

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 13 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05906

研究課題名(和文) 火山灰中のフッ素等有害微量元素のオンサイト分析を目指した簡易溶液化法開発

研究課題名(英文) Development of pretreatment method for on-site measurement of trace elements such as fluorine in volcanic ash sample

研究代表者

中島 常憲 (NAKAJIMA, TSUNENORI)

鹿児島大学・理工学域工学系・准教授

研究者番号：70284908

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、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た。OFC法では難燃性試料の燃焼を促進するために、パラフィンなどの助燃剤を添加した。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触媒の添加も行った。石炭灰や火山灰など難燃性固体試料では助燃剤や反応触媒を添加しない場合はフッ素の回収率が低かったが、助燃剤、反応触媒の添加において、フッ素回収率の向上がみられた。また、分解液中のF検出法として、比色分析であるランタンアリザリンコンプレキソン(ALC)法を適用することが可能であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

火山灰は高濃度のフッ素を含み、水源汚染など環境影響をもたらす。鹿児島のような活火山が都市周辺に存在する地域では、火山灰降下後速やかに含まれるフッ素などの元素分析を行うことが重要であり、オンサイトでの簡易分析が望まれる。本研究で開発するOFC法を用いる溶液化法は、従来法にはない「簡便・迅速」かつ「オンサイトでの処理が検討可能」という特徴を有しており、市販の簡易フッ素分析キットとの組み合わせにより簡易分析法として普及が期待できる。また、本研究にて開発する手法は、廃棄物試料中フッ素の現場での分析に応用が期待でき、火山災害のみならず廃棄物の安全なリサイクル促進という観点からも意義深い。

研究成果の概要(英文)：In this study, a simple pretreatment method for on-site measurement of total fluorine and other trace elements in volcanic ash sample was investigated by the sample solution method using the oxygen flask combustion method (OFC method). In the OFC method, a combustion improver, such as paraffin, was added to promote combustion behavior of the incombustible volcanic ash sample. Furthermore, the addition of a reaction catalyst was investigated to improve the solubility of the fluorine compounds in the sample solution after OFC. The recovery of fluorine for incombustible solid samples, such as coal ash and volcanic ash was lower when the combustion improver and the reaction catalyst were not added. However, the recovery of fluorine was improved by the addition of the combustion improver and the reaction catalyst. Also, it was possible to apply the lanthanum alizarin complexone (ALC) method, which is a colorimetric analysis, as a simple F measuring method in the OFC pretreatment solution.

研究分野：環境分析化学

キーワード：火山灰 フッ素 簡易前処理法 オンサイト分析 酸素フラスコ燃焼法 比色分析

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

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、有望なり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。また、鹿児島のような活火山が都市周辺に存在する地域では、火山灰降下後速やかに含まれるフッ素などの元素分析を行うことが重要であり、オンサイトでの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、火山灰のような難燃性固体試料には、従来の OFC 法は不向きであり、適用した例はほとんどなかった。

2. 研究の目的

本研究では、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を行い、比色分析法などの簡易なフッ素分析法と組み合わせることで、オンサイトでも利用可能な簡易分析法の開発を目的とした。目的達成のために、模擬試料を用いる OFC 法の最適化(燃焼助剤、反応触媒の選定)、最適化した溶液化法の実試料への適用、オンサイト分析を目指した比色分析法の検討を行った。

3. 研究の方法

(1) OFC 法による前処理

3M 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(WO₃, 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、酸素を充填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キングするために、1 M クエン酸ナトリウム・クエン酸二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。

(2) イオン選択性電極によるフッ化物イオン濃度測定

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(μg/g)を算出した。

(3) ランタンアリザリンコンプレキソン法(La-ALC法)によるフッ化物イオン濃度測定

溶液中のフッ素分析には La-ALC 法を用いた。アセトン 2 ml、5%に調製したアルフッソン試薬(同仁化学)を 1 ml、所定濃度のフッ素標準液を 10 ml フラスコに添加した。またフッ素と錯体を形成するカチオンに対するマスキング剤としてアセチルアセトンを 100 mmol/L となるように添加した。超純水で定容し、1時間静置した。前処理した試料溶液についても同様の操作を行った。紫外可視分光光度計にて 620 nm における吸光度を測定し、検量線法によりフッ素濃度を算出した。

4. 研究成果

(1) 模擬試料(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 法の最適化を検討した。表 1 に OFC 法を実施した際の燃焼条件を示す。

図 1 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。図 1 の条件 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、反応触媒(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触媒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。反応触媒である WO_3 について最適な添加量を検討した結果、図 2 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た。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。

(2) 火山灰試料への 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、上記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依頼分析により実施し、全フッ素含有量の参考値とした。表 2 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 燃焼条件を表 3 に示す。

表 1 模擬試料(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

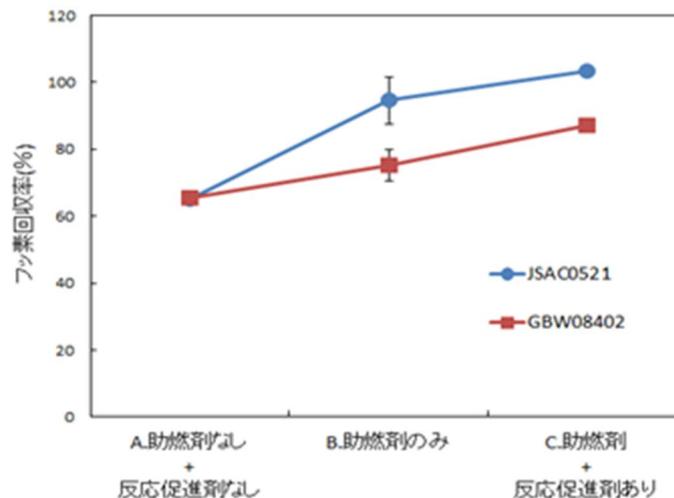


図 1 OFC 法を用いた模擬試料(石炭灰)中のフッ素分析

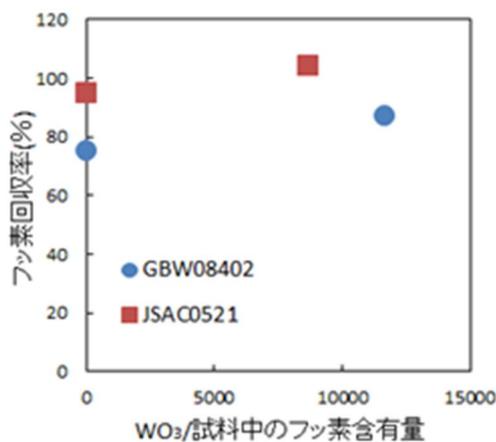


図 2 反応促進剤 WO_3 がフッ素回収率に与える影響

表 2 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

より前処理し、イオンクロマトグラフ法による測定を依頼分析により実施し、全フッ素含有量の参考値とした。表 2 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 燃焼条件を表 3 に示す。

図3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触媒添加量

表3 火山灰試料に対する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

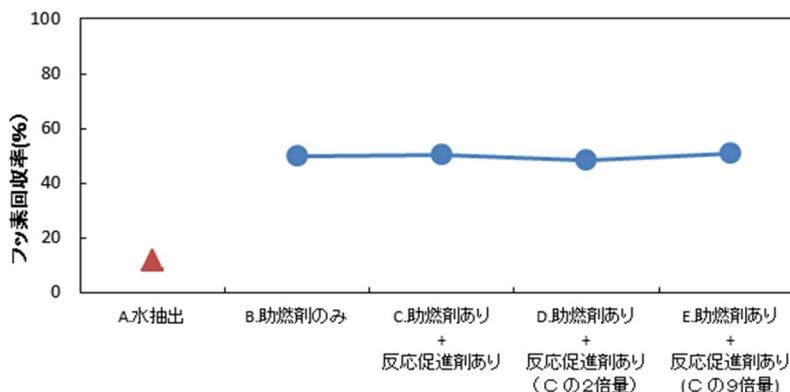


図3 OFC法を用いた火山灰試料中のフッ素分析

を増やすことを検討した。図3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)比べて大きいために、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。

(3) オンサイト分析を目指した比色分析法の検討

OFCにより得た分解液中のフッ素濃度分析について、オンサイトでも利用可能なパックテストなどの簡易分析キットに利用される比色分析法の適用を検討した。水溶液中のフッ化物イオンの比色分析に一般に用いられる、ランタンアリザリンコンプレキソン法(La-ALC法)を用いて検討を行った。まず、La-ALC法に影響を与えるOFC分解液中の共存イオンの考察を行った。

共存イオンの影響をモデル的に検討するために、ICP-MSを用いて模擬試料のOFC分解液中の共存元素濃度を測定した結果、Al、Fe、Caといった元素がLa-ALC法に影響する可能性が高いことが分かった。そこで、OFC分解液中に所定濃度のAl、Fe、Caを添加し検討した結果、Fe、Caは溶液中のフッ素に対して、10-100倍共存しても、比色分析法による測定結果に影響がないが、Alについては、1/10程度の濃度で共存すると影響を受けることが分かった。そこで、Alのマスキング剤として、EDTA、CyDTA、クエン酸、アセチルアセトン分解液に添加しLa-ALC法を適用することを検討したところ、アセチルアセトンが、Alマスキング剤として効果が高いことが分かった。

図4に示すように、F濃度5.0 mg/Lに調製した溶液について、Alを0.25、2.5 mg/L添加した場合においても、アセチルアセトンをAlマスキング剤として添加することで、La-ALC法へのAlイオン共存の影響を低減することが可能であった。

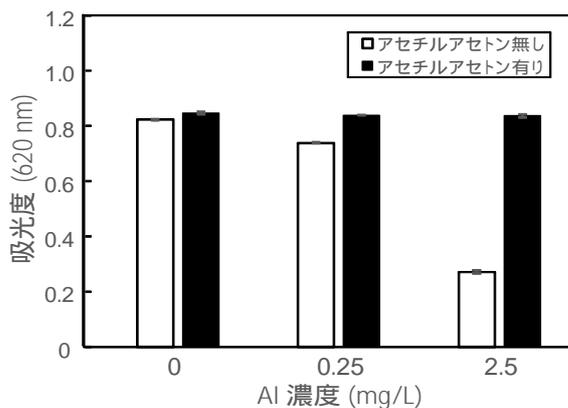


図4 マスキング剤(アセチルアセトン)の効果の検討

最後に、最適化した OFC 法と比色法である La-ALC 法を組み合わせ、模擬試料である石炭灰認証標準物質および土壌認証標準物質中の全フッ素含有量の分析を行った。図 5 に示すように、JSAC0521 については、フッ素回収率が 76% と少し低い値となったが、そのほかの模擬試料については、フッ素回収率が 90-100% であり、OFC による前処理法と La-ALC 法による比色分析法を組み合わせることで、火山灰類似の固体試料中の全フッ素含有量が測定可能であることが示された。実際の火山灰試料についても、助燃剤および反応触媒の最適化を進めることで、同法の適用が可能になることが示唆される。

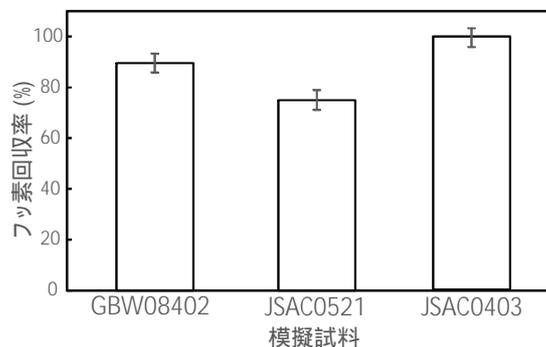


図 5 OFC+La-ALC 法による模擬試料中の全フッ素含有量分析

本研究により、OFC 法と比色分析法を組み合わせることで、火山灰のような難燃性固体試料中のフッ素濃度のオンサイト分析が可能を示すことができた。

< 引用文献 >

- 環境省 HP, 土壌環境基準, <https://www.env.go.jp/kijun/dojou.html>. (2020 年 6 月).
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).
I. Miyagi, H. Shinohara and J. Itoh, Bull. Volcanol. Soc. Japan, 58, 213 (2013).
G. E. Coote, T. W. Cutress, G. W. Suckling, Nuclear Inst. Methods in Physics Res., B130, 571 (1997).
E. M. M. Flores, J. S. Barin, M. F. Mesko, G. Knapp, Spectrochim. Acta Part B, 62, 1051 (2007).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 川口悠太, 中島常憲, 高梨啓和, 大木 章
2. 発表標題 酸素フラスコ燃焼とランタンアリザリンコンプレキソン法を組み合わせた石炭中のフッ素分析法の開発
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中島常憲, 園田愛留音, 高梨啓和, 大木 章
2. 発表標題 マイクロ波支援酸分解を前処理法とする桜島火山降灰中の無機元素分析におけるフッ化水素酸の影響
3. 学会等名 第28回環境化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤沙織, 園田愛留音, 中島常憲, 高梨啓和, 大木 章
2. 発表標題 桜島火山降灰中の微量元素溶出と存在形態の関係
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中島常憲, 川口悠太, 藤田裕季, 高梨啓和, 大木 章
2. 発表標題 石炭および石炭灰に含まれるフッ素の水環境への溶出と簡易分析法の開発
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川口悠太、村上凧、中島常憲、高梨啓和、大木章
2. 発表標題 石炭および石炭灰に含まれるフッ素の溶出と酸素フラスコ燃焼法を用いた分析法の開発
3. 学会等名 第55回石炭科学会議
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 園田愛留音、杉安雅貴、伊藤沙織、中島常憲、高梨啓和、大木章
2. 発表標題 桜島火山降灰に含まれる微量元素の分析と溶出
3. 学会等名 第27回環境化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中島常憲、富士龍正、高梨啓和、大木章
2. 発表標題 固体環境試料に含まれるフッ素の水環境への溶出と簡易分析
3. 学会等名 日本分析化学会第66年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 園田愛留音、杉安雅貴、中島常憲、高梨啓和、大木章
2. 発表標題 桜島火山降灰の微量元素分析と溶出挙動
3. 学会等名 日本分析化学会第66年会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----