

# 山梨県内温泉水中の臭素及びヨウ素の定量

大沼正行 小林 浩 深澤喜延

Determination of Bromide Ion and Iodide Ion of  
Spring Water in Yamanashi Prefecture

Masayuki OHNUMA, Hiroshi KOBAYASHI and Yoshinobu FUKASAWA

平成9年に鉱泉分析法指針(以下「指針」)が改訂され、温泉水中の陰イオンの定量法にイオンクロマトグラフ法(以下「IC法」)が追加された。それまで陰イオンの定量法は、滴定を中心とした分析方法が採用されていた。温泉水はその組成が複雑であり、滴定法などの従来法では複雑な前処理を必要とし熟練することが求められた。

IC法は簡単な前処理で精度良く迅速に分析が可能なのが特徴である。温泉水の分析にIC法を用いた場合、良好な結果を得ていることが多数報告<sup>1~8)</sup>されている。

指針の改訂を受けて、全国の指定分析機関に温泉分析法の採用状況について調査した結果、臭素イオン(以下「Br<sup>-</sup>」)、ヨウ素イオン(以下「I<sup>-</sup>」)の分析にIC法を採用する分析機関は、F<sup>-</sup>やSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>などの陰イオンの分析に比べて少ないとの報告<sup>9)</sup>がある。主な理由として、温泉水中に含まれる高濃度の塩素イオン(以下「Cl<sup>-</sup>」)がBr<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>の分析を妨害していることが考えられる。Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>以外の陰イオンは、高濃度のCl<sup>-</sup>存在下でも銀カラムでCl<sup>-</sup>を除去することにより分析が可能との報告<sup>1)</sup>もあるが、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>はCl<sup>-</sup>と同様に銀カラムで除去されるためBr<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>を分析する際には不都合である。

従来のBr<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>の分析法である次亜塩素酸ナトリウム法は、複雑な前処理や分析操作を必要とした。また、報告されているIC法を用いた温泉水の定量法の多くはサプレッサー型IC法を用いており、ノンサプレッサー型IC法による温泉分析例は極めて少ない。そこで今回、指針の改訂により追加されたIC法のうち、ノンサプレッサー型IC法を用いて県内温泉水中のBr<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>の定量を試みた。

## 実験方法

### 1. 試料

測定対象とした温泉水は、山梨県内に位置するアルカリ性単純温泉1源泉、ナトリウム-塩化物泉4源泉の計5試料を対象とした。

### 2. 試薬及び標準溶液

1) 試薬：すべて市販のJIS特級品を用いた。

#### 2) 標準溶液

i) Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>

和光純薬(株)製のIC用標準液を適宜精製水で希釈して作製した。

ii) I<sup>-</sup>

和光純薬(株)製の容量分析用よう化カリウムを適宜精製水で希釈して作製した。

#### 3) 溶離液

i) オクタンスルホン酸系

オクタンスルホン酸及びホウ酸をそれぞれ0.9mmol/l、20mmol/lとなるように調製した。

ii) p-ヒドロキシ安息香酸系

p-ヒドロキシ安息香酸及びビス(2-ヒドロキシエチル)イミノトリス(ヒドロキシメチル)メタンをそれぞれ8mmol/l、3.2mmol/lとなるように調製した。

iii) フタル酸系

フタル酸・トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンをそれぞれ2.5mmol/l、2.4mmol/lとなるように調製した。

### 3. 試験溶液の調製

Br<sup>-</sup>：Cl<sup>-</sup>濃度が200μg/ml前後になるように希釈し、0.45μmのメンブランフィルターに通し、IC用の試験溶液とした。

I<sup>-</sup>：希釈を行わず、Br<sup>-</sup>と同様に調製した。

### 4. IC法による測定

試料及び標準溶液について、表1に示した条件により測定を行った。

定量は、標準溶液を用いて、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>のピーク高さから検量線を作成し、試験溶液中のBr<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>の含有量を求めた。

表1 分析条件

装置	HIC-6A (株)島津製作所
カラム	IC I-524 A (株)昭光通商
溶離液	0.9mM オクタンスルホン酸ナトリウム 20mM ホウ酸 pH5.3
流速	1.2ml/min
注入量	50 $\mu$ l
検出器	SPD-6A (株)島津製作所
測定回数	4 回

### 5. 添加回収

山梨県内の温泉水に  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  として 0.1~0.5  $\mu\text{g/ml}$  となるようにそれぞれの標準溶液を添加し、回収率を求めた。

## 結果及び考察

### 1. 分析条件の検討

$\text{Cl}^-$  は温泉水中に多量に含まれることが多く、IC法を用いた  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  の定量ではピークが重なるなどの影響が考えられる。実際にどの程度の  $\text{Cl}^-$  濃度で  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  の定量が妨害されるのか、模擬温泉水を用いて、p-ヒドロキシ安息香酸系とフタル酸系及び、オクタンスルホン酸系を溶離液として、電気伝導度検出器(以下「CD」)により検討した。その結果、オクタンスルホン酸系はバックグラウンドが低いこと、システムピークが出現しないことなどがわかった。また、オクタンスルホン酸系は紫外吸収が極めて弱いとの報告<sup>10)</sup>もあった。よってオクタンスルホン酸系を溶離液として用いることにした。

$\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  を測定する検出器として CD と紫外吸収検出器(以下「UVD」)を比較、検討した。その結果、UVD は CD に比べピーク高さが 50 倍高く、より低濃度の  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  の検出が可能であった。また、この結果は中山ら<sup>3)</sup>、高柳ら<sup>4)</sup>、田口ら<sup>11)</sup>の報告と一致するものであった。

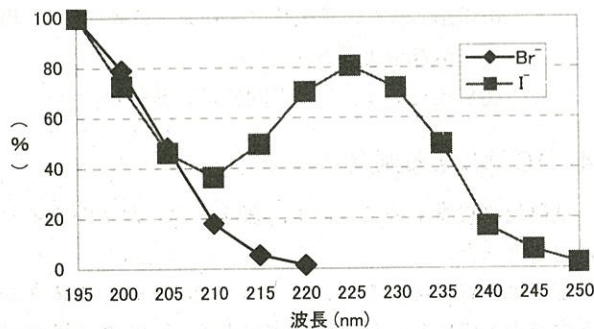


図1  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  における各波長による相対ピーク高さ

UVDの測定波長を定めるため、195nmから260nmの間で、 $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  の各ピーク高さを比較した。その結果を図1に示す。 $\text{Br}^-$  は195nmで、 $\text{I}^-$  は195nmと227nmで極大を示した。両イオンを同時に定量可能なこと、波長を変更した場合、検出器が安定するのに時間がかかることなどから、両イオンの測定は195nmで行うことにした。

### 2. 検量線

$\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  0.4~5  $\mu\text{g/ml}$  を含む標準溶液を用いて分析を行い、検量線を作成したところ、原点を通り相関係数0.999以上の良好な直線性を示した。

### 3. $\text{Cl}^-$ の影響

$\text{Cl}^-$  を多量に含む模擬温泉水を作成し、 $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  の定量における影響について添加回収を行い、検討した。

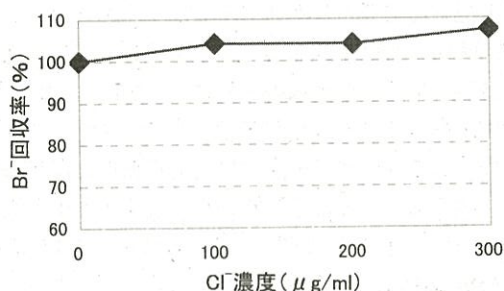


図2 各  $\text{Cl}^-$  濃度における  $\text{Br}^-$  の回収率

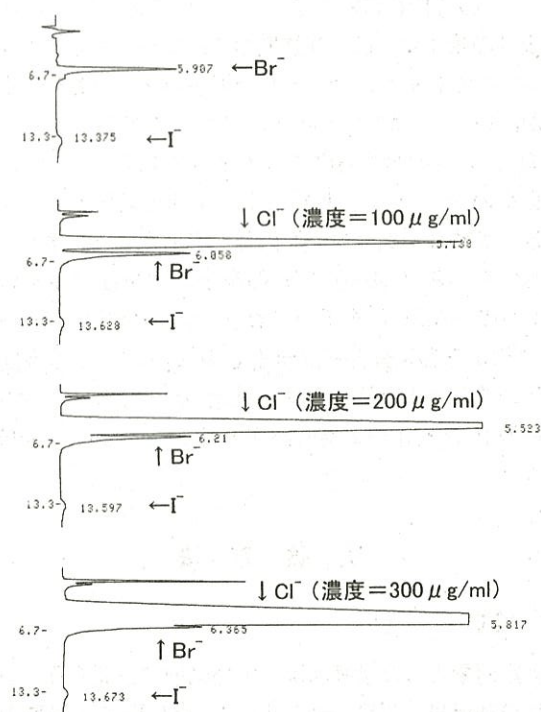


図3  $\text{Br}^-$  に対する  $\text{Cl}^-$  の影響  
( $\text{Br}^-$  濃度 = 0.5  $\mu\text{g/ml}$ ,  $\text{I}^-$  濃度 = 0.1  $\mu\text{g/ml}$ )



その結果、図2に示したようにIC法による測定時の濃度が、 $\text{Br}^-$   $0.5 \mu\text{g/ml}$ に対して、 $\text{Cl}^-$   $300 \mu\text{g/ml}$ まで回収率に影響は見られなかったが、図3に示したように $\text{Cl}^-$ のピークが $\text{Br}^-$ のピークに重なっていた。 $\text{Cl}^-$ 濃度が $300 \mu\text{g/ml}$ 以上になると、 $\text{Br}^-$ のピークが $\text{Cl}^-$ のピークに隠れてしまい定量が不可能となった。そのため以後の実験では $\text{Br}^-$ の定量を行う場合、 $\text{Cl}^-$ 濃度が $200 \mu\text{g/ml}$ 以下になるように精製水で希釈した。 $\text{I}^-$ の場合、図4に示したように $\text{I}^-$   $0.1 \mu\text{g/ml}$ に対して、 $\text{Cl}^-$   $6000 \mu\text{g/ml}$ でも回収率に影響は見られなかった。

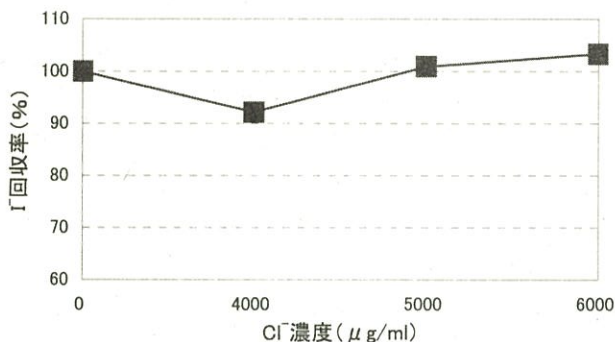


図4 各 $\text{Cl}^-$ 濃度における $\text{I}^-$ の回収率

#### 4. 添加回収試験

本法を用いて、県内温泉水中の $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ の定量を行い、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 標準液を添加し回収率を求めた。分析した温泉水の概要を表2に、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ の添加回収試験の結果をそれぞれ表3、4に示した。

表3、4に示したように、添加回収率はいずれの試料においても $\text{Br}^-$ では $89.0 \sim 96.5\%$ 、 $\text{I}^-$ では $91.5 \sim 99.8\%$ と良好な結果であった。

また、今回の条件における温泉水中の $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ の定量限界値は、それぞれ $0.09$ 、 $0.25 \mu\text{g/ml}$ であり、温泉法に定められた基準値は十分に測定することができた。

#### ま と め

ノンプレッサー型IC法を使用し、県内温泉水中の $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ の定量を行った。

$\text{Br}^-$ は $\text{Cl}^-$ との分離度が低く、 $\text{Cl}^-$ の影響を受けやすいが、紫外吸収検出器は電気伝導度検出器に比べ $\text{Br}^-$ に対する感度が高いため、極端に $\text{Cl}^-$ 濃度の高い温泉水を除けば試料を希釈して $\text{Br}^-$ の検出を行うことが可能であった。

$\text{I}^-$ は13分前後にピークが出現するため、他の陰イオンとの分離度は高い。温泉水中の $\text{I}^-$ が極めて少ない場合、まれに変動係数が上昇し、安定した定量が出来なく

表2 分析した温泉の概要 (単位:  $\mu\text{g/ml}$ )

試料番号	1	2	3	4	5
pH	8.95	8.39	5.98	5.83	6.00
$\text{Na}^+$	226.3	383.2	720.5	748.1	816.1
$\text{K}^+$	2.1	19.9	155.8	224.2	352.5
$\text{Mg}^{2+}$	0.3	0.4	30.8	17.3	20.9
$\text{Ca}^{2+}$	26.5	16.7	498.8	340.3	491.4
$\text{SO}_4^{2-}$	16.3	91.8	71.6	267.3	499.6
$\text{HCO}_3^-$	76.3	169.3	961.1	689.5	1050
$\text{CO}_3^{2-}$	9.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$\text{Cl}^-$	358.6	479.9	1657	1825	3127

表3  $\text{Br}^-$ 添加回収の結果 (単位:  $\mu\text{g/ml}$ )

試料番号	1	2	3	4	5
測定時希釈率	2倍	4倍	10倍	10倍	20倍
$\text{Br}^-$ 含有量	1.16	1.62	3.95	4.09	7.22
添加量	0.40	0.40	2.00	1.00	2.00
回収量	1.52	1.97	5.88	5.02	9.08
回収率(%)	90.5	89.0	96.5	93.0	93.0

表4  $\text{I}^-$ 添加回収の結果 (単位:  $\mu\text{g/ml}$ )

試料番号	1	2	3	4	5
$\text{I}^-$ 含有量	0.27	0.23	0.42	0.28	0.61
添加量	0.15	0.20	0.40	0.20	0.45
回収量	0.41	0.42	0.80	0.48	1.06
回収率(%)	96.0	91.5	94.8	97.5	99.8

なることがあったが温泉法で定めた値( $\text{I}^-$   $1 \text{mg/kg}$ )を定量する事は十分可能であった。

以上のことから、ノンプレッサー型IC法を用いた県内温泉水中の $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ の定量は、極端に $\text{Cl}^-$ 濃度の高い温泉水を除けば十分可能であると考えられた。

本内容の一部は、平成11年度地方衛生研究所全国協議会関東甲信静支部理化学研究部会総会・研究会 環境分科会にて発表した。

#### 文 献

- 1) 田崎貞男ら：栃木衛研所報, 24, 70~80 (1994)
- 2) 中山和好, 小室芳洵：千葉衛研報告, 12, 50~52

- (1988)
- 3) 中山和好, 小室芳洵: 千葉衛研報告, 13, 40~43 (1989)
- 4) 高柳信孝ら: 分析化学, 46, 719~723 (1997)
- 5) 世取山守, 岡田幸治, 福富清: 温泉工学会誌, 13, 139~145 (1979)
- 6) 伊藤功ら: 栃木衛研報告, 12, 85~90 (1981)
- 7) 中岡寿子ら: 分析化学, 30, T97~T101 (1981)
- 8) 甘露寺泰雄: 温泉科学, 42, 96~102 (1992)
- 9) 深澤喜延: 温泉科学, 49, 65~75 (1999)
- 10) P.E.Jackson, T.Bowser: *J.Chromatogr.*, 602, 33~41 (1992)
- 11) 田口信夫ら: 衛生化学, 38, 289~294 (1992)