

水中の鉄及びその化合物の測定における前処理操作の検討

安齋 馨子、福嶋 得忍、長谷川康行

A Study of Pretreatment for Iron Compounds in Water

要旨

水中の鉄及びその化合物（以下、鉄）をフレイムレス原子吸光光度法（以下、FLAA法）で測定する際、前処理操作を必要とする。今回、ヒートブロック分解装置による開放系環流分解、マイクロ波分解装置による密閉系加圧分解等の湿式分解の計4とおりの方法で前処理を行い、FLAA法で測定した。水質基準¹⁾に適合する飲料水検体では、加熱の有無に関係なく測定可能であった。フタル酸水素カリウムを添加して全有機体炭素の量（以下、TOC）を0～5.0mg/Lに調製した試料では、加熱速度をかけた分解より、非加熱での測定が適合していた。しかし腐食質に富んだ有機物の多い試料では、高温加熱分解が必要であった。

キーワード：フレイムレス原子吸光光度法・鉄・湿式分解装置・マイクロ波分解装置
Key Word：Flame-Less Atomic Absorption Spectrometry; Iron; wet-digestion apparatus; microwave digestion

はじめに

飲料水水質検査における鉄の測定は、前処理操作後に行うように厚生労働省告示²⁾（以下、告示方法）で示されている。当所での前処理操作は、硝酸を加えた後に、ヒートブロック分解システムを用いて、プログラム制御で行っている。

前処理の目的は、測定上妨害となる物質の除去であり、対象物質は有機物であると、上水試験方法解説編³⁾に記載されている。今回、前処理操作が測定値に与える影響をみるために、4とおりの方法を用い、FLAA法で有機物を含んだ試料中の鉄を測定し、比較検討したところ、興味ある知見が得られたので報告する。

方法

1. 試料

1) 飲料水検査のため、平成19年4月から11月までに搬入された検体のうち、鉄が検出された22検体（最小値：0.03mg/L最大値：0.50mg/L）

2) ナチュラルミネラルウォーター Vittel（以下、Vittel）輸入元 サントリーフーズ^株

3) 鉱泉水（千葉県N温泉）

2. 試薬及び試液等

1) 標準原液

(1) 鉄標準原液：関東化学^株 1000 μ g/mL

(2) フタル酸水素カリウム標準原液：和光純薬工業^株 1000 μ g/mL

(3) 色度標準原液：和光純薬工業^株 1000度

2) 標準溶液

(1) 鉄標準液 0.3mg/L

鉄標準原液3mLとEL硝酸1mLを採り精製水で100mLとし（30mg/L）、さらにこの液を1mLとりEL硝酸1mLを加えて精製水で100mLとして（0.3mg/L）検量線に

用いた。

(2) フタル酸水素カリウム標準液 10 μ g/mL

フタル酸水素カリウム標準原液1mLをとり、精製水で100mLにして使用した。

(3) 色度標準液 100度

色度標準原液を10mLとり精製水で100mLにして使用した。

3) 試薬

(1) 硝酸：69%電子工業用高純度硝酸（以下、EL硝酸）関東化学^株

(2) 塩酸：有害金属測定用 関東化学^株

4) 測定用調製試料

(1) Vittelにフタル酸水素カリウム0mg/L、1mg/L、2.5mg/L、5mg/L及び鉄が各0.3mg/Lとなるように調製した。

(2) 鉱泉水をVittelで5倍、10倍、20倍に希釈して調製した。

Vittel (Fe: 0.03mg/L未満、TOC: 0.5mg/L未満、硬度: 307mg/L)

硬度は、ボトルラベルの表示値を記載した。他は検討時に測定した値を用いた。

鉱泉水 (Fe: 1.46mg/L、TOC: 32mg/L、色度: 430度、腐植質: 37mg/L)

腐食質は、当所鉱泉分析の測定値を記載した。他は検討時に測定した値を用いた。

5) その他

(1) 精製水は、日本ミリポア^株 Elix5/MilliQ-PLUSで作成した超純水を用いた。

(2) ろ過フィルター: 0.2 μ m DISPOSABLE SYRINGE FILTER UNIT 東洋濾紙^株

3. 装置

- 1) 湿式分解装置：ジーエルサイエンス(株) Digiprep jr
- 2) マイクロ波分解装置：CEM Corporation MARS5
- 3) 原子吸光光度計：日立ハイテクノロジーズ(株) Z5010
- 4) 全有機体炭素計：(株)島津製作所 TOC-5000
- 5) 濁度・色度測定装置：日本電色工業(株) Water Analyzer 2000N
- 6) 超純水製造装置：日本ミリポア(株) Elix5/MilliQ-PLUS

4. 操作及び測定条件

- 1) 湿式分解装置：
 - (1) 一段昇温加熱分解（以下、一段加熱）、95℃、2時間
 - (2) 二段昇温加熱分解（以下、二段加熱）、65℃（昇温45分、保持30分）、95℃（昇温25分、保持20分）
- 2) マイクロ波分解装置：分解圧力等のプログラムを

表1に示した。

- 3) 原子吸光光度計：測定波長（373.7nm）、注入量（20μL）、キュベット（パイロチューブA）、検量線（0、0.03、0.15、0.3mg/L）、光温度制御、温度プログラム（図1）

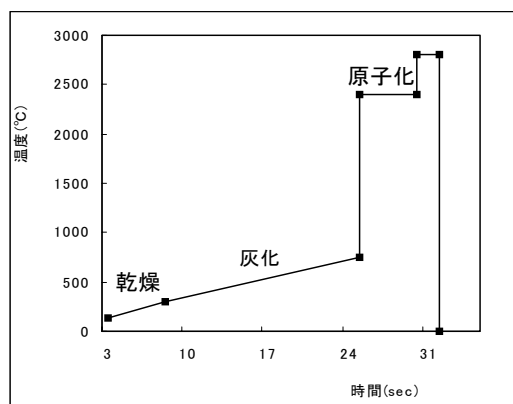


図1 FLAA 温度プログラム

表1 マイクロ波分解のプログラム

stage	Watt (W)	Time (min)	Pressure (psi)	Temp. (°C)	HoldTime (min)
1	360	18:00	250	190	8:00
2	600	10:00	320	230	12:00
3	960	10:00	400	235	10:00
4	1140	10:00	430	240	12:00

5. 測定方法

前処理ありの検体は、PP 製容器に検水50mLをとり、EL硝酸500μLを加え、ヒートブロックで一段または二段加熱を行い、放冷後超純水で50mLとした。

非加熱の検体には、加熱分解時と同じ割合でEL硝酸を加えた。

マイクロ波分解による分解は、試料 1 mL及び 2 mLを分解容器 XP-1500にとり、各々EL硝酸 5 mLを加え密栓し分解を行った。放冷後それぞれ10倍、5倍希釈となるように10mLに定容した。

図2に、前処理操作の工程を示した。

- 1) 水質検査用の飲料水は、一段加熱及び非加熱の条件で試験した。
- 2) フタル酸水素カリウムと鉄を添加した試料も5. 1)と同じ条件で行った。
- 3) 鉱泉水を希釈した試料は、一段加熱、二段加熱及び非加熱の条件で検討した。
- 4) 鉱泉水をマイクロ波分解装置にて分解した。

結果および考察

1. 水質検査用飲料水測定

- 1) 鉄が検出された水質検査用飲料水の性状鉄の濃度は、告示方法¹⁾で測定した結果、0.03～0.50

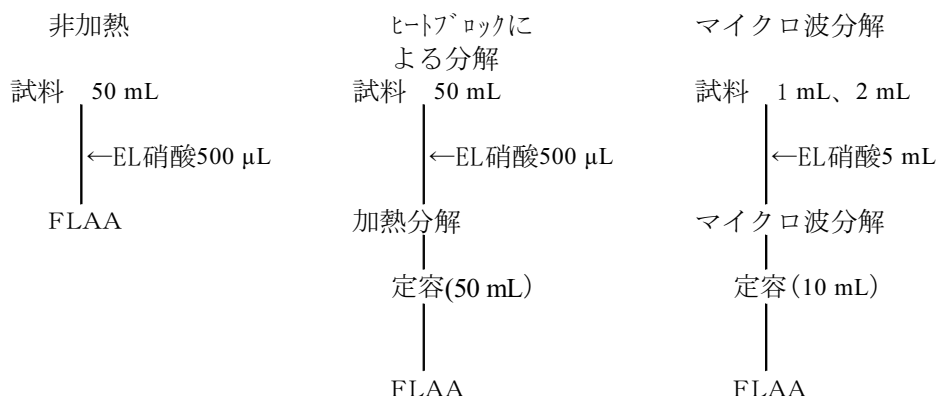


図2 前処理操作の工程

mg/Lであり、水質基準を超える検体は3件であった。図3に示したように、色度は、水質基準内（5度以下）の検体が91%を占め、水質基準を超える検体は2件であった。色度と鉄濃度には、色度が水質基準を超える原水1検体（色度:10度）を除くと、正の相関傾向（ $r=0.7215$ ）が認められた。また、図4に示したように、TOCが定量下限値（0.5mg/L）未満の検体は、全検体の半分近く（45%）を占め、水質基準（5mg/L以下）を超える検体はなかった。

2) 水質検査用飲料水の一段加熱と非加熱による鉄の測定値の比較

ヒートブロックによる鉄測定値の一段加熱と非加熱の関係を図5に示した。相関係数は0.9877であった。測定

値が非加熱>一段加熱の検体は7検体で32%を占めた。一段加熱>非加熱の検体は5検体で23%、両者が同じ測定値を示した検体は10検体で45%であった。一段加熱>非加熱の検体のTOCは、0.6~2.9mg/Lで定量下限値（0.5mg/L）以下の検体はなかった。また、両者の鉄の測定値の差が0.04mg/L以上は、一段加熱>非加熱で多く、5検体中3検体を占めており、色度は5~10度であった。この3検体を除くと相関係数は0.9972であった。

2. TOC 測定用標準液を添加した飲料水の鉄回収率

フタル酸水素カリウムを添加した場合の測定結果を表2に、その回収率を図6に示した。一段加熱では、TOCが増加するほど鉄の回収率が減少傾向を示し、加熱操作

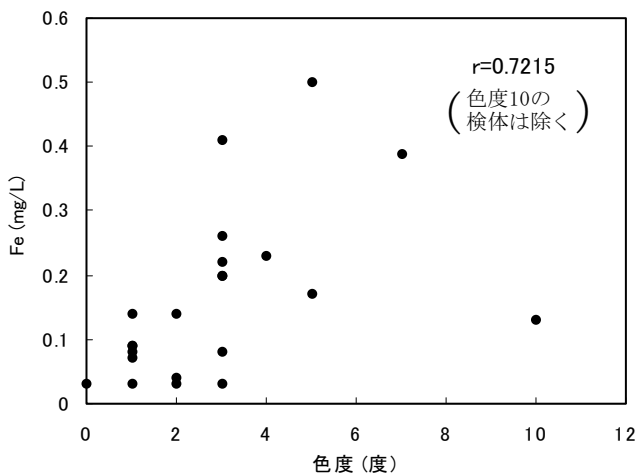


図3 鉄の測定値と色度の関係

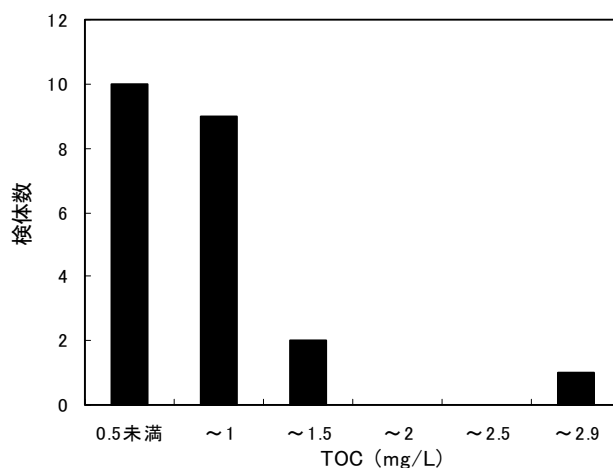


図4 TOC の分布

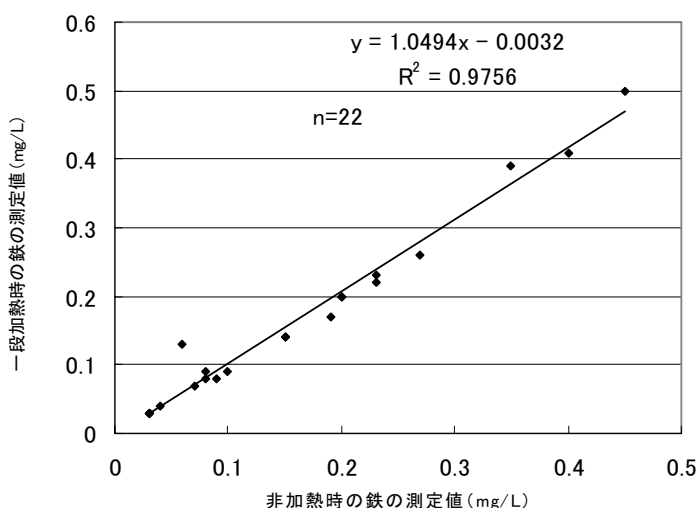


図5 鉄の測定値における一段加熱と非加熱の関係

に TOC が影響していると思われた。非加熱では回収率の低下は少なかった。

3. 鉱泉水測定

1) 鉱泉水希釈時の一段加熱、二段加熱及び非加熱による鉄の測定値の比較

希釈なしの鉱泉水試料では、一段加熱に比べ二段加熱

表2 フタル酸水素カリウムと鉄0.3mg/Lを添加したときの鉄の測定値

フタル酸水素 カリウム (mg/L)	TOC (mg/L)	鉄 (mg/L)	
		一段加熱	非加熱
0	0	0.299	0.299
1	1	0.299	0.303
2.5	2.5	0.294	0.304
5	5	0.293	0.298

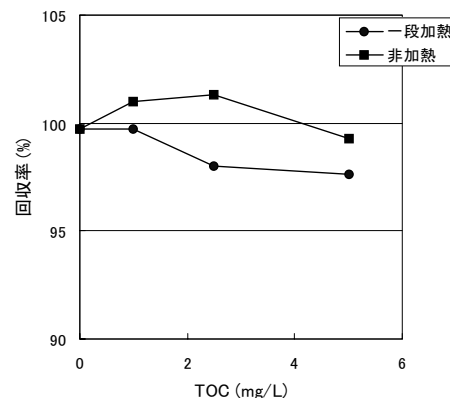


図6 TOCと鉄の回収率の関係

の条件で沈殿物が多く生じていた。希釈した試料では、沈殿物が攪拌後に溶解したが、鉱泉水の濃度が濃くなるほど、沈殿物が増える傾向にあった。一段加熱に比較して有機物の分解が進んでいると思われる二段加熱でも、液の着色はかなり残り、完全に分解されていない状態であると判断された。

表3に示したように、鉄の測定値は、非加熱>一段加熱>二段加熱の順になっている。この結果から、分解不十分な場合は、試料中に沈殿物質を生じ液が不均一となり、サンプリング、乾燥及び灰化に影響し、測定値の減少に至ると推測された。

図7にTOCと希釈倍率を掛けた鉄の測定値の関係を示した。TOCが高くなるほど、鉄の測定値は減少傾向を示し、加熱ありは非加熱よりも低かった。

また、5倍希釈した試料をろ過したところ、鉄の測定値が減少したことから、上水試験方法解説編³⁾に記載さ

れているように、鉱泉水中で鉄と腐植質が結合して存在していると思われた。分解不十分な状態でのろ過は、測定値に負の影響を与えたと考えられた。

2) マイクロ波分解装置で分解後の測定結果

ヒートブロックを用いた加熱分解法では有機物の分解が不十分と思われたので、前処理にマイクロ波分解装置を用い、プログラムにしたがい、90分間の加圧分解を行った。試料は無色透明となり、表4に示したように、他の前処理に比べて高い測定値が得られた。鉱泉水のように腐食質に鉄が結合して存在しているような検体³⁾では、有効な前処理方法であると思われた。

表3 鉱泉水を希釈したときの鉄の測定値

鉱泉水の希釈 倍率	TOC (mg/L)	鉄 (mg/L)		
		一段加熱	二段加熱	非加熱
20倍	1.6	0.033	0.028	0.034
10倍	3.2	0.061	0.052	0.068
5倍	6.4	0.119	0.102	0.131
5倍希釈をろ過	6.4	0.094	-	0.074

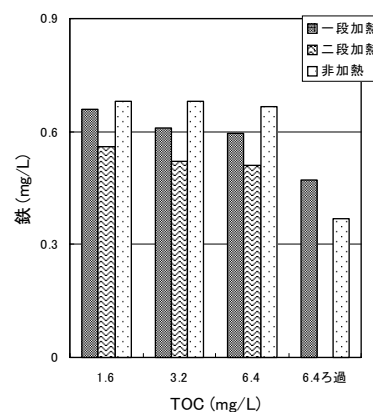


図7 TOCと鉄の関係

表4 マイクロ波で分解したときの鉄の測定値

鉱泉水の 希釈倍率	TOC (mg/L)	鉄 (mg/L)
10倍希釈	3.2	0.146
5倍希釈	6.4	0.392

まとめ

飲料水または Vittel に、有機物としてフタル酸水素カリウムを添加した調製試料及び腐食質に富んだ鉱泉水の3種類を試料として、一段加熱、二段加熱、非加熱及びマイクロ波分解の4とおりの前処理操作を行った後、FLAA法で鉄を測定し、前処理操作の影響を比較した。

1. 飲料水の水質基準に適合する検体では、一段加熱及び非加熱での測定が可能であった。
2. 有機物添加試験の結果、TOCとして5mg/Lが共存していても、一段加熱及び非加熱のいずれにおいても測定可能であったが、後者のほうがTOCの影響が少ないと推測された。
3. 有機物等を多く含む鉱泉水の測定では、二段加熱でも分解が不十分であったが、マイクロ波分解装置で分解を行うと、鉱泉水は無色透明となり、非加熱時よりも高濃度な測定値が得られた。

参考文献

- 1) 厚生労働省令第101号：水質基準に関する省令、平成15年5月30日
- 2) 厚生労働省告示第261号：「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」、平成15年7月22日
- 3) 日本水道協会：上水試験方法解説編 2001年版、355-357、390 .
- 4) ジーエルサイエンス(株)：JAIMA2006 新技術説明会 無機分析前処理基礎講座
- 5) 駿河秀美、木野千恵子、菅明子、伊達裕利(1995, 96)：飲料水における金属類の前処理法の検討—鉄、マンガン—、和歌山市衛生研究所報 10、31-34 .
- 6) 野網靖雄、小笠原弘(2005)：マイクロ波分解による試料の前処理法、ぶんせき 7、373-376 .