

ランタン-アリザリンコンプレキソンを用いる排水中ふっ素化合物の フローインジェクション分析

[研究代表者] 手嶋紀雄 (工学部応用化学科)

[共同研究者] 村上博哉 (工学部応用化学科)

研究成果の概要

JIS K 0102-2:2022「工業用水・工場排水試験方法—第2部：陰イオン類、アンモニウムイオン、有機体窒素、全窒素及び全りん」によれば、ふっ素化合物は、ふっ化物イオン、金属ふっ化物などの総称であり、ふっ化物イオンとして表される。ふっ化物イオンの定量法の1つに、ランタン-アリザリンコンプレキソン (La-ALC) 発色流れ分析法がある。La-ALC 溶液は、市販の Alfusone[®]を用いることにより調製することができる。すなわち Alfusone[®]には予め緩衝剤が含まれているので、Alfusone[®]水溶液にアセトンを加え、酢酸溶液で pH を 4.7 に調整すればよい。ここでアセトンは、感度向上の効果があるとされている。しかし、Alfusone[®]にアセトンを添加した水溶液を用いるフローインジェクション分析 (FIA) 法は、低濃度領域のふっ化物イオンの定量において検量線の直線性が低下してしまう。大崎らは、Alfusone[®]にアセトンではなくふっ化物イオンを添加した溶液を用いるふっ化物イオンの FIA 法を開発し、低濃度領域の直線性を改善した。現行 JIS 法には、アセトン添加 Alfusone[®]及びふっ化物イオン添加 Alfusone[®]を用いる FIA が規定されているが、アセトンとふっ化物イオンの双方を添加する方法はこれまで検討されていなかった。本研究では、Alfusone[®]水溶液にアセトンとふっ化物イオンを加える FIA 法の開発を行った。

なお、本研究の成果は学術性を考慮して Journal of Flow Injection Analysis 誌 ((公社)日本分析化学会フローインジェクション分析研究懇談会発行) に投稿した。ここではその一部について紹介する。

研究分野：分析化学、環境分析化学

キーワード：ふっ素化合物、フローインジェクション分析、吸光光度法、排水分析

1. 研究開始当初の背景

ふっ素 (F) は歯科診療や工業的に幅広く用いられる一方で、ふっ素化合物の毒性から公的な水質・環境基準に基づいて管理されている。公定法の1つに、試料水中のふっ素化合物を二酸化けい素の存在下で四ふっ化けい素として水蒸気蒸留し、NaOH(aq)に吸収させ加水分解したヘキサフルオロけい酸として得た F をランタンアリザリンコンプレキソン (La-ALC) 発色吸光光度法 (以下 La-ALC 法) によって定量する方法がある。しかし申請者らは最近、試料水に塩化物イオン (Cl⁻) が共存すると HCl(g)として蒸留され、留出液中に Cl⁻が流入

し、これが La-ALC 法による F の定量値に負の影響を及ぼすことを明らかにした。さらに NaOH(aq)を含む留出液を La-ALC 法の至適 pH に調整するために希硫酸で中和する必要があるが、この中和によって混入する硫酸イオン (SO₄²⁻) も F 定量値に負の影響を示すことが問題となる。

2. 研究の目的

La-ALC 法の先行研究として反応溶液にアセトンを添加すると感度が増感することが知られていた。しかし F 低濃度領域の検量線の切片が原点を大きく下回る問

題点は依然として残っていた。大崎ら[J. Flow Inject. Anal., 2012, 29, 17] は、反応溶液にアセトンを追加せずに、ふっ化物イオン (F⁻) を予め添加しておく FIA 法を提案し低濃度領域の直線性を改善した。少量の F 標準液を予め La-ALC 試薬溶液に添加しておき、そこに定量物質の F を添加して発色を検出するユニークな方法である。しかし背景で述べた共存陰イオンの妨害については詳細に検討されておらず、試薬溶液にアセトンと F⁻ の双方を追加した方法は検討されていない。

そこで本研究では、La-ALC 発色溶液にアセトンと F⁻ の双方を追加する FIA 法を開発し、Cl⁻ と SO₄²⁻ の妨害度について詳細に検討した。

3. 研究の方法

図 1 に本研究で用いた FIA システムを示す。Alfusone[®] は La-ALC と pH 緩衝剤を含む市販の試薬である。F 標準液あるいは蒸留後の留出液を中和した試料水を注入し、620 nm における吸光度を測定した。

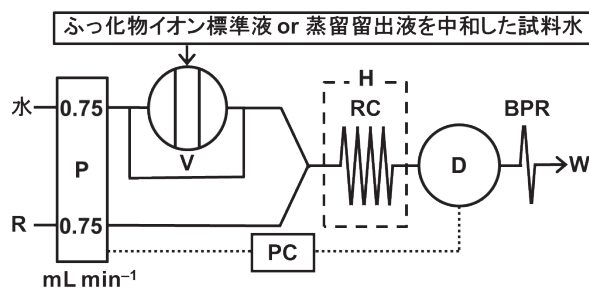


図1 ふっ化物イオンのFIAシステム。

R, 6.0 g L⁻¹ Alfusone[®], 30 % acetone, 0.60 mg L⁻¹ ふっ化物イオンの混合液 (pH 4.75); P, 送液ポンプ; V, 6方スイッチングバルブ (試料注入体積, 250 μL); H, 加熱装置 (70 °C); RC, 反応コイル (内径0.5 mm, 10 m); D, 吸光光度計 (620 nm); PC, コンピュータ; BPR, 背圧コイル (内径0.25 mm, 2 m); W, 廃液。

4. 研究成果

(1) Cl⁻ 及び SO₄²⁻ の影響

まずは蒸留をせずに、各種 pH の試薬溶液を用いて Cl⁻ 及び SO₄²⁻ の影響を次のようにして調べた。すなわち試薬溶液の pH を 4.50~5.25 と変化させ、F-1.00 mg L⁻¹ のみを含む標準液のピーク高と Cl⁻ の (1,000~20,000 mg L⁻¹) あるいは SO₄²⁻ の (500~3,000 mg L⁻¹) を共存させた F-1.00 mg L⁻¹ 標準液のピーク高を比較した。Cl⁻ では pH 4.75 が最も負の影響が小さく、Cl⁻ 2,000 mg L⁻¹ の共存が許与された (±5 % を許容)。SO₄²⁻ では pH 5.25 の

ときに SO₄²⁻ 3,000 mg L⁻¹ の許容値となり、pH の低下と共に負の影響が大きくなった。しかし pH 4.75 においても SO₄²⁻ 2,000 mg L⁻¹ の許容値を得たので、以降は pH 4.75 を試薬濃度の pH とした。一方、アセトンが共存しない場合は、F⁻ の回収率が悪くなったので、アセトンは増感剤と共に選択性の向上にも寄与した。

(2) 検量線

他の実験諸条件を最適化したところ、図 2 示すような繰り返し性のよいフローシグナルが得られた。このシグナルから得られる検量線は原点付近を通る良好なものとなった。すなわち試薬溶液にアセトンと共に F⁻ を共存させることにより、F⁻ の低濃度領域の検量線の改善が図られた。

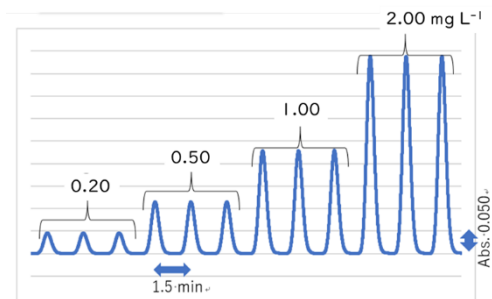


図2 ふっ化物イオンのフローシグナル。

(3) 工場排水分析への応用

本法を 14 種の工場排水に応用したところ、現行 JIS 法の結果とよく一致したため、本法の有効性を確認することができた。

5. 本研究に関する発表

- 【招待講演】手嶋紀雄, “流れ分析法の基礎とオンライン試料前処理・検出”, 日東精工アナリティック株式会社月報会, 2022 年 6 月 3 日 (オンライン発表日 6 月 3 日) .
- 【招待講演】 N. Teshima, H. Murakami, Y. Inoue, “Solid-phase extractants with hydrophilic groups useful for flow analysis”, Flow Analysis XV, June 26~July 1, 2022, Krakow, Poland (発表日 6 月 27 日) .
- 【招待講演】 N. Teshima, H. Murakami, Y. Inoue, “Synthesis of sorbents for solid-phase extraction and its application to flow analysis”, Pure and Applied Chemistry International Conference 2023 (PACCON 2023), Jan. 20~21, 2023, Chiang Rai, Thailand (発表日 1 月 21 日) .