

「幅広いサンプルに適用できる全シアン、ふっ素化合物、フェノール類、アンモニア用小型蒸留装置 およびフローインジェクション分析装置の紹介」

日東精工アナリテック株式会社

はじめに

環境水、排水、土壌溶出液中の全シアン、ふっ素化合物、フェノール類、アンモニアの分析においては、全てのサンプルが清浄ではなく、異物が混入している場合、溶液が着色している場合、煩雑な共存物質が共存している場合がある。また、目視で清浄と判別できるような場合でも溶液中に分析対象物と共に様々なイオンが溶存していると安定な錯体(例えば、シアン化物イオンと金属イオンのような陽イオンが共存すると金属シアン錯体を形成する)を形成するため、吸光光度法といった分析操作のみでは正しい結果が得られないこともある。このような場合には分析操作の前に蒸留という前処理が必要となる。

一方、全シアン、ふっ素化合物、フェノール類、アンモニアの分析方法として、工場排水試験法(JIS K 0102)では蒸留を行って分析対象物を吸収液へ捕集させた後、吸光光度法やイオン電極法によって測定することが記載されている。この分析原理は工場排水だけでなく、土壌(土壌溶出液含む)、海水、下水などといった幅広いサンプルにも適用されているため、環境分析を行う多くの機関では分光光度計のような装置と共にバッチ式の大型蒸留装置が用いられている。さらに大型蒸留装置を複数台並列して使用することによって、処理能力を上げることも可能であるが、このような運用方法は十分な実験スペースを確保できる場合に限られる。また、マントルヒーターを熱源にした場合には多くの電気を消費するため、ランニングコストもかかってしまう。そのため、少スペース性/省電力性で同時に複数検体蒸留することができる装置が望まれる。

吸光光度法は従来から用いられている手法で発色試薬を用いて分析対象物と反応させて測定するものである。この分析法は比較的容易に分析できることから多くの分析機関で行われているが、手操作による分析作業である。また、分析後に生じる廃液量は約 50-100 ml 程度となるため、検体数が多いほど廃液処理費が増加する。そのため、分析機関では多くの検体数を効率良く測定することができ、少試薬量で多検体を分析できる自動分析装置が望まれる。

一方、ポンプ、反応槽、検出器を用いて吸光光度法の分析操作の自動化を図った分析計として流れ分析が一例として挙げられる(JIS K 0170)。この流れ分析法の一つであるフローイ

ンジェクション分析(Flow Injection Analysis : FIA)法は、チューブ内に連続的にキャリアーと試薬を流し、その流れの中に試料を導入して混合・反応を行わせて反応生成物を検出する手法である。この手法では吸光光度法以外にも蛍光光度法、化学発光法など種々の分析原理を導入することができる。一般的な FIA 法ではイオンクロマト法のように分離カラムを有しないため、同時に多種類の分析項目の分析には適さないが、高い分析処理能力を有することから特定分析対象物の多検体測定をする場合には非常に有効な手段である。

日東精工アナリテックでは全シアン、ふっ素化合物、フェノール類、アンモニアの蒸留及び分析できる装置として卓上サイズの小型蒸留装置と自動、迅速、高感度分析を可能とした蒸留項目分析用 FIA 装置を開発したので紹介する。

小型蒸留装置 DS-5100 について

◆蒸留原理

小型蒸留装置に導入している蒸留原理は JIS K 0102 に記載されているものである。

全シアン：

りん酸酸性(pH2 以下)条件下でエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウムを共存させて加熱蒸留し、水酸化ナトリウム溶液にシアン化水素を吸収捕集させる。

ふっ素化合物：

硫酸もしくは過塩素酸酸性下で水蒸気蒸留して、水酸化ナトリウム溶液に吸収捕集させる。

フェノール類：

りん酸酸性(pH 約 4)で硫酸銅(II)の存在下で加熱蒸留し、留出分離させる。

アンモニア：

酸化マグネシウム存在下(弱アルカリ性下)で加熱蒸留し、硫酸溶液に吸収捕集させる。

◆装置構成及び特徴

日東精工アナリテック製小型蒸留装置 DS-5100 全体図を図 1 に示す。熱源としてアルミブロックヒーターを用いており、サンプルと蒸留試薬を入れる試料容器、気液分離を行う蒸留管、気体を液化する冷却管、吸収液に捕集させるための冷却

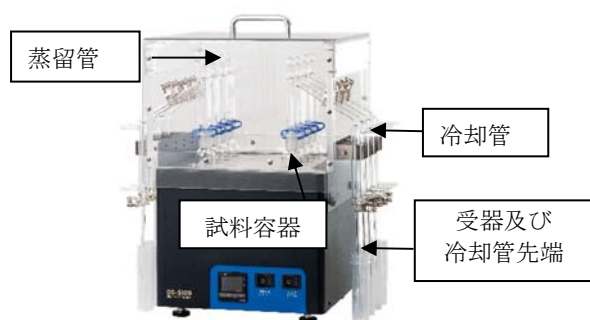
管先端から構成される。

この小型蒸留装置の特徴を 1)から 8)に示す

1) 1台で全シアン、ふっ素化合物、フェノール類、アンモニアを同時に複数検体蒸留できる(表 1)

表 1 同時に蒸留可能検体数及び蒸留時

分析項目	同時に蒸留可能な検体数	蒸留時間 (昇温時間含む)
ふっ素	4検体	約30-50分
全シアン	8検体	約40分
フェノール	8検体	約50分
アンモニア	8検体	約40分



290mm(W)×312mm(D)×230mm(H)約 18 kg, 800VA

図 1 DS-5100 全体図(同時に 8 検体蒸留時)

- 2) 清浄なサンプルから異物含有サンプル、煩雑な共存物質含有しているサンプルへ適用できる
- 3) 最小限の設置スペース(卓上サイズ)
- 4) 蒸留試薬の使用量が少量で済む(廃液量は最小限)
- 5) 洗浄や試薬試料の分注といった作業負担を最小限にできる
- 6) 安定した蒸留温度を供給できる熱源(アルミブロックヒーター)
- 7) 安定したふっ素の水蒸気蒸留(図 2)

蒸留試薬を含んだサンプル中へ水蒸気を安定的に吹き込めるようにするためにエア供給装置(AIR-5000B)を使用する。

8) 分光光度計やイオン電極計といった分析装置との併用も可能



図 2 ふっ素の水蒸気蒸留時(同時に 4 検体)

◆DS-5100 のメリットについて

国内で一般的に使用されている大型蒸留装置は 1 式のみでも

約 250mm(W)×約 1200mm (H) 程度あるため、複数台並べると大幅な実験スペースの確保が必要となる。それに対し、同時に複数検体の蒸留が可能な DS-5100 は通常の実験台に設置できる。一方、蒸留時には人体へ有害性を示すようなガスを発生させることもある。例えば、全シアンの蒸留の場合には、サンプル中からシアン化水素ガスを発生させるが、このガスは人体に対して猛毒である。さらに硫化物イオンが共存しているとシアン化水素だけでなく、硫化水素の発生も生じるため、安全上の問題から蒸留装置をドラフト内で設置することが望ましい。DS-5100 では蒸留装置の小型化と共にドラフト内での設置を可能とした装置構成となっている(図 3)。



図 3 ドラフト内でのシアン蒸留



◆大型蒸留装置と小型蒸留装置による蒸留比較

各種サンプルに対して大型蒸留装置(JIS 法に準拠した蒸留方法)及び小型蒸留装置でそれぞれ得た留出液中のフッ化物イオン濃度をイオン電極法にて測定したところ、2 法でほぼ同様の結果が得られている(表 2)。

表 2 ふっ素の水蒸気蒸留法比

	フッ素分析値/mgL ⁻¹	
	本法 ¹⁾	JIS法 ²⁾
工程水①	11.5	11.6
工程水②	10.3	10.3
工程水③	19.3	20.0
工程水④	7.5	8.2
工程水⑤	23.6	23
工程水⑥	15.6	14
工程水⑦	4.6	4.1
中和ろ液	164	163

フローインジェクション分析装置 FIA-300 について



◆測定原理

蒸留項目分析用装置 FIA-300(図 4)は本体一台で蒸留項目の測定が可能であり、次に示す測定原理(JIS K 0102 と同様の原理)が導入されている。

シアン化物イオン(4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法)：アルカリ性下のシアン化物イオン溶液を中和後、クロラミン T 溶液と反応させて塩化シアンを形成させる。さらに 4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン溶液と反応させて青色の錯体を形成させてその吸光度を測定する(極大吸収波長 636 nm)。

ふっ化物イオン(ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法)：フッ化物イオンとアルフッソン(商品名)との反応によって、青色錯体を形成させてその吸光度を測定する(極大吸収波長 620 nm)。

フェノール(4-アミノアンチピリン吸光光度法)：pH 約 10 でフェノールと 4-アミノアンチピリン溶液とへキサシアノ鉄(III)カリウム溶液を混合・反応させて赤色錯体を形成させてその吸光度を測定する(極大吸収波長 510 nm)。

アンモニア(インドフェノール青吸光光度法)：次亜塩素酸塩存在下でアンモニウムイオンとサリチル酸ナトリウム溶液を混合・反応させて生じる青色の錯体を形成させてその吸光度を測定する(極大吸収波長 660 nm)。

◆装置構成及び装置特徴

FIA-300 はキャリアー及び試薬を送液するためにダブルプランジャーポンプ 2 台、サンプルと試薬の混合・反応促進させるためにヒーター1 台、検出器(干渉フィルター交換タイプ)を搭載している。また、この FIA-300 本体にオートサンプラーを接続することによって、サンプルの自動注入も可能であり、最大 100 検体まで測定が可能である。

優れたポンプ性能

本装置のダブルプランジャーポンプでは 1 ストロークあたり約 5 μ L と非常に少量であるため、導入されたサンプル(0.2 ~0.5ml)と試薬は合流した時点から混合が効率良く行うことが

できる。また、このポンプは定流量の送液安定性や耐久性に優れているといった特徴も有している。

汚れにくい分析場(反応コイル)及びわかりやすい配管構成

サンプルと試薬の混合・反応を行う反応コイルとして耐薬品性に優れた PTFE 製チューブを用いており、分析作業者が装置前面から配管全体を確認できるよう FIA 装置前面部に配管トレーが設置されている(図 5)。FIA 装置の大きな特徴の一つとしてもわかりやすい配管構成であるため、チューブや継ぎ手といった交換しやすく、メンテナンス性に優れている。

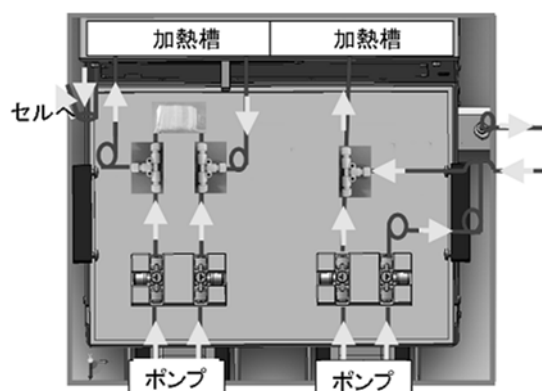


図 4 配管トレー(FIA 装置前面部)

◆DS-5100 及び FIA-300 による分析結果

FIA シグナル

FIA-300 では蒸留して得た留出液中の各分析対象物の測定や検量線溶液の測定ができる。各分析項目とも 1 時間あたり、概ね 20-30 検体の処理ができ、廃液量は 1 分析あたり 1-2ml 程度である。各分析項目を連続的に測定した結果を図 6 に示す。

全シアン蒸留：シアン化合物の分解-蒸留の確認

シアン化カリウム標準溶液及びフェリシアン、フェロシアンといったシアン化合物溶液を試料容器へ適量採取後、蒸留試薬を加えて DS-5100 にて蒸留し、その留出液を FIA-300 にて測定したところ、回収率は 97-102%と良好な結果が得られた(表 3)。

シアン化合物	CN ⁻ 添加量/ μ g	回収率	
		1回目	2回目
フェリシアン化カリウム	500	100%	100%
フェロシアン化カリウム	500	100%	102%
シアン化カリウム	500	99%	98%
"	5	97%	97%

表 3 シアン化物イオン及びシアン化合物の蒸留の回収率

ふっ素蒸留：ふっ素化合物の分解-蒸留の確認

フッ化ナトリウム、テトラフルオロケイ酸、テトラフルオロホウ酸を 500 µg 試料容器に採取し、蒸留試薬を加えた後に水蒸気蒸留をした結果を表 4 に示す。酸として過塩素酸または硫酸を用いた場合のどちらでも各種設定温度において良好な回収率が得られた。

表 4 ふっ素化合物の蒸留の回収率

過塩素酸使用時			硫酸使用時				
化合物	添加量/µg	回収率		化合物	添加量/µg	回収率	
		1回目	2回目			1回目	2回目
H ₂ SiF ₆	500	100%	99%	H ₂ SiF ₆	500	103%	98%
HBF ₄	500	99%	100%	HBF ₄	500	98%	100%
NaF	500	98%	99%	NaF	500	98%	96%

◆実サンプルへの応用

工程水中のふっ素の分析

表 5 に排水及び海水中のふっ素蒸留-分析した結果を示す。

JIS 法とほぼ一致する良好な結果が得られた

表 5 排水及び海水中のふっ素分析値比較

サンプル名	F-定量値/mgL ⁻¹	
	小型蒸留-FIA法	JIS法
排水(最終放流水)	1.0	1.1
排水(脱フッ素処理水)	0.6	0.6
海水(表層)	0.9	0.8
排水A	14.7	14.0
排水B	2.53	2.45

排水及び下水関連中の全シアンの分析

表 6 に 3 種類の排水及び 2 種類の下水試料中の全シアンの蒸留-分析比較した結果を示す。JIS 法に準拠した方法と一致する分析結果が得られた。

排水中のフェノール及びアンモニアの分析

表 7 と 8 にフェノール及びアンモニアの分析結果を示す。

本法の分析結果は他法と一致する良好な結果が得られた。

表 7 排水サンプル中のフェノールの蒸留

サンプルの種類	分析値 (mg/L)	
	JIS法	小型蒸留-FIA法
排水A	0.22±0.02	0.19±0.00 0.19±0.01
排水B	ND (0.03±0.02)	ND(<0.02) ND(<0.02)

表 8 排水サンプル中のアンモニアの蒸留

サンプル種類	分析値/ppm		
	JIS法	小型蒸留-FIA法	燃焼化学発光法
排水A	32.2	31.6±0.2	-
排水B	-	1.34%	1.37%

まとめ

分析業務を行う実験室には pH 計や滴定装置のような汎用装置から ICP 分析のような大型分析装置まで所有されている。一方、排出基準が厳しくなると同時に管理の必要な分析項目が増えていくことから、実験室内に一種類でも多くの分析機器の設置が必要となってくるため、多用途かつ少スペース性の分析装置が理想となる。また、実業者は一つの分析を専属するだけでなく、多種類の装置を併用して分析作業を実施しているため、如何に作業効率を向上させるかが重要な点として挙げられる。さらに今回記載した蒸留項目の分析においては、清浄なサンプルだけでなく、懸濁したサンプルから様々な共存物質を含んだサンプルを処理できることともに複数項目の蒸留項目を分析できる装置が必要となる。こういった要望から弊社では、ドラフト内に設置可能な多連式小型蒸留装置(DS-5100)及び蒸留項目分析用 FIA 装置(FIA-300)を開発した。

今後は現場で実用的に測定されている様々なサンプルに対応し、より多くの顧客のニーズに答えていきたいと考えている。

■お問い合わせ先

日東精工アナリテック株式会社

〒242-0007

神奈川県大和市中央林間 7 丁目 10 番 1 号

三機大和ビル

TEL : 046-278-0036 FAX : 046-278-0037

URL : <http://www.n-analytech.co.jp>

info@ns-at.com