

## 研究活動

### 2

# 複雑組成廃液の分析技術に関する研究

## II. イオン電極法によるフッ化物イオンの簡易定量

廃液処理施設 山田 悦

### 1. はじめに

フッ素化合物は、一般に熱的、化学的安定性と界面的特性に特長があり、又生物活性に特異な性質などをもつため、近年、有機合成、医学、農学などの分野で広く研究されるようになってきた。その結果、大学、研究所などで排出される有機廃液にも多種類のフッ素化合物が含まれるようになり、その廃液を焼却処理する際に発生する酸性ガスを中和するためのアルカリ液（洗煙廃水）にも高濃度のフッ化物イオンが含まれている。またテフロン製品やテフロン加工製品などが大量に都市ごみに混入してくるため、ごみ焼却場の洗煙廃水中にもフッ化物イオンが多量に含まれるようになり、これらの処理が新たな問題となっている。また近年、エレクトロニクス分野でホウフッ化物が多く用いられるようになったが、このホウフッ化物イオン( $\text{BF}_4^-$ )は難分解性でフッ素の処理を困難にしている。

環境試料中のフッ化物イオンの定量には、ランタン-アリザリンコンプレキソンによる比色分析法及び検量線法によるイオン電極法が広く用いられ、公定法としても定められている。しかし、これらの方法は、共存イオンの干渉を除去するためにフッ化物イオンを蒸留分離する必要があり、蒸留に時間を要するため迅速な分析ができないという欠点がある。本研究では、洗煙廃水や大学の研究室から排出される無機廃液など、塩濃度が高く、重金属、陰イオンなどが共存する複雑な組成の廃水中のフッ化物イオンの定量に、蒸留を行わず直接イオン電極法（既知量添加法及びグランプロット標準添加法）の適用を検討したところ、共存イオンの影響も受けず廃水中のフッ化物イオンを簡便に定量できることがわかった。<sup>1)</sup>しかしながらこの直接イオン電極法では、難分解性のホウフッ化物イオンは検出できないのでさらに検討を行ったところ、酸性下でアルミニウムイオンを添加した後電子レンジで加熱すると、非常に短時間でホウフッ化物イオンを完全分解でき、イオン電極法の前処理としてこの操作を行うと、難分解性のホウフッ化物イオンを含むすべてのフッ化物イオンを迅速かつ簡便に定量できることを見いだした。

### 2. 装置及び試薬

#### 2. 1 装置

イオン電極は、松下電器製の pF 型フッ化物イオン電極を、比較電極は堀場製ダブルジ

ャンクシヨン型を用いた。電位は Orion 製 8 1 1 型 pH メーターをミリボルト (mV) レンジにして測定した。測定はシャープ製 TE-10K 型電子恒温槽中で、 $25 \pm 0.5$  °C で行った。フッ素化合物の蒸留には、杉山元製 P-90-IEL 型フッ素蒸留装置を使用した。電子レンジは、日立製 MR-412 型電子レンジ (400 W) を用いた。

## 2. 2 試 薬

フッ化物イオン標準溶液 ( $0.1 \text{ mg F}^-/\text{ml}$ ) : 和光純薬工業製特級フッ化ナトリウムを白金皿に採り、 $500 \sim 550$  °C で  $40 \sim 50$  分間加熱し、デシケーター中で放冷した後、 $0.221 \text{ g}$  を採り、蒸留水に溶解し  $1 \text{ l}$  とし、ポリエチレン瓶に入れて保存する。

全イオン強度調整緩衝溶液 (T I S A B と略記) : T I S A B は、クエン酸ナトリウムを含むもの (T I S A B 1) と、1,2-シクロヘキサジアミン四酢酸 (C y D T A) を含むもの (T I S A B 2) の 2 種類の T I S A B を用いた。

T I S A B 1 : 水  $500 \text{ ml}$  に酢酸  $57 \text{ ml}$ , 塩化ナトリウム  $58 \text{ g}$ , クエン酸ナトリウム二水和物  $0.3 \text{ g}$  を加えて溶かし、水酸化ナトリウムで pH 5.2 に調整した後、水を加えて  $1 \text{ l}$  とする。

T I S A B 2 : 水  $500 \text{ ml}$  に酢酸  $57 \text{ ml}$ , 塩化ナトリウム  $58 \text{ g}$ , C y D T A  $4 \text{ g}$  を加えて溶かし、水酸化ナトリウムで pH 5.2 に調整した後、水を加えて  $1 \text{ l}$  とする。

ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液 :  $2.5 \text{ g}$  アルフッソン (ドータイト試薬) を蒸留水  $50 \text{ ml}$  に溶かした。

その他の試薬はすべて特級試薬を用いた。

## 3. 定量操作

試料にホウフッ化物を含む場合は、フッ化物イオンとして  $0.5 \text{ mg}$  以下の試料を反応器に採り、アルミニウムを添加した後 pH 2 に調整して蒸留水で  $50 \text{ ml}$  とする。これを電子レンジで  $90$  秒加熱した後室温まで冷却し、イオン電極法で測定する。この前処理法の操作を Fig. 1 に示した。

蒸留を行わない直接イオン電極法(既知量添加法及びグランプロット標準添加法)では、まず T I S A B を  $10 \text{ ml}$  添加した  $1 \text{ ppm}$  と  $10 \text{ ppm}$  のフッ化物イオンの標準溶液  $100 \text{ ml}$  を用い、電位を測定して電位勾配 (s) を求める。試料の適量 ( $\text{F}^-$  として  $0.02 \sim 1.0 \text{ mg}$  を含む) をメスフラスコ  $100 \text{ ml}$  に採り、フッ化物イオン電極を用いて電位を測定する。更に  $1000 \text{ ppm}$  のフッ化物イオン標準溶液を  $50 \mu \text{ l}$  ずつ添加し、そのときの電位を記録する。この操作を 4 回繰り返す。これらの測定値を用い、既知量添加法では、式  $C_A = C_S (V_S / V_0) / (10^{\Delta E / S} - 1)$  より求める。又、グランプロット法では、Fig. 2 に示したように縦軸に  $(V_0 + V_S) \times 10^{E/S}$ , 横軸に  $V_S$  をプロットし、この直線を延長して横軸と交わる点を  $V_S^*$  とすると、

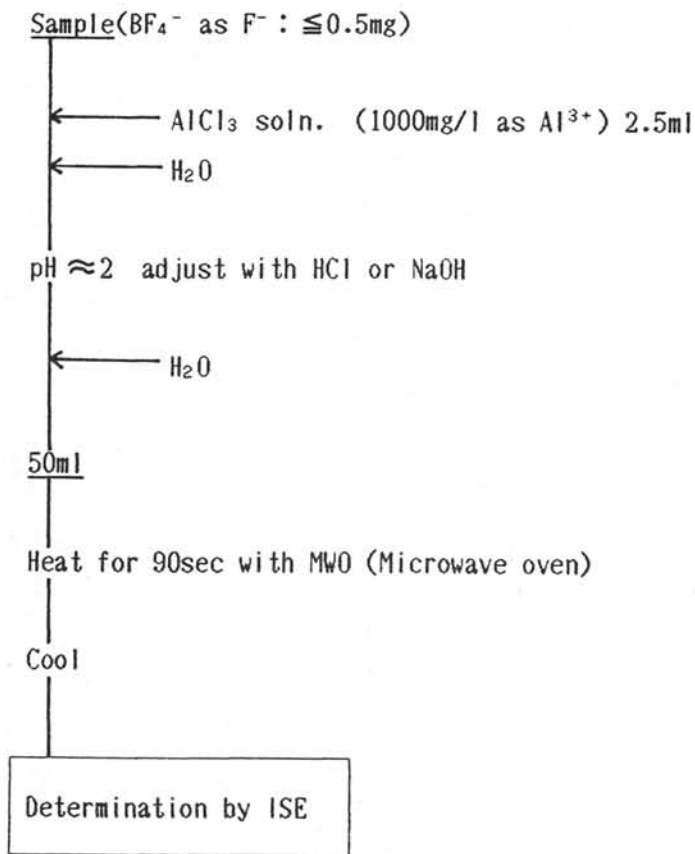


Fig. 1 Pretreatment method for borofluoride ion determination

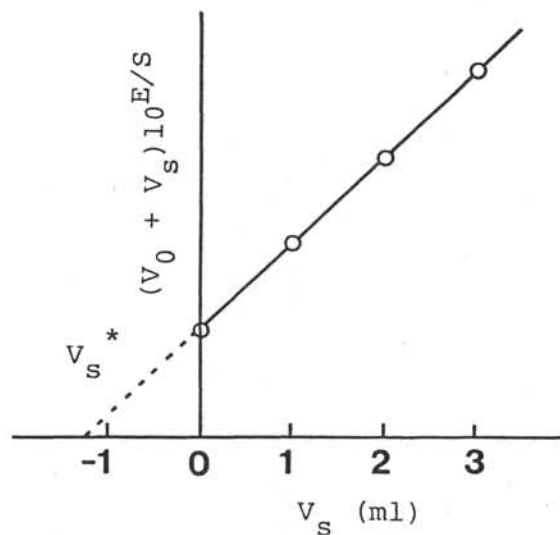


Fig. 2 Gran's plot method

式  $C_A = -C_S V_S / V_0$  より求まる。ただし、ここで  $C_A$  及び  $V_0$  は試料のフッ化物イオン濃度と試料体積、 $C_S$  及び  $V_S$  は添加する高濃度の標準液とその添加量を示す。これらの解析は、日本電気製 PC-9801 を用いて行った。

検量線法は、各濃度のフッ化物イオンを含む溶液に 10 ml の T I S A B を加え、その電位を測定して得られた検量線から、フッ化物イオンの濃度を求める。

又、蒸留を併用したイオン電極の検量線法及びアルフッソンを用いる比色分析法については、いずれも J I S に準じた方法で行った。

#### 4. 実験結果と考察

##### 4. 1 共存イオンの影響

廃水中には、目的とするフッ化物イオン以外の共存物質が多く、Fe や Al など、フッ化物イオンと錯生成して測定を妨害する金属イオンの存在量も多いため、それらの影響を詳細に検討した。

廃水中のフッ化物イオン濃度は数百  $mg/l$  程度、又その処理水中のフッ化物イオン濃度は数十  $mg/l$  程度なので、測定はフッ化物イオン濃度が 0.2 ~ 10  $mg/l$  になるように、10 ~ 100 倍希釈して行った。そこで共存イオンの影響は、0.1  $mg$  のフッ化物イオンに対し、Al (III)、Fe (III)、Pb (II) などの陽イオンを最大 10  $mg$  まで添加し、T I S A B 10 ml を加え全量を 100 ml として蒸留を行わず直接イオン電極で測定を行い既知量添加法、グランプロット標準添加法及び検量線法についてそれらの影響を検討した。また Ca (II) については、廃水のフッ素処理に Ca を用いる場合では、その処理水中の Ca 濃度が 1000 ppm 以上となるので 50  $mg$  添加まで、Mg (II) については 20  $mg$  添加まで検討を行った。これらの結果を Table 1 に示す。

既知量添加法及びグランプロット標準添加法では、Ca (II) イオンでは 50  $mg$ 、Mg (II) イオンでは 20  $mg$ 、Pb (II) イオン、Fe (III) イオンなどの金属イオンでは 10  $mg$  の添加まで全く影響がなかった。Al (III) イオンの場合は、T I S A B 1 を用いたときは 1  $mg$  の添加まで、T I S A B 2 を用いたときは 2  $mg$  の添加までは妨害を受けなかった。しかし、これらの濃度を越えて Al (III) イオンが共存する場合には妨害は非常に大きく、Al (III) イオン 5  $mg$  の添加では、誤差が 60 ~ 100 % となった。一方、検量線法では上記 2 法よりも共存イオンの影響が大きく、Mg (II) イオン 20  $mg$  及び Ca (II) イオン 50  $mg$  の添加ではフッ化物イオンの回収率は共に約 85 % であった。Pb (II) イオンや Fe (III) イオンは 10  $mg$  の添加まで影響はなかった。Al (III) イオンが共存する場合は、既知量添加法やグランプロット標準添加法よりも更にその影響は顕著である。

$Cl^-$ 、 $I^-$ 、 $Br^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、シュウ酸イオンなどの陰イオン及び EDTA についても検討したが、それらの影響はほとんどなかった。

Table 1 Effect of metal ions on the determination of fluoride ion <sup>a)</sup>

Metal ion added/mg	Buffer	Recovery of F <sup>-</sup> , %		
		Calib.	KA	GP
Ca(II) 50	TISAB 1 <sup>b)</sup>	85	101	100
	2	86	101	100
Mg(II) 20	1	82	99	102
	2	85	102	101
Pb(II) 10	1	102	102	99
	2	103	103	101
Fe(III) 10	1	94	99	99
	2	98	101	101
Al(III) 0.1	1	70	96	97
	2	96	101	101
1	1	2.4	119	99
	2	71	99	98
	2	53	97	97
	2	53	97	97

a) 100 µg fluoride ion and 10 ml TISAB were present in a sample solution of 100 ml. b) Total ionic strength adjustment buffer contains sodium citrate (1) and CyDTA (2). KA : known addition, GP : Gran's plot

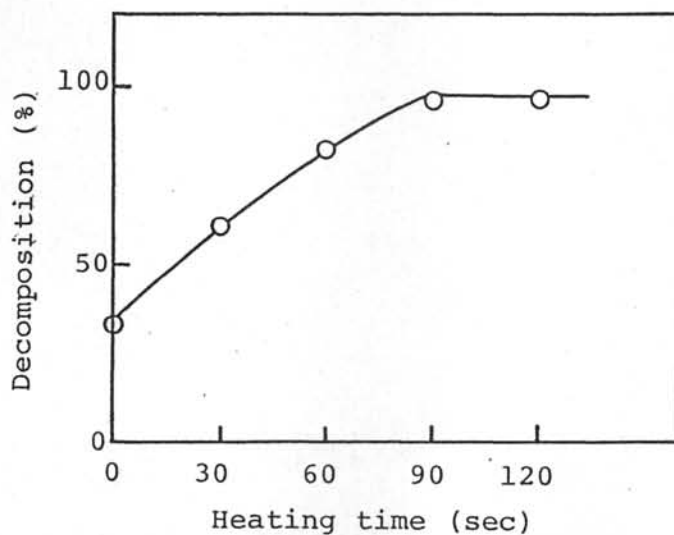


Fig. 3 Effect of heating time on the decomposition of BF<sub>4</sub><sup>-</sup>

以上のことから、T I S A Bを添加して既知量添加法あるいはグランプロット標準添加法を用いれば、Al (Ⅲ) イオン以外の共存イオンの影響はほとんど除去できること、また Al (Ⅲ) イオンが共存している場合は、クエン酸ナトリウムを含むT I S A B 1よりもT I S A B 2のほうが効果的であり、T I S A B 2を添加すれば、10倍希釈では200 ppm、100倍希釈では2000 ppmまでAl (Ⅲ) イオンが元の試料に含まれていても影響がないことが明かとなった。

#### 4. 2 ホウフッ化物イオンの分解

研究室から排出される無機廃液の中には、難分解性のホウフッ化物イオンが含まれる廃液がある。C y D T Aを含むT I S A B 2を添加した既知量添加法とグランプロット標準添加法でも $\text{BF}_4^-$ の形のフッ素は測定できなかった。またフッ化物イオン濃度として1000 ppmになるように調製した $\text{NaBF}_4$ の溶液は、徐々に分解して15日後には約35%のフッ化物イオンが検出されたが、それ以上放置してもほとんど分解しなかった。これらの結果より、ホウフッ化物イオンが共存している試料を分析する場合には、分解処理が必要であることがわかった。

ホウフッ化物はそのままではカルシウムによる沈殿処理ができないため、前処理として硫酸アルミニウムを添加して加熱し、加水分解することが知られている。しかしながらこの方法は、硫酸アルミニウムを添加して80℃で1～2時間加熱しなければホウフッ化物イオンを分解することができない。そこでより分解速度を高める方法として電子レンジの使用を検討した。Fig. 3に示したように、ホウフッ化物イオンを含む試料にアルミニウムを添加した後pH 2に調整して電子レンジ(400w)で加熱すると、90秒という短時間ではほぼ完全に分解できた。この前処理法を、フッ化物イオンのみの試料に適用しても前処理の過程でフッ化物イオンが消失するということはなく、イオン電極法での回収率はほぼ100%であった。

#### 4. 3 分析精度

クエン酸ナトリウムを含むT I S A B 1あるいはC y D T Aを含むT I S A B 2を添加して作成した検量線は共にフッ化物イオン0.01～10 mgの濃度範囲で直線となった。既知量添加法及びグランプロット標準添加法の分析精度を求めるため、3の操作に従い0.1 mgのフッ化物イオンに2 mgのAl (Ⅲ) イオンを共存させて検討したところ、相対標準偏差として約2%であることがわかった。またイオン電極の応答速度は1～2分であり、3の定量操作に従って定量を行うと約10分であった。

#### 4. 4 実試料への適用

実試料として、大学、研究所などの実験室から排出された有機廃液を焼却する際に生ずる洗煙廃水（A 1～A 3）及び塩化カルシウムで処理したその処理水（B 1～B 4）並びに実験室から排出された無機廃液をフェライト法で処理した処理水（C 1, C 2）を用い、蒸留を行わず直接イオン電極を用いて測定する方法に適用した。J I Sに定められている蒸留した後、アルフッソソによる比色分析法及び蒸留を併用したイオン電極法（検量線法）でも測定を行い、これらの結果Table 2に示す。

Table 2 Determination of fluoride ion in wastewater by various methods

Sample <sup>a)</sup> (TISAB)	Colori- metry <sup>b)</sup> mg l <sup>-1</sup>	ISE <sup>b)</sup>	F <sup>-</sup> /mg l <sup>-1</sup>		
			Calib. <sup>c)</sup>	KA <sup>c)</sup>	GP <sup>c)</sup>
A-1 (1)	114		110	110	108
(2)		111	106	110	115
A-2 (1)	131		130	133	131
(2)		128	133	134	134
A-3 (1)	298		280	284	276
(2)		275	285	289	287
B-1 (1)	9.2		8.3	10.4	10.2
(2)		9.7	8.5	10.7	10.3
B-2 (1)	15.7		13.8	15.6	15.2
(2)		15.3	14.5	16.0	16.0
B-3 (1)	14.3		12.7	14.4	14.1
(2)		14.5	13.2	14.3	14.7
B-4 (1)	13.0		12.0	13.1	13.0
(2)		13.6	11.9	13.2	13.4
C-1 (1)	4.3		3.8	4.0	4.0
(2)		4.3	4.0	4.1	4.1
C-2 (1)	2.0		1.6	1.7	1.5
(2)		1.6	1.7	1.5	2.0

a) A : wastewater from the organic waste incinerator, B : wastewater after removing fluoride ion by CaCl<sub>2</sub> from wastewater A, C : wastewater after inorganic material treatment; b) with distillation; c) ISE without preliminary distillation

蒸留を行わず直接イオン電極で測定する方法でも、既知量添加法及びグランプロット標準添加法で求めた結果は、公定法で得られた結果と良く一致した。しかし、直接イオン電極法（検量線法）では、処理水B 1～B 4で他の方法と比較すると低い値となった。これは、これらの処理水にCa (II) イオンが1000～2000 ppm含まれているうえにNa(I) イオンが7000～50000 ppm含まれており、測定の際10倍希釈してT I S A Bを添



加してもイオン強度の補正ができないためと考えられる。更に、10倍希釈したB2試料にA1(Ⅲ)イオンを2mg添加してCyDTAを含むTISAB 2を加えた直接イオン電極法の測定値を求めたところ、検量線法ではフッ化物イオンが検出されなかったが、既知量添加法及びグランプロット標準添加法ではTable 2に示したA1(Ⅲ)イオン無添加の場合の分析値と良い一致を得た。

## 5. 結 言

TISABを添加して直接イオン電極で測定する方法は、既知量添加法あるいはグランプロット標準添加法を用いれば、共存イオンの影響をほとんど受けず、洗煙廃水など複雑な組成の廃水中のフッ化物イオンを迅速かつ簡便に精度良く定量できることが分かった。この方法は、公定法のように蒸留を行わないため短時間で分析結果を出すことができ、廃水処理のためにも極めて有効である。また電子レンジによる加熱は、難分解性のホウフッ化物イオンを非常に短時間で分解する方法として極めて有効であることが明らかとなった。電子レンジは、難分解性化合物の分解あるいは化学反応を速める方法として、今後大いに利用されると思われる。

最後に廃水試料を提供いただいた京都大学環境保全センターの高月 紘教授と真島敏行技官に感謝致します。

## 参 考 文 献

- 1) 山田 武, 山田 悦, 佐藤昌憲, 分析化学, **37**, T61-T65 (1988).