ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ法による水中臭素イオンの微量分析

檜崎幸範, 久富啓次, 松浦聰朗

福岡県衛生公害センター

Trace Analysis of Bromide Ion in Water by Head Space Gas Chromatography

YUKINORI NARAZAKI, KEIJI HISATOMI and TOSHIRO MATSUURA

Fukuoka Environmental Research Center, 39 Mukaeda,

Mukaisano, Dazaifu 818-01, Japan

(Received September 16, 1986)

We investigated an analysis of trace amounts of bromide ion in water by gas chromatography. The recommended procedure is as follows; a sample (containing more than $0.3 \mu\text{g}$ of bromide ion) was evaporated to dryness. The remaining bromide reacted with citric acid, potassium permanganate and manganese dioxide in sulfuric acid to form pentabromoacetone, which then turned into bromoform for hydrolysis in haloform reaction. The bromoform was measured by head space gas chromatography (ECD). By this method, bromide ion of $0.3\text{--}5.0 \mu\text{g}$ was determined. The coefficient of variation was 4.3% for $2.0 \mu\text{g}$ of bromide ion. It had no effect on the determination of bromide ion in the presence of coexisting substances such as chloride. The bromide contained in environmental water samples (sea, river, lake, ground, tap, and rain water) was determined successfully by the proposed method.

Keywords—bromide ion; bromoform; bromination; bromide/chloride ratio; ECD-GC; haloform reaction; determination

緒 言

有機ハロゲン化合物が環境汚染物質として注目されて久しいが、水道水の浄水処理過程における塩素滅菌により、その生成が指摘されて以来、飲料水としての安全性に疑問がもたれている。¹⁾

それらの有機ハロゲン化合物のなかでも、特に臭素化合物の毒性が高く、²⁾ 長期にわたる健康影響が問題になっている。ところが、塩素注入による有機臭素化合物の生成機構は複雑で、完全解明には至っていない。しかしながら、その生成量は原水中の臭素イオン濃度に依存し、塩素により酸化され、³⁾ 優先的に反応に寄与することが明らかにされている。

この原因物質である臭素イオンを定量することは、ブロモメタンを中心とする有機臭素化合物の量や生成機構を知るうえで重要な意義がある。

微量の臭素イオンを感度良く分析する方法として、クエン酸及び過マンガン酸カリウムを酸性下で用い、定量的に生成するブロモホルムをヘッドスペース・ガスクロマトグラフにより測定する手法⁴⁾がある。ただ、この方

法は共存する塩素イオンを Amberlite CG-400 充填カラムにより分離・除去した後、上記の操作を行うという複雑さを伴っている。

そこで、我々は上記反応系に、更に二酸化マンガンをを用いることにより、より高感度で、塩素イオン共存下でも定量可能な臭素イオンの微量分析法を確立したので報告する。

実 験 方 法

1. 試薬 臭素イオン標準液——赤外分析用臭化カリウムを $120\text{--}130^\circ\text{C}$ で4時間加熱し、その 1.489 g を水に溶解して 1 l とした。(この溶液 1 ml 中に臭素イオン 1.00 mg を含む)

二酸化マンガ——和光純薬製化学用粉末をめのう乳鉢で粉碎し $160 \pm 5^\circ\text{C}$ で48時間加熱、粒径 $105 \mu\text{m}$ 以下の粉末を再度 $120 \pm 5^\circ\text{C}$ で2時間加熱した後、デシケーター中に保存した。

二酸化マンガ・硫酸懸濁液——20%(v/v) 硫酸溶液 10 ml に二酸化マンガ 100 mg を懸濁させた。(用時調製)

その他の試薬——すべて市販特級品を用いた。

2. 器具及び装置 バイアル瓶——シリコン・セブタム付き全量 45 ml のスクリュウキャップバイアル瓶。

ガスクロマトグラフ——柳本製 G-2800 型非接触式電子捕獲型検出器付き (ECD-GC)

3. 分析操作 臭素イオン 0.3 μg 以上を含む検水をバイアル瓶に採り蒸発乾固させた後、室温まで放冷した。次に、0.01% (w/v) クエン酸溶液 0.3 ml 及び 0.5% (w/v) 過マンガン酸カリウム溶液 1 ml を加え、緩やかに混和後、二酸化マンガン・硫酸懸濁液 1.0 ml を加えて密封し、再び均一になるように振り混ぜ、室温で 15 分間放置した。その後、開封し速やかに 5.0 N 水酸化ナトリウム 1.5 ml を加え、再度密封し、冷水中で充分振り混ぜた後、 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の恒温水槽中に 40 分間放置し試験試料とした。

4. GC による定量 試験試料の気相をマイクロシリンジ (ガスタイト) を用いて採り、直ちに ECD-GC に注入し、プロモホルムのピーク高を測定した。別に臭素イオン標準液を用いて作成した検量線から試験試料中の臭素イオン量を求め、検水中の濃度を算定した。

GC の測定条件——カラム: 20% Silicone DC-550 Chromosorb W AW-DMCS, 80—100 mesh 3.4 mm i. d. $\times$ 3 m, キャリヤーガス: N_2 50 ml/min, パージガス: N_2 80 ml/min, カラム温度: 150°C , 注入口温度: 200°C , 検出器温度: 250°C 。

結果及び考察

1. pH の影響

種々の pH に調整した試料を用い、蒸発乾固時の臭素イオンの揮散におよぼす pH の影響を検討した結果、強酸性では、プロモホルムの生成量は減少したが、中性に近づくにつれ増加し、pH 5—11 の範囲では一定の生成量が得られた。したがって、この pH 域では臭素イオンの揮散はないと考えられる。そこで、酸性試料や多量の濃縮を必要とする時のみ水酸化ナトリウムで中性とした。

2. プロモホルム生成条件の検討

実験方法 3 の操作におけるクエン酸、二酸化マンガン・硫酸懸濁液及び過マンガン酸カリウム、水酸化ナトリウム、反応温度、気液平衡時間等について最適なプロモホルム生成条件を検討し Fig. 1 に示した。

2-1 クエン酸の濃度及び量 臭素イオンをハロホルム反応によりプロモホルム中間体にするためのクエン酸は、溶液 0.3 ml を用い、濃度を種々検討した。その結果、プロモホルム生成量は 0.01% (w/v) で最高に達した後一定となり、0.05% (w/v) まで変わらなかった。以後濃度の増加と共に急減し、0.15% (w/v) では 1/4

量まで減少した (Fig. 1 A)。

2-2 過マンガン酸カリウム量 過マンガン酸カリウムは、クエン酸を反応性の高いアセトンジカルボン酸にし、併せて臭素イオンを臭素分子に酸化するための強力な酸化剤である。プロモホルムの生成は、この過マンガン酸カリウム量を 0—20 mg の範囲で変化させると、添加量の増加と共に急激に増大し 5.0 mg で最高に達した後、わずかに減少傾向を示した (Fig. 1 B)。

2-3 二酸化マンガン・硫酸懸濁液 Fig. 1 C に示すように、プロモホルム生成量は、二酸化マンガン無添加に比べ、2.5 mg でほぼ倍となり、10 mg 以上で一定となった。なお、過マンガン酸カリウムを用いず、酸化剤として二酸化マンガン単独では、ほとんどプロモホルムの生成は認められなかった。このことから二酸化マンガンは過マンガン酸カリウムの酸化反応を促進させる助剤として反応に寄与しているものと考えられる。又、この他に塩素イオンの妨害を防ぐ効果も確認されており、後述する。ここで使用する硫酸濃度は、10—40% (v/v) の間で一定値を示した (Fig. 1 D)。そこで 20% (v/v) 硫酸を 1.0 ml 用い、使用時に二酸化マンガンと混合し懸濁液として分析に供した。

2-4 反応温度・反応時間 この反応は、プロモホルム中間体であるペンタプロモアセトンの生成反応と、その後の加水分解反応により進行する。そこで、この二段階の反応について、最適温度及び最適時間の検討を試みた。中間体生成反応では、3, 20, 30°C の温度についてプロモホルムの生成量を測定した結果、互いに有意な差は認められず、15 分以内で一定となった。一方、ハロホルム反応の最終段階である加水分解は、酸化段階で使った 20% (v/v) 硫酸の中和量に当たる 5.0 N 水酸化ナトリウム 1.5 ml を用い行った (Fig. 1 E)。この結果、生成したプロモホルムが気相中に分配揮散し気液平衡に達するまでの時間は 20°C で 40 分を要した (Fig. 1 F)。これらの結果から、酸化及び臭素の親電子的置換反応は迅速であり、律速段階は加水分解後プロモホルムが気液平衡に達する段階であった。

以上諸条件の検討結果より、最適条件を Table I に示し本実験では、これらの条件をすべて満足させる実験方法 3 の分析操作に従って行った。

3. 精度と検出限界

臭素イオン標準液を用い、実験方法 3 及び 4 に従いガスクロマトグラムを Fig. 2 に、検量線を Fig. 3 に作成した結果、プロモホルムとしての単一のピークのみが得られ、0.3—5.0 μg の間で良好な直線を示し、検出限界は 0.1 μg であった。また、臭素イオン 2.0 μg に対

Fig. A Effect of citric acid concentration on the formation of bromoform

Fig. B Effect of KMnO_4 amount for the oxidation

Fig. C Effect of MnO_2 amount on peak height of bromoform

Fig. D Effect of H_2SO_4 concentration on peak height of bromoform

Fig. E Effect of volume of NaOH on peak height of bromoform

Fig. F Effect of vapor-liquid equilibrium time on peak height of bromoform

Fig. 1. Operating Condition

し6回繰り返し測定を行った結果、変動係数は4.3%であった。更に反応率を検討するため $2.0 \mu\text{g}$ の臭素イオンを用いブロモホルムを生成させた後、10 ml の *n*-ヘキサンでバイアル瓶中の全ブロモホルムを抽出した結果、

Treadwell-Bjork⁵⁾ の式からの理論収量に対して66.1%の回収が得られた。

4. 共存物質のブロモホルム生成におよぼす影響

環境試料中には、種々の陽イオン・陰イオン及び有機

TABLE I. Operating Condition for Measurement

Reagents	Concentration	Amount
Citric acid	0.01 % (w/v)	0.3 ml
Manganese dioxide		≥ 10 mg
Sulfuric acid	≥ 20 % (v/v)	1.0 ml
Potassium permanganate	0.5 % (w/v)	1.0 ml
Sodium hydroxide	5.0 N	≥ 1.5 ml
Oxidative reaction time ≥ 15 min.		
Oxidative reaction temperature $20 \pm 10^\circ\text{C}$.		
Vapor-liquid equilibrium time ≥ 40 min.		
Vapor-liquid equilibrium temperature 20°C .

Fig. 2. Typical Gas Chromatogram of Bromoform

物質等の共存が考えられる。そこで各種の物質が本法にどのような影響を与えるかを検討した。すなわち臭素イオン $2.0 \mu\text{g}$ を用い各物質を単独に添加し全溶液量を 2.0 ml とした後、実験方法 3 の操作に従って定量した。

1) 環境水中に比較的多量に存在する K^+ , Na^+ や微量存在する可能性のある Cr^{6+} , F^- , NO_2^- , 界面活性剤による影響は、Table II に示すように、この濃度範囲では認められなかった。また $10 \mu\text{g}$ の臭素酸イオンについても同様な結果を得た。

2) L-Glutamic acid, glucose, I^- は、それ自身が酸化を受け過マンガン酸カリウムを消費することにより、酸化剤の絶対量が減少し、プロモホルム生成を抑制したと考えられる。

Fig. 3. Calibration Curve of Bromide Ion

塩素イオンは臭素イオン $2.0 \mu\text{g}$ に対し 500 倍量の $1000 \mu\text{g}$ までは影響を与えなかった。ところが Fig. 4 に示すように、二酸化マンガンを用いない場合、50 倍量の塩素イオン共存により著しく影響を受け、500 倍量では 42% の妨害を示した。

3) THM の前駆物質といわれているフミン酸は、⁶⁾ 正の誤差を与えた。またハロホルム反応において促進効果をもつ Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} の 3 種類の陽イオンについてもプロモホルム生成を増大させた。⁷⁾ その量あたりの効果は $\text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zn}^{2+}$ の順に強い傾向を示した。

以上の結果より、影響を与える Al^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} を多量に含む試料では、陽イオン交換樹脂 Amberlite-102 を充填した内径 1 cm 、長さ 10 cm のカラムに通し試験液とした。また多量の有機物を含む場合は先に過マンガン酸カリウム消費量を求め、有機物により消費される量を上乗せした濃度の過マンガン酸カリウム溶液を 1.0 ml 加えることとした。

5. 分析結果の比較

Table III に示すように、臭素イオンの定量法として広く用いられているチオ硫酸ナトリウム滴定法⁸⁾ と本法による定量値の比較を行い、その信頼性を検討した。なお、滴定法の検出限界は 0.1 mg であり、ppb レベルの分析には多量の濃縮を必要とするため、ここでは ppm レベル含有の海水及び地下水（塩化物水）の 2 種類 6 試料を用いた。試料の調製は滴定法では全量 50 ml を、ま

TABLE II. Effects of Foreign Substances on the Determination of Bromide Ion

Substance	Added as	Added (μg)	Br ⁻ found (μg)	Relative error (%)
K ⁺	K ₂ SO ₄	100	2.0	0
Na ⁺	Na ₂ SO ₄	200	2.0	0
Cu ²⁺	CuSO ₄	10	2.0	0
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂	100	2.3	+15
Al ³⁺	AlCl ₃	1	2.2	+10
Fe ³⁺	FeCl ₃	10	3.0	+50
Cr ⁶⁺	K ₂ Cr ₂ O ₇	1	2.0	0
F ⁻	NaF	10	2.0	0
Cl ⁻	KCl	1000	2.0	0
I ⁻	KI	10	1.3	-35
NO ₂ ⁻	NaNO ₂	200	2.0	0
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	100	2.1	+5
CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COONa	10	1.9	-5
BrO ₃ ⁻	KBrO ₃	10	2.0	0
PO ₄ ²⁻	Na ₂ HPO ₄	200	1.8	-10
Linear alkylbenzenesulfonate		1	2.0	0
Urea		10	2.1	+5
Potassium hydrogen phthalate		40	2.1	+5
Humic acid		2	2.6	+30
L-Glutamic acid		20	1.5	-25
Glucose		6	0.9	-55

Br⁻ taken 2.0 μg . Volume of sample was 2.0 ml.

Fig. 4. Influence of Chloride Ion on the Formation of Bromoform

—○— MnO₂ added, —●— MnO₂ free.

た、本法では地下水-2については10倍希釈液、その他は100倍希釈液 2.0 ml を試料とした。海水 4 試料における本法での分析結果の平均値は、63.9 mg/l で、G. Lyman, R.H. Fleming が報告している文献値 65.0 mg/kg⁹⁾ と近似していた。地下水-1 における差は試料中から共存イオンとして鉄イオン (II) 7.0 mg/l、マンガンイオン 44 mg/l が検出され、これらの干渉によるものと推測され

TABLE III. Determination of Bromide Ion by Proposed Method and Titration Method

Sample		Proposed method (Br ⁻ mg/l)	Titration method (Br ⁻ mg/l)
Sea water	1	66.8	60.0
	2	63.8	50.0
	3	64.3	56.0
	4	60.9	47.3
Ground water	1	70.2	57.2
	2	10.0	10.6

る。そこで、これらの金属イオン含量の少ない地下水-2 について検討した結果、本法値とよく一致した。なお、両法における定量値の間には相関係数 $r=0.9852$ ($p<0.01$) の相関関係が認められた。

6. 分析結果

水道原水となる環境水（河川水、湖沼水、地下水）と水道水及び雨水の各試料について、実験方法 3, 4 の操作に従って分析した結果を Table IV に示した。

上野,¹⁰⁾ 寺尾¹¹⁾ らの報告のように、全試料から数 10 $\mu\text{g/l}$ の臭素イオンが検出され、濃度範囲は 0.020—0.091 mg/l、平均濃度は 0.058 mg/l であった。この中で雨水

TABLE IV. Results of Bromide Ion Analysis in Various Sample by Proposed Method

Sample	Br ⁻ found (mg/l)	Sample	Br ⁻ found (mg/l)
River water	1 0.059	Ground water	1 0.020
	2 0.076		2 0.036
	3 0.069		3 0.091
Lake water	1 0.052	Tap water	1 0.059
	2 0.062		2 0.049
	3 0.057	Rain water	1 0.057
	4 0.076		

TABLE V. Trihalomethane Formation of Lake Water by Chlorination

Br ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	Br/Cl × 10 ⁻³	CHCl ₃ (μg/l)	CHCl ₂ Br (μg/l)	CHClBr ₂ (μg/l)	CHBr ₃ (μg/l)
0.022	7.0	3.1	22.7	7.4	0.2	0.0
0.030	7.7	3.8	11.3	8.7	1.9	0.0
0.031	9.1	3.4	20.5	9.7	1.8	0.0
0.040	10.6	3.7	12.1	10.1	2.8	0.0
0.053	14.0	3.8	24.6	12.8	4.7	0.0

を含む地表水はほぼ同濃度であったが、地下水ではわずかに地域差が見られた。この差は地下水-1,2 が変成岩、-3 が花こう岩中の井戸から揚水されたもので、これらの地質に由来すると考えられる。なお、Br/Cl 比は平均で 2.9×10^{-3} ($2.2 - 3.5 \times 10^{-3}$) と一定の組成値を示した。湖沼水では表層より底層に高い傾向があり、Br/Cl 比は平均で 7.5×10^{-3} と地下水よりもわずかに高い割合を示した。これらの結果より、人為的な汚染の少ない試料については Br/Cl 比の変動幅は非常に小さく、地域によって幾分変化するものの、天然水における両者の含有比は一定で、環境での水の循環に際しても同様の挙動を示した。

湖沼水を用いての、トリハロメタン生成能試験¹²⁾ では、Table V に示すようにブロモホルムは生成されず、ブロム体のうちブロモジクロロメタンは塩素イオンに、ジブロモクロロメタンは臭素イオンに各々高い相関を示した。また、臭素イオン量が多い試料程ブロム体の生成を増す結果が得られた。このことは、ブロモメタン生成が試料中の臭素イオンに依存することを立証しており、より毒性の高いクロロブロモメタンの生成を示唆している。

河川水及び湖沼水を原水とする水道水-1,2 における臭素イオン濃度は、環境水の平均値と差がなかった。ここで、水道水-2 は 0.049 mg/l の臭素イオンが存在する他、有機臭素化合物としてブロモジクロロメタン 0.006 mg/l 及びジブロモクロロメタン 0.003 mg/l を含んで

いた。この2物質以外の揮発性有機臭素化合物は検出されず、これらの臭素換算量は 0.005 mg/l で試料中の臭素イオン濃度の10%に相当した。

この結果から、塩素処理過程で分解生成される有機臭素化合物のほとんどが THM 成分であり、他の揮発性有機臭素化合物の量は極めて少ないと考えられる。

雨水については、地表水（河川水、湖沼水）の平均濃度値 0.064 mg/l よりわずかに低いものの他の環境試料と大きな差はなかった。

最後に、2.0 μg の臭素イオンを 20 ml の河川水に添加し、回収率を検討した結果、濃縮段階からでは80.0%の回収が得られ、濃縮後の操作では92.5%以上の回収率が得られた。

結 言

水中の微量臭素イオンを定量的にブロモホルムとし、ヘッドスペース・ガスクロマトグラフで測定する方法を検討した。定量範囲は 0.3—5.0 μg、臭素イオン 2.0 μg に対する変動係数は 4.3% であった。従来のヘッドスペース・ガスクロマトグラフ法と比較して、共存物質の影響が少なく、少量の試料で精度良く定量可能であった。また、チオ硫酸ナトリウム滴定法の分析値ともよく一致した。塩素イオンの妨害は臭素イオンの 500 倍量まで認められず、海水の分析にも応用可能であった。更に、この方法を用い水道水、環境水を分析したところ、0.020—0.091 mg/l の臭素イオンが検出された。水道水中の濃度は、環境水と比べ大きな差はなく、塩素処理後生成し

た臭素化合物の多くが THM 成分であることから、有機物に付加されるのは一部分の臭素イオンと考えられた。湖沼水は表層より底層に高い傾向があり、地下水で

は地質により幾分差があった。汚染の少ない今回の試料では、Br/Cl 比は、 $2.2-9.0 \times 10^{-8}$ と変動幅は小さく、ほぼ一定値を示した。

引用文献

- 1) 佐谷戸安好, 安藤正典, 中室克彦, 変異原と毒性, **7**, 65 (1980); A.M. Cheh, J. Skochdopole, P. Koski, L. Cole, *Science*, **207**, 90 (1980).
- 2) 環境庁企画調整局研究調整課編, 昭和54年度環境保全成果集 (I), 29 (1979).
- 3) J.A. Sweetman, M.S. Simmons, *Water Res.* **4**, 287 (1980).
- 4) M. Ando, Y. Sayato, *Water Res.* **17**, 1823 (1983).
- 5) R.G. Bjork, *Anal. Biochem.* **63**, 80 (1975).
- 6) 梶野勝司, 水道協会雑誌, **514**, 17 (1977).
- 7) 佐谷戸安好, 中室克彦, 石塚美恵子, 入口政信, 佐野 仁, 頭本藤雄, 水質汚濁研究, **5**, 83 (1982).
- 8) 日本工業規格協会編, “工場排水試験方法, K0102,” 日本規格協会, 東京, 1986, p.113; 温泉工学会編, 温泉工学会誌, **13**, 54 (1978).
- 9) 気象庁編, “海洋観測指針,” 日本気象協会, 東京, 1978, p.145.
- 10) 上野精一, 日本化学雑誌, **86**, 389 (1965).
- 11) 寺尾 宏, 梶川正勝, 森下有輝, 加藤喜久雄, 地球化学, **18**, 21 (1984).
- 12) 厚生省生活衛生局水道環境部監修, “上水試験方法,” 日本水道協会, 東京, 1985, p.489.