

火山灰中のフッ素分析における簡易前処理法の開発

中島 常憲

鹿児島大学大学院 理工学研究域 化学生命・化学工学専攻

〒890-0065 鹿児島県鹿児島市郡元 1-21-40

TEL: 099-285-8337

要旨

桜島などの火山から噴出される火山灰は、火山ガスに含まれるフッ素 (F) を吸着し大気中へ放出される。火山灰に吸着したフッ素は火山灰とともに直接人体へ取り込まれ健康被害を引き起こし、堆積した火山灰が雨水などと接触した場合には環境を汚染する。よって、火山灰中の全フッ素含有量分析が重要であるが、火山灰のようにケイ素やアルミニウムを主成分とする無機固体試料は通常のアシド分解では溶液化が困難であり、特にフッ素の分析においては、フッ酸を用いる分解法が適用できず、一般的な固体試料の元素分析法である蛍光 X 線分析でもフッ素のような軽元素は分析が困難である。本研究では、複雑な装置を必要としない「酸素フラスコ燃焼法 (OFC 法)」による試料溶液化法により火山灰中に含まれる全フッ素濃度の簡便な分析法開発を目指し難燃性固体中フッ素の OFC 法最適化条件の検討を行った。

1. 緒言

近年、環境負荷低減の観点から、様々な廃棄物や未利用資源を利用した再資源化材料を創造する研究開発が行われている。これらは、環境負荷低減という観点から注目されているが、原料とする廃棄物などには種々の有害な元素が含まれる場合がある。そのため、このような素材を利用する場合、十分に環境影響を評価して利用を促進していく必要がある。鹿児島県において、桜島の噴火により発生する火山灰は、有望なリサイクル資源と位置づけられるが、火山ガス由来の水銀やフッ素などの有害元素が含まれている。特にフッ素は、火山灰から水質基準値を超過する濃度の溶出がみられ

る場合があり、大量の降灰が水源に混入した場合など問題を引き起こす^{1,2)}。また、石炭や石炭灰中にもフッ素が含まれていることが知られており、石炭燃焼や石炭灰の再資源化や処分の際に環境中へのフッ素放出が問題となっている^{3,4)}。

フッ素は自然界に広く存在し、少量であれば虫歯の予防の効果など有益な元素であるが、数 mg/L 以上の濃度を継続的に摂取すると、斑状歯や骨硬化症、体内に蓄積したフッ素による中毒症状が発現する。火山灰などの環境試料中において、フッ素は難溶性のフッ化物塩として存在すると考えられ、試料中の含有量分析を行う場合前処理が容易ではない。一般に固体環境試料の微量元素分析において、試料の前処理には酸やアルカリを用いる分解が適用される。しかし、石炭灰や火山灰などシリカを主成分とする試料の前処理には通常の酸分解は適用できず、フッ化水素を用いる分解が行われるが、この方法はフッ素分析には適用できない。よって、難溶性フッ素を含む全フッ素含有量分析は熱加水分解やアルカリ溶融といった煩雑な前処理を経て分析を行うため、簡便な前処理法を含めた分析法の開発が望まれる。酸素フラスコ燃焼(OFC)法は、固体試料中の硫黄やハロゲン分析に適用される溶液化法で、試料を燃焼し目的元素を気化させ溶液中に抽出する。1990 年以前より多くの報告があり、食品や生物試料中のフッ素、ヒ素、セレンなどの揮発性元素分析に適用例がある⁵⁾。しかし、難燃性固体試料に OFC 法を適用した例は少ない。本申請課題では、操作が簡便で短時間の操作で固体試料の分解が可能な OFC 法を用いて、難燃性固体試料である火山灰中フッ素の簡易前処理法の開発を目的とし、助燃剤や燃焼促進剤の添加効果について検討を行った。

2. 実験

2.1 OFC 法による前処理

3 M 塩酸にて洗浄した、燃焼フラスコを準備し、試料(0.03 g) + 助燃剤(パラフィン, 0.05 g) + 反応促進剤(WO_3 , 0.01 g, Sn, 0.005 g)を秤量しろ紙に包み、燃焼フラスコ内の白金網かごにセットした。吸収液として超純水 5 ml をフラスコ内に添加し、酸素を充滿させたフラスコ内でサンプルに点火し燃焼させ、試料を灰化させた。燃焼後フラスコに揮発したフッ素を吸収液(純水)に溶解させるため十分に振とうした後、30 分以上静置した。フッ素を吸収した吸収液を 0.45 μm フィルターにて吸引濾過し、イオン

選択性電極によるフッ化物イオン測定を妨害するアルミニウム等をマスクングするために、1 M クエン酸ナトリウム・クエン酸ニアンモニウム混液を 2.5 ml を添加し、超純水で 25 ml に定容しフッ化物イオン測定溶液とした。操作手順を Fig. 1 に示す。

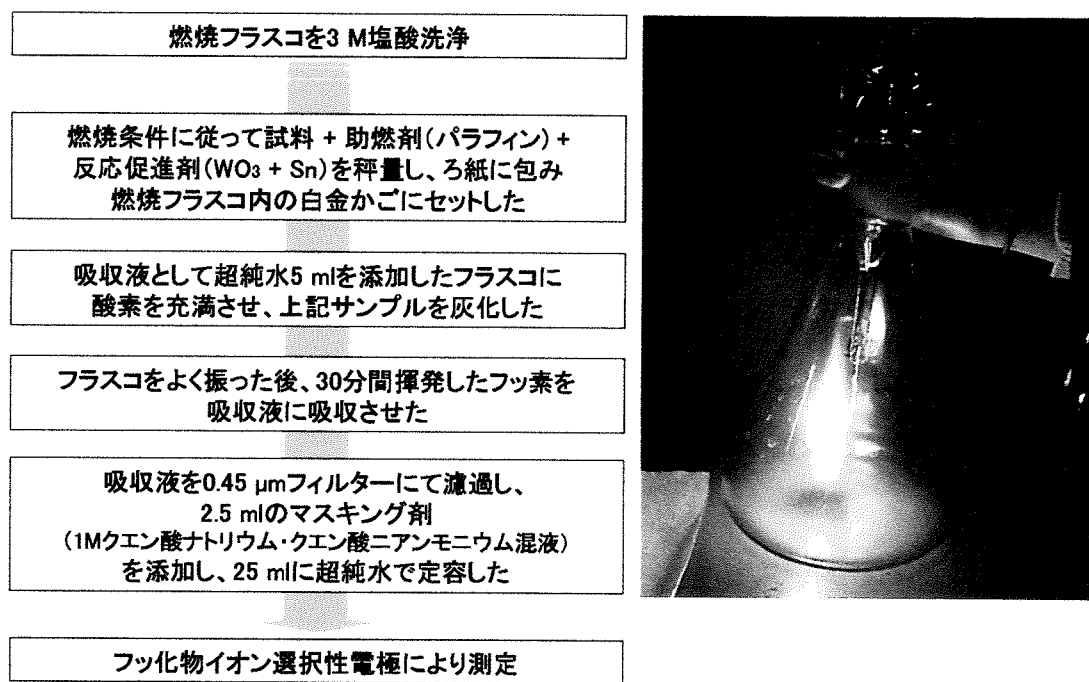


Fig. 1 酸素フラスコ燃焼 (OFC) 法の操作手順

2.2 イオン選択性電極によるフッ化物イオン濃度測定

2.1 項の OFC 法により溶液化した測定試料について、フッ化物イオン選択性電極による濃度の測定を行った。測定手順を以下に示す。所定濃度のフッ化物イオンを含む標準液を作成し、0.1~5.0 mg/l の濃度域でイオン選択性電極による検量線を作成した。OFC 法により前処理を行った測定溶液を、フッ化物イオン電極にて参照電極との電位差を計測し検量線から溶液中のフッ化物イオン濃度を求め、固体試料中のフッ素濃度 ($\mu\text{g/g}$) を算出した。

3. 結果と考察

3.1 可燃性固体 (石炭) への OFC 法の適用

まず、難燃性固体である火山灰に OFC 法を適用する前に、Table 1 に示した 4 種のフ

フッ素含有量の認証値をもつ可燃性固体試料である石炭試料について、2.1 に示した OFC 法にてフッ素分析の前処理が可能かどうか検討を行った。Fig. 2 に示すように、フッ素含有量が比較的低い NIST1635、1632d 炭では、95%以上のフッ素回収率が得られたが、灰分が高くフッ素含有量の多い GBW11121、11123 炭では、フッ素回収率が 65-70%と低く、未反応の難溶性フッ素化合物が存在することが分かった。回収率の低い 2 種の石炭について、反応促進剤の添加量を増やし、OFC 法を行った。結果を Fig. 3 に示す。反応促進剤である WO_3 や Sn の添加量を増やすことによって比較的フッ素含有量の多い石炭のフッ素回収率も向上させることができた。反応促進剤は石炭試料中の難溶性フッ素化合物と反応し、水溶性フッ素化合物を生成させる効果を持つことについて確認できた。

Table 1 石炭標準物質中のフッ素含有量と灰分量

石炭	フッ素認証値($\mu\text{g/g}$)	灰分(%)
NIST1635	25.9	7.16
NIST1632d	63.6	7.08
GBW11121	248	19.2
GBW11123	1496	54.7

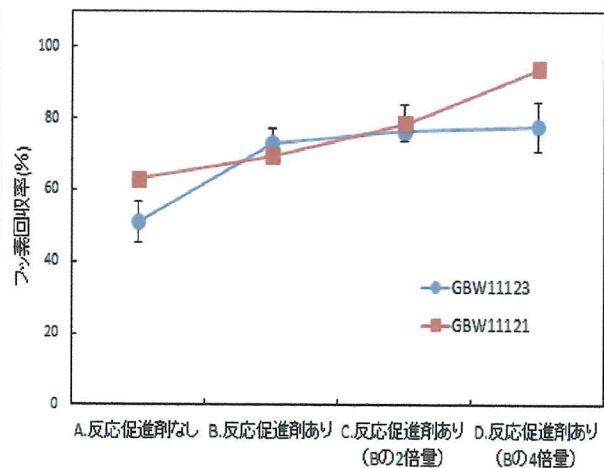
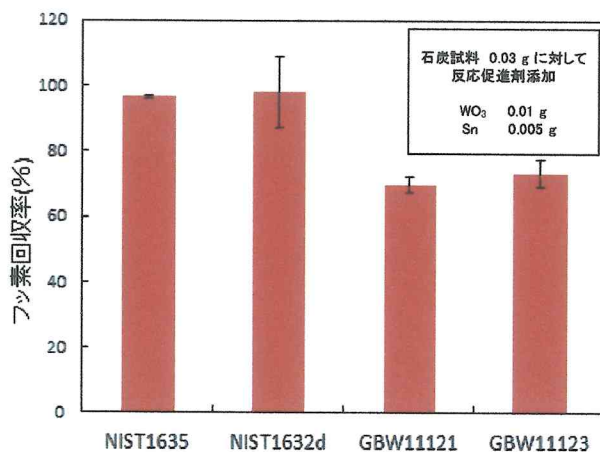


Fig. 2 OFC 法を用いた石炭中フッ素分析 Fig. 3 OFC 法を用いた石炭中フッ素分析

における促進剤添加量の影響

これらの結果より、可燃性固体試料である石炭では、反応促進剤 WO_3 / 試料中のフッ素含有量 = 4000 以上であれば、高回収率が得られることが分かった。よって、難燃性固体試料の OFC 法では、この比以上の反応促進剤を添加することとした。

3.2 難燃性固体（石炭灰）への OFC 法の適用

難燃性固体試料である火山灰については、フッ素含有量が既知の認証標準物質が存在しないため、類似の難燃性無機固体試料でありフッ素含有量の認証値を有する石炭灰認証標準物質を用い OFC 法の適用を検討した。Table 2 に使用した石炭灰認証標準物質中のフッ素含有量を示す。また OFC 法を実施した際の燃焼条件を Table 3 に示す。

Table 2 石炭灰標準物質中のフッ素含有量

石炭灰	フッ素認証値(μg/g)
GBW08402	114
JSAC0521	153

Table 3 石炭灰に対する OFC 燃焼条件

OFC条件	助燃剤	反応促進剤
A	0	0
B	パラフィン 0.05g	0
C	パラフィン 0.05g	WO ₃ 0.04g + Sn 0.02g

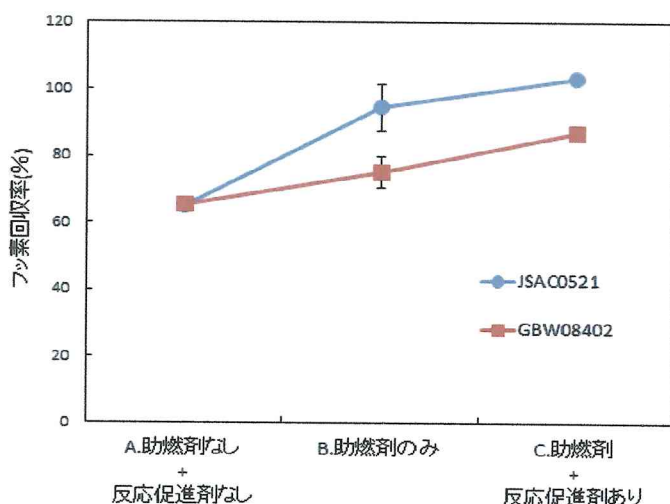


Fig. 4 OFC 法を用いた石炭灰中のフッ素分析

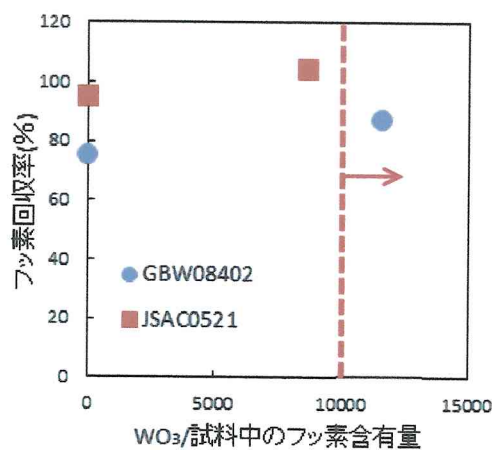


Fig. 5 反応促進剤 WO₃ が石炭灰試料中フッ素回収率に与える影響

Fig. 4 の条件 A に示すように、難燃性固体である石炭灰は石炭のように可燃成分を含まないため、OFC 法を前処理として適用しても試料中のフッ素が完全燃焼せずに吸収液に捕捉できないため 65%程度のフッ素回収率となった。そこで、難燃性固体（石炭灰）中のフッ素を完全燃焼するために燃焼助剤の添加を検討した。最初にグラファイトの添加を試みたが、グラファイト自身に含まれるフッ素濃度が高く分析における

ブランク値が上昇するため助燃剤として適さなかった。次にパラフィン粉末を助燃剤として添加することを試みたところ、フッ素含有量が低くブランク値も分析に影響しないことが分かった。Fig. 4 条件 B に示すように、助燃剤としてパラフィンを添加することで、JSAC0521 灰ではフッ素回収率が 95%と向上した。しかしながら、フッ素含有量が高い GBW08402 灰では、フッ素回収率が 70%程度までしか向上しなかった。GBW08402 灰については、反応促進剤を添加することで、最終的に 80%のフッ素回収率を得ることができた（条件 C）。これらの結果より、石炭灰のような可燃成分を含まない固体試料においても助燃剤および反応促進剤を添加することによって OFC 法を用いた前処理法をフッ素分析に適用できることが分かった。反応促進剤である WO_3 について最適な添加量を検討した結果、Fig. 5 に示すように石炭灰のような難燃性固体試料では、 WO_3 / 試料中のフッ素含有量 = 10000 以上であれば、満足のいくフッ素回収率が得られると考えられる。そこで火山灰試料へ OFC 法を適用する場合は、この比以上の反応促進剤を添加することとした。

3.3 難燃性固体（火山灰）への OFC 法の適用

2014 年 11 月桜島噴火時に、鹿児島市内にて採取した 3 種の火山灰について、3.2 項において石炭灰に対して最適化した OFC 法の条件を用いて、火山灰中のフッ素分析における OFC 法の適用を検討した。火山灰試料については、フッ素含有量を従来法である熱加水分解法により前処理し、イオンクロマトグラフ法による測定を東芝ナノアナリシスに依頼し、全フッ素含有量分析を実施し参考値とした。Table 4 に用いた火山灰中のフッ素含有量を示し、検討に用いた OFC 燃焼条件を Table 5 に示す。

Table 4 鹿児島市内で採取した火山灰中のフッ素含有量

火山灰試料	採取場所・日時	フッ素含有量 ($\mu\text{g/g}$)
A	鹿児島市武町(2014.11.6)	520
B	鹿児島市郡元(2015.5.1)	710
C	鹿児島市郡元(2015.5.29)	490

Fig. 6 に示すように、助燃剤を添加し、反応促進剤を 3.2 項で最適化した比率にて添加した条件（条件 C）を用いて OFC 法による前処理を行い火山灰 A 中のフッ素濃度を測定した結果、フッ素回収率は 50%程度となった。火山灰中のフッ素を単に水抽

出した場合と比較してフッ素の回収率がわずかながら向上していることから、火山灰中の一部のフッ素化合物は、OFC法により揮発し吸収液中へ回収できていると考えられる。石炭灰と比較し火山灰中のフッ素含有量は高いため、OFC法における燃焼を促進するために反応促進剤添加量を増やすことを検討した。Fig. 6の条件D、Eに結果を示すが、反応促進剤の添加量比を増加した場合においても、フッ素回収率はほとんど向上しなかった。火山灰B、CについてもOFC燃焼条件Eにて同様に検討を行ったが、フッ素回収率はそれぞれ65%、55%であった。この結果より、火山灰中のフッ素が、石炭や石炭灰中のフッ素とは異なる化学形態で存在し、それらの化合物に対してはWO₃やSn等の反応促進剤の効果が低いことが考えられる。また、火山灰の粒径(数10~200 μm)は、石炭灰に(10~30 μm)比べて大きいため、現状のOFC法の反応条件では十分に加熱されず、全フッ素が揮発しなかったのではないかと考えられる。火山灰中のフッ素存在形態に応じたOFC法条件の確立が必要と考えられる。

Table 5 火山灰に対する OFC 燃焼条件

OFC条件	試料採取量	助燃剤	反応促進剤
B	0.03g	パラフィン 0.05g	0
C	0.03g	パラフィン 0.05g	WO ₃ 0.02g + Sn 0.01g
D	0.03g	パラフィン 0.05g	WO ₃ 0.04g + Sn 0.02g
E	0.01g	パラフィン 0.05g	WO ₃ 0.06g + Sn 0.03g

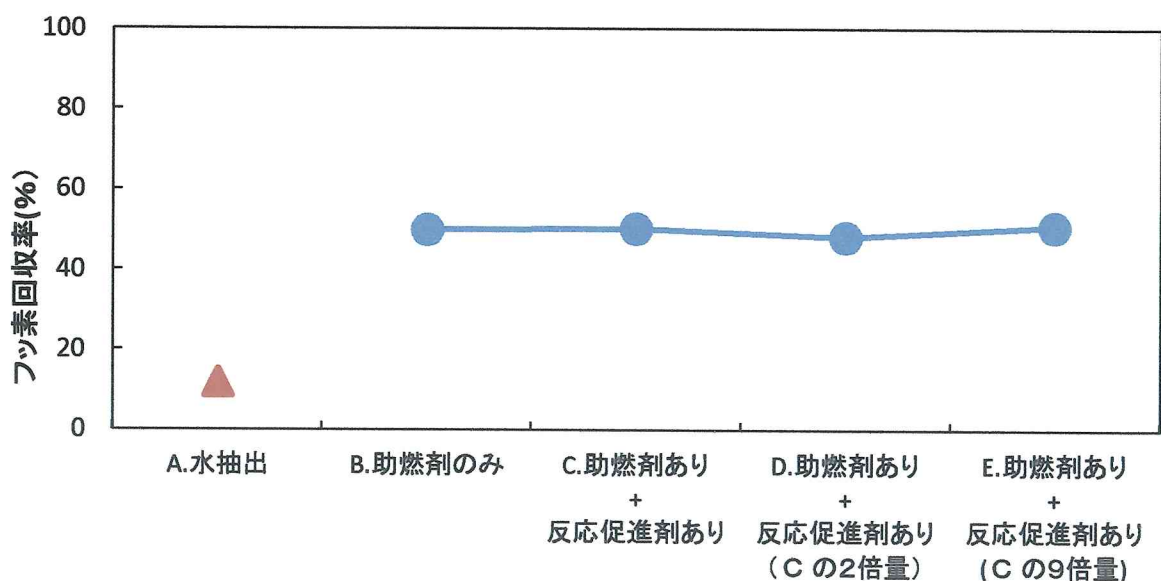


Fig. 6 OFC法を用いた火山灰中のフッ素分析

4. 結論

本申請課題では、難燃性固体試料である火山灰中の全フッ素濃度分析において OFC 法を用いる簡易な前処理法の開発を目的として、石炭や石炭灰、火山灰中の全フッ素濃度分析において OFC 法を適用する条件の検討を行った。OFC 法では可燃成分含有量の低い試料の燃焼が困難であるという欠点を克服するため、難燃性の石炭灰・火山灰に添加する助燃剤の検討を行い、さらに試料中の難溶性フッ素化合物を反応させ、溶出させるために反応促進剤の添加も検討した。灰分量やフッ素含有量の少ない石炭においては、反応促進剤を添加せずに OFC 法を行った場合もフッ素の高回収が可能であり、灰分量やフッ素含有量の多い石炭中では反応促進剤の添加量を増やすことによりフッ素回収率を向上させることができた。また、難燃性固体である石炭灰では助燃剤の添加が必要であることが分かり、助燃剤と反応促進剤を組み合わせることでさらにフッ素分析における前処理法として OFC 法が効果的であることを示した。同じく難燃性固体である火山灰では助燃剤・反応促進剤による効果が火山灰ほど高くなかった。要因として、火山灰中のフッ素は石炭灰とは異なる化学形態で存在し、それらの化合物に関しては WO_3 や Sn 等の反応促進剤による効果がなかったことや火山灰は石炭灰と比較して粒径が大きいため加熱が不十分だったことが考えられる。

5. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、研究助成を頂いたサンケイ科学振興財団に厚く感謝申し上げます。

6. 引用文献

- 1) 環境省 HP, 土壤環境基準, <https://www.env.go.jp/kijun/dojou.html>. (2018 年 3 月).
- 2) 立山諒, 中村公生, 杉本恵, 赤崎いずみ, 岩佐美紀子, 河野通宏, 森下敏朗, 宮崎県衛生環境研究所年報 23, 107 (2011).
- 3) I. Miyagi, H. Shinohara and J. Itoh, Bull. Volcanol. Soc. Japan, 58, 213 (2013).
- 4) G. E. Coote, T. W. Cutress, G. W. Suckling, Nuclear Inst. Methods in Physics Res., B130,

571 (1997).

5) E. M. M. Flores, J. S. Barin, M. F. Mesko, G. Knapp, *Spectrochim. Acta Part B*, 62, 1051 (2007).

Development of simple pretreatment method for fluorine determination in volcanic ash samples

Tsunenori Nakajima

Department of Chemistry, Biotechnology, and Chemical Engineering, Graduate school of
Science and Engineering, Kagoshima University, 21-40 Korimoto, Kagoshima,
890-0065, Japan
TEL: +81-99-285-8337

Abstract

A rapid and convenient analytical method has been developed for the determination of total fluorine in non-combustible inorganic solid samples, such as volcanic ash and coal ash, by use of simple oxygen flask combustion (OFC) pretreatment method. For coal ash samples, fluorine in the non-combustible solid could be combusted with combustion adjuvant and catalyst under OFC process and the resulting gas was absorbed in absorption water. The concentration of fluorine in the filtrate was determined with a fluoride-ion selective electrode (ISE). For volcanic ash samples, the effect of the additives (combustion adjuvant and catalyst) under OFC process was low and the recoveries of fluorine in three actual volcanic ash samples were 50-65%. The fluorine in volcanic ash might be present as non-combustible chemical form.