

環境と測定技術

No. 7

Vol.41, 2014



一般社団法人 日本環境測定分析協会

Japan Environmental Measurement and Chemical Analysis Association

ふっ素分析における精度向上への取り組み

秋 枝 薫・若松勝男・延原亮司

An Approach to Improve the Accuracy of Fluoride Analysis.

Kaoru AKIEDA, Katsuo WAKAMATSU, Ryouji NOBUHARA

ふっ素の外部精度管理で明らかにされている課題や測定分析上の注意点について検証を行った。まず、吸光光度法における金属イオンの妨害を検証し、あらためて公定法に基づいた分析の重要性を確認することができた。次に、添加回収試験を模擬試料と実試料で行い、蒸留の回収率を確認した。JISを始めとした測定分析の手順書等には分析操作時に注意すべき事項が記載されているが、あらためて確認及び検証を行いそれらの必要性を理解することも、分析者の知識及び技術を向上させる上で有用であり、精度向上に繋がるものと思われる。

1. まえがき

計量証明事業においては、測定分析における信頼性確保と精度向上の観点から、内部精度管理及び外部精度管理を行うことにより、測定分析技術の改善と向上を図っている。弊社では、外部精度管理への参加に加え、外部精度管理で明らかにされている課題や測定分析上の注意点について、社内であらためて検証を行うことで、分析者の知識と技術の向上を図っている。今回、ふっ素の外部精度管理における課題について検証を行ったので結果を報告する。

2. はじめに

ふっ素は環境中に広く分布し、地殻中に約625mg/kg、海水中に約1.4mg/Lと比較的高い濃度で存在している。河川水中のふっ素の存在は主として地質による場合と工場排水の混入等に起因する場合があります、特に花崗岩、蛍石、珪石等の主成分にふっ素が多く含まれ、温泉地帯の地下水や河川水に多く含まれることがある。

ふっ素の測定方法には吸光光度法、イオン電極法、イ

オンクロマトグラフ法等がある。いずれの方法も、ふっ素化合物の状態からふっ化物イオンに分離して定量する必要があるのに加え、妨害物質の影響を除く必要があることから、前処理として蒸留操作を行うこととしている。しかしながら、過去に実施された外部精度管理においては、前処理そのものを省略するケースや蒸留の回収率の低下が課題として挙げられている。今回、これらの課題について検証を行った。

3. 測定方法

ふっ素の測定方法にはJIS K 0102 34.1 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)を用いた。この方法はふっ素化合物を蒸留分離し、ランタン(III)とアリザリンコンプレキソンとの錯体を加え、これがふっ化物イオンと反応して生じる青い色の複合錯体の吸光度(620nm)を測定してふっ化物イオンを定量する方法である。この方法は陽イオンの影響が多く、種々の金属イオンが妨害するので、あらかじめ蒸留してふっ化物イオンを分離することとしている。

4. 検証方法

- (1) 吸光光度法における金属イオンの影響を確認する為に、所定濃度に調製した模擬試料に種々の金属イオンを添加して発色操作を行った。
- (2) ふっ素の添加回収試験を模擬試料と実試料で行い回収率を確認した。

なお、全ての検証は繰り返し分析(n=5)で行った。

5. 検証結果

5.1 吸光光度法における金属イオンの影響

ふっ素濃度1mg/Lに調製した模擬試料に、種々の金

属イオンを添加して発色操作を行った結果を図1, 図2,

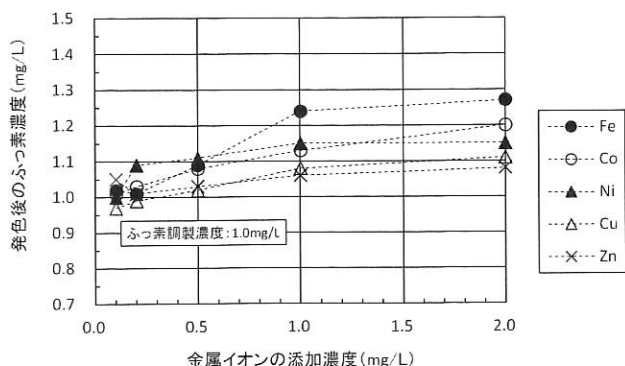


図1 金属イオンにおける正の妨害

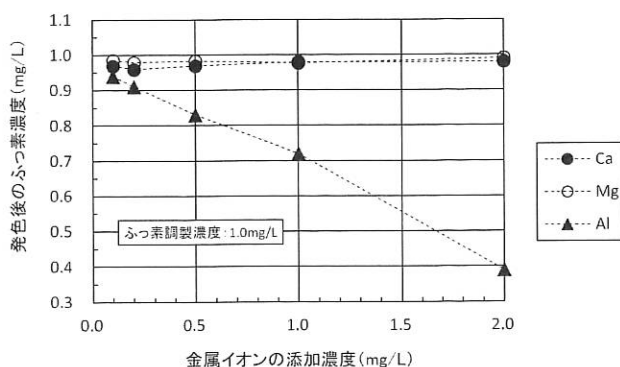


図2 金属イオンにおける負の妨害(1)

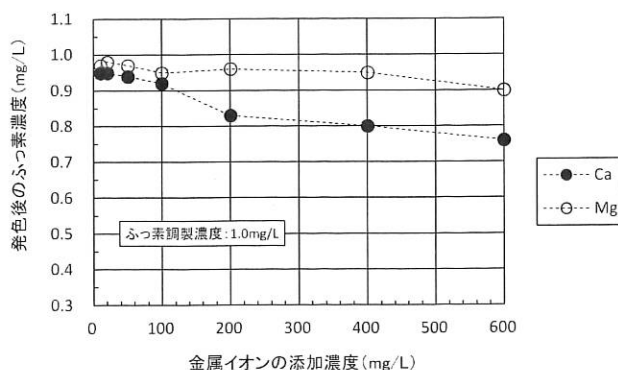


図3 金属イオンにおける負の妨害(2)

図3に示す。

図1は鉄, コバルト, ニッケル, 銅, 亜鉛の結果である。これらの金属イオンは吸光光度法において正の妨害を示し, ふっ素の見掛けの濃度は添加濃度の増加に伴って増加した。

図2はカルシウム, マグネシウム及びアルミニウムの結果である。カルシウム, マグネシウムは妨害はほとんどみられなかったが, アルミニウムは著しい負の妨害を示し, ふっ素の見掛けの濃度は添加濃度の増加に伴って著しく減少した。

図3はカルシウム及びマグネシウムの添加濃度をさらに増加させて検証した結果である。図2の添加濃度の範囲では大きな妨害はみられなかったが, 添加濃度をさらに増加させるとふっ素の見掛けの濃度は減少した。

以上の結果より, 試料に金属イオンを含む場合は吸光光度法で正負の妨害のおそれがあることがわかり, あらためて前処理である蒸留操作の必要性を確認することができた。

5.2 模擬試料を用いた添加回収試験における回収率

蒸留の回収率を確認する為に, 模擬試料を用いて添加回収試験を行った。

図4はふっ素濃度1 mg/Lに調製した模擬試料にアルミニウム(Al)を添加して, 蒸留及び発色操作を行った結果である。試験条件にある“硫酸(白煙)”は加熱して盛んに白煙を発生させた後, 放冷した硫酸のことである。まず, “硫酸(白煙)Al添加なし”の条件では, 回収率は93%, 変動係数は1.3%となり, 良好な結果を得ることができた。次に, 試料にAlを添加した条件では添加濃度を2 mg/L, 8 mg/Lと増加させても回収率は93%となっており, Alの添加量による妨害の影響はみられな

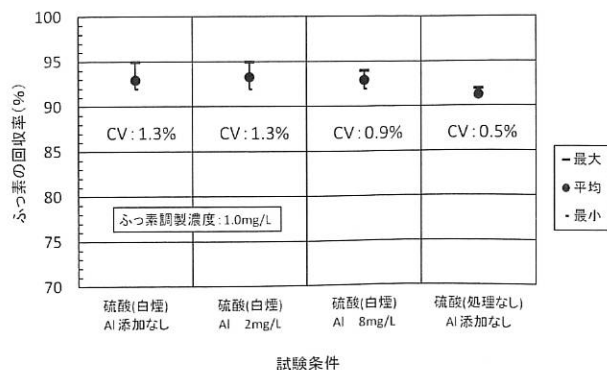


図4 アルミニウム添加におけるふっ素の回収率

かった。また、参考として白煙処理していない硫酸を用いた場合、回収率は91%と良好な結果になっているが、JISでは硫酸を用いる場合は白煙処理することになっている。

5.3 実試料を用いた添加回収試験における回収率

実試料中の共存成分が回収率に及ぼす影響を確認する為に、実試料を用いて添加回収試験を行った。

図5はふっ素濃度1mg/Lとなるように調製した実試料について、蒸留及び発色操作を行った結果である。実試料には下水処理場の放流水と流入水の2種類を用いた。表1に放流水と流入水の測定データを示す。

まず、硫酸(白煙)の条件では回収率は放流水で85%、流入水で84%となった。図4の硫酸(白煙)AI添加なしの条件における回収率は93%であり、実試料と模擬試料では回収率に差がみられた。

次に、白煙処理していない硫酸を用いた条件では、回収率は放流水で80%、流入水で80%となり、硫酸(白煙)の条件と比較して回収率は5%程度減少した。図4の模擬試料の結果では白煙処理の有無による回収率の差はみられなかったが、実試料では白煙処理の有無により回収率に差がみられた。

6. まとめ

外部精度管理上の課題を検証した結果、蒸留操作の必要性和硫酸の白煙処理の影響を再確認することができた。今回、精度向上への取組みとしてふっ素分析における課題を検証したが、あらためて公定法に基づいた分析の重要性を確認することができた。JISを始めとした測定分析の手順書等には分析操作時に注意すべき事項が記載されているが、あらためて確認及び検証を行いそれらの必要性を理解することも、分析者の知識及び技術を向上させる上で有用な方法のひとつであり、精度向上に繋がるものと思われる。

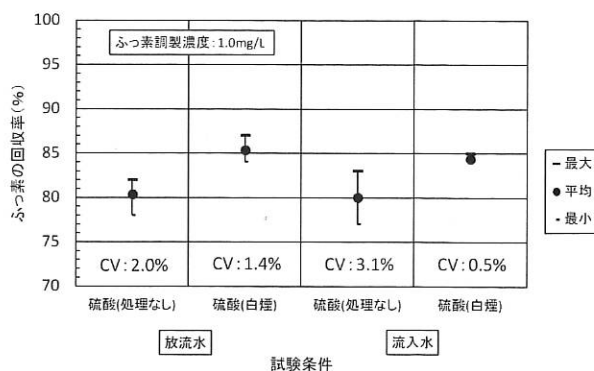


図5 実試料を用いた添加回収試験におけるふっ素の回収率

表1 下水処理場における放流水と流入水の測定データ

測定項目	放流水	流入水
pH	7.3	7.0
BOD	1.7 mg/L	53 mg/L
COD _{Mn}	5.3 mg/L	37 mg/L
SS	1 mg/L未満	55 mg/L
窒素含有量	1.3 mg/L	17 mg/L
有機態窒素	1.1 mg/L	3.0 mg/L
アンモニア性窒素	0.1 mg/L未満	13 mg/L
燐含有量	2.3 mg/L	4.3 mg/L
アルミニウム	0.02 mg/L	0.16 mg/L
カルシウム	13.7 mg/L	13.4 mg/L
マグネシウム	5.2 mg/L	5.7 mg/L
鉄	0.01 mg/L	0.05 mg/L
マンガン	0.02 mg/L	0.02 mg/L