

イオンクロマトグラフィーによる 飲料水中の縮合リン酸塩の定量

Determination of Polyphosphates in Drinking Water by Ion Chromatography

早川 祥美 小塚信一郎 富澤 政 菊地由生子
高杉 信男

Yoshimi Hayakawa, Shin-ichiro Kozuka, Masashi Tomisawa,
Yuko Kikuchi and Nobuo Takasugi

要 旨

イオンクロマトグラフィーにより、水中のオルトリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸およびテトラポリリン酸の4種の縮合リン酸を分別定量する方法を検討した。

Dionex社製イオンクロマトグラフおよびAS4Aカラム、AS5カラムを用いることにより、4種の縮合リン酸を迅速に定量できた。

また、実際に防錆剤を使用している19施設から採取した水について、本法を適用したところ、4種のリン酸塩のピークの分離は良好であり、簡便に分別定量できた。

1. 緒 言

給水管の腐食によって発生する鉄分の多い水、いわゆる「赤水」の発生防止の応急措置として、縮合リン酸塩やケイ酸塩を主成分とする薬剤が防錆剤として使用されている。しかし、その作用機構については、キレート形成による金属イオン封鎖作用¹⁾等とも考えられているが、明確にはされていない。

一方、縮合リン酸塩を主成分とする防錆剤の使用基準は、五酸化リン (P_2O_5) としての総量規制 5mg/l となっているが、防錆剤使用水においては、加水分解等の要因により重合度の異なる様々なリン酸塩が混在していると推定される。しかし、その存在形態及び存在比等は明らかではなく、また、防錆剤使用水中の縮合リン酸塩を、形態別に定量した報告は見られない。

これまで、縮合リン酸塩の分別定量は、イオン交

換クロマトグラフィーで分別を行い²⁾、さらにモリブデンブルー法で発色定量する方法^{3,4)}、また、原子吸光光度法で定量し、薄層クロマトグラフィーで確認する方法⁵⁾などで行われているが、いずれも簡便な分析法とはいえない。また、高速液体クロマトグラフを用いたポストカラム法^{6,7)}は、1試料当りの分析時間が長かったり、装置が複雑である等の問題点がある。

一方、イオンクロマトグラフィーには、これまで煩雑な操作を必要としていた陰イオン及び陽イオンの分析を、ほとんど前処理を行わず、少量の試料溶液で、多成分を迅速かつ同時に定量できる特徴がある。

そこで、防錆剤使用水中の縮合リン酸塩の形態別含有量の実態を把握する一環として、イオンクロマトグラフを用いて、標準品が入手可能な、オルト

リン酸（以下1Pと略記）、ピロリン酸（以下2Pと略記）、トリポリリン酸（以下3Pと略記）およびテトラポリリン酸（以下4Pと略記）を迅速に定量する方法を検討し、さらに、リン酸塩系防錆剤を使用している施設から採取した飲料水について、本法を適用したところ良好な結果が得られたので報告する。

2. 試薬類

2-1 標準品

1P標準品：和光純薬工業製特級リン酸水素二ナトリウム

2P標準品：和光純薬工業製特級ピロリン酸ナトリウム

3P標準品：シグマ社製トリポリリン酸五ナトリウム（純度98%）

4P標準品：シグマ社製テトラポリリン酸六アンモニウム（純度95%）

フッ素イオン、塩素イオン、亜硝酸イオン、臭素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン標準品：和光純薬工業製イオンクロマトグラフ用標準液（各1,000ppm）

その他の試薬は、市販JIS特級品を用いた。

2-2 精製水

試薬および標準液の調製は、ミリポア社製MILLIQ-LABOにより精製した17MΩ以上の精製水を使用した。

2-3 標準液

1～4Pの標準品は、そのまま精製水に溶解し、Pとして1,000mg/lの標準原液を調製した。標準原液は適宜希釈して、1P、2P、3Pおよび、4Pの標準液とした。

さらに、縮合リン酸塩は加水分解により、重合度のより低いリン酸塩に変化しやすいことから、標準液は調製後直ちに冷凍保存し、測定時には解凍して速やかに使用した。

3. 分析方法

3-1 イオンクロマトグラフ測定条件

表1に、イオンクロマトグラフの測定条件を示した。

AS5カラムを使用した場合、標準液では4種のリン酸の分離は良好だったが、実試料の場合には、共存する塩素イオンや硫酸イオンのピークと1Pの

ピークが近接して分離が不充分であった。そこで、2P、3P、4Pは、AS5カラムを、1PはAS4カラムを使用して定量することとした。

表1 IC測定条件

	オルトリン酸	縮合リン酸
装置	DIONEX社製イオンクロマトグラフモデル2010i 電気伝導度検出器	
カラム	Ion Pac AS4A 3mm×250mm Ion Pac AG4A 3mm×50mm	Ion Pac AS5 3mm×250mm Ion Pac AG5 3mm×50mm
溶離液	2mM Na ₂ CO ₃ - 2mM NaHCO ₃	95mM NaOH
流速	1.5ml/min	1.0ml/min
除去システム	AMMS (アニオンマイクロメンブランサブレッサー)	
再生液	0.025N H ₂ SO ₄	0.05N H ₂ SO ₄
感度	3μs	
注入量	50μl	
インテグレーター	日立 D-2500	

3-2 試料溶液のイオンクロマトグラフによる定量

札幌市内に所在する防錆剤使用している19施設の給水栓から採水し、速やかに孔径0.20 μm の酢酸セルロースフィルター（アドバンテック東洋製）に通し、直ちにイオンクロマトグラフに注入して1~4Pをピーク高法で分析した。

3-3 加水分解性リン酸、色度

上水試験法⁹⁾に準拠した。

3-4 pH

pHメーター（HORIBA H-7_{LC}）で測定した。

3-5 総鉄、溶存鉄および懸濁鉄

上水試験法⁹⁾に準拠して試料溶液を調製し、原子吸光光度計（日立Z-8000）で測定した。

4. 結果及び考察

4-1. 溶離液条件の検討

(1) 1P定量用溶離液

1Pについては、飲料水中に共存する塩素イオン、硫酸イオン等、数種のアニオンと1Pの分離が良好で、かつ短時間に溶出する溶離液条件について、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム溶液の濃度ならびに混合比を変えて溶出時間を検討した。

2mM炭酸ナトリウム-2mM炭酸水素ナトリウム混合溶液を用いた場合の溶出時間は、1P 8.5分、硝酸イオン6.6分、硫酸イオン11.6分であり、約13分で分析が終了し、かつ1Pと硝酸イオン、硫酸イオンとの分離も良好だったので、溶離液として2mM炭酸ナトリウム-2mM炭酸水素ナトリウム混合溶液を用いることにした（図1）。

(2) 2~4P定量用溶離液

1~4Pの分離が良好で、かつ短時間に溶出する溶離液条件について、水酸化ナトリウム溶液の濃度を変えて溶出時間を検討した。

95mM水酸化ナトリウム溶液を用いた場合の

溶出時間は、1P 2.1分、2P 2.9分、3P 4.4分、4P 8.3分であり、約10分で分析が終了し、かつ分離も良好だったことから、溶離液として95mM水酸化ナトリウム溶液を用いることにした（図2）。

4-2 検量線

各リン酸ごとに、ピーク高法により検量線を作成した結果、0.05~1.00mg/lまで良好な直線性を示した（図3）。

4-3 繰り返し精度

1~4Pの0.5mg/lの標準液を5回繰り返し注

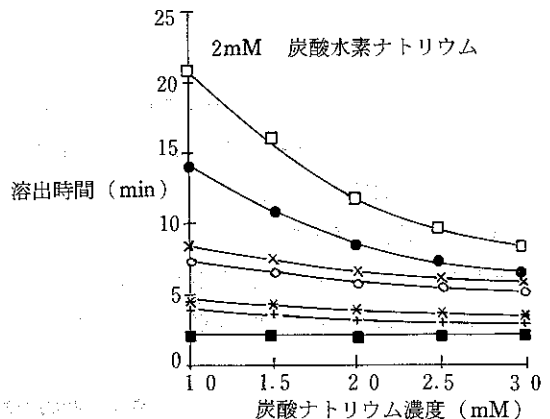


図1 溶離液濃度と溶出時間 (AS4A カラム)

■-■ フッ素イオン, +--+ 塩素イオン, *-* 亜硝酸イオン, ○-○ 臭素イオン, x-x 硝基イオン, ●-● オルトリン酸, □-□ 硫酸イオン

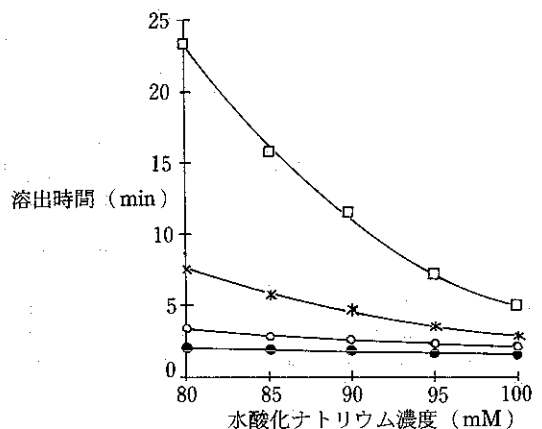


図2 溶離液濃度と溶出時間 (AS5 カラム)

●-● オルトリン酸, ○-○ ピロリン酸, *-* トリポリリン酸, □-□ テトラポリリン酸

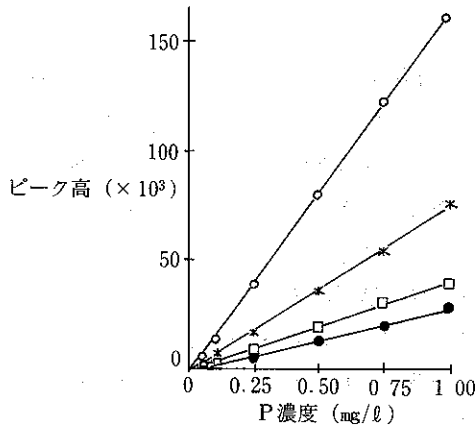


図3 縮合リン酸の検量線

●-● オルトリン酸 (AS4A カラム),
○-○ ピロリン酸, *-* トリポリリン酸,
□-□ テトラポリリン酸

入し、得られたピーク高の変動係数 CV % を求めたところ、1P 1.8%, 2P 1.1%, 3P 1.3%, 4P 4.5% と、良好な結果を示した。

4-4 添加回収実験

試料溶液に、1~4P の標準液を 0.5mg/l となるように添加した場合の添加回収率は、1P 110.5%,

2P 87.5%, 3P 97.5%, 4P 96.1% であり、ほぼ良好な結果を示した。

4-5 防錆剤使用水の分析結果

試料溶液の 2~4P のイオンクロマトグラムを図4に示した。ピーク分離は、良好であった。

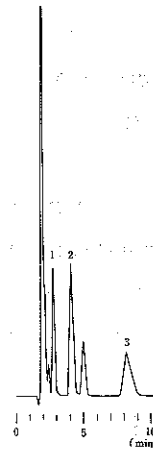


図4 防錆剤使用水のクロマトグラム (AS5 カラム)

ピーク番号 1・ピロリン酸, 2・トリポリリン酸,
3・テトラポリリン酸

表2 防錆剤使用水の分析結果

No.	使用防錆剤 (商品名)	pH	色度			鉄 (mg/l)				縮合リン酸 (Pmg/l)					加水分解性	
			(度)	総鉄	溶存鉄	懸濁鉄	オルトリン酸	ピロリン酸	トリポリリン酸	テトラポリリン酸	合計 (A)	リン酸 (B)	(B-A)			
1	シリホス (固体)	6.78	0	ND	ND	ND	0.08	ND	ND	ND	0.08	0.63	0.55			
2	シリホス (固体)	6.96	0	0.22	0.21	0.01	0.12	0.18	0.72	0.37	1.39	3.78	2.39			
3	シリホス (固体)	6.88	0	0.08	0.06	0.02	ND	ND	0.17	ND	0.17	1.14	0.97			
4	シリホス (固体)	6.99	0	0.12	0.10	0.02	0.10	0.11	0.32	ND	0.53	1.33	0.80			
5	シリホス (固体)	6.96	2	0.97	0.95	0.02	0.56	2.52	6.68	3.75	13.51	21.49	7.98			
6	シリホス (固体)	6.93	0	0.18	0.18	0.00	0.10	0.37	1.15	0.64	2.26	4.86	2.60			
7	シリホス (固体)	6.65	2	0.19	0.14	0.05	0.06	0.18	0.62	0.28	1.14	2.01	0.87			
8	シリホス (固体)	6.91	0	0.06	0.05	0.01	0.13	ND	0.26	0.13	0.52	1.84	1.32			
9	シリホス (固体)	7.03	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.38	0.38			
10	シリホス (固体)	6.87	0	0.09	0.09	0.00	ND	ND	0.16	ND	0.16	0.66	0.50			
11	シリホス (固体)	7.02	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.30	0.30			
12	PK50 (固体)	6.85	0	0.12	0.10	0.02	ND	ND	ND	ND	ND	0.17	0.17			
13	プロテックス-20EL (固体)	6.91	0	0.10	0.08	0.02	0.05	ND	ND	ND	0.05	0.24	0.19			
14	カンキレートNAP (固体)	6.98	0	0.06	0.05	0.01	0.06	ND	0.58	ND	0.64	1.48	0.84			
15	アグラリンSL (液体)	6.92	0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.28	0.28			
16	ミラクルセブラン (液体)	7.03	0	0.06	0.06	0.00	ND	ND	ND	ND	ND	0.54	0.54			
17	オルキレート (固体)	6.91	0	0.08	0.07	0.01	0.08	ND	ND	ND	0.08	0.62	0.54			
18	カンエイ1号 (固体)	7.06	20	0.34	0.12	0.22	0.20	ND	ND	ND	0.20	0.53	0.33			
19	クリアライトW (液体)	7.00	0	0.11	0.11	0.00	0.08	0.15	0.16	ND	0.39	3.51	3.12			

ND・鉄<0.05mg/l, 縮合リン酸<0.05Pmg/l

防錆剤使用水の分析結果を表2に示した。1Pは0.05mg/l～0.56mg/l, 2Pは0.11mg/l～2.52mg/l, 3Pは0.16mg/l～6.68mg/l, 4Pは0.13mg/l～3.75mg/lの範囲で、加水分解性リン酸は0.17mg/l～21.49mg/lの範囲で検出された。また、検出された4種のリン酸のうち3Pの占める割合が高い傾向が見られた。

さらに、1P, 2P, 3P, 4Pの合計と加水分解性リン酸との差は0.17mg/l～7.98mg/lの範囲であり、この値は他のポリリン酸ならびにメタリン酸の合計量であると推定された。

各縮合リン酸塩が検出された試料では、色度、懸濁鉄ともに低い値を示す傾向にあり、防錆剤としての使用効果がうかがえた。

5. 結 語

イオンクロマトグラフを用いることにより、4種の縮合リン酸塩を迅速かつ簡便に分別定量すること

ができた。本法は、防錆剤使用水中の縮合リン酸塩の分別定量に充分適用できると考える。

6. 文 献

- 1) 武田福隆・水処理技術, **29**, 141-143, 1988
- 2) Ohashi, S. et al・J Chromatogr, **50**, 349-353, 1970.
- 3) 豊田正武, 慶田雅洋・日食工誌, **30**, 462-466, 1983.
- 4) 一色賢司, 他・同上, **32**, 216-218, 1985.
- 5) 外海泰秀, 田中清子・食衛誌, **15**, 331-336, 1974.
- 6) 中柴篤男, 他・日化, 708-713, 1978
- 7) 壁谷 洋・同上, 65-72, 1983.
- 8) 厚生省生活衛生局水道環境部監修・上水試験法 (1985版), 354-356, 日本水道協会 (東京), 1986.
- 9) 同上・同上, 400-404, 同上, 同上.