の違いによる留出速度の差

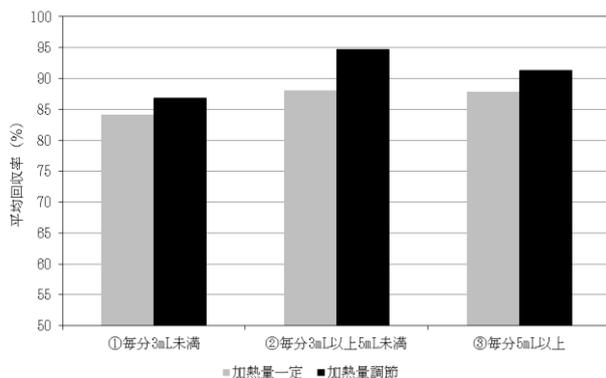


図4 留出速度の違いによるふっ素回収率の差 (n=5以上)

3. 共存物質による影響

銅、亜鉛、マンガンおよびクロム共存時のふっ素の回収率を図5と図6に示す。ふっ素濃度1mg/Lで亜鉛10mg/L(図5)の時と、ふっ素濃度8mg/Lで銅10mg/L(図6)の時、発色操作のみを実施したところ、平均回収率90~110%を満たさなかった。この2つの条件について、図1に示す全操作を行ったところ、表1に示すように平均回収率はほぼ100%であった。したがって、水蒸気蒸留操作を行うことで、共存するこれらの物質の影響を除去できることがわかった。

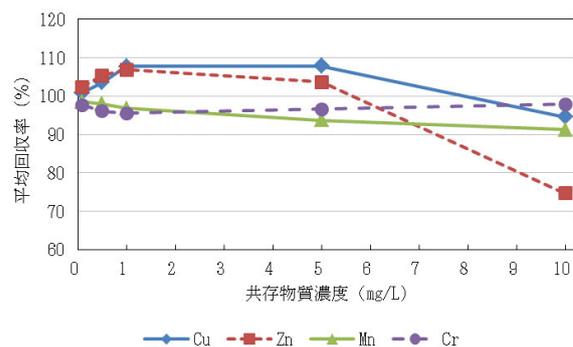


図5 4種共存物質の濃度とふっ素回収率の関係 (ふっ素濃度1mg/L・発色操作のみ実施の場合)

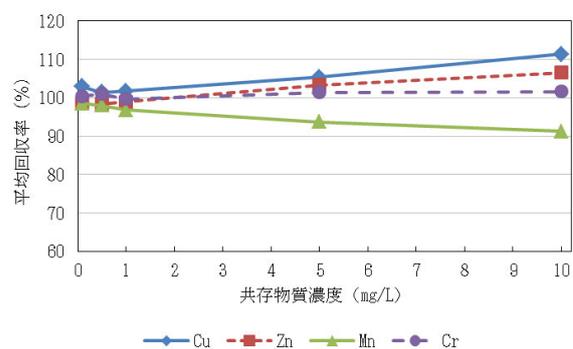


図6 4種共存物質の濃度とふっ素回収率 (ふっ素濃度8mg/L・発色操作のみ実施した場合)

表1 図1の全操作実施時のふっ素平均回収率

共存物質	平均回収率(%)
亜鉛 10mg/L	101.4
銅 10mg/L	99.6

(n=3)

4. 還元剤を用いた発色妨害への対処手法の検討

L(+)-アスコルビン酸水溶液の620nm付近の吸収スペクトルを確認したところ吸光度は0であったことから、還元剤はL(+)-アスコルビン酸を使用することとした。次に還元剤がふっ素発色に与える影響を図7に示す。還元剤添加量が150mg超で吸光度が低くなったことから、以降の検討においては還元剤100mgを添加することにした。

塩素水の添加によるアルフッソン退色の状況を図8に示す。比色管11本の遊離塩素濃度は左から0, 5, 10, 50, 100, 150, 200, 300, 400, 500および1,000mg/Lである。遊離塩素濃度が高くなるにしたがい、アルフッソン特有の濃紫色が消失している。

遊離塩素に対する還元剤添加の効果を図9に示す。還元剤100mgの添加で遊離塩素濃度が1,000mg/Lでもその影響を除去することができた。

一方、無添加の場合は、遊離塩素濃度の上昇とともに吸光度は減少し、遊離塩素濃度 400mg/L 以上で、吸光度は約-0.4 となり、最小となった。これらの結果から、還元剤 100mg の添加によって遊離塩素濃度 1,000mg/L までの発色妨害除去を確認できた。なお、目視でアルフツソンの退色を確認できるのは概ね遊離塩素濃度 50mg/L 以上であったことから、目視による退色確認では遊離塩素の影響は把握できないため、遊離塩素の測定が必要と考えられた。

実際に遊離塩素による妨害がある工場排水等の留出液を用い、還元剤を添加して有効性を確認した結果を図 10 に示す。妨害がある 9 試料すべてで、添加したふっ素の回収率は 4.6~91.6%増加した。遊離塩素濃度が高く吸光度がマイナス値となった試料（留出液 8）でも回収率を得ることが可能となった。

以上の結果から、水蒸気蒸留操作により生成した遊離塩素が妨害する場合は、アルフツソンを添加する前に還元剤 100mg を添加するという簡便的な対処で妨害を除去できることが確認できた。

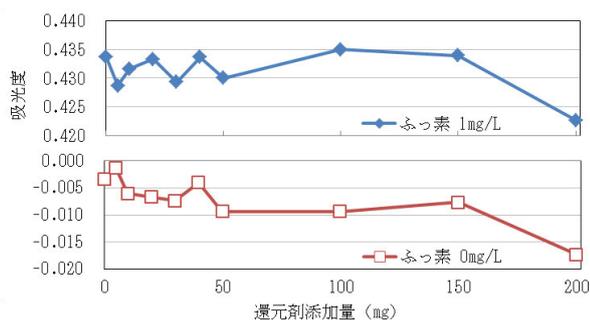


図 7 発色操作時の還元剤添加量と吸光度の関係

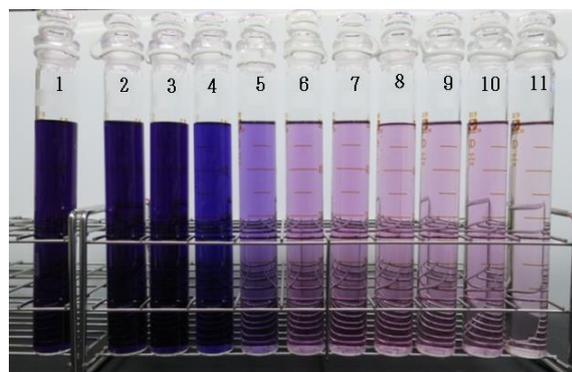


図 8 遊離塩素濃度とアルフツソン退色の状況 (ふっ素濃度 : 1mg/L, 遊離塩素濃度 mg/L : 1;0, 2;5, 3;10, 4;50, 5;100, 6;150, 7;200, 8;300, 9;400, 10;500, 11;1,000)

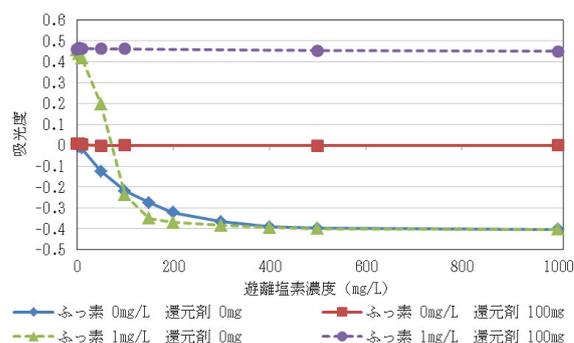


図 9 遊離塩素に対する還元剤添加の効果

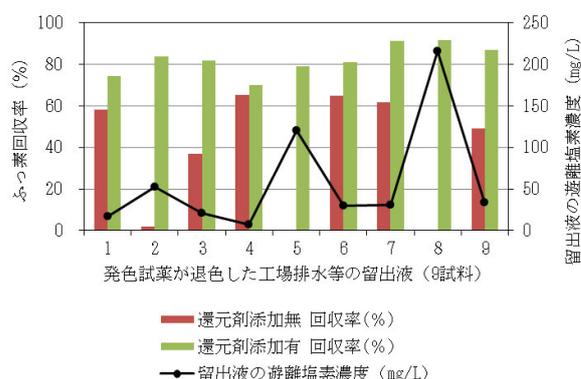


図 10 工場排水等における還元剤添加によるふっ素回収率向上効果

まとめ

ふっ素分析における測定精度の向上のため、蒸留条件、共存物質による影響および還元剤を用いた遊離塩素による発色妨害への対処手法について検討した。

蒸留時に用いる酸を検討した結果、蒸留水による添加回収試験で過塩素酸が良好な回収率であった。

留出速度については、蒸留初期から留出速度を毎分 3~5mL に維持したとき、回収率が最大となった。

共存物質による影響については、排水基準を超過するような濃度の銅、亜鉛、マンガン、クロムが共存していても水蒸気蒸留により影響は排除できた。

水蒸気蒸留操作で生成する遊離塩素については、発色試薬を添加する前に L(+)-アスコルビン酸 100mg を添加する簡便的な方法で遊離塩素による妨害を除去できた。

文献

- 1) 日本工業規格 工場排水試験方法 K0102 34 (2016).

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: ふっ素及びその化合物分析法の検討(2), 広島市衛生研究所年報, **21**, 56~59 (2002).

3)武田 圭右, 西塚 一茂, 草苺 裕樹, 佐藤 勉: フッ素分析におけるアルフッソン退色現象とその対策について (第二報), 山形県環境科学研究センター年報, **19**, 57~58 (2012).