

# 令和5年度 水質分析精度管理調査解析結果 ふっ素及びその化合物

埼玉県環境科学国際センター  
水環境担当

# 試料の調整濃度

No.	名称	化学式	調製濃度
①	ふっ化物イオン標準液	F <sup>-</sup> (NaF)	3.0 mg/L (Fとして)
②	テトラフルオロホウ酸カリウム	KBF <sub>4</sub>	3.0 mg/L (Fとして)
—	超純水		

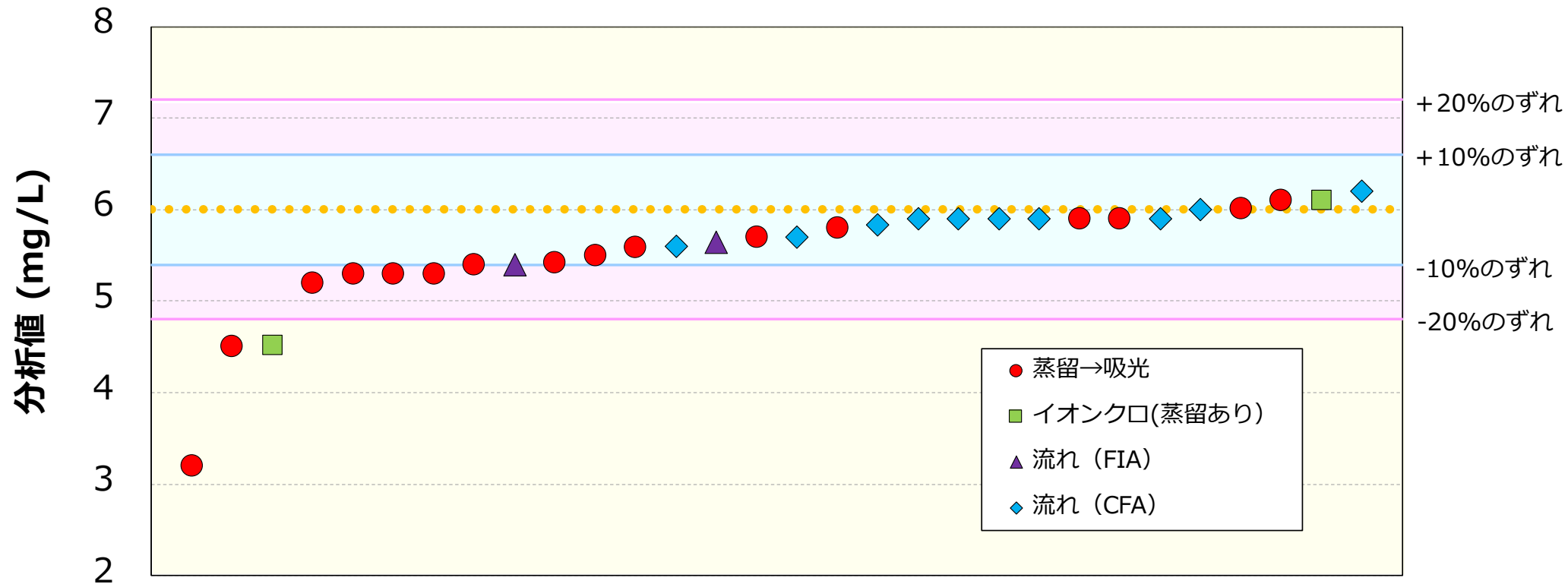
- ふっ素として**6.0**mg/Lの設定

# 分析結果：Zスコア

項目	参加事業所数	平均値 (mg/L)	CV (%)	判定		
				$ Z  \leq 2$	$2 <  Z  < 3$	$3 \leq  Z $
ふっ素及びその他化合物	29 (28)	5.57 (5.65)	11 (7.4)	26	2	1

- 参加機関29 (+1)
- Grubbsの棄却検定で1機関の結果が棄却 (計算間違いが理由)
- 平均値5.57 (5.65) mg/Lは調製濃度6.0mg/Lより低値 (92%)
- Zスコア2以上の機関は2機関、3以上の機関は1機関
- R3年度の環境測定分析統一精度管理調査で平均値5.72mg/L、CV7.76%

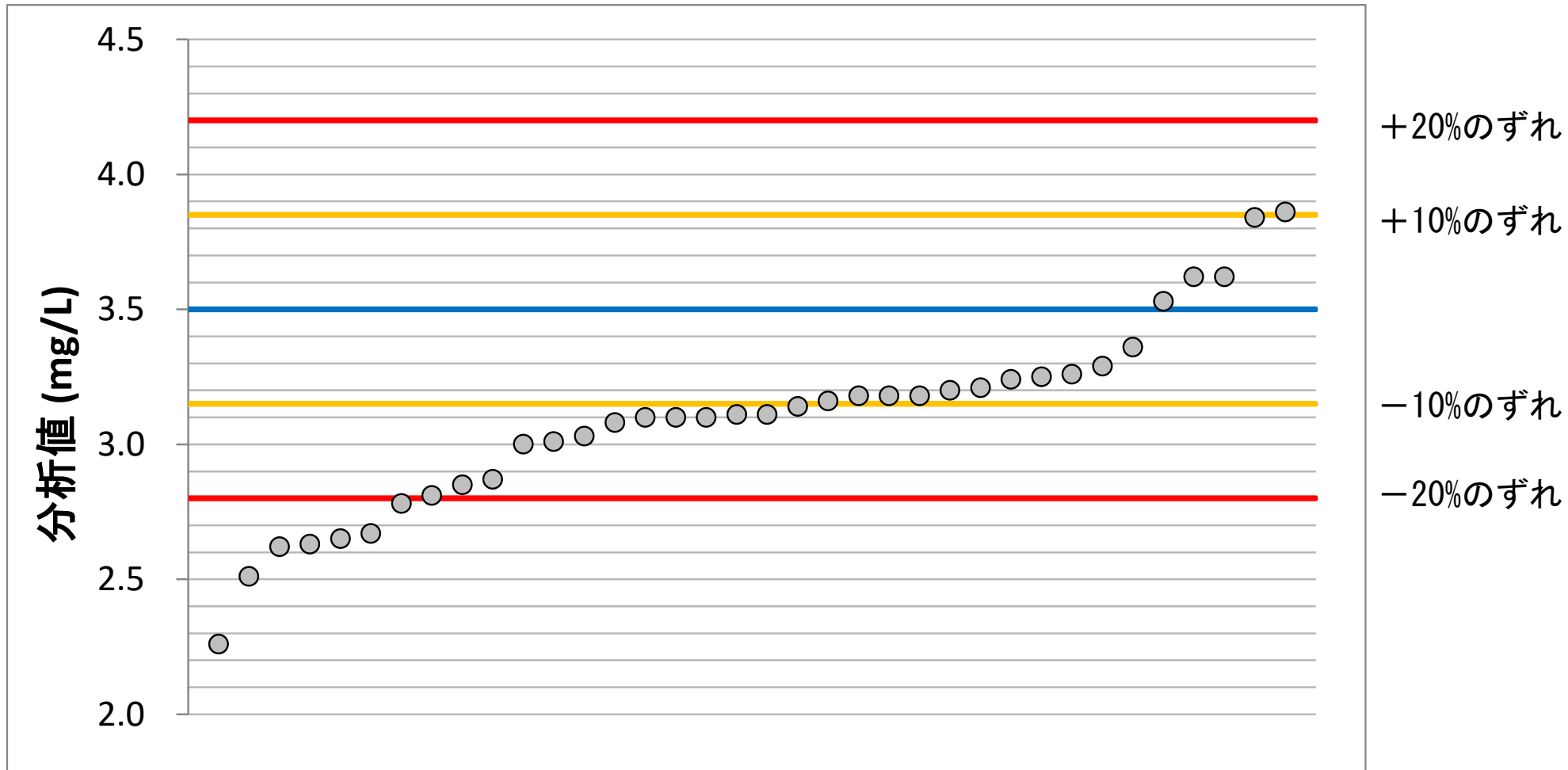
# 分析結果：設定値からのずれ



	機関数
設定値の10%以内	23
設定値の10-20%	4
設定値の20%	3

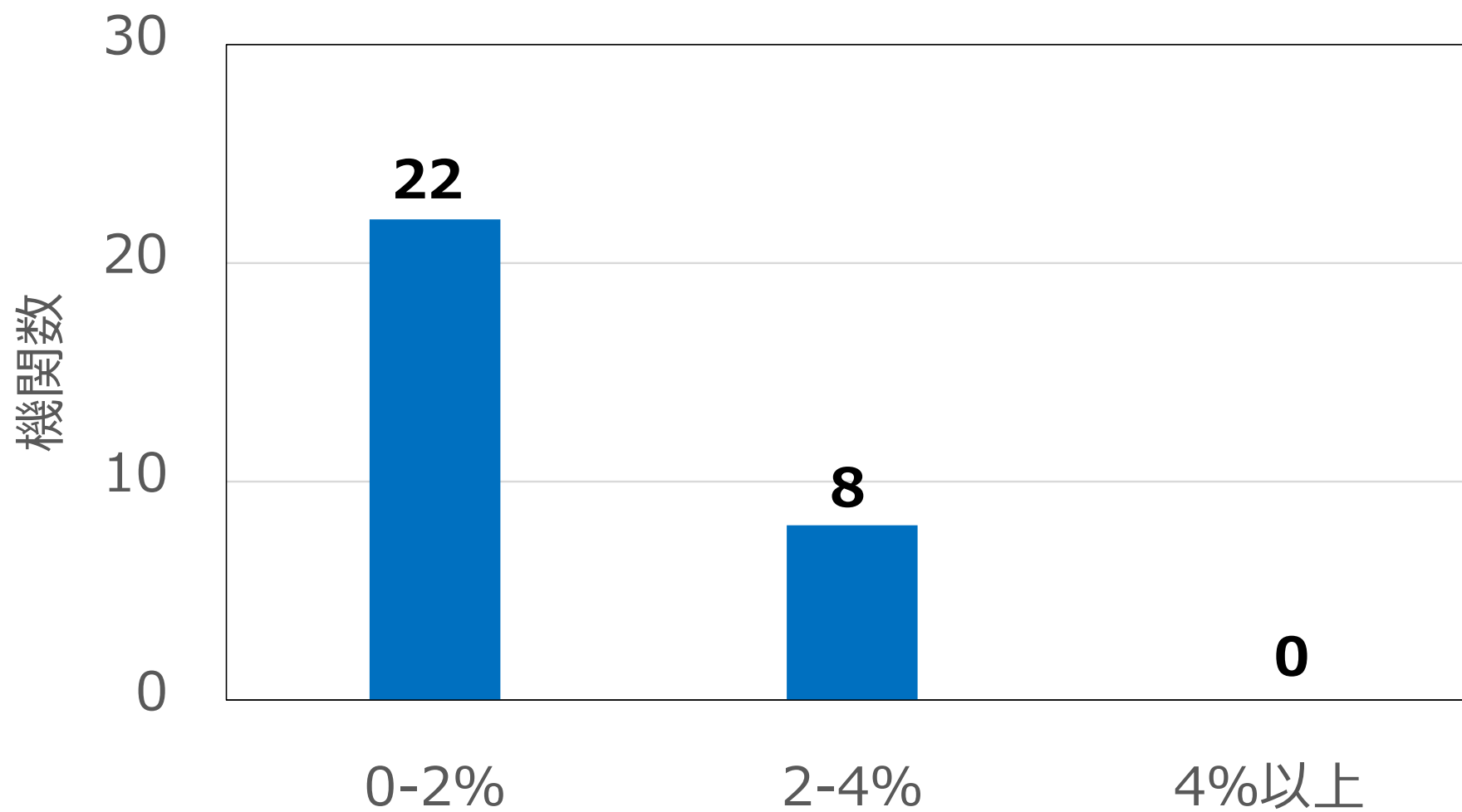
- 設定濃度より低い機関が多い

# 平成27年度との比較



- 今年度は全体の結果が改善

# 室内精度

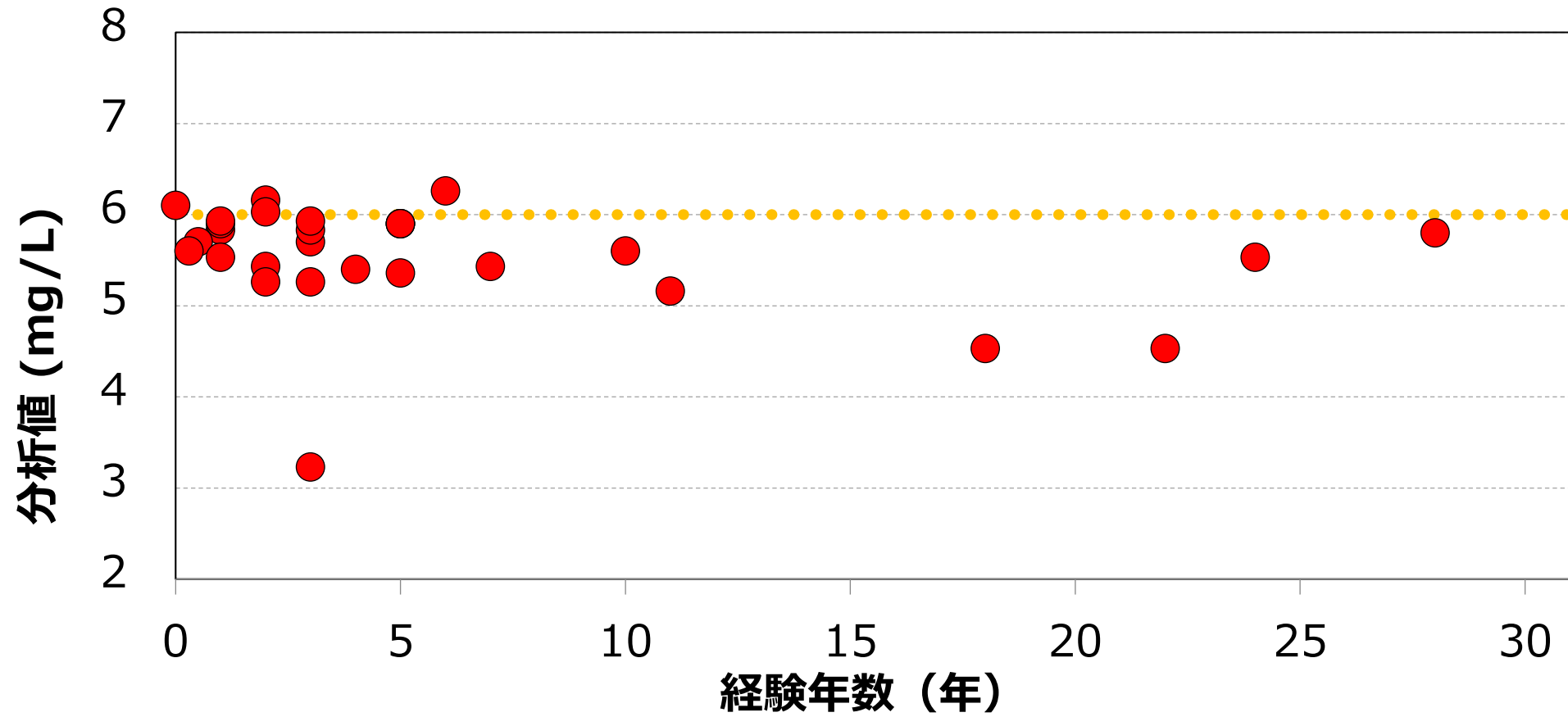


# 分析法の比較

	機関数	平均値 (mg/L)	室内精度 (%)	設定値10%以内の 機関数
蒸留→吸光	16 (15)	5.38 (5.53)	2.12 (2.02)	10 (10)
イオンクロ(蒸留あり)	2	5.31	1.30	1
流れ (FIA)	2	5.52	0.65	2
流れ (CFA)	10	5.88	0.58	10

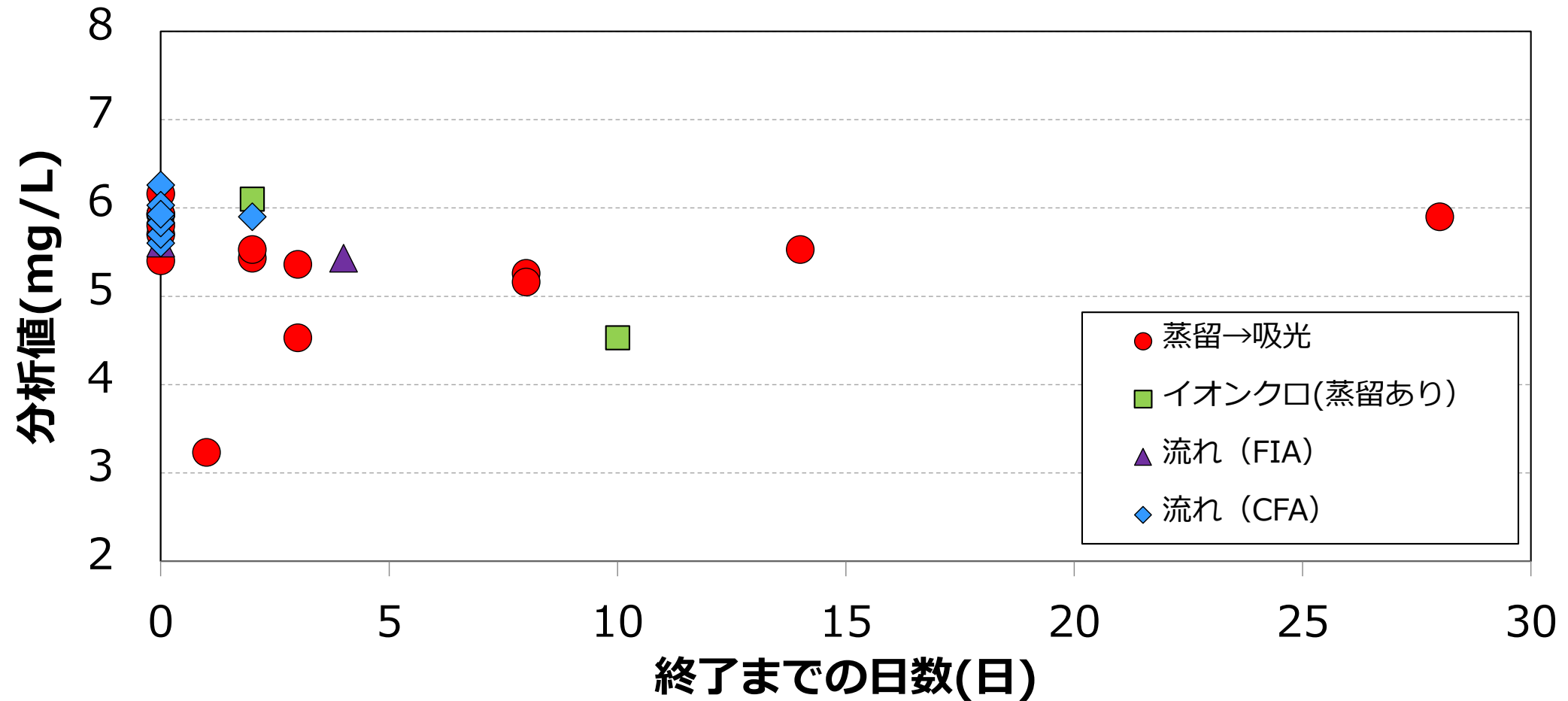
- (機関数が限られた今回の条件で) 蒸留→吸光と流れ (CFA) で有意差あり
- H27年度は36機関中、蒸留→吸光 : 27機関、流れ (CFA) : 5機関

# 経験年数





# 分析終了までの日数



- 流れ (CFA法) はほとんどの機関が分析開始日に分析を終了
- 蒸留→吸光は分析終了まで平均で4.6日

# 蒸留条件の検討（1）

## <前濃縮の影響>

	機関数	平均値 (mg/L)
濃縮あり	14	5.58 (5.76)
濃縮なし	16	5.54

## <留出液量の影響>

留出液量(mL)	機関数	平均値(mg/L)
45	2	5.40
70	1	4.53
200	4	5.82
220	7	5.22 (5.55)
230	4	5.28
240	1	5.93

## <蒸留した試料量の影響>

蒸留した試料量 (mL)	機関数	平均値 (mg/L)
10	1	4.53
15	2	5.40
20	1	6.16
25	1	6.10
30	11	5.39 (5.60)
40	2	4.90
50	1	5.53

- 試料量10、15mL、留出量45、70mLは小型蒸留装置を使用（JISでok）

# 蒸留条件の検討（2）

## <酸の種類の影響>

	機関数	平均値(mg/L)
過塩素酸	8	5.52
硫酸	12	5.33 (5.52)

- 受け器へのNaOHの添加は2機関を除く全機関

# 機器のメーカー

## <水蒸気蒸留>

	機関数
スギヤマゲン	7
宮本理研工業	5
三菱化学アナリテック	2
その他	4

## <流れ分析>

	機関数
BLTEC	11
その他	1

## <イオンクロマトグラフ>

	機関数
サーモフィッシャー	2

## <分光光度計>

	機関数
島津	10
日立	2
その他	2
無回答	2

# 内部精度管理の重要性

標準試料による回収率の確認	回収率の範囲 (%)	機関数	平均 (mg/L)
なし		15	5.44 (5.60)
あり	80-85	3	5.53
	85-90	2	5.60
	90-95	2	5.31
	95-100	8	5.83

- 回収率95-100%では、蒸留→吸光：2機関、流れ（FIA）：1機関、流れ（CFA）：5機関
- 蒸留→吸光：88.7%、流れ（CFA）：97.1%

# 蒸留時の工夫

- フェノールフタレイン溶液を添加し、目視でのpH確認を行っているため、蒸留装置から離れないようにしている。
- 受け器に水酸化ナトリウム溶液とフェノールフタレインを加え、5分おきに留出液の色の変化を確認している。
- フェノールフタレインの紅色が消失したときに水酸化ナトリウム溶液(40g/l)を滴下してフェノールフタレイン紅色の呈色を確認しています。
- 水蒸気導入は、必ず、試料側蒸留温度が140℃に達したときに行います。
- フェノールフタレイン指示薬を用い2%NaOH溶液を滴下しながら調整している。
- 受器中に水酸化ナトリウム溶液とフェノールフタレイン溶液を加え、蒸留が終わるまで微紅色を保つようにしている。
- 50-100mL程度留出するごとに、試験紙によるpHの確認を行っている。
- フェノールフタレイン溶液が脱色しないよう注意して観察しておく。
- 蒸留時に酸性ガスが多量に発生し留出液が酸化される試料について検討した結果、留出液が強酸性になってしまっても十分にふっ素が吸収されており、留出液を予め強アルカリにし過ぎてしまうと、中和で多くの硫酸を使用することになり、測定値が下がる傾向にありました。過剰にアルカリ性にするよりも、次の作業の中和で硫酸を過剰に入れることのないように、適度に弱アルカリ性を保ちながら蒸留することに努めています。
- 蒸留装置の近くに水酸化ナトリウム溶液(40g/L)を置いておき、留出液の発色が消えたらすぐに添加できるようにしている。
- 5～10分に1度、留出液の様子を見に来る。フェノールフタレインの赤色が消えていれば、適宜水酸化ナトリウム水溶液を足す。

# 発色時の酸化性物質への対応

- 酸化性物質が含まれている場合は、イオンクロマトグラフ法を用いている。
- 最近はその様な試料の分析を行っていないが、蒸留時に亜硫酸ナトリウム溶液を用いていた。
- 塩化物イオンが多量に存在する場合は過塩素酸銀を加えて塩化物の流出を抑制して、流出液のpHが低下しないようにしている。
- 留出液の中和時に硫酸を入れ過ぎると、変色して吸光値が低下してしまうので、硫酸（1+100）の低濃度も使用して、よく攪拌しながら注意して中和作業を行っている。

# 質問への回答1

- 蒸留前の濃縮時にアルカリ性を保つのですが日をまたいで蒸留を行う際、フェノールフタレインの色が消えて無色になっていました。中性、酸性の状態だと、弗化水素となって幾分、揮発するのでしょうか。

⇒そう思われます。（フェノールフタレインの退色の可能性もあります。）

- 蒸留後、日が遅くなってしまい、冷蔵保存して翌日、分析したことがありました。上の質問と同じ理由で蒸留後、すぐに分析した方が良いでしょうか。

⇒そう思われます。（保存する場合はアルカリ状態を保つ必要があります。）

- 速報では、ふっ素濃度平均が調製濃度よりも10%程度低くなっています。考えられる原因等教えてください。

⇒蒸留過程の回収率に起因していると考えられます。



# 質問への回答2

- 分析手法ごとの精度のばらつき等教えてください。

⇒分析法の比較のスライドをご参照ください。

フッ素測定の蒸留操作について、バーナーで加熱し、温度計で温度管理をしているが、温度の微調整が難しい。140~150℃の範囲外になった場合、測定に与える影響について具体的に知りたい。

⇒温度が低いと水蒸気蒸留に影響が出ると思われます。また、液面まで加熱することが望ましいです。

- また、推奨する温度管理手法を教えてください。

⇒温度センサー（電子）と温度計（アナログ）の併用がよいと思われます。

# 質問への回答3

- ふっ素分析に流れ分析を採用する場合についてです。酸性試料は測定前に中和しますが、金属イオンを含む場合にその一部はふっ素化合物として析出してしまいかと思います。その場合のマイナス誤差に対する対処法をご教示いただけないでしょうか。

⇒オートサンプラーで試料を採取できることが肝要です。超音波処理などが有効と思われます。

# まとめ（ふっ素分析の留意事項）

- 水蒸気蒸留においては、蒸留フラスコ中の酸濃度を低下させないこと、留出液のpH低下に注意すること、使用する試薬に注意すること、蒸気漏れがないか確認することが重要
- 標準物質を利用した回収試験を行い、最適な条件の設定と定期的な点検が不可欠