

ポスター1 C1-7

産業廃棄物焼却炉排ガス洗浄排水を対象としたフッ素化合物モニタリング装置の開発

(正)小林正喜<sup>1)</sup>、○(賛)北沢琢也<sup>1)</sup>、(賛)渡邊真紀子<sup>1)</sup>

1) (株)クレハ環境

1. はじめに

工場排水のフッ素化合物のモニタリング装置として、JIS K0102 34.2 イオン電極法に準拠した自動フッ素イオン測定装置が一般に使用されている。これはJIS法の水蒸気蒸留を省略したものであり、当社でも使用している。しかし、産業廃棄物焼却炉の排ガス洗浄排水を測定対象とする当社の場合、自動フッ素イオン測定装置の測定値がJIS K0102 34.1 ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法(以下吸光法と略す)の測定値よりも一桁程低くなり、モニタリング装置として十分な役割を果たせなかった。

自動フッ素イオン測定装置の測定原理であるイオン電極法はフッ化物イオンの活量、すなわち活量係数と濃度の積を測定している。当社の排水はフッ化物イオンと安定な錯体を生成するアルミニウム(III)イオンや鉄(III)イオンおよび $BF_4^-$ がほとんど検出されず、マグネシウム塩濃度が5000~8000mg/l程度と高いので、当初測定値低下の原因は高イオン強度による活量係数の低下と考えた。しかし、イオン強度から計算される活量係数の低下だけでは説明しきれず、実際にフッ化物イオン濃度の低下が起きていると思われた。このような現象は、フッ化物イオンがマグネシウムイオンと弱い錯体 $MgF^+$ を生成すると考えることで説明できた。

この考えに基づき排水試料を多量の水で希釈して活量係数を1に近づけ、かつ弱い錯体 $MgF^+$ を解離させることにより、イオン電極が正しく機能するようになり、その結果モニタリング装置として十分な精度の測定ができるようになった。

2. マグネシウム塩がおよぼす影響

2-1 活量係数低下の影響

フッ化ナトリウム溶液(100mgF/l)にマグネシウム塩およびナトリウム塩をそれぞれ段階的に添加して標準試料を調製し、フッ化物イオン電極により活量を測定した。検量線はフッ化ナトリウム標準液を用いて作成し、高濃度共存塩を含まないため活量係数を1とみなした。結果を図1に示す。イオン強度の増加に伴い活量が低下することがわかる。しかし、等イオン強度でもマグネシウム塩添加時はナトリウム塩添加時よりも低下幅が大きい。デバイー-ヒュッケルの式を用いて、添加塩による活量係数の低下を考慮した活量を、計算値1として図1に示す。計算値1がナトリウム塩添加時の測定値と一致することから、マグネシウム塩添加時は活量係数の低下以外の要因があることが示唆された。

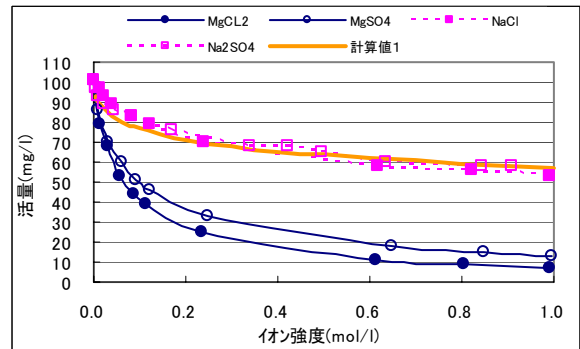


図1 活量係数低下の影響

2-2 フッ化物イオン濃度減少の影響

フッ化物イオンはマグネシウムイオンと弱い錯体 $MgF^+$ を生成し(式1)、その生成定数は $24dm^3/mol(25^\circ C)$ と報告されている<sup>1)2)</sup>。 $MgF^+$ 生成定数を用いて、 $MgF^+$ 生成によるフッ化物イオン濃度減少を考慮した活量を、計算値2として図2に示す。マグネシウム塩添加時の測定値は計算値2と一致することから、高濃度のマグネシウム塩が共存する排水中ではイオン強度増加による活量係数低下に加え、 $MgF^+$ 生成によるフッ化物イオン濃度減少がフッ化物イオン活量低下の要因となることがわかった。

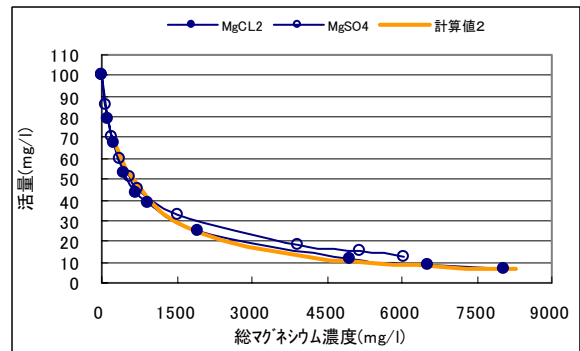


図2 フッ化物イオン濃度減少の影響



【連絡先】 〒974-8232 福島県いわき市錦町四反田 30 番地 株式会社クレハ環境 技術部 北沢琢也

Tel:0246-63-1231 FAX:0246-63-1380 E-mail:takuya\_kitazawa@kurekan.co.jp

【キーワード】 自動フッ素イオン測定装置、イオン電極、マグネシウムイオン、 $MgF^+$

3. 希釈測定の見計

イオン電極を用いてふっ素化合物を正確に測定するためには、活量係数を1に近づけ、かつMgF<sup>+</sup>を解離させてフッ化物イオンF<sup>-</sup>とする必要がある。MgF<sup>+</sup>は弱い錯体であるので、試料を水で希釈すれば解離することが予想された。また活量係数も1に近づく。そこで希釈測定の有効性を試験した。

当社の工程排水の一例、およびこれを模して試薬を用いて調製した模擬排水の組成を表1に示す。これらの溶液をそれぞれ水で段階的に希釈した。この希釈液にイオン強度調節液の一定量を添加して、イオン電極によりフッ化物イオン濃度を測定した。なお、検量線はフッ化ナトリウム溶液を用いて作成した。得られた値に希釈倍率を乗じて測定値(補正後)とした。結果を図3に示す。希釈倍率を上げて総マグネシウム濃度を下げる程、測定値(補正後)は増加していき、希釈倍率100倍以上、すなわち総マグネシウム濃度 100mg/l 程度以下で、吸光法での測定値(14mg/l)および模擬排水調製濃度(10mg/l)と一致した。

以上から試料を水で希釈して総マグネシウム濃度を 100mg/l 程度以下にすれば、活量係数は1に近づき、弱い錯体MgF<sup>+</sup>も十分に解離してフッ化物イオンとなるため、イオン電極による測定ができることがわかった。

表1 排水組成

	総Mg	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	総F
工程排水(一例)	5300	18000	7800	14
模擬排水	7500	16000	7900	10

単位(mg/l)

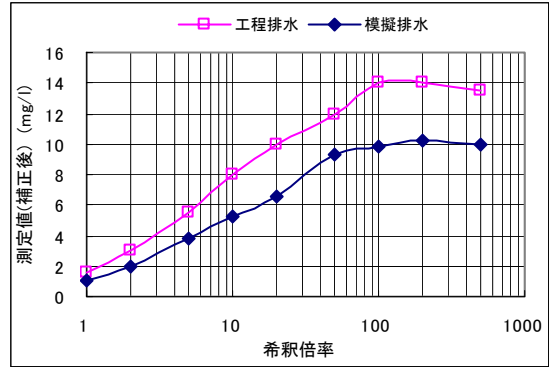


図3 希釈測定の見計結果

4. 希釈装置の付設およびその効果

当社の工程排水の場合、水で100倍に希釈すれば総マグネシウム濃度をほぼ 100mg/l 程度以下にできる。なお、フッ化物イオン濃度も 0.1mg/l 程度まで希釈されるが、イオン電極の測定範囲(0.02~19000mgF<sup>-</sup>/l)に十分収まる。また、活量係数も1に近づく。以上から、排水試料を100倍に希釈する希釈装置、および測定値に希釈倍率を乗じる演算装置を製作し、既存の自動フッ素イオン測定装置に付設した。装置概要を図4に示す。吸光法の測定値と希釈装置を付設した自動フッ素イオン測定装置の測定値(補正後)との相関を図5に示す。傾き 1.112、R<sup>2</sup>値 0.910 の近似直線となり、吸光法と高い相関が得られた。フッ化物イオン標準液(20mgF<sup>-</sup>/l)測定時の繰り返し分析精度は変動係数で4%となった。

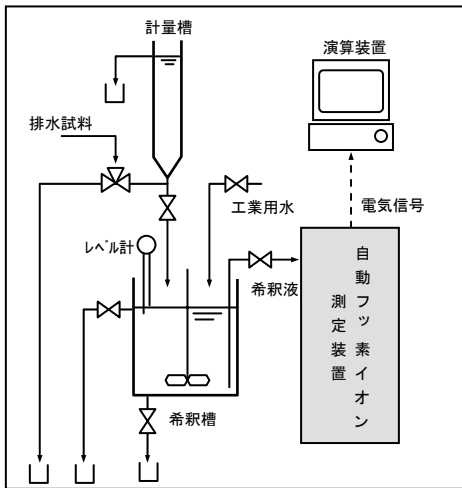


図4 装置概要

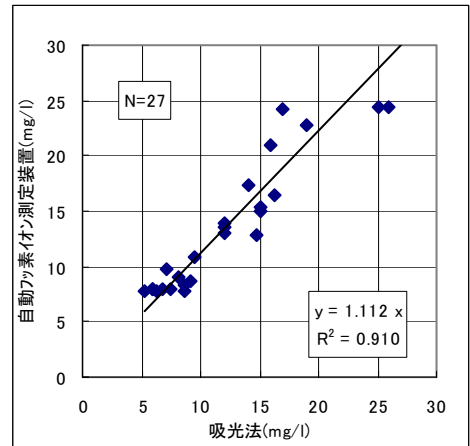


図5 吸光法と測定値(補正後)との相関

5. まとめ

排水試料を水で希釈してから測定を行う希釈装置の付設により、マグネシウム塩が高濃度で共存する排水中のふっ素化合物を、JIS K0102に準拠した自動フッ素イオン測定装置を用いて、モニタリング装置として十分な精度で測定できるようになった。

【参考文献】

- 1) 日本分析化学会編, “改訂五版 分析化学便覧”, 丸善, 649 (2003).
- 2) A.M.Bond, G.Heftler, J.Inorg.Nucl.Chem., **33**, 429-434 (1971).