

鉄を含む飲料水中のイオン選択性電極法によるフッ素の測定の検討

Studies on the determination of Fluoride in drinking water including iron by Ion-Selective electrode method.

立野 英嗣 大谷 倫子 小山 義夫
水木 徹生 富所 謙吉

Hidetsugu Tateno Tomoko Ohtani Yoshio Koyama
Tetsusei Mizuki and Kenkichi Tomidokoro

I 緒 言

フッ素の定量法としては、スパンズ法¹⁾・アリザリンコンプレキソン法²⁾・ジルコニウム-エリオクロムシアニンR法³⁾などがあるが、現在もっとも広く用いられている方法は、ランタンアリザリンコンプレキソン法である。しかしこの方法は、鉄・アルミニウム・鉛・カドミウム・ニッケル・コバルトなどが共存すると妨害がある。これらの金属の中でも地下水中には、鉄の含有が多く、赤水・金気臭などの原因になる。そこで我々は最近注目されているイオン電極法^{4)~9)}を用いて鉄を含む地下水中のフッ素定量法について実験・検討を行ない良好な結果を得たので報告する。

II 実験方法

1. 測定機器及び装置

○イオンメーター：オリオン 801 A型デジタルイオンメーター

○電極：96-09型フッ素複合電極
(電極内筒にオリオン社製 No.90-00-01内部液を満たす)

- マグネチックスターラー
- フッ素蒸留装置 (杉山元製)
- 日立 101 型分光光度計
- 島津 UV-140 型分光光度計

2. 試薬

○フッ素保存原液

あらかじめ乾燥したフッ化ナトリウム (NaF) 2.21 g を 1 L のメスフラスコに入れ全量を精製水で 1 L としポリエチレンビンに保存する。この溶液 1 mL 中にはフッ素 1 mg を含む。

○全イオン強度調整用緩衝液 (TISAB)

氷酢酸 114 mL, 酸化ナトリウム 116 g および 8 g の CyDTA を 1 L のビーカーに入れ約 500 mL の精製水を加え攪拌しながら PH 5.0 ~ 5.5 になるまで 10 N 一水酸化ナトリウムを加える。これを 1 L のメスフラスコに入れ全量を 1 L とする。

○鉄標準液

硫酸第一鉄アンモニウム [$\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] 7.02 g を 1 L のメスフラスコに入れ少量の精製水でとかし、さらに 10 N 一塩酸 3 mL 及び精製水を加えて全量を 1 L とする。この溶液 1 mL は、鉄 1 mg を含む。

○ランタンアリザリンコンプレキソン溶液

アリザリンコンプレキソン [1, 2-ジヒドロキシアントラキノニル-3-メチルアミン N, N-2 酢酸] 0.192 g を (1+10) アンモニア水 4 mL と 20% 酢酸アンモニウム溶液 4

mlにとかし、これを酢酸ナトリウム溶液〔酢酸ナトリウム(3水塩)41gを水500mlにとかし酢酸24mlを加えたもの〕中にかきまぜながら加える。この溶液をかきまぜながらアセトン400mlを徐々に加え、さらにランタン溶液〔酸化ランタン0.163gを2N-塩酸10mlにとかしたもの〕を加えてかきまぜ室温まで冷却しPHを4.7に調整したのち、水を全量を1ℓとする。

試薬調製その他の試薬はいずれもJIS特級品を使用した。

3. 実験操作

0.1~100ppmのフッ素標準液を100mlのプラスチックビーカーに50mlずつ取り、これにTISAB5mlを入れ電極を浸しスターラーでかくはんしながら電位を読みとる。片対数方眼紙の対数軸にフッ素イオン濃度、均等軸に電位をとり、それぞれの電位をプロットし検量線を作成する。なお、検量線は発生電位が数mVずれることがあるので測定のたびに作成することにした。

検水50mlをとり、検量線作成と同様に処理したのち電位を求め検量線からフッ素濃度を求める。

III 結果及び考察

実験操作に従って作成した検量線を図1に示す。0.1~100ppmの範囲で直線性を示す。

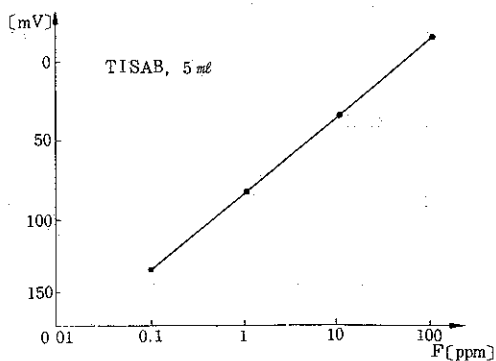


図1 イオン電極法による検量線

また、0.1ppm以下では電位が安定せず直線性がないので定量限界は0.1ppmとした。

つぎにフッ素1ppmに対して鉄を0~200ppmの範囲で添加した場合の電位の変化を図3に示す。電位は一定となるので鉄の影響は見られない。

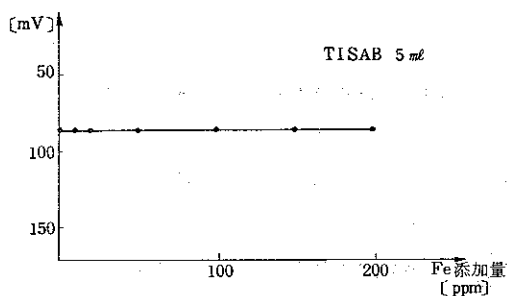


図2 鉄の添加による電位の変化

ランタンアリザリンコンプレキソンの検量線を図4に示す。フッ素濃度0~2ppmの範囲で直線性を示す。つぎにフッ素1ppmに対して鉄を0~100ppmの範囲で添加した場合の吸光度の変化を図5に示す。ランタンアリザリンコンプレキソン法ではフッ素1ppmに対して鉄が数ppm以上存在すれば誤差は5%を越える。

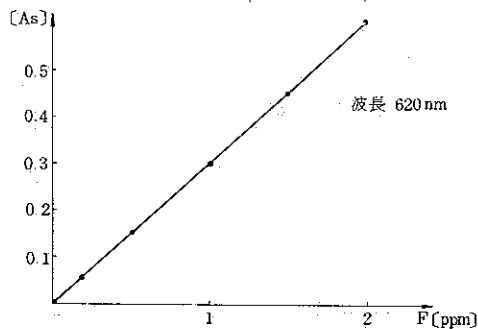


図3 ランタンアリザリンコンプレキソン法による検量線

当所に持ち込まれる札幌市内の地下水は、鉄は数ppm、フッ素は0.5ppm以下であるからランタンアリザリンコンプレキソン法で測定する場合、蒸留などの前処理を行ない鉄を除去する必要がある。

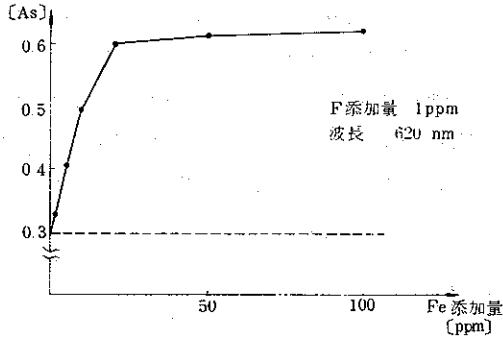


図4 鉄の添加による吸光度の変化

る。実際に当所に持ち込まれた鉄・フッ素の測定結果を表1に示す。鉄はオルトフェナントロリン法¹⁰⁾、フッ素はランタンアリザリンコンプレキソン法とイオン電極法で測定した。直接法は地下水を測定操作に従って行なった。また添加法はフッ素イオン濃度が低くても短時間で電位が安定になり、かつ共存イオンによる影響を受けなくするために地下水に2ppmの割合でフッ素標準液を添加して操作手順に従って測定を行なった。

測定値の添加量を補正し地下水中のフッ素濃度を求めた。

表1 各法によるフッ素の濃度

№	鉄 0-フェナントロリン法	フッ素 ランタンアリザリンコンプレキソン	フッ素 イオン電極法A	フッ素 イオン電極法B
1	0.31	0.30	0.26	0.28
2	1.95	0.30	0.15	0.20
3	0.23	0.18	0.16	0.18
4	0.20	0.20	0.17	0.18
5	0.35	0.23	0.17	0.22
6	0.20	0.04	0.00	0.00
7	0.32	0.18	0.10	0.09
8	0.00	0.13	0.13	0.11
9	0.00	0.15	0.16	0.17
10	0.00	0.00	0.00	0.00

注) 単位はいずれも ppm

イオン電極法A — 直接法

イオン電極法B — 添加法

フッ素のイオン電極法(直接法)は、鉄の影響が見られ添加法に比べて若干電位が高くなった。鉄の濃度が数ppm程度であればフッ素を2ppm添加することにより直接定量できるものと思われる。また、地下水中に比較的多く含まれるイオンである塩素イオン、カルシウム、マグネシウム、硫酸イオン、アンモニア性窒素、硝酸性窒素などの妨害はなかった。

フッ素のイオン電極法による定量において鉄をマスクするためにTISABを使用するが、クエン酸を使う方法、CyDTAを使う方法、スルホサルチル酸、トリエタノールアミン、EDTAなどが報告されているが、我々はOrion社フッ素電極使用説明書に従ってCyDTAを使用した。

IV 結 語

1. イオン電極法は従来の比色分析法と比べて簡便性と迅速性があり、ルーチン業務においてはすぐれた分析法と思われる。
2. 鉄が数ppm程度共存する場合、フッ素の標準溶液を添加することにより直接定量できる。
3. 陰イオンの影響は前述のTISABを使用した場合、通常の地下水の含有量程度では影響はない。

V 文 献

- 1) 日本水道協会：上水試験方法，231(1970)
- 2) 同上； 233(1970)
- 3) JIS K0101-1966，44(1966)
- 4) 白石直典，村田行生：分析化学 23，2，178 (1974)
- 5) 安達太起夫，白石直典：分析化学 26，10，658(1977)
- 6) T.B.Warner：Journal of Geophysical Research 77，15，2728(1972)
- 7) T.B.Warner：NRL Report 7216
- 8) J.E.Harwood：Water Research 3 273 (1969)

- 9) N·T·Crosby, A·L·Dennis : Analyst 93 643 (1968)
- 10) 日本水道協会：上水試験方法, 275 (1970)