

弗化ナトリウムの測定手法検討結果

平成 24 年 3 月 9 日

測定手法検討分科会

① イオンクロマトグラフ法

目 次

1. 目 的
2. 文献調査
 - 2-1. 物性等
 - 2-2. 測定方法
3. 分析方法
 - 3-1 分析の概要
 - 3-2 採取
 - 3-3 抽出
 - 3-4 標準調製
 - 3-5 測定
 - 3-6 定量計算
4. 結 果
 - 4-1 標準調製
 - 4-2 添加操作
 - 4-3 抽出操作
 - 4-4 繰り返し測定
5. まとめ
 - 5-1 添加標準液の測定
 - 5-2 抽出時間
 - 5-3 各濃度における繰り返し再現性
 - 5-4 保存安定性
 - 5-5 検量線
 - 5-6 検出下限及び定量下限
 - 5-7 妨害の有無
6. まとめ
7. 参考文献

1 目的

鉄鋼、アルミニウムなどのフラックス剤、木材防腐剤、殺菌剤、殺鼠剤、リムド鋼の脱ガス剤、アメリカでは水道水にフッ化物を添加する目的にフッ化ナトリウムが使われていたが、ヘキサフルオロケイ酸 H_2SiF_6 やそのナトリウム塩 Na_2SiF_6 で置き換えられた。国内では、虫歯予防のために歯磨き粉などに添加されている。

有害性として、飲み込むと有毒であり、重篤な皮膚の薬傷・眼の損傷を引き起こす。また、遺伝性疾患のおそれの疑い、生殖能又は胎児への悪影響のおそれの疑いが指摘されているほか、肝臓、心臓、神経系および腎臓の障害、長期又は反復ばく露による呼吸器、神経系、腎臓の障害などが挙げられており、「安衛法」では名称等を通知すべき有害物（MSDS）政令487号「弗素及びその水溶性無機化合物」、「化管法」では第1種指定化学物質となっている。

このような様々な有害性と広い用途で使用されていることから、平成21年にリスク評価の対象として挙げられた。しかしながら、現在のところ作業環境及びばく露評価のための測定手法が示されていない。そこで、作業環境及びばく露評価のための測定手法を確立するための検討を行ったので報告する。

2 文献調査

2-1 物性等

分子量 41.99 無色等軸晶系結晶。

比重 2.79、融点 993℃、沸点 1704℃、水に微溶（4%15℃）、アルコールに難溶

蒸気圧 0mmHg

管理濃度 2ppm（HF として）

許容濃度（ばく露限界値、生物学的ばく露指標）

日本産衛学会（2007年版） 3ppm（HF として）

ACGIH（2007年版） TWA 0.5 ppm STEL C2 ppm（HF として）

TWA 2.5 mg/m³（F として）

発がん性 ACGIH A4

2-2 測定方法

表1に大気中のフッ素化合物の測定法に関する文献を示す。

表1 大気中のフッ素化合物の測定法に関する文献

出典	対象物質	サンプリング法	前処理方法	測定下限（F として）	測定装置
OSHA ID110	フッ素 （フッ化水素およびフッ化物）	MCE フィルター	炭酸ナトリウム （アルカリ溶融）、 水抽出	28 mg/m ³ at 90L	イオン電極法
NIOSH No. 7902	フッ素 （フッ化水素およびフッ化物）	MCE フィルター	炭酸ナトリウム （アルカリ溶融）、 水抽出	37.5 μg/m ³ at 800L	イオン電極法
NIOSH No. 7906	フッ素 （フッ化水素およびフッ化物）	MCE フィルター	炭酸ナトリウム （アルカリ溶融）、 水抽出	37.5 μg/m ³ at 800L	イオンクロマトグラフ法
JIS K0105	フッ素化合物	7ml 吸収液	pH 調整（妨害時に 蒸留）	0.7mg/m ³ at 40L	イオン電極法
JIS K0105	フッ素化合物	7ml 吸収液	pH 調整（妨害時に 蒸留）	0.9mg/m ³ at 40L	ランタン-アリザリンコンプレキソ吸光光度法

3 分析方法

3-1 分析の概要

採取方法はセルロースエステル混合メンブレンフィルターを用いたろ過捕集により行う。フィルターを純水で抽出し、分析はイオンクロマトグラフを用いたF-イオンの定量により行う。

3-2 採取

孔径 $0.3\mu\text{m}$ のセルロースエステル混合メンブレンフィルターをオープンフェース型ホルダーに取り付け、ポンプにより $2\sim 5\text{L}/\text{min}$ (フィルター径 25mm) または $5\sim 10\text{L}/\text{min}$ (フィルター径 47mm) で吸引して採取する。採取後は、 50mL の蓋付きポリプロピレン製スピッツ管に保管する。なお、スピッツ管はフィルター全体が 25mL の純水で浸るものを用いる。

3-3 抽出

スピッツ管に 25mL の純水を加えて蓋をして 10 分間、超音波抽出を行う、予め純水で洗浄した孔径 $0.45\mu\text{m}$ のディスポーザブルフィルター (DISMIC 25AS) でろ過した液をバイアル瓶にとり、試料液とする。

なお、イオンクロマトグラフのクロマトグラムにウォーターディップを生じる場合には、超音波抽出後、装置溶離液の 6 倍濃度に調製した溶液 5.0mL をスピッツ管の抽出液に加えて混合する。予め純水で洗浄した孔径 $0.45\mu\text{m}$ のディスポーザブルフィルター (DISMIC 25AS) でろ過した液をバイアル瓶にとり、試料液とする。

3-4 標準調製

標準原液は、フッ化物イオン標準液 (関東化学 JCSS 化学分析用) $1000\mu\text{g}/\text{mL}$ を $2.5\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $1\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $0.5\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $0.25\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $0.05\mu\text{g}/\text{mL}$ に希釈し、検量線用の標準液とした。

3-5 測定

試料液の F-イオン濃度をイオンクロマトグラフにより測定する。表 2 に測定条件を示す。なお、ここでは KOH を用いたグラジエント条件で行ったが、 Na_2CO_3 と NaHCO_3 を用いたアイソクラティック条件でも可能である。

表 2 イオンクロマトグラフ条件

条件例①

装 置	DIONEX ICS-2000 (サプレッサー型)
カラム	AS17-C
温 度	30°C
溶離液	$5\sim 40\text{mM}$ KOH(溶離液ジェネレーター付) 5mM (0~3min) → 20mM (at 7min) → 40mM (at 9min) → 40mM (9~10min)
流 量	$1.0\text{mL}/\text{min}$
注入量	$25\mu\text{L}$
保持時間	約 2.4min
検出器	電気伝導度検出器

条件例②

装 置	DIONEX ICS-1500 (サプレッサー型)
カラム	AS14
温 度	35°C
溶離液	3.5mM Na_2CO_3 , 1mM NaHCO_3
流 量	$1.2\text{mL}/\text{min}$
注入量	$25\mu\text{L}$
保持時間	約 2.9min
検出器	電気伝導度検出器

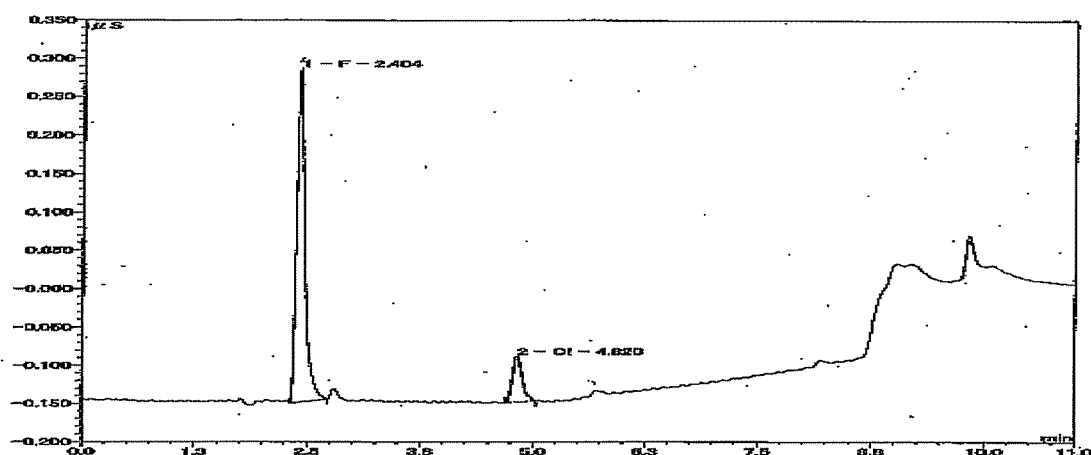


図1 測定クロマトグラム

3-6 定量計算

標準液の測定から得られた検量線により、F-イオンの濃度を求める。NaF 濃度に換算する場合にはF-イオンの定量値に換算係数の 2.21 を乗じる。

4 標準添加試験

4-1 標準調製

添加試験用の標準物質にはフッ化ナトリウム（関東化学 特級>99.0%）を用いた。高濃度用の添加標準液は 3.6%とし、3.6g のフッ化ナトリウムをメスフラスコで純水に溶解し 100mL に定容した。中濃度用の添加標準液は 1,000 $\mu\text{g/mL}$ とし、100mg のフッ化ナトリウムをメスフラスコで純水に溶解し 100mL に定容した。低濃度用の添加標準液は 100 $\mu\text{g/mL}$ とし、10mg のフッ化ナトリウムをメスフラスコで純水に溶解し 100mL に定容した。

4-2 添加操作

フィルターを格子間隔が約 25mm のステンレスメッシュの上に載せ、マイクロシリンジを用いてスポット状に少量ずつフィルター全体にわたるように添加した。高濃度用標準液の添加には、500 μL マイクロシリンジを用いて 300 μL 添加 (F として 4.89mg に相当) し、中濃度および低濃度用標準液の添加には 50 μL マイクロシリンジを用いて 50 μL を添加 (F として 22.6 μg 及び 2.26 μg に相当) した。標準添加したフィルターは、室内で 1 時間ほど自然乾燥後、50mL の蓋付きポリプロピレン製スピッツ管に入れ、保管または直ちに抽出操作を行った。

4-3 抽出操作

スピッツ管に 25mL の純水を加えて蓋をして超音波抽出を行い、予め純水で洗浄した孔径 0.45 μm のディスポーザブルフィルター (DISMIC 25AS) でろ過した液をバイアル瓶にとり、試料液とした。超音波抽出の時間を 5~30 分の範囲で変化させて、回収率の変化を調べた。

4-4 繰り返し測定

フィルターへの各濃度の標準添加操作を繰り返し、抽出、測定して得られた結果から、繰り返し再現性を調べた。

また、各濃度で標準添加したフィルターを 1~7 日間保存し、抽出、測定して得られた結果から保存安定性を調べた。

5 結果

5-1 添加標準液の測定

フッ化ナトリウムから調製した添加用標準液を、抽出操作と同様の倍率で希釈し、F⁻イオン濃度を測定した結果を表3に示す。調製値と測定値の差異は3%以内であった。本測定濃度を以後の繰り返し測定試験、保存安定性試験の回収率の算定に用いた。

表3 添加標準液の測定結果

原液濃度 NaF (μg/mL)	調製濃度 希釈倍率	調製濃度 F (μg/mL)	測定濃度 F (μg/mL)	測定値/調製値 (%) (mean±SD)
100	500	0.0905	0.0917	101±2.0
1,000	500	0.905	0.935	103±0.3
36,000	8,330	1.95	1.98	101±0.3

(測定回数 n=3)

5-2 抽出時間

フッ化ナトリウムの中濃度 50 μg、高濃度 10,800 μg をフィルターに添加し、乾燥後、純水による抽出操作において、超音波抽出を行う時間を変えた場合の回収率を調べた結果を表4に示す。なお、高濃度添加試料は、抽出液を100倍に希釈してから測定に供した。いずれの抽出時間においても回収率90%以上の良好な結果であったことから、以後の超音波抽出の時間は10minとした。

表4 超音波抽出時間 vs 回収率

超音波抽出時間 (min)	NaF 添加量 (μg)	回収率% (mean±SD)	NaF 添加量 (μg)	回収率% (mean±SD)
5	50	93.7±3.7	10,800	98.0±1.2
10		99.9±6.1		100 ±1.3
20		93.1±2.6		100 ±0.5
30		91.5±3.6		98.3±3.3

(測定回数 n=3, 抽出時間 10min のみ n=5)

5-3 各濃度における繰り返し再現性

フィルターへのフッ化ナトリウム添加量が低濃度 5 μg、中濃度 50 μg、高濃度 10,800 μg の各濃度において、添加から抽出、測定までの操作を繰り返し行った結果を表5に示す。なお、超音波抽出時間は10minとし、高濃度添加試料は、抽出液を100倍に希釈してから測定に供した。低濃度ほどややばらつきが大きくなるが、いずれの濃度においてもほぼ100%の良好な回収率が得られた。

表5 各濃度における繰り返し再現性

NaF 添加量 (μg)	回収率% (mean±SD)	NaF 添加量 (μg)	回収率% (mean±SD)	NaF 添加量 (μg)	回収率% (mean±SD)
5	98.9±2.8	50	99.9±6.1	10,800	100±1.3

(測定回数 n=5)

5-4 保存安定性

保存日数の経過による回収率低下を調べるために、各濃度で標準液を添加し、乾燥後、4℃以下で各日数保存する。室温に戻してから抽出および測定を行い回収率を調べた。なお、高濃度添加試料は、抽出液を 100 倍に希釈してから測定に供した。回収率の結果を表 6 に示す。低濃度では保存日数の経過により回収率が低下する傾向が見られたが、低下の傾向から判断すると 5 日間まではほぼ 90%程度の回収率が得られることが判った。

表 6 保存日数 vs 回収率

保存日数	NaF 添加量 (μg)	回収率% (mean $\pm$ SD)	NaF 添加量 (μg)	回収率% (mean $\pm$ SD)
0	5	98.9 $\pm$ 2.8	10,800	100 $\pm$ 1.3
1		96.8 $\pm$ 4.4		101 $\pm$ 0.6
4		92.4 $\pm$ 3.9		99.7 $\pm$ 1.2
7		84.2 $\pm$ 3.0		100 $\pm$ 1.0

(測定回数 n=3, 保存日数 0 日のみ n=5)

5-5 検量線

検量線を図 2 に示す。0.05 $\mu\text{g/mL}$ から 2.5 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で相関係数 1.000 の良好な検量線が得られた。なお、5 $\mu\text{g/mL}$ を超える濃度域では検量線が曲がる場合があるため、カーブフィッティング等に留意し、精度が得られるように定量する必要がある。

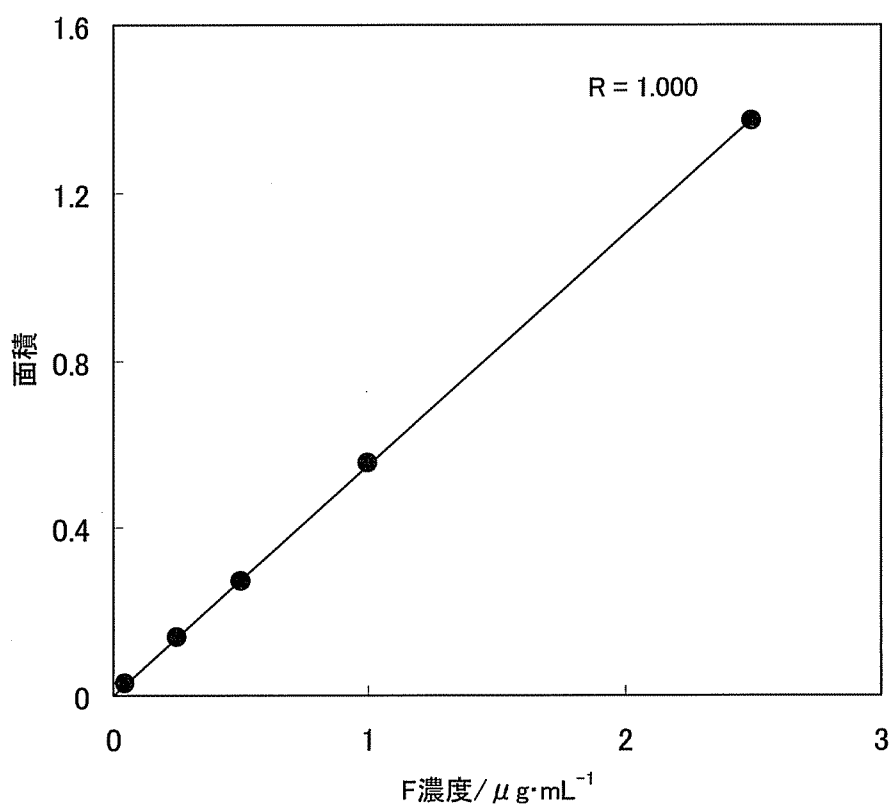


図 2 検量線

5-6 検出下限及び定量下限

検量線の最低濃度 ($0.05 \mu\text{g/mL}$) の標準液を 10 サンプル測定し、得られた測定値の標準偏差を求め、その 3 倍を検出下限値 (LOD) 及び 10 倍を定量下限値 (LOQ) とするとそれぞれ、F-イオンとして $0.004 \mu\text{g/mL}$ 及び $0.012 \mu\text{g/mL}$ となった。しかし、サプレッサの劣化等による装置の状態変化を考慮すると、検出下限が $0.03 \mu\text{g/mL}$ 、定量下限が $0.08 \mu\text{g/mL}$ が現実的なレベルと考える。最大採気量を 800L として、気中の LOD 及び LOQ を計算すると表 7 のようになる。採気量 80L において TWA 2.5mg/m^3 (F として) の 1/100、採気量 800L において TWA の 1/1,000 が可能となる。

表 7 検出下限値 (LOD) 及び定量下限値 (LOQ)

試料液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	80L 採気時の濃度 (mg/m^3)		800L 採気時の濃度 (mg/m^3)	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ
F-として				
0.03		0.08	0.00075	0.0025
NaF として				
0.05		0.18	0.0017	0.0055

5-7 妨害の有無

測定液中に共存する有機酸により、フッ素のピークが妨害を受けた例を図 3 に示す。

妨害を受けると正の誤差を生ずるため、サンプリングする大気に含まれる有機酸の有無だけでなく、使用する前のフィルターの保管状況およびサンプリング後のフィルターの保管における有機酸の混入にも留意しなければならない。妨害を受ける場合には、溶離液の濃度を薄くして溶出を遅らせることにより分離が改善する場合があるが、別法のランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法で行うとよい。

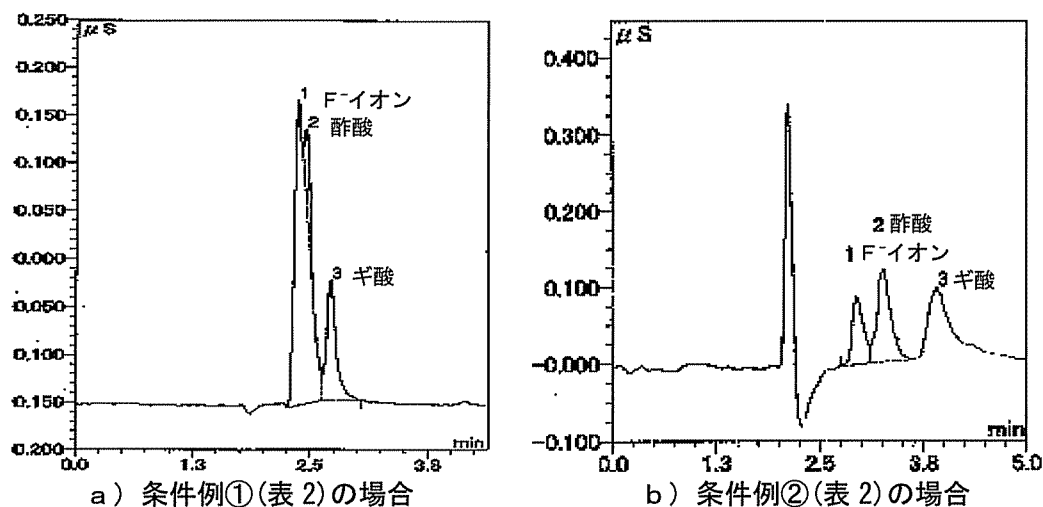


図 3 フッ素の妨害ピーク

6. まとめ

- ・ 純水による超音波抽出で良好な回収率が得られた。
- ・ 保存安定性も良好であった。
- ・ フッ化水素、フッ化ケイ素などのイオン性フッ化物が共存する場合には、ICP による Na 定量値とのイオンバランスを確認し、補正する必要がある。ただし、NaCl、NaHCO₃、Na₂CO₃ などのナトリウム塩が共存する場合には、F-イオンの定量値を採用する。
- ・ 有機酸により妨害を受ける場合には、溶離液の濃度を薄くすることにより分離が改善する場合があるが、別法のランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法で行うとよい。
- ・ 本分析法により、80L 採気時に TWA 2.5mg/m^3 (F として) の 1/100 である 0.025mg/m^3 、800L 採気時に TWA の 1/1,000 である 0.0025mg/m^3 の分析が可能である。

7. 参考文献

1. 第2回化学物質のリスク評価に係る企画検討会議事録(2009)：厚生労働省
2. MSDS (GHS モデル), 職場のあんぜんサイト：厚生労働省
3. Occupational Safety & Health Administration (OSHA) : Sampling and Analytical Methods ID-110, (1991)
4. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) : NIOSH Manual of Analytical Methods No.7902, (1994)
5. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) : NIOSH Manual of Analytical Methods No.7906, (1994)
6. JIS K0105(1998)

(別紙-①)		弗化ナトリウム標準測定分析法	
構造式：	NaF	分子量：41.99	CAS No. 7681-49-4
許容濃度等：OSHA 2.5mg/m ³ (F として) NIOSH 2.5mg/m ³ (F として) ACGIH 2.5mg/m ³ (F として)		物性等 比重：2.79 MP：993℃ BP：1,704℃ VP：0mmHg（常温）、1hPa（1,077℃）	
別名 弗化ソーダ			
サンプリング		分 析	
サンプラー：孔径0.3μmセルロースエステル混合メンブレンフィルター (ADVANTEC) φ25 または φ47mm		分析方法：イオンクロマトグラフ法（IC） 抽出：純水 25mL（超音波 10min）	
サンプリング流量：2～5L/min（φ25mm） 5～10L/min（φ47mm）		抽出液を孔径 0.45μm フィルターでろ過 （測定時にウォーターディップを生じる場合には、超音波後 6 倍濃度の溶離液を 5.0mL 混合してからろ過）	
採気量：（最大 800L）		機 器：DIONEX IC2000（サプレッサー型）	
保存性：冷蔵（4℃）5 日間安定		カラム：AS17-C	
ブランク：検出せず		温 度：30℃	
精 度		溶離液：5～40mM KOH（溶離液ジェネレーター付） 5mM（0～3min）→ 20mM（at 7min）→ 40mM（at 9min）→ 40mM（9～10min） ※NaHCO ₃ +Na ₂ CO ₃ を用いたアイソクレーティック条件でも可能	
抽出率 直接添加法 純水 25mL 抽出 添加量 5μg 50μg 10,800μg 平均回収率 99.6%		流 量：1.0mL/min 注入量：25μL 検出器：電気伝導度検出器	
検出下限（3σ）0.03μg/mL（F ⁻ ） 0.05μg/mL（NaF） 定量下限（10σ）0.08μg/mL（F ⁻ ） 0.18μg/mL（NaF）		検量線：絶対検量線法 0.05μg/mL 0.25μg/mL 0.5μg/mL 1.0μg/mL 2.5μg/mL 分析時のリテンションタイム：約 2.4min	
定量下限（気中濃度） 採気量を 80L として； 0.025mg/m ³ （F ⁻ ） 0.055mg/m ³ （NaF） 採気量を 800L として； 0.0025mg/m ³ （F ⁻ ） 0.0055mg/m ³ （NaF）			
妨害：イオン性フッ化物が共存する場合は ICP による Na 定量値とのイオンバランスで確認し補正する。ただし、NaCl、NaHCO ₃ 、Na ₂ CO ₃ などのナトリウム塩が共存する場合には、F ⁻ イオンの定量値を採用する。また、フィルター保管等における有機酸の汚染に注意する。有機酸により妨害を受ける場合には、溶離液の濃度を薄くすることにより分離が改善する場合があるが、別法のランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法で行うとよい。			
参考：NIOSH Manual of Analytical Methods No. 7906			

② ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法
(オートアナライザー)

目 次

1. 文献調査
 - 1-1. 物性等
 - 1-2. 測定方法
2. 分析方法
 - 2-1 分析の概要
 - 2-2 採取
 - 2-3 抽出
 - 2-4 標準調製
 - 2-5 測定
 - 2-6 定量計算
8. 結 果
 - 3-1 標準調製
 - 3-2 添加操作
 - 3-3 抽出操作
 - 3-4 繰り返し測定
9. まとめ
 - 4-1 添加標準液の測定
 - 4-2 抽出時間
 - 4-3 各濃度における繰り返し再現性
 - 4-4 保存安定性
 - 4-5 検量線
 - 4-6 検出下限及び定量下限
10. まとめ
11. 参考文献

1 文献調査

表 1 に大気中のフッ素化合物の測定法に関する文献を示す。

表 1 大気中のフッ素化合物の測定法に関する文献

出典	対象物質	サンプリング法	前処理方法	測定下限 (F として)	測定装置
OSHA ID110	フッ素 (フッ化水素およびフッ化物)	MCE フィルター	炭酸ナトリウム (アルカリ溶融)、 水抽出	28 mg/m ³ at 90L	イオン電極法
NIOSH No. 7902	フッ素 (フッ化水素およびフッ化物)	MCE フィルター	炭酸ナトリウム (アルカリ溶融)、 水抽出	37.5 μg/m ³ at 800L	イオン電極法
NIOSH No. 7906	フッ素 (フッ化水素およびフッ化物)	MCE フィルター	炭酸ナトリウム (アルカリ溶融)、 水抽出	37.5 μg/m ³ at 800L	イオンクロマトグラフ法
JIS K0105	フッ素化合物	7M 水抽出液	pH 調整 (妨害時に 蒸留)	0.7mg/m ³ at 40L	イオン電極法
JIS K0105	フッ素化合物	7M 水抽出液	pH 調整 (妨害時に 蒸留)	0.9mg/m ³ at 40L	ランタン-アリス・リンコンプレキソン吸光光度法

2 分析方法

2-1 分析の概要

採取方法はセルロースエステル混合メンブレンフィルターを用いたろ過捕集により行う。フィルターを純水で抽出し、分析はオートアナライザーによるランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法を用いたF-イオンの定量により行う。

2-2 採取

孔径 $0.3\mu\text{m}$ のセルロースエステル混合メンブレンフィルターをオープンフェース型ホルダーに取り付け、ポンプにより $2\sim 5\text{L}/\text{min}$ (フィルター径 25mm) または $5\sim 10\text{L}/\text{min}$ (フィルター径 47mm) で吸引して採取する。採取後は、 50mL の蓋付きポリプロピレン製スピッツ管に保管する。なお、スピッツ管はフィルター全体が 25mL の純水で浸るものを用いる。

2-3 抽出

スピッツ管に 25mL の純水を加えて蓋をして 10 分間、超音波抽出を行い、予め純水で洗浄した孔径 $0.45\mu\text{m}$ のディスパーザブルフィルター (DISMIC 25AS) でろ過した液をバイアル瓶にとり、試料液とする。

2-4 標準調製

標準原液は、フッ化物イオン標準液 (関東化学 JCSS 化学分析用) $1,000\mu\text{g}/\text{mL}$ を $2\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $1.5\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $1\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $0.4\mu\text{g}/\text{mL}$ 、 $0.08\mu\text{g}/\text{mL}$ に希釈し、検量線用の標準液とした。

2-5 測定

試料液のF-イオン濃度をオートアナライザーにより測定する。

表2 オートアナライザー条件

装置:	BL Tec SWAAT
試料量	約 8mL
サンプル導入時間	90 秒
蒸留温度	145°C
流速	サンプル $635\mu\text{L}/\text{min}$ 希釈水 $151\mu\text{L}/\text{min}$ アルフッソン試薬 $531\mu\text{L}/\text{min}$ アルミニウム試薬 $79\mu\text{L}/\text{min}$

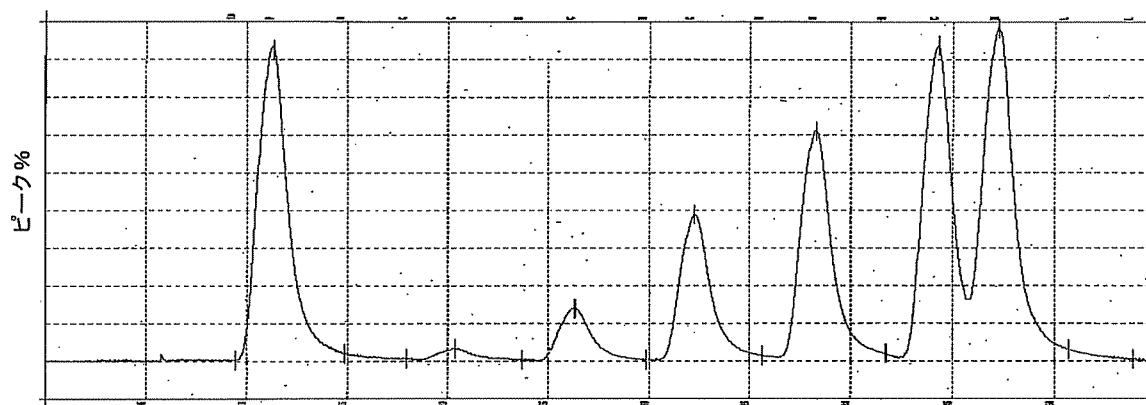


図1 測定チャート

2-6 定量計算

標準液の測定から得られた検量線により、F-イオンの濃度を求める。NaF 濃度に換算する場合にはF-イオンの定量値に換算係数の 2.21 を乗じる。

3 標準添加試験

3-1 標準調製

添加試験用の標準物質にはフッ化ナトリウム（関東化学 特級>99.0%）を用いた。高濃度用の添加標準液は3.6%とし、3.6gのフッ化ナトリウムをメスフラスコで純水に溶解し100mLに定容した。中濃度用の添加標準液は1000 μ g/mLとし、100mgのフッ化ナトリウムをメスフラスコで純水に溶解し100mLに定容した。低濃度用の添加標準液は100 μ g/mLとし、10mgのフッ化ナトリウムをメスフラスコで純水に溶解し100mLに定容した。

3-2 添加操作

フィルターを格子間隔が約25mmのステンレスメッシュの上に載せ、マイクロシリンジを用いてスポット状に少量ずつフィルター全体にわたるように添加した。高濃度用標準液の添加には、500 μ Lマイクロシリンジを用いて300 μ L添加（Fとして4.89mgに相当）し、中濃度および低濃度用標準液の添加には50 μ Lマイクロシリンジを用いて50 μ Lを添加（Fとして22.6 μ g及び2.26 μ gに相当）した。標準添加したフィルターは、室内で1時間ほど自然乾燥後、50mLの蓋付きポリプロピレン製スピッツ管に入れ、保管または直ちに抽出操作を行った。

3-3 抽出操作

スピッツ管に25mLの純水を加えて蓋をして超音波抽出を行い、予め純水で洗浄した孔径0.45 μ mのディスポーザブルフィルター（DISMIC 25AS）でろ過した液をバイアル瓶にとり、試料液とした。超音波抽出の時間を5～30分の範囲で変化させて、回収率の変化を調べた。

3-4 繰り返し測定

フィルターへの各濃度の標準添加操作を繰り返し、抽出、測定して得られた結果から、繰り返し再現性を調べた。

また、各濃度で標準添加したフィルターを1～7日間保存し、抽出、測定して得られた結果から保存安定性を調べた。

4 結果

4-1 添加標準液の測定

フッ化ナトリウムから調製した添加用標準液を、抽出操作と同様の倍率で希釈し、F⁻イオン濃度を測定した結果を表3に示す。調整値と測定値の差異は3%以内であった。本測定濃度を以後の繰り返し測定試験、保存安定性試験の回収率の算定に用いた。

表3 添加標準液の測定結果

原液濃度 NaF (μ g/mL)	調製濃度		測定濃度	測定値/調製値 (%) (mean $\pm$ SD)
	希釈倍率	F (μ g/mL)	F (μ g/mL)	
100	500	0.0905	0.0911	101 $\pm$ 1.2
1,000	500	0.905	0.888	98.1 $\pm$ 0.3
36,000	8,330	1.95	1.973	101 $\pm$ 0.2

(測定回数 n=3)

4-2 抽出時間

フッ化ナトリウムの中濃度50 μ g、高濃度10,800 μ gをフィルターに添加し、乾燥後、純水による抽出操作において、超音波抽出を行う時間を変えた場合の回収率を調べた結果を表4に示す。なお、高濃度添加試料は、抽出液を100倍に希釈してから測定に供した。いずれの抽出時間においても回収率90%以上の良好な結果であったことから、以降の超音波抽出の時間は10minとした。

表 4 超音波抽出時間 vs 回収率

超音波抽出時間 (min)	NaF 添加量 (μ g)	回収率% (mean $\pm$ SD)	NaF 添加量 (μ g)	回収率% (mean $\pm$ SD)
5	50	93.0 $\pm$ 3.2	10,800	92.2 $\pm$ 1.0
10		98.5 $\pm$ 6.6		99.1 $\pm$ 1.4
20		91.2 $\pm$ 2.1		93.0 $\pm$ 1.0
30		92.2 $\pm$ 2.3		93.3 $\pm$ 1.3

(測定回数 n=3, 抽出時間 10min のみ n=5)

4-3 各濃度における繰り返し再現性

フィルターへのフッ化ナトリウム添加量が低濃度 5 μ g、中濃度 50 μ g、高濃度 10,800 μ g の各濃度において、添加から抽出、測定までの操作を繰り返し行った結果を表 5 に示す。なお、超音波抽出時間は 10min とし、高濃度添加試料は、抽出液を 100 倍に希釈してから測定に供した。低濃度ほどややばらつきが大きくなるが、いずれの濃度においても 90%以上の良好な回収率が得られた。

表 5 各濃度における繰り返し再現性

NaF 添加量 (μ g)	回収率% (mean $\pm$ SD)	NaF 添加量 (μ g)	回収率% (mean $\pm$ SD)	NaF 添加量 (μ g)	回収率% (mean $\pm$ SD)
5	94.7 $\pm$ 3.8	50	98.5 $\pm$ 6.6	10,800	99.1 $\pm$ 1.4

(測定回数 n=5)

4-4 保存安定性

保存日数の経過による回収率低下を調べるために、各濃度で標準液を添加し、乾燥後、4℃以下で各日数保存した。室温に戻してから抽出および測定を行い、回収率を調べた。なお、高濃度添加試料は、抽出液を 100 倍に希釈してから測定に供した。回収率の結果を表 6 に示す。低濃度では保存日数の経過により回収率が低下する傾向が見られたが、低下の傾向から判断すると 5 日間まで 90%程度の回収率が得られることが判った。

表 6 保存日数 vs 回収率

保存日数	NaF 添加量 (μ g)	回収率% (mean $\pm$ SD)	NaF 添加量 (μ g)	回収率% (mean $\pm$ SD)
0	5	94.7 $\pm$ 3.8	10,800	99.1 $\pm$ 1.4
1		92.5 $\pm$ 4.5		101 $\pm$ 1.3
4		90.0 $\pm$ 6.3		100 $\pm$ 2.6
7		87.7 $\pm$ 2.4		98.6 $\pm$ 0.4
14		77.2 $\pm$ 3.2		96.0 $\pm$ 2.7

(測定回数 n=3, 保存日数 0 日のみ n=5)

4-5 検量線

検量線を図 2 に示す。緩やかな曲線となったが、 $0.08 \mu\text{g/mL}$ から $2 \mu\text{g/mL}$ の範囲で相関係数 1.000 の良好な検量線が得られた。なお、 $2 \mu\text{g/mL}$ を超える濃度域ではさらに検量線が曲がるため、カーブフィッティング等に留意し、精度が得られる濃度域で定量する必要がある。

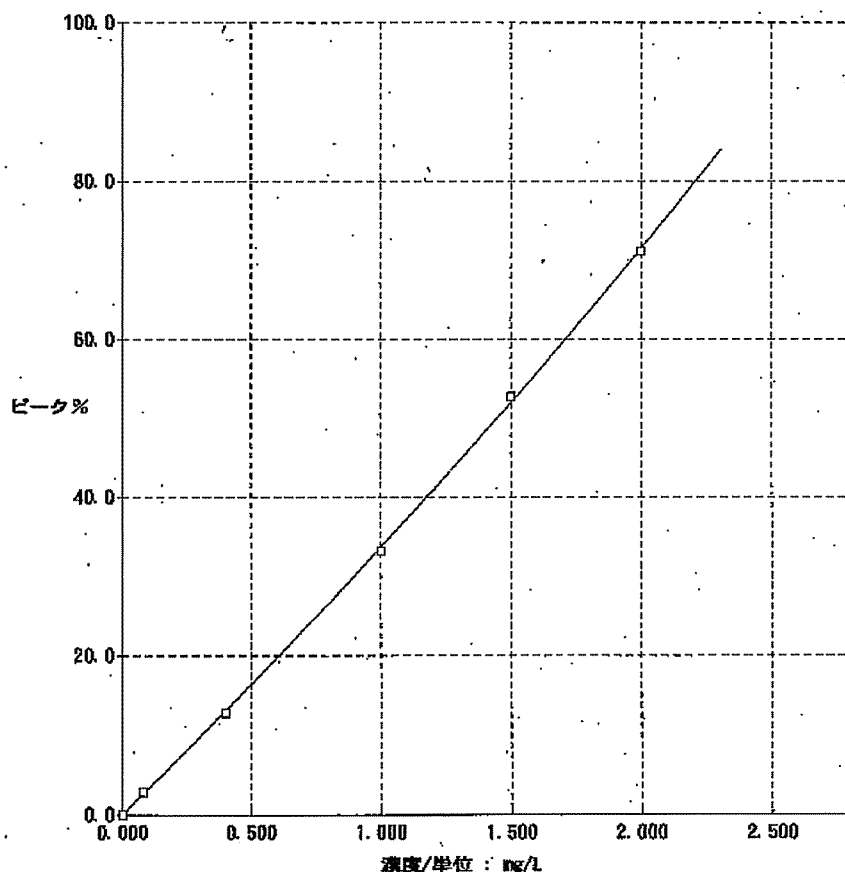


図 2 検量線

4-6 検出下限及び定量下限

検量線の最低濃度 ($0.08 \mu\text{g/mL}$) の標準液を 6 サンプル測定し、得られた測定値の標準偏差を求め、その 3 倍を検出下限値 (LOD) 及び 10 倍を定量下限値 (LOQ) とするとそれぞれ、 F^- イオンとして $0.012 \mu\text{g/mL}$ 及び $0.039 \mu\text{g/mL}$ となった。しかし、現実的な S/N 比を考慮すると、検出下限が $0.03 \mu\text{g/mL}$ 、定量下限が $0.08 \mu\text{g/mL}$ が現実的なレベルと考える。最大採気量を 800L として、気中の LOD 及び LOQ を計算すると表 7 のようになる。採気量 80L において TWA 2.5mg/m^3 (F^- として) の 1/100、採気量 800L において TWA の 1/1,000 が可能である。

表 7 検出下限値 (LOD) 及び定量下限値 (LOQ)

試料液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)		80L 採気時の濃度 (mg/m^3)		800L 採気時の濃度 (mg/m^3)	
LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
F^- として		F^- として		F^- として	
0.03	0.08	0.0075	0.025	0.00075	0.0025
NaF として		NaF として		NaF として	
0.05	0.18	0.017	0.055	0.0017	0.0055

5. まとめ

- ・ 純水による超音波抽出で良好な回収率が得られた。
- ・ 保存安定性も良好であった。
- ・ フッ化水素、フッ化ケイ素などのイオン性フッ化物が共存する場合には、ICP による Na 定量値とのイオンバランスを確認し、補正する必要がある。ただし、NaCl、NaHCO₃、Na₂CO₃などのナトリウム塩が共存する場合には、F⁻イオンの定量値を採用する。
- ・ 本分析法により、80L 採気時に TWA2.5mg/m³ (F として) の 1/100 である 0.025 mg/m³、800L 採気時に TWA の 1/1,000 である 0.0025 mg/m³ の分析が可能である。

6. 参考文献

1. 第2回化学物質のリスク評価に係る企画検討会議事録(2009)：厚生労働省
2. MSDS (GHS モデル), 職場のあんぜんサイト：厚生労働省
3. Occupational Safety & Health Administration (OSHA) : Sampling and Analytical Methods ID-110, (1991)
4. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) : NIOSH Manual of Analytical Methods No.7902, (1994)
5. The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) : NIOSH Manual of Analytical Methods No.7906, (1994)
6. JIS K0105(1998)

(別紙-①)

弗化ナトリウム標準測定分析法

構造式：	NaF	分子量：41.99	CAS No. 7681-49-4
許容濃度等：	OSHA 2.5mg/m ³ (F として)	物性等	
	NIOSH 2.5mg/m ³ (F として)	比重：2.79	
	ACGIH 2.5mg/m ³ (F として)	MP：993℃ BP：1,704℃	
		VP：0mmHg（常温）、1hPa（1,077℃）	
別名 弗化ソーダ			
サンプリング		分 析	
サンブラー：孔径0.3μmセルロースエステル混合メンブレンフィルター（ADVANTEC）φ25 または φ47mm		分析方法：ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光度法（オートアナライザー）	
サンプリング流量：2～5L/min（φ25mm） 5～10L/min（φ47mm）		抽出：純水 25mL（超音波 10min） 抽出液を孔径 0.45 μm フィルターでろ過	
採気量：（最大 800L）		超音波 10min	
保存性：冷蔵（4℃）5 日間安定		機 器：BLTEC SWAAT	
ブランク：検出せず		試料量：約 8mL	
精 度		試料導入：90 秒	
抽出率		蒸留温度：145℃	
直接添加法 純水 25mL 抽出		検量線：絶対検量線法	
添加量 5 μ g 50 μ g 10,800 μ g		0.08 μ g/mL	
平均回収率 97.4%		0.4 μ g/mL	
検出下限（3σ） 0.03 μ g/mL（F ⁻ ） 0.05 μ g/mL（NaF）		1.0 μ g/mL	
定量下限（10σ） 0.08 μ g/mL（F ⁻ ） 0.18 μ g/mL（NaF）		1.5 μ g/mL	
定量下限（気中濃度）		2.0 μ g/mL	
採気量を 80L として；			
0.025mg/m ³ （F ⁻ ） 0.055mg/m ³ （NaF）			
採気量を 800L として；			
0.0025mg/m ³ （F ⁻ ） 0.0055mg/m ³ （NaF）			
妨害：イオン性フッ化物が共存する場合は ICP による Na 定量値とのイオンバランスで確認し補正する。ただし、NaCl、NaHCO ₃ 、Na ₂ CO ₃ などのナトリウム塩が共存する場合には、F ⁻ イオンの定量値を採用する。			
参考：JIS K0105 6.1(1998)			