

イオンクロマトグラフ-ポストカラム法による 水道水中の6価クロムの分析

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

キーワード

イオンクロマトグラフ-ポストカラム法 (IC-PC法)/6価クロム/水道水/価数分離

はじめに

通常、水溶液中ではクロム (Cr) は3価もしくは6価の状態で存在しています。Cr (VI) はCr (III) よりも毒性が高く、毒性評価を正確におこなうためには価数分離が必要です。

水道水質基準ではクロムの分析方法として原子吸光やICP、ICP-MSが指定されていますが、これらの方法では総クロムとして定量されます。一方、イオンクロマトグラフ-ポストカラム法 (IC-PC法) は、イオン交換分離によりCr (III) とCr (VI) を分離しジフェニルカルバジド試薬により誘導体化して、吸光光度検出器で高感度に検出することが可能です。

分析条件

分析条件 1 (水酸化物系溶離液条件)

装置	イオンクロマトグラフ Thermo Scientific™ Dionex™ ICS-5000、 可変波長紫外可視吸光光度検出器 VWD-IC、 ポストカラムモジュール PCM-520
溶離液流量	1.0 mL/min
カラム	Thermo Scientific Dionex IonPac™ AG20/AS20
溶離液	30mmol/L KOH
カラム温度	35℃
試料注入量	500 µL
ポストカラム 反応液	2 mmol/L ジフェニルカルバジド/ 10% メタノール/0.5 mol/L H ₂ SO ₄
反応液流量	0.2 mL/min
検出器	吸光光度検出器
検出波長	530 nm

分析条件2 (炭酸系溶離液条件)

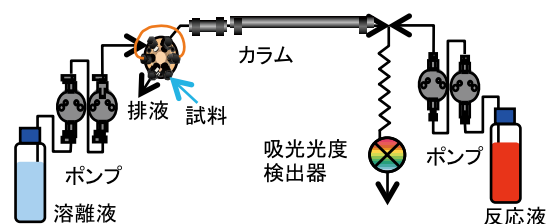
装置	イオンクロマトグラフ Dionex ICS-5000、 可変波長紫外可視吸光光度検出器 VWD-IC、 ポストカラムモジュール PCM-520
溶離液流量	1.0 mL/min
カラム	Dionex IonPac AG22/AS22
溶離液	20 mmol/L Na ₂ CO ₃
カラム温度	35℃
試料注入量	500 µL
ポストカラム 反応液	2 mmol/L ジフェニルカルバジド/ 10% メタノール/0.5 mol/L H ₂ SO ₄
反応液流量	0.2 mL/min
検出器	吸光光度検出器
検出波長	530 nm

分析原理

Cr (III) はCr³⁺ (陽イオン) として、Cr (VI) はCrO₄²⁻ (陰イオン) として存在しています。陰イオン交換分離により、Cr³⁺は保持されずにウォーターディップ付近に溶出し、CrO₄²⁻は保持されることから分離ができます。

分離されたCrO₄²⁻はポストカラム反応液中のジフェニルカルバジドと反応し、クロム-ジフェニルカルバゾン錯体になります。このクロム-ジフェニルカルバゾン錯体の吸収が520 - 540 nmにあるため吸光光度検出器で検出できます。

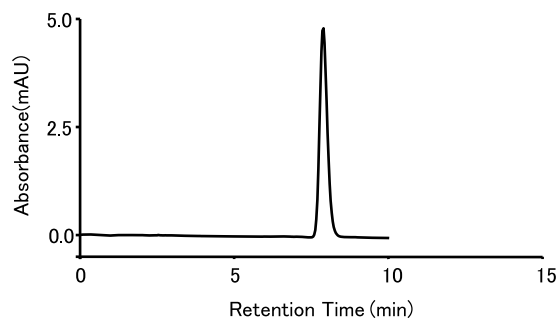
図1: IC-PC法の配管模式図



標準試料のクロマトグラム

IC-PC法による5 µg/L Cr (VI) (水質基準値の1/10) のクロマトグラムを示します。

図2: 5 µg/L Cr (VI) 標準試料のクロマトグラム (条件1)



検量線と定量下限値

分析条件1における定量下限値付近の0.05 µg/L Cr (VI) のクロマトグラムを図3に示します。この濃度でのピーク面積再現性は相対標準偏差で約5%でした。

また、5 µg/Lから100 µg/Lの直線性は決定係数で0.9999以上と良好でした (図4)。

図3: 定量下限値付近のクロマトグラム (条件1)

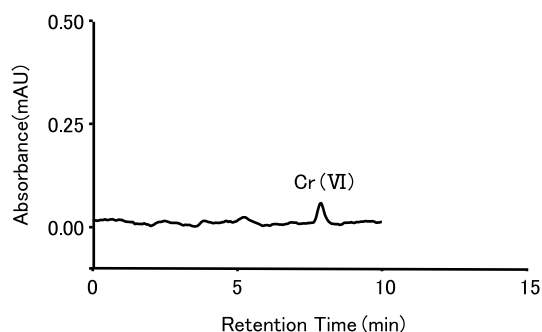
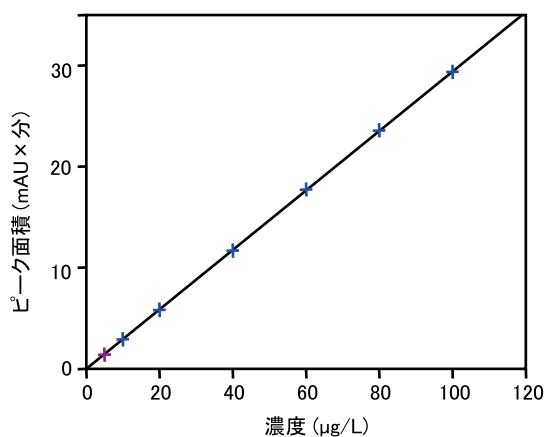


図4: 検量線 (条件1)



添加回収率

水道水を分析したクロマトグラムを図5に示します。

この試料から約0.1 µg/LのCr (VI) が検出されました。水道水中のCr (VI) の一部は、土壌由来のCr (III) が消毒処理時に次亜塩素酸と反応して生成すると言われています。

また、この試料に標準10 µg/Lを添加したところ、定量的に回収されました (図6)。

図5: 水道水のクロマトグラム (条件1)

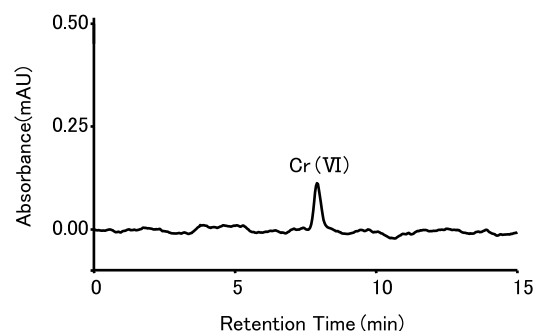
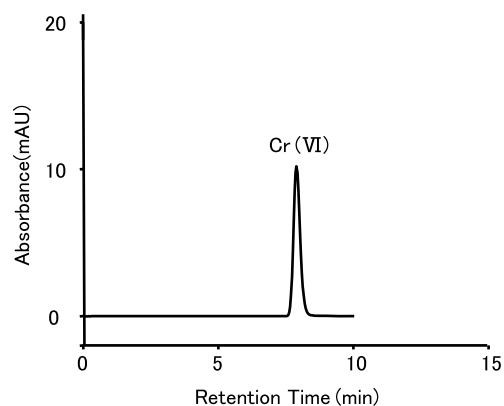


図6: 水道水に標準試料を添加した時のクロマトグラム (条件1)



微量Cr(VI)測定のポイント

高感度分析をおこなうためには試料注入量を500 µLと大きくする必要があります。カラムには大量のイオンが注入されることになり、微量のCr(VI)を十分に保持させるためには、交換容量が高いカラムを選択する必要があります。また、疎水性が低いカラムを選択することで、高理論段のピークが得られ高感度分析がおこなえます。本分析は CrO_4^{2-} が分離できればDionex IonPac AS20以外のカラムでも分析できます。別のカラムDionex IonPac AS22を用いた条件2(炭酸系溶離液条件)の分析例を図7から図9に示します。

図7: 5 µg/L Cr(VI) 標準試料のクロマトグラム (条件2)

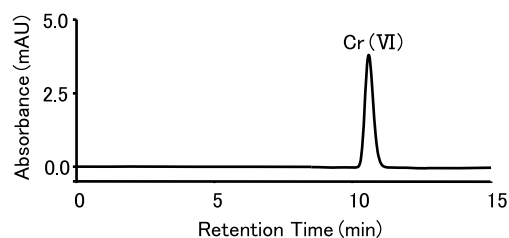


図8: 定量下限値付近のクロマトグラム (条件2)

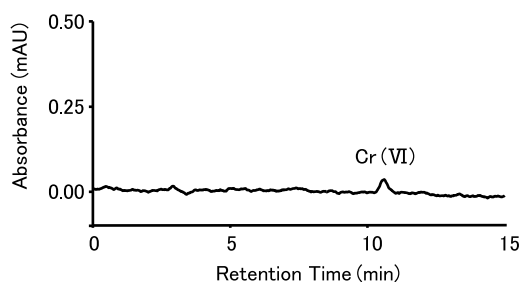
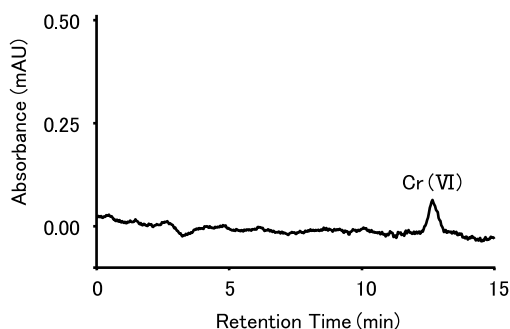


図9: 水道水のクロマトグラム (条件2)



ミネラルウォーター類中のCr(VI)の分析

3

分析条件2を用いて国内外の市販されているミネラルウォーター中のCr(VI)を測定した結果を表1に示します。

次亜塩素酸消毒されていないと考えられるミネラルウォーターからもCr(VI)が検出されました。

表1: 市販ミネラルウォーター中のCr(VI)

試料	採水地	Cr(VI)含有量 (µg/L)
水道水	国内	0.098
ミネラルウォーターA	国内	0.031
ミネラルウォーターB	国内	0.059
ミネラルウォーターC	国内	1.2
ミネラルウォーターD	国外	0.16
ミネラルウォーターE	国外	0.71
ミネラルウォーターF	国外	0.16

まとめ

本分析法では特別な前処理無しで毒性の高いCr(VI)を CrO_4^{2-} として高感度に定量でき、水質基準の基準値でも十分に検出することができます。

IC-PC法はCrを価数分離したうえで高感度に検出するため、毒性評価の観点からも有用な分析法といえます。

©2012 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.

- ここに記載されている商品名は、米国 Thermo Fisher Scientific およびその他の国における登録商標または商標です。
- ここに記載されている会社名、製品名は各社の登録商標または商標です。
- ここに記載の内容は、改訂のために予告なく変更することがあります。
- ここに記載されている製品は研究用機器であり、医療機器ではありません。

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

分析機器に関するお問い合わせはこちら

☎ 0120-753-670 FAX 0120-753-671

〒221-0022 横浜市神奈川区守屋町3-9 C棟

〒532-0011 大阪市淀川区西中島6-3-14 DNX新大阪ビル

E-mail: analyze.jp@thermofisher.com

www.thermoscientific.jp

E1302

Thermo
SCIENTIFIC

Part of Thermo Fisher Scientific