

逐次抽出分析法によるフッ素の存在形態の検討

鹿島建設 正会員 ○河野 麻衣子
 鹿島建設 正会員 河合 達司
 鹿島建設 正会員 川端 淳一

1. 目的

自然由来重金属類の土壤汚染物質の原因になることが多いフッ素は、しばしば迅速分析で汚染土の判定に迅速分析が適用されることがあるが、現場の試料によっては公定分析法と相関が取れないケースがある。その原因の一つとして、迅速分析法の試料の前処理方法が公定法と異なり、試料の調整で風乾していないことが考えられる。(図-1) 風乾の前後では土壤の酸化還元電位 (ORP) が変化し、ORP が重金属の溶出量に影響を与えることが指摘されている¹⁾。また、土壤中におけるフッ素を含む重金属類は分子やイオンなど形を変えて固相や気相、液相で存在しているが、重金属の溶出は化合形態によっても大きく異なること

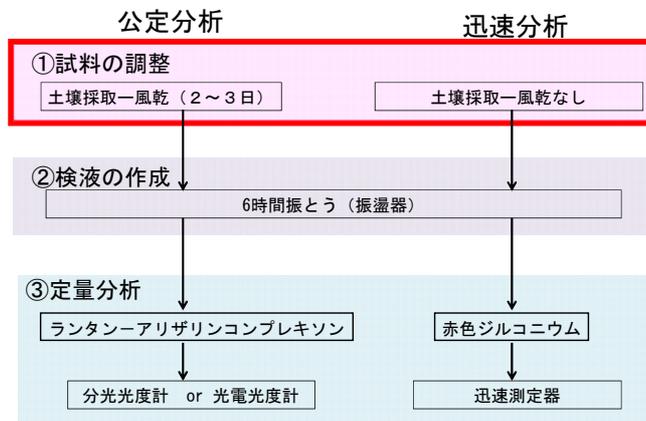


図-1 公定分析と迅速分析のフッ素溶出量分析手順

から、溶出性の評価のためには重金属の存在形態を検討した事例もある²⁾。我々は風乾有無のフッ素の存在形態を調べるために、異なる抽出液による抽出量の割合からフッ素の形態を推定できる逐次抽出法を用いた。更に地山の奥に位置しているような嫌気状態の土壤では還元化が促進されていると考えられることから、風乾と同じくフッ素の存在形態に影響があるものと想定される。よって嫌気状態の試料も加え、フッ素の存在形態を検討した。

2. 風乾によるフッ素の溶出量の影響

風乾の有無によって溶出量が変わることを確認するために、自然由来のフッ素の汚染を含む海性粘土試料を用いて風乾無で振盪するパターンと、風乾有で振盪するパターンで迅速分析を行い、公定分析とクロスチェックを行った(図-2, 3)。その結果、図-2 より風乾無では公定分析より全体的に値が低くなる傾向にあり、公定分析の値から外れる結果になった。一方、図-3 より風乾有の迅速分析では値が高くなり、公定分析との相関が改善された。このことから、風乾操作が試料中のフッ素が溶出しやすい環境影響であることを示唆している。

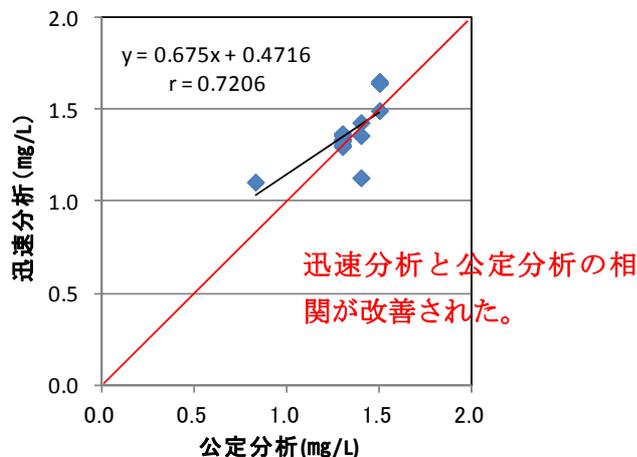
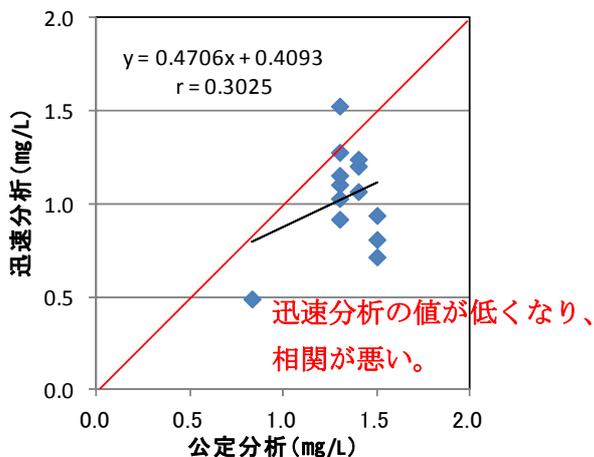


図-2 風乾無の公定分析と迅速分析のクロスチェック

図-3 風乾後の公定分析と迅速分析のクロスチェック

キーワード 自然由来フッ素, 逐次抽出分析, 分析前処理, 存在形態,

連絡先 〒182-0036 東京都調布市飛田給2丁目19番地1号 鹿島建設株式会社 TEL042-489-6671

3. 逐次抽出法

風乾有無によって溶出量の影響を確認できたので、逐次抽出分析により、風乾の差によるフッ素の存在形態を検討した。抽出液は全部で5種類の画分、水溶性、中性、酸可溶性、還元性、酸化性に設定した。抽出操作は下記のとおりである。

検液1では蒸留水で16時間攪拌し、固液分離後ろ過。

検液2は1.0M酢酸で中和滴定し、固液分離後ろ過。

検液3では0.11M酢酸で16時間攪拌し、固液分離後ろ過。

検液4では0.5M塩化ヒドロキシアニオンモニウムで16時間攪拌し、固液分離後ろ過。

検液5では8.8M過酸化水素で85°C一時間加熱した後1.0M酢酸アンモニウムを加え、16時間攪拌し、固液分離後ろ過。

それぞれのろ液からフッ素の抽出量 (mg/l) を求めた。試験の試料は2と同様、自然由来フッ素汚染を含む海性粘土を用いた。試験ケースは風乾有、好気状態で抽出する風乾無、嫌気状態で抽出する風乾無の3検体である。嫌気状態の試料は、酸素濃度0%の嫌気チャンバー内で抽出操作を実施した。図-4に各抽出液を用いた抽出法のフローを示した²⁾。

4. 結果

あらかじめ試料中のフッ素の全含有量を分析し、各検液からの抽出量 (mg/l) を含有量 (mg/kg) に換算した。全含有量から全ての抽出量を差し引いた量が残渣として図-5に各試料によるフッ素の含有量の結果の比較を示す。図-5より、フッ素からの抽出量は全体の含有量の30%前後しかなく、多くが残渣であることが確認された。

また、風乾有では風乾無(好気・嫌気)より検液1の水溶性物質の抽出量が多いことが分かった。また嫌気の風乾無では検液1以外の抽出量が他の2試料よりも多い事が分かった。

5. 考察

フッ素の全含有量のうち抽出される量が30%前後で、残りの70%前後が残渣であることから、試料中のフッ素のほとんどが強酸で抽出しないと検出されないほど、強固な化合物を形成しているものと推察される。また、風乾有の試料の方が風乾無と比較して水溶性検液の抽出量が多いことから、風乾によって溶出量が増加することが存在形態より実証された。フッ素自体は風乾により酸化されてもフッ化物イオンのまま変化しないため、溶出しやすくなることは考えづらいが、フッ素が吸着している物質が酸化されて間接的にフッ素が溶出しやすい状態に変化した可能性が考えられる。また嫌気状態での試料が水溶性以外の抽出液で比較的多く抽出されたことから、ORPとフッ素の存在形態の関係について更に検討の余地があると考えられる。

6. まとめ

風乾することでフッ素の水溶性物質の存在形態が多くなることから風乾がフッ素の溶出の影響を与えることを確認した。また、嫌気状態での抽出量が風乾有や好気状態の風乾無とも抽出傾向が異なることから更なる検討が今後必要である。

7. 参考文献

- 1) 佐々木 靖人他、独立行政法人 土木研究所平成19年度重点プロジェクト研究報告書重点プロジェクト研究 8.5
- 2) 貫上 佳則他、土木学会論文集 G、Vol.4、304-313、2008.12

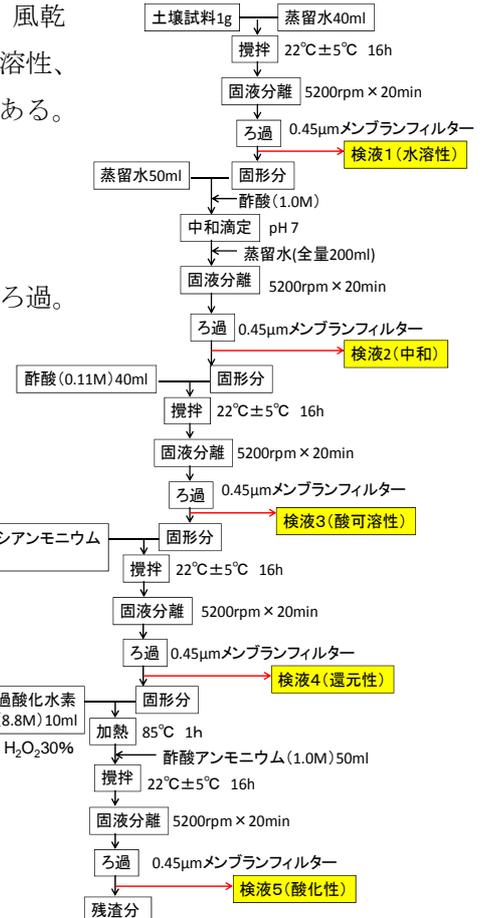


図-4 逐次抽出法による各検液の抽出フロー

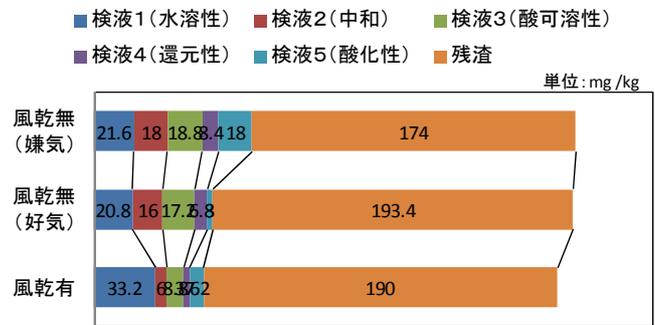


図-5 各検液によるフッ素の含有量の比較