アリザリンコンプレクソン法を用いたHPLCによる 水環境試料中のフッ素イオンの定量

松居 正巳

株式会社島津製作所 応用技術部
(〒305 茨城県つくば市吾妻3丁目17-1)

西川 雅高, 森田 昌敏

国立環境研究所
(〒305 茨城県つくば市小野川16-2)

[平成6年7月5日受理]

Determination of Fluoride Ion in Water Samples by HPLC Using Lanthanum Alizarin Complexone Method

Masami MATSUI

Tsukuba Environmental Analytical Laboratory,
Shimadzu Corporation
(3-17-1, Azuma, Tsukuba 305)

Masataka NISHIKAWA and Masatoshi MORITA
National Institute for Environmental Studies
(16-2, Onogawa, Tsukuba 305)

[Received July, 5, 1994]

Summary

Lanthanum alizarin complexone photometric method using an HPLC with post column was investigated for the determination of fluoride ion in environmental samples.

Instrumental conditions are listed as follows : column ; Shimadzu IC-1A (5.0mm i.d. × 100mm), eluent ; 2.5mM phthalic acids + 2.4mM Tris (hydroxymethyl) aminomethane, flow rate ; 1.0ml/min. detector; conductive (CDD-6A) and spectrophotometric detector UV-BIS (SPD-10A).

Detection limit by the method was at 0.001ppm. Fluoride ion in tap, rain, sea, lake and river water samples was determined at ppb level by the method.

Key words: Fluoride ion, Natural water, Ion chromatography, HPLC, Post column method, Lanthanum alizarin complexone photometric method.

1. 目的

フッ素イオン分析法にはイオン電極法、ランタン・アリザリンコンプレクソン (La・ALC) 吸光光度法¹⁾やイオンクロマトグラフ²⁾(IC)法などがある。この中でIC法が分析時間が短く、感度も優れているため水環境試料中のフッ素イオンの分析に最も有効な方法であるといわれている。しかし、IC法では乳酸、コハク酸、蟻酸などの有機酸イオン類や塩化物やリン酸や炭酸などの無機イオン類が共存するとフッ素イオン分析に影響を与え、正確な分析結果が得られないことがある。また、海水のように塩化ナトリウムを多量に含み、組成が複雑な環境試料に対しては、水蒸気蒸留法¹⁾や拡散分離法^{3), 4)}により、妨害となる成分を除去してから行っているのが現状である。

著者らは、フッ素イオン分析において妨害となる有機酸や無機イオンが共存している環境試料に適用するために、La・ALC 複合錯体反応を用いたポストカラム・高速液体クロマトグラフィ (HPLC) によるフッ素イオン分析法について検討し、本法が従来のIC法と比較し優れた方法であることを見出したので報告する。

2. 実験法

2. 1 反応試薬

- ① アリザリンコンプレクソン (ALC) 溶液：1,2-Dihydroxyanthraquinone-3-yl-methylamino-N,N-di acetic acid 0.385gを精製水10mlに溶解し、0.1Nの塩酸でpH4.4~4.6に調整し、精製水を加えて100mlとして褐色びんに保存した。
- ② 硝酸ランタン溶液：Lanthanum nitrate hexahydrate 0.433gを100ml容メスフラスコ内に秤り、精製水を加えて定容とした。
- ③ 緩衝液：Sodium acetate trihydrate 10gを100ml容メスフラスコ内に秤り、精製水20mlに溶解し、酢酸を加えてpH5.2に調整し、さらに精製水を加えて定容とした。
- ④ 試薬：標準試薬は、市販の定量分析用標準試薬 (和光純薬工業製) フッ化ナトリウムを白金ルツボに入れ、500~550℃で約1時間加熱後、デシケーター内で放冷したものを用いた。このフッ化ナトリウム0.221gを精製水1ℓに溶解すると、フッ素イオン濃度が0.1mg/mlの標準液となる。また、妨害成分の検討実験に用いた試薬は、特級のリン酸、DL-乳酸、コハク酸および蟻酸である。

2. 2 装置の概要

本法の概略をFig. 1に示す。キャリアー液は、送液ポンプ、インジェクター、カラム、電気伝導度検出器を介して送液される。試料はインジェクターから注入され、

Fig. 1 Schematic diagram of HPLC with lanthanum alizarin complexone reaction for fluoride ion analysis.

1. Mobile phase, 2. Reagent of lanthanum alizarin complexone, 3. Pump, 4. Sample Injector, 5. Column, 6. Column oven, 7. Conductivity detector, 8. Reactor oven, 9. Reaction coil, 10. Spectro-photometric detector, 11. Drain

フッ素イオンはカラムで他のイオンと分離される。分離された陰イオンは電気伝導度検出器で検出される。その後、溶液中のフッ素イオンは反応液と混合され、反応コイル内でフッ素イオンのLa・ALC複合錯体を形成し、可視・紫外分光度検出器 (波長, 620nm) で選択的にフッ素イオンを検出するシステムになっている。

2. 3 ポンプ及び検出器

- ①ポンプ：高速液体クロマトグラフ用ポンプLC-10AD
- ②検出器：
可視・紫外分光度検出器SPD-10AV (620nm)
電気伝導度検出器CDD-6A

2. 4 分析条件

- ①カラム：Shim pack IC-AI (5mm×100mm)
- ②移動相：2.5mM Phthalic acid, 2.4mM Tris (hydroxymethyl) aminomethane
- ③移動相流速：1.0ml/min.
- ④カラム温度：40℃
- ⑤試料注入量：20 μ ℓ ~ 200 μ ℓ

3. 結果および考察

3. 1 反応コイルの温度

反応コイル2.0m, フッ素イオン (0.01mgF⁻/ℓ) の標準試料を用いて、反応槽温度を20~60℃の範囲に設定し、フッ素イオンのLa・ALC複合錯体生成物のピーク面積について調べた。Table 1 にその結果を示したが、この条件では反応槽温度とフッ素イオンのLa・ALC錯

体生成物のピーク面積に差が見られなかった。

3. 2 反応コイルの長さ

内径0.1mm, 長さ10, 50, 100, 150, 200cmの反応コイルを用いて, 反応温度40℃におけるフッ素イオンのLa・ALC複合錯体生成物のピーク面積と反応コイルの長さの関係を調べた。その結果はTable 2に示したが, コイル長さは150cm以上あれば, フッ素イオン分析に充分であることが分った。

3. 3 妨害成分の検討

フッ素イオン, リン酸イオン, 蟻酸イオン, 乳酸イオン, コハク酸イオンがそれぞれ0.1mg/ℓの濃度になる

Table 1 Relationship of reaction coil temperature and fluoride ion peak area.

Temperature(℃)	Peak area($\mu\text{V} \cdot \text{Sec}$)
20	2741
30	3163
40	3028
50	2971
60	3055

Table 2 Relationship of fluoride ion peak area and reaction coil length.

Length of reaction coil (cm)	Peak area of fluoride ion ($\mu\text{V} \cdot \text{Sec}$)
10	1071
50	2246
100	3097
150	3154
200	3162

Table 3 Compared influence of inorganic and organic ions on the determination for fluoride ion by ion chromatography and lanthanum alizarin complexone photometric method.

Ion compound	Concentration (ppb)	Found of fluoride ion(ppb)	
		ion chromatography	photometric method.
Fluoride	100.3	99.7	100.1
Phosphate	99.8	87.2	Not detected
Formic acid	98.5	100.5	Not detected
Lactic acid	100.6	78.8	Not detected
Succinic acid	101.1	94.3	Not detected

ように調製した試料について, ICの電気伝導度検出器と反応コイルで生成したフッ素イオンのLa・ALC複合錯体反応物を可視・紫外分光光度検出器で同時に検出した。その結果をTable 3に示した。なお, フッ素イオンから硫酸イオンまでを測定する一般的なIC法では, フッ素イオンとリン酸イオン, 蟻酸イオン, 乳酸イオンおよびコハク酸イオンの保持時間が近似し, フッ素イオンと分離することが難しい。ノンサプレッサー型IC法と同じ原理で組み込まれた電気伝導度検出器では, これらのイオン類の保持時間が接近して検出された。したがって, Table 3中の電気伝導度検出器によるリン酸イオン, 蟻酸イオン, 乳酸イオン, コハク酸イオンの0.1mg/ℓ溶液は, フッ素イオン0.1mg/ℓとして測定され, 妨害の大きいイオン種であることがわかる。それに対し, 本法ではいずれのイオン種による妨害も, 全く認められなかった。

Fig. 2にフッ素イオンと蟻酸イオンのクロマトグラムを例示した。

3. 4 定量精度

Table 4は, フッ素イオン濃度0.005~1.0mg/ℓにおける分析精度を示したものである。フッ素イオン濃度が0.005mg/ℓにおいてCV値は4.16%であり, 1.0mg/ℓの濃度では0.17%であった。また, 0.005~1.0mg/ℓの濃度範囲での検量線は直線であり, フッ素イオン分析に適用できることがわかった。本方法での定量限界は0.001mgF⁻/ℓであり, 従来の電気伝導度検出器と比較しては同じ定量限界が得られた。

3. 5 環境試料への適用

水道水, 湖沼水, 河川水, 海水中のフッ素イオンを従来のIC法と本法で比較分析した。その結果をTable 5およびFig. 3に示した。Fig. 3に示すように, IC法のフッ素ピークは, 他成分に比べて著しく小さく, 妨害成分の影響で定量分析が困難な試料もあった。一般に, 電気伝導度検出器を用いたIC法はキャリアー液と試料中のイオン濃度の差があるとInjection peak⁶⁾あるいは

Fig. 2 Chromatograms of fluoride ion and formic acid ion by electric conductivity detection and lanthanum alizarin complexone spectrophotometric detection.

- (A): Fluoride ion 200 ppb (Conductivity detector)
 (B): Formic acid ion 200 ppb (Conductivity detector)
 (C): Mixture of fluoride ion and formic ion 100 ppb (Conductivity detector)
 (D): Fluoride ion 200 ppb (Photometric detector)
 (E): Formic acid ion 200 ppb (Photometric detector)
 (F): Mixture of fluoride ion and formic acid ion 100 ppb (Photometric detector)

Water Dip peak⁷⁾が生じ、これがフッ素イオンの保持時間値の近くにシグナルを与え、定量分析に影響を及ぼす。またIC法ではTable 3に示した如く試料中の蟻酸、リン酸、乳酸およびコハク酸イオンなどの成分がフッ素イオンの保持時間値と近接して定量分析に影響した。これらのイオン成分は自然界に一般に存在し、環境試料中にも存在していることがある。

水道水のように、水質がコントロールされている試料は従来のIC法と本方法においてフッ素イオン分析では差が見られなかった。しかし、河川水や湖沼水についてのIC法での分析精度のパラツキは本法より悪い。

とくに、フッ素イオンの添加実験においては本法がほぼ満足した値を示すのに対し、IC法では環境水によ

ては添加量に対して、50%以下の値を示すものもあった。また、今回の実験では試料を精製水で20倍に希釈して分析に用いたが、海水中の微量なフッ素イオンの分析を目的とする場合は従来の蒸溜法¹⁾、拡散法^{3,4)}やイオン交換樹脂などで塩化ナトリウムを除去する⁸⁾前処理が必要であり、操作が複雑となる。

4. まとめ

この装置の基本構成については、すでに環境水の亜硝酸分析として報告⁵⁾したが、反応試薬を選択すれば、他のイオンにも容易に適用できる。それ以外に本分析法は環境中のフッ素イオン分析において次の利点があった。

①ICではWater Dip peakの影響を受け易いが、本法ではその影響が少ない。

②本法ではフッ素イオンを選択的に検出するため、従来のフッ素イオン分析に比較して試料中の妨害成分による影響がなく、試料中に妨害成分の存在を予測しにくい環境試料において有効であると考えられる。

終わりに、本研究の内容の一部は第2回環境化学討論会(1993年6月、東京)で発表した。

和文要約

HPLCにおけるフッ素イオンの選択的な検出方法を開発するためにランタン・アリザリンコンプレクソン反応を利用したポストカラム法により分光光度計を用いて、反応温度や反応コイルの長さについて検討した。

反応温度は40℃、反応コイルの長さは150cm以上が適していた。リン酸、蟻酸、コハク酸、乳酸イオンを含む

Table 4 Accuracy, precision and linear response of fluoride ion on HPLC with lanthanum alizarin complexone photometric method (n = 10).

Concentration of fluoride ion (ppb)	Peak area (μ V sec)	R S D (%)
5.0	1451	4.16
10.0	3014	2.07
50.0	15329	1.16
100.0	28561	0.91
500.0	139757	0.34
1000.0	279018	0.17

Table 5 Comparison of fluoride ion contents in water samples by ion chromatography and lanthanum alizarin complexone photometric method.

Water sample	fluoride ion content(ppb)	
	ion chromatography	photometric method
Tap water (A)	21	15
" (B)	66	35
River WATER (A)	107	141
" (B)	331	278
Lake water (A)	119	131
" (B)	286	204
Rain water (A)	31	29
" (B)	26	32
Sea water (A)	551	522
" (B)	709	777

Fig. 3 Chromatograms of fluoride ion in environmental samples by ion chromatography and HPLC with post column methods.

(a): Ion chromatography (Conductivity detector), (b): HPLC with post column method (Lanthanum alizarin complexone photometric detection at 620 nm).

I; Standard sample (Fluoride ion 100 ppb), II; Tap water, III; Lake water, IV; Sea water

試料を分析し、本法が選択的にフッ素イオンを検出することがわかった。

この方法を河川水や湖沼水中のフッ素イオン分析に応用し、従来のイオンクロマトグラフィと比較検討した。その結果、本法が環境試料中のフッ素イオン分析に有効な手段であることが示唆された。

参考文献

- 1) 日本規格協会編：「JISハンドブック10」p 917～921，日本規格協会，東京（1992）
- 2) 日本薬学会編：「衛生試験法・注解」p 11～15，

金原出版株式会社，東京（1990）

- 3) 奥谷忠雄，田中政尚：分析化学，**36**，169～173（1987）
- 4) 吉田 稔，榎原順子，桂 敬：日本化学会誌，**10**，1375～1379（1975）
- 5) 松居正巳，石橋 亨，水野竹美，西川雅高：環境化学，**2**，779～785（1992）
- 6) P. E. Jackson and P. R. Haddad: *J of Chromat.*, **346**，125～137（1985）
- 7) T. Okada and T. Kuwamoto: *Anal. Chem.*, **56**，2073～2078（1984）
- 8) 中山憲子，町 長治，青山芳夫：分析化学，**43**，241～245（1994）