

イオンクロマトグラフィーによる 飲料水中の六価クロムの高感度分析

日本ダイオネクス株式会社

キーワード

六価クロム / ポストカラム / イオンクロマトグラフィー / 飲料水

はじめに

クロム酸塩は酸化状態+6のクロム (例えば、 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) として存在しています。六価クロム Cr(VI) 化合物は全て強い毒性があり、発癌性があるとされています。アメリカ合衆国では、クロム酸塩は飲料水の第一汚染物質として規制されています。1999年にカリフォルニア州では、国民の健康目標 (PHG) を Cr(VI) として $0.2 \mu\text{g/L}$ (ppb)、全クロムとしては $2.5 \mu\text{g/L}$ としました。PHGは100万分の1の発癌性危険水準に基づいています。

2008年に米国環境保護庁 (EPA) は米国 National Toxicology Programによって行われた毒性研究に基づくクロム酸塩の健康影響の包括的なレビューを行いました。2009年には、カリフォルニア EPAの Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA) は Cr(VI) の PHGを $0.06 \mu\text{g/L}$ に下げるよう提案しました。2010年9月、EPAは Cr(VI) の Toxicological Reviewをリリースしました。その後、このレビューに基づいて、カリフォルニア州の OEHHAは、飲料水中クロム酸塩の PHGを $0.02 \mu\text{g/L}$ としました。

米国 EPA Method 218.6.の最新版 (2011年現在) では、 Cr(VI) はクロム酸塩として測定します。

この方法は Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AS7 column (4×250 mm) で陰イオン交換分離し、ジフェニルカルバジド試薬をポストカラム反応液として誘導体化して 530 nm で検出します。この方法の method detection limit (MDL) はクロム酸塩として $0.02 \mu\text{g/L}$ 、また reporting limitは $0.06 \mu\text{g/L}$ です。

しかし、現行手法の感度 $0.02 \mu\text{g/L}$ レベルではルーチン分析として十分ではありません。本アプリケーションノートでは、感度を高めるための方法として 2 mm 径カラムとより小さい反応コイルを用いた方法をご紹介します。

分析条件

分析条件

使用可能な装置	Thermo Scientific Dionex ICS-5000 ⁺ , Dionex ICS-2100, Dionex ICS-1600, Dionex ICS-1100
カラム	Dionex IonPac AG7 (2 × 50 mm) Dionex IonPac AS7 (2 × 250 mm)
溶離液	250 mmol/L 硫酸アンモニウム 100 mmol/L 水酸化アンモニウム
流量	0.36 mL/min
試料注入量	1000 μL
カラム温度	30 °C

ポストカラム条件

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 硫酸
反応液流量	0.12 mL/min (ポンプまたは PC-10 によるガス圧送液)
反応コイル	125 μL
検出器	可変波長紫外可視吸光度検出器 VWD-IC, 530 nm
分析時間	10 min

システム流路

分離されたCr(VI)は強酸性の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します。図1にシステム流路図を示します。反応液はポンプまたはガス圧で送液します。

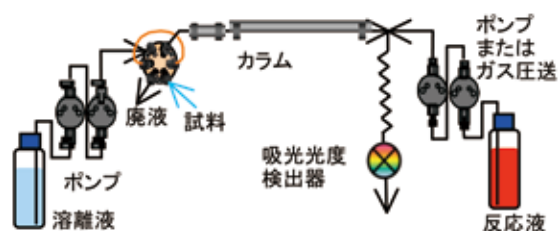


図1: システム流路図

サンプル前処理

使用する容器や備品は、濃硝酸と超純水を1対1で混合した液であらかじめ洗浄し、使用前に超純水ですすいでください。サンプル採取時に、サンプルpHが9.0–9.5になるように水酸化ナトリウムを添加してpH調整してください。pH調整中にサンプルが汚染されないよう注意してください。サンプル輸送や保管中は4℃に保ち、六価クロムの潜在的損失を最小にし、24時間以内に分析をします。

高イオン強度水

高イオン強度水 High-ionic-strength water (HIW)は、EPA300.1で定義されており、超純水から調製する疑似飲料水です。その組成は塩化物イオン (100 mg/L)、硝酸態窒素 (Nとして10 mg/L)、リン酸イオン (Pとして10 mg/L)、硫酸イオン (100 mg/L) および炭酸塩 (100 mg/L) です。本アプリケーション中のHIWはフッ化物イオン (1 mg/L)、亜硝酸態窒素 (0.1 mg/L)、および臭化物イオン (0.02 mg/L) を追加しています。HIWは、超純水で各1000 mg/Lのストック標準液から希釈することにより準備しました。

結果と考察

図2に、吸光光度検出器セルに2.5 μLのセミマイクロセルを用いたときのCr(VI)として0.1 μg/Lのクロム酸分析結果を示します。クロム酸は7分頃に溶出します。HIWでは、クロム酸のピークはわずかに右にシフトしていますが、ピーク面積は超純水ベースのときと変わりませんでした。100 mg/Lの塩化物イオン、硫酸イオン、炭酸イオンの存在下でCr(VI) 0.005–1 μg/Lの回収率は89–103 %でした。

クロム酸として測定するCr(VI)の検出下限値の算出結果を表1に示します。検出下限値は低濃度標準液の繰り返し分析結果から算出しました。

本アプリケーションでは、機器検出下限の約3–5倍となる0.001と0.005 μg/Lの標準液を7回分析することによって算出しました。どちらの標準液を用いた場合でも、検出下限値はCr(VI)として約0.001 μg/Lであり、定量下限値は0.003 μg/Lとなります。この結果から、カリフォルニアが提案した0.02 μg/LのPHGに適用できることがわかりました。

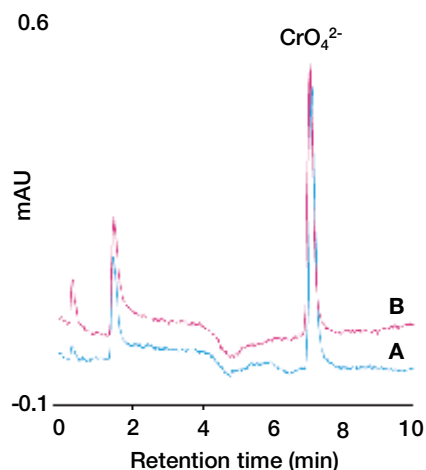


図2: セミマイクロセル (2.5 μL) を用いたときのクロム酸 (Cr(VI)) として0.1 μg/Lの測定例

A: 超純水にクロム酸を添加、B: HIWにクロム酸を添加

表1: 1000 μL注入時のHIW中のCr(VI)の検出下限

Cr(VI) 濃度 (μg/L)	標準偏差 (μg/L)	RSD (%)	MDL (μg/L)
0.001	0.0003	10.03	0.0009
0.005	0.0004	6.62	0.0013

検出下限 (MDL) : n=7 から計算

図3には、11 μLのスタンダードセルを用いたときのCr(VI)として0.1 μg/Lのクロム酸分析結果を示します。水道水では2–6分にベースラインの盛り上がりが見られますが、クロム酸測定には影響しませんでした。

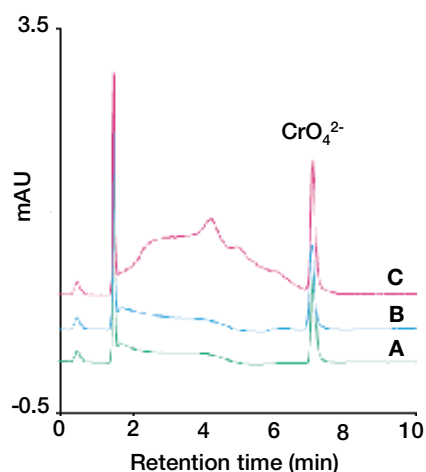


図3: スタンダードセル (11 μL) を用いたときのクロム酸 (Cr(VI)) として0.1 μg/Lの測定例

A: 超純水にクロム酸を添加、B: HIWにクロム酸を添加、C: 水道水にクロム酸を添加

図4は超純水ブランク (A)、Cr (VI) として0.007 µg/Lのクロム酸を
超純水に添加したもの (B)、そして米国カリフォルニア州サニーベ
ールの水道水 (C) のクロマトグラムです。

(C) のクロム酸を定量した結果、Cr (VI) として0.05 µg/Lでした。

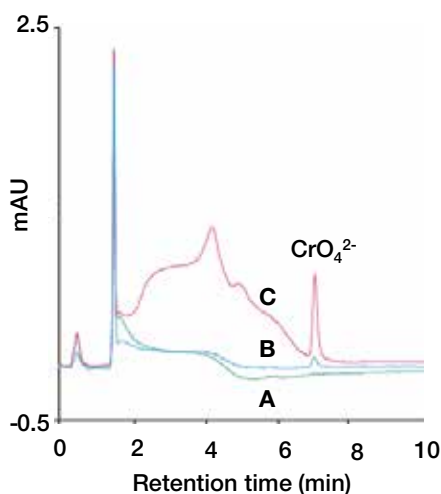


図4: 超純水、水道水中クロム酸の測定例

A: 超純水ブランク、B: 超純水にCr (VI) 0.007 µg/Lを添加、
C: サニーベール水道水

まとめ

本アプリケーションは、Dionex IonPac AG7 (2×50 mm) と
Dionex IonPac AS7 (2×250 mm) カラムを使用し、溶離液流量と
反応コイルの容量を適切にすることで達成できました。

クロム酸のCr (VI) としてのMDLが0.001 µg/L、定量下限値0.003
µg/Lという結果は、現在のU.S.EPA Method 218.6よりも高感度
であり、カリフォルニアにおいてPHGとして提案されている0.02
µg/Lを十分にクリアできます。

©2013 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.

- 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、改題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。

日本ダイオネクス株式会社

Part of Thermo Fisher Scientific

□本 社	〒532-0011 大阪市淀川区西中島6-3-14 DNX新大阪ビル	TEL (06) 6885-1213 FAX (06) 6885-1215
□東 京 支 社	〒110-0015 東京都台東区東上野4-24-11 NBF上野ビル	TEL (03) 5826-2201 FAX (03) 5826-2202
□名古屋営業所	〒450-0002 名古屋市中村区名駅3-16-3 名駅アイサンビル	TEL (052) 571-8581 FAX (052) 571-8582
□大阪営業部	〒532-0011 大阪市淀川区西中島6-3-14 DNX新大阪ビル	TEL (06) 6885-1335 FAX (06) 6885-1215
□九州営業所	〒812-0011 福岡市博多区博多駅前2-20-1 大博多ビル8階	TEL (092) 271-4436 FAX (092) 262-0737

※2013年4月より住所が変更になりました。

テクニカルサポートセンター フリーダイヤル ☎ 0120-177-611 FAX (06) 6195-1710
Dionex Technical Support Center (TSC) [受付時間] 9:00~17:00 (土日祝日、弊社休業日を除く)
(操作方法、アプリケーション、トラブルなどの技術的なお問合せ)

<http://www.thermofisher.co.jp/dionex>

E1306

Thermo
SCIENTIFIC

Part of Thermo Fisher Scientific