

## フッ化物イオン添加のアルフッソン溶液を用いるフッ化物イオンの高感度 FIA 法

大崎 真理子\*, 辰巳 美紀\*\*, 尾崎 成子\*\*, 中村 栄子\*\*

\* 横浜国立大学 教育人間科学部 地球環境課程 : 240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-2

\*\* 横浜国立大学 大学院環境情報研究院 : 240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-7

---

## High sensitive flow injection analysis for fluoride by using alfusone solution containing fluoride

Mariko Ohsaki\*, Miki Tatsumi\*\*, Shigeko Ozaki\*\* and Eiko Nakamura\*\*

\*Course of Environmental Sciences, Faculty of Education and Human Sciences, Yokohama National University, 79-2 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan.

\*\*Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University, 79-7 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan.

Many spectrophotometric methods by FIA have been reported in the literature, which are based on the reaction of fluoride with lanthanum alizarin. In those methods, acetone was added to the reagent solution to enhance sensitivity. But, it is preferable to avoid the addition of acetone in the system with a peristaltic pump. In this study, the chemical factors and FIA variables influencing color development were examined using an alfusone reagent solution without acetone and a compact manifold, which consists of an all-in-one peristaltic pump, injector, thermostat and photometric detector. The absorbance was measured at 620 nm. The constant and maximum absorbance was obtained at a flow rate of 0.51 mL/min and a reaction temperature of 60°C, when alfusone solution (6 g/L) containing fluoride (0.6 mg/L) was used as the reagent solution. Under optimum conditions, with 400  $\mu$ L sample injection the calibration graph was linear from 0.008 to 0.8 mg/L of fluoride. The relative standard deviation was ca.4 % ( $n = 5$ ) at the 0.008 mg/L level.

**Keywords** fluoride determination; alfusone; flow injection analysis

---

### 1. 緒言

フッ素濃度が0.9~1.2 mg/Lの水を体内に取り込むと軽度の斑状歯の発生が、1.4 mg/L以上で骨へのフッ素沈着の発生率・骨折リスクが増加するとの報告が見られる[1]。このような背景から、水道水質基準[2]、環境水の環境基準[3]、排水基準[4]、土壌の環境基準[5]がそれぞれ定められ、測定が義務付けられている。測定は、蒸留前処理後の試料をランタンアリザリンコンプレキソン吸光度法[6]で、あるいは過後の試料をイオンクロマトグラフ法[7]で行われている。

一方、フッ素のFIA法はこれまでも多数開発され、イオン電極検出のもの[8,9]、ランタンアリザリンコンプレキソン吸光度検出のもの[10-17]などが報告されている。また、2011年3月には流れ分析法による水質試験方法がJIS K 0170として規格化され、その第6部にランタンアリザリンコンプレキソン吸光度検出によるフッ素のFIA法及びCFA法がある[18]。

ランタンアリザリンコンプレキソン検出は、弱酸性溶液中でランタンとアリザリンコンプレキソン(1,2-ジヒドロキシアントラキノ-3-イルメチルアミン-N,N-二酢酸二水和物)との赤紫色の錯体(以下、La-ALCと記す)がフッ化物イオンと反応して青紫色の複合錯体(以下、F-La-ALCと記す)を生成するのを利用している。La-ALC及びF-La-ALCの吸収極大波長はそれぞれ520 nm、565 nm付近にあるが、測定はF-La-ALCとLa-ALCとの吸光度差が最も大きくなる波長620 nm付近で行われる。また、増感効果のために発色時にアセトンが添加される。

本検討では、小型三連ペリスタポンプが外付けされた簡易型FIA装置を用い、アセトンを使用しない発色試薬による高感度なフッ化物イオンの定量法を検討した。

その結果、発色試薬溶液であるLa-ALC溶液にアセトンを添加せずにフッ化物イオンを少量添加することで、環境基準の1/100まで精度良く測定できる条件を見出した。

## 2. 実験

### 2.1 試薬

フッ化物イオン標準液：市販のフッ化物イオン標準液(1000 mg/L)を水で希釈して用いた。

アルフッソン溶液(6 g/L、フッ化物イオン0.6 mg/L)：同仁化学研究所製アルフッソン0.6 gをはかりとり、水に溶解し、これにフッ化物イオン標準液10 mg/Lを6 mL添加し、水で全量を100 mLとした。

### 2.2 装置

FIA装置としてLED、光学フィルター、フォトダイオードを収めた小型円筒形吸光検出器(Φ3 cm×6 cm)と反応コイルとが収まる恒温槽と外付けの小型三連ペリスタポンプ(5 cm W×4 cm D×10 cm H)とからなるコンパクトな簡易型FIA装置(小川商会製)を用いた。ペリスタポンプには内径1.0 mm×10 cmのファームドチューブを用いた。なお、このとき、ポンプの回転数と流量の関係は良い直線性を示し、流量(mL/min)=0.051×毎分回転数(rpm)であった。

### 2.3 定量操作

検討の結果定めた定量条件をFig.1中に示す。

キャリアー液(CS)に水、発色試薬溶液(RS)にアルフッソン溶液を用いた。ペリスタポンプの回転数10 rpm(流量0.51 mL/min)で送液した。サンプルインジェクターより試料400 μLを注入し、RSと混合、反応コイル(RC 0.5 mm i.d.×10 m)で試料中のフッ化物イオンとLa-ALCとを反応させてF-La-ALCの複合錯体を生成させた。検出部のフローセルを通して620 nmにおける吸光度を測定した。混合、反応、吸光度測定は60°Cで行った。

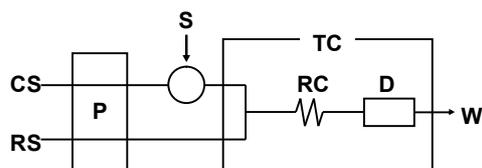


Fig. 1 Flow diagram for fluoride determination

CS: H<sub>2</sub>O; RS: alfusone solution (alfusone 6 g/L, fluoride 0.6 mg/L); P: peristaltic pump (0.51 mL/min); S: sample(400 μL); RC: reaction coil (0.5 mm i.d.×10 m); TC: thermostatic chamber (60°C); D: photometric detector (620 nm); W: waste

## 3. 結果及び考察

### 3.1 発色試薬溶液

#### 3.1.1 アセトン添加の影響

ランタンアリザリンコンプレキソン吸光度法の多くは、発色試薬溶液のLa-ALC溶液にアセトンを添加し、

感度を増大させている[6,10-13,15-18]。本検討で用いた送液ポンプはペリスタポンプであり、耐薬品性の高いファームドチューブを送液用に用いているとはいえ、有機溶媒の使用を避けることが好ましい。発色試薬溶液としてアセトンを含まないアルフッソン溶液(4 g/L)とアセトンを10%含むアルフッソン溶液(4 g/L)を用い、フッ化物イオン標準液(0.2~1.6 mg/L)での吸光度を比較した。その結果をFig.2に示す。この場合のアセトンの増感効果は1.07倍で大きくはなかった。本操作ではアセトンを添加しないこととした。

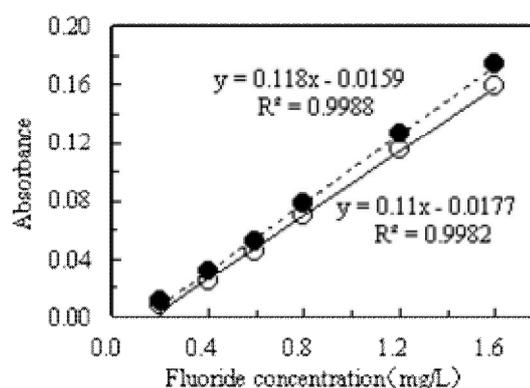


Fig.2 Effect of acetone addition on absorbance Alfusone solution (4 g/L) containing acetone: ○0%, ●10%; Sample: 200 μL; Temperature: 60°C; RC: 5 m; Flow rate: 0.51 mL/min

#### 3.1.2 アルフッソン濃度の影響

フッ化物イオン標準液(0.4 mg/L)を用いて、アセトン無しのアルフッソン溶液のアルフッソン濃度の影響を3.1.1と同じ条件で検討した。その結果をFig.3に示す。アルフッソン濃度6 g/L以上で一定最大の吸光度を示した。以下の操作ではアルフッソン濃度6 g/Lの溶液を用いることとした。

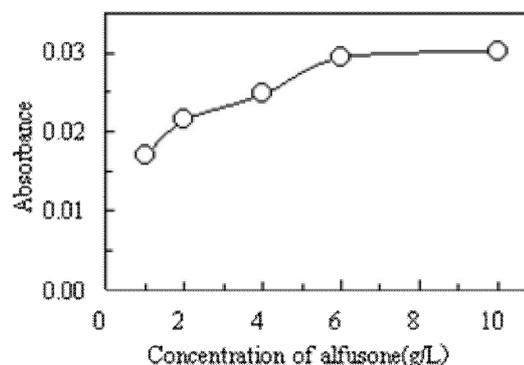


Fig.3 Effect of alfusone concentration on absorbance F: 0.4 mg/L; Sample: 200 μL; Temperature: 60°C; RC: 5 m; Flow rate: 0.51 mL/min

#### 3.1.3 アルフッソン溶液へのフッ化物イオンの添加

3.1.1 及び 3.1.2 で検討した結果の条件で、フッ化物イオン 0~0.8 mg/L の検量線を作成したところ、0.2 mg/L より低い濃度では直線性が失われた。Wada らは 0.1 mg/L[11]、黒石らは 0.02 mg/L[12]まで直線性が成り立つと報告しているが、前者は、アセトン濃度 70% のアルフッソン溶液 (0.52%) を用いている点、後者は反応温度が 100°C という点でどちらも比較的厳しい反応条件となっている。また、アセトン濃度 30% のアルフッソン溶液 (0.4%)、反応温度 60°C の条件の野口らは、直線性が成り立つのは 0.2 mg/L としている[15]。環境基準値の 1/10 の 0.08 mg/L までの直線性を得ることを目的として検討したところ、発色試薬溶液にフッ化物イオンを添加すれば良いことがわかった。フッ化物イオンの添加量を変えたアルフッソン溶液を用い、フッ化物イオン 0.008~0.8 mg/L での検量線の直線性を検討した。その結果を Fig.4 に示す。フッ化物イオン濃度が 0.6 mg/L 以上ではほぼ 1 に近い  $R^2$  を示した。この効果の詳細はまだはっきりしないが、生成速度が大きくはない F-La-ALC 複合錯体の生成が促進されるのではないかと考えられた。発色試薬溶液としてフッ化物イオン 6 mg/L を含むアルフッソン溶液 (6 g/L) を用いることとした。

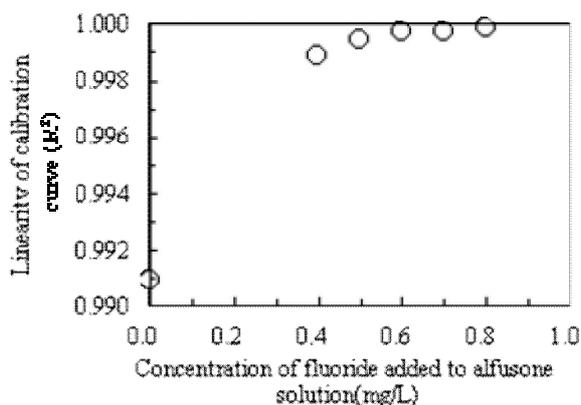


Fig.4 Effect of concentration of fluoride added to alfusone solution on absorbance  
F<sup>-</sup>: 0.4 mg/L; Sample: 400  $\mu$  L; Alfusone solution: 6 g/L; Temperature: 60°C; RC: 10 m; Flow rate: 0.51 mL/min

### 3.2 反応コイルの長さの影響

フッ化物イオン (0.4 mg/L) 標準液を用い、3.1.2 の反応条件に準じて内径 0.5 mm と 0.8 mm のそれぞれで反応コイル長 5 m と 10 m と変えて反応コイルの長さの影響を検討した。また、10 m では流量 0.51 だけではなく 0.21 mL/min でも検討した。結果を Fig.5 に示す。なお、図の横軸は、反応コイルの体積を流量で割った値を混合時間として示した。混合時間 230 秒間 (内径 0.5 mm、長さ 10 m、流量 0.51 mL/min) 以上ではほぼ一定の吸光度が得られた。このことから反応コイルの長さは 10 m とした。

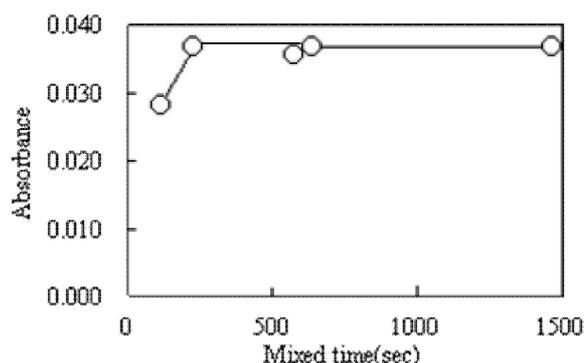


Fig.5 Effect of reaction coil length on absorbance  
F<sup>-</sup>: 0.4 mg/L; Sample: 400  $\mu$  L; Alfusone solution: 6 g/L; Temperature: 60°C; RC: 5 or 10 m; Flow rate: 0.51 or 0.21 mL/min

### 3.3 反応温度の影響

フッ化物イオン (0.4, 0.8 mg/L) 標準液を用い、反応温度の影響を検討した。結果を Fig.6 に示す。50°C 以上ではほぼ一定の吸光度が得られたことから、恒温槽の温度は 60°C とした。

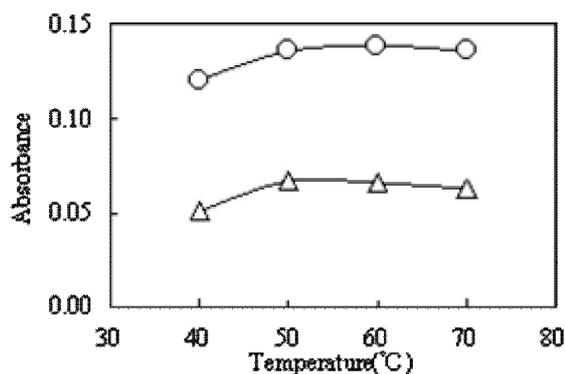


Fig.6 Effect of reaction temperature on absorbance  
F:  $\Delta$  0.4 mg/L,  $\circ$  0.8 mg/L; Sample: 400  $\mu$  L; Alfusone solution: 6 g/L containing fluoride 0.6 mg/L; Temperature: 60°C; RC: 10 m; Flow rate: 0.51 mL/min

### 3.4 流量と試料注入量の影響

反応コイル 10 m、流量 0.51 mL/min の条件では、1 試料の分析時間が約 5 分と時間がかかることから、流量を大きくすることを検討した。なお、用いた簡易型 FIA 装置のペリスタポンプの最大回転数が 15 rpm で最大流量は 0.765 mL/min のため、本検討は、プランジャーポンプを装備した FIA 装置を用いて行った。結果を Fig.7 に示す。図にはフッ化物イオン濃度 0.4, 0.8 mg/L、試料 400  $\mu$  L (実線) と 200  $\mu$  L (点線) の結果を示したが、いずれも流量が大きくなるにつれ、吸光度が低くなった。時間短縮よりも高感度化を考えて流量は 0.51 mL/min とした。

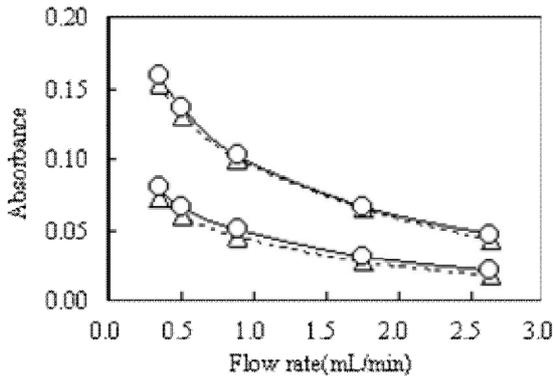


Fig.7 Effect of flow rate on absorbance  
F: 0.4 and 0.8 mg/L; Sample:△200 and ○400 μ L; Alfusone solution: 6 g/L containing fluoride 0.6 mg/L; Temperature: 0°C; RC:10 m

### 3.5 検量線と測定精度

2.3の定量操作にしたがって0~0.8 mg/Lの検量線を作成した。検量線とシグナルの一例をFig.8に示す。濃度と吸光度との間に良好な直線関係が得られている。また、0.008、0.04、0.08、0.2、0.4 mg/Lの各濃度での5回の繰り返し測定との相対標準偏差はそれぞれ4.6、2.6、1.3、0.7、0.5%であった。

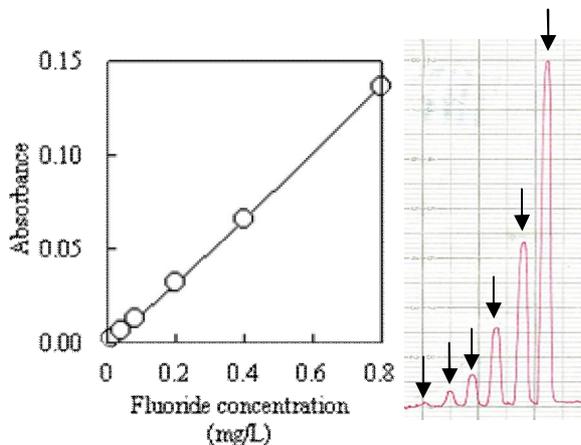


Fig.8 Calibration curve(left) and typical flow signal(right)  
Fluoride concentration of flow signal from the left: 0.008, 0.04, 0.08, 0.2, 0.4, 0.8 mg/L; Arrow mark: peak detected at each concentration  
Sample: 400 μ L; Alfusone solution: 6 g/L containing fluoride 0.6 mg/L; Temperature: 60°C; RC: 10 m; Flow rate: 0.51 mL/min

### 3.6 共存イオンの影響

ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄(III)イオンを共存させたフッ化物イオン溶液(0.4 mg/L)を用いて定量操作に従って測定し、共存しない場合の吸光度と比較して回収率を求めた。ナトリウムイオンは検討した 5、50 mg/L の共存でもほとんど影響なく回収率はほぼ 100%であった。マグネシウムイオン 50 mg/L、カルシウムイオン 10 mg/L の共存では、回収率はやや低く 90%となった。

鉄(III)イオンの影響は大きく、90%の回収率が得られる濃度は 0.5 mg/L であった。

## 4. 結言

ペリスタポンプの FIA システムに好ましい条件である有機溶媒を含まない発色試薬溶液による測定条件を検討した結果、0.6 mg/L のフッ化物イオンを添加したアルフソン溶液を用いれば、0.2 mg/L 以下の低濃度領域でも検量線は直線であり、0.008 mg/L まで精度良く測定できることがわかった。

## 文献

- [1] 厚生労働省：厚生科学審議会「水道基準の見直しにおける検討概要 p. 37-38」(2003).
- [2] 厚生労働省：水道水質基準 (2003).
- [3] 環境省告示第 59 号別表 1 環境基準 (1971).
- [4] 水質汚濁防止法 (1970).
- [5] 環境省告示第 46 号別表 1 環境基準 (1991).
- [6] JIS K 0102 「工場排水試験方法 34.1」(2008).
- [7] 環境省告示第 59 号付表 6 (1971).
- [8] J. Slanina, W. A. Lingerak, F. Bakker : *Anal. Chim. Acta*, **117**, 91-98 (1980).
- [9] F. J. Holler, C. G. Enke, S. R. Crouch : *Anal. Chim. Acta*, **117**, 99-113 (1980).
- [10] 中川元吉, 和田弘子 : *J. Flow Injection Anal.*, **2**, 15-27 (1985).
- [11] H. Wada, H. Mori, G. Nakagawa : *Anal. Chim. Acta*, **172**, 297-302 (1985).
- [12] 黒石忠文, 白土房雄 : *J. Flow Injection Anal.*, **16**, Supplement 72 (2000).
- [13] M. E. Leon-Gonzalez, M. J. Santos-Delgado, L. M. Polo-Dienz : *Anal. Chim. Acta*, **219**, 329-333 (1989).
- [14] 西岡 洋, 佐井規雄, 熊谷 哲, 永広 徹, 上杉勝弥 : 日本海水学会誌, **48**, 10-14 (1994).
- [15] 野口康成, 丸太俊久, 山根 兵 : 環境と測定技術, **31**, 46-49 (2004).
- [16] 野口康成, 丸太俊久, 木羽信敏, 山根 兵 : 分析化学, **56**, 939-943 (2007).
- [17] K. Shimada, T. Shimoda, H. Kokusen, S. Nakano : *Talanta*, **66**, 80-85 (2005).
- [18] JIS K 0170-6 「流れ分析法による水質試験法-第 6 部 有機化合物」(2011).

(受付 2012 年 4 月 10 日)

(受理 2012 年 4 月 26 日)