

フレイムレス原子吸光法による水道水中の鉄とマンガンの分析

はじめに

水道法に基づき 51 項目からなる水道水の水質基準¹⁾が設けられており、そのうち金属類は 14 項目あります。検査方法を定めている水道水質検査方法²⁾において、今回、紹介するフレイムレス原子吸光法は、11 元素で使用できます。

フレイムレス原子吸光法は、測定元素や検体数が少ない場合は、低ランニングコスト（アルゴンガスの流量は ICP の 1/10 程度）で、多くの対象元素について基準値の 1/10 を濃縮せずに測定することができます。

ここではフレイムレス原子吸光法を用いた水道水質検査方法により、水道水中の鉄 (Fe) とマンガン (Mn) の測定を行いました。Fe と Mn は、主に着色や臭味、スケール (水垢) の発生の原因となり、水道水の原水や飲料水として使用されることもある地下水には一定量含有されていることが多い元素です。水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン³⁾に基づき、これら元素分析の妥当性評価を行った結果を紹介します。

T. Kawakami

前処理

水道水 100 mL に対して硝酸を 10 mL 添加してから加熱し、90 mL 以下になったものを放冷後、100 mL にメスアップして測定試料としました。添加試料の妥当性評価のために Fe と Mn の標準液を添加したものも作製しました。

装置構成と測定条件

装置は AA-7000 とグラフィートファーマスアトマイザ GFA-7000 を用いました。

主な測定条件を表 1 に示します。Mn については高感度な条件（検量線濃度範囲：1~5 ppb）と低感度な条件（検量線濃度範囲：5~50 ppb）で測定を行いました。感度調整は原子化時にアルゴンガスを流すことで行いました。Mn で原子化時のアルゴンガス流量と感度の関係を調べた結果を図 1 に示します。最高感度が得られるガスを止めてさらに高感度モード (H) を使用した条件と比較して、アルゴンガスを流すことで、1/3~1/20 程度まで感度を落とすことができます。GFA-7000 ではアルゴンガス流量を 0.01 L/min 単位で設定できるため、細かい感度調整が可能です。

表 1 測定条件

	Fe	Mn (高感度)	Mn (低感度)
分析波長	248.3 nm	279.5 nm	
スリット幅	0.2 nm		
点灯モード	BGC-D2		
チューブタイプ	プラットフォーム		
検量線濃度	10, 20, 30, 40 ppb	1, 2, 3, 5 ppb	5, 10, 20, 30, 40, 50 ppb
試料注入量	10 μ L	10 μ L	10 または 2 μ L
温度プログラム	灰化：900 $^{\circ}$ C 原子化：2400 $^{\circ}$ C	灰化：800 $^{\circ}$ C 原子化：2300 $^{\circ}$ C	
原子化時のガス流量 (感度)	0.00 L/min	0.00 L/min(H)	0.04 L/min
測定繰返し回数	検量線 3 回、実試料 5 回		
ピーク処理方法	高さ	面積	

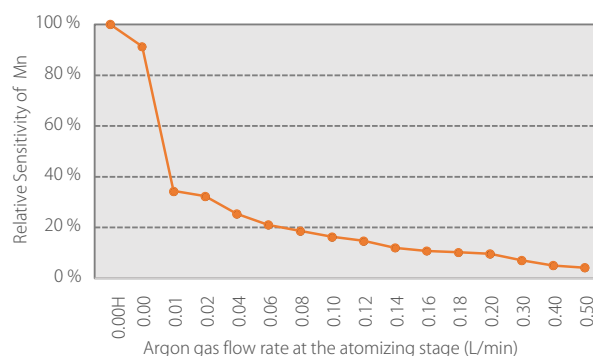


図 1 Mn の原子化時アルゴンガス流量による感度変化

検量線と添加試料の妥当性評価の結果

水道水水質検査方法の妥当性評価ガイドラインに基づき、検量線と実試料の妥当性評価を実施しました。結果を表 2 と 3 に示します。Mn の高感度での測定では無添加の水道水から 0.8 ppb 程度検出されましたので、実試料の回収率の評価では、この値を差し引きしました。Mn については水道水に検量線上限濃度の 4 倍の 200 ppb を添加したものを、自動希釈再測定機能を用いて測定しました。自動希釈再測定機能を用いると、1 回目の測定で設定上限濃度を越えた場合に、自動的に採取量を減らして再測定を実行します。今回は 1 回目の測定で上限を越えたため自動的に採取量を 10 μ L から 2 μ L に減らして 5 回の測定を行っています。

図 2 に検量線を、図 3 にピークプロファイルを示します。

表2 Fe と Mn の検量線の妥当性評価の結果

測定元素	検量線濃度 (μg/L)	水質基準 (μg/L) (管理目標)	キャリアオーバー		各濃度の真度		各濃度の併行精度 (n=3)	
			目標：検量線最低濃度以下		目標：80~120%		目標：10%以下	
			判定	結果	判定	結果	判定	結果
Fe	10, 20, 30, 40	300	適合	<5	適合	98 ~ 102	適合	1.7 ~ 6.9
Mn (高感度)	1, 2, 3, 5	50	適合	<0.2	適合	98 ~ 105	適合	0.6 ~ 2.9
Mn (低感度)	5, 10, 20, 30, 40, 50	(10)	適合	<2	適合	87 ~ 104	適合	1.1 ~ 3.7

表3 添加試料の Fe と Mn の測定値の妥当性確認の結果

測定元素	添加濃度 (μg/L)	水質基準 (μg/L) (管理目標)	真度 (添加回収率)		添加試料の併行精度 (n=5)	
			目標：70~130%		目標：20%以下	
			判定	結果	判定	結果
Fe	10	300	適合	107%	適合	2.0%
Mn (高感度)	1	50 (10)	適合	111%	適合	0.9%
Mn (低感度)	5		適合	108%	適合	4.8%
Mn (低感度)	200		適合	98%	適合	1.3%

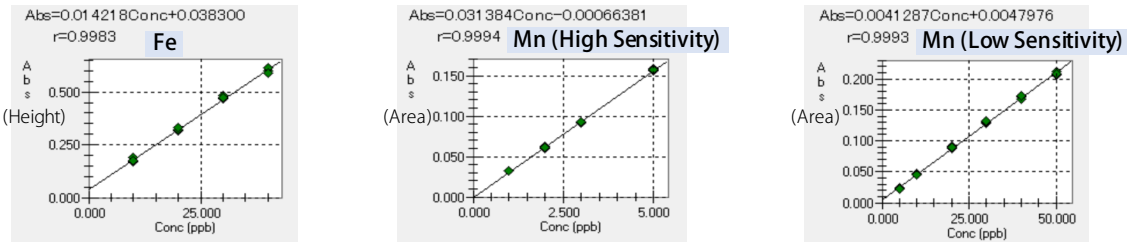


図2 検量線

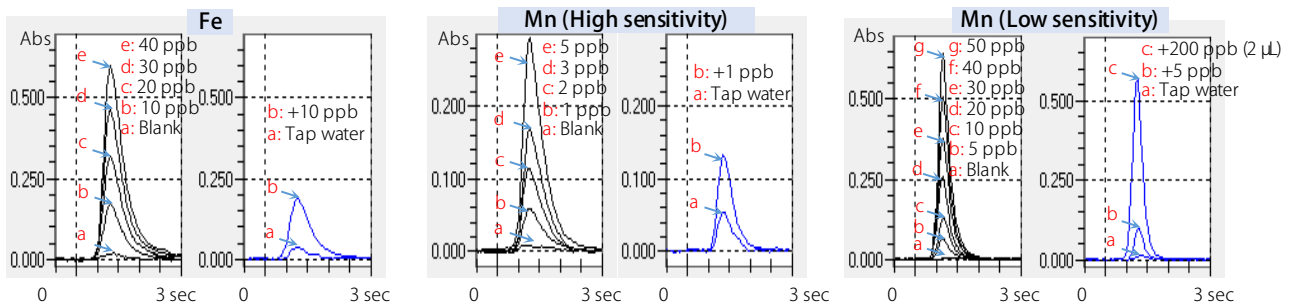


図3 標準液 (左) と測定試料 (添加と無添加) (右) のピークプロファイル

まとめ

AA-7000 とグラファイトファーンセアトマイザ GFA-7000 を用いて、フレームレス法により水道水中の Fe と Mn を測定しました。検量線及び添加試料のいずれにおいても、妥当性評価ガイドラインの目標を満たすことが確認できました。

直線範囲が狭い原子吸光法では、ひとつの条件で適用できる濃度範囲は一桁程度と広くありませんが、今回示したように原子化時にアルゴンガスを流して感度調整を行うことにより、適用濃度範囲に応じた測定が可能になります。また AA-7000 のフレームレス法の自動希釈再測定機能を用いれば、検量線上限濃度の数倍以上高いものも測定が可能です。

フレームレス原子吸光法は測定元素や検体数が少ない場合は、低ランニングコスト (アルゴンガス流量は ICP の 1/10 程度) で、多くの対象元素について基準値の 1/10 を濃縮せずに測定することができます。さらに原子化時のアルゴンガス流量による感度調整や自動希釈機の機能を用いることで、広い濃度範囲に対応が可能です。

<参考文献>

- 1) 水質基準に関する省令 (平成 15 年 5 月 30 日厚生労働省令 101 号、令和 2 年改正 厚生労働省令第 38 号)
- 2) 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 日厚生労働省告示第 261 号、令和 2 年改正 厚生労働省告示第 95 号)
- 3) 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン (平成 24 年 9 月 6 日付け健水発 0906 第 1 号別添、最終改正：平成 29 年 10 月 18 日付け業生水発 1018 第 1 号)