

イオンクロマトグラフ - 誘導結合プラズマ質量分析計 (IC-ICP/MS) による水中クロムの価数別分析方法の検討

白倉広巳 東山裕美 野崎奈未 菊地克博 東田恭明 伊藤 智

要 旨

イオンクロマトグラフと誘導結合プラズマ質量分析計を組み合わせるクロムの形態別分析法を検討した。その結果、三価クロムと六価クロムを分別定量することができた。

1. 緒 言

クロム金属は主にステンレス鋼や合金などの材料やメッキ、塗料などのほかサプリメントとしても需要のある金属である。

クロム金属には主に酸化数が三価のものと六価のものがある。三価クロム(以下「Cr(III)」と示す。)は必須微量元素で糖やコレステロールの代謝に必要な物質であるとともに、人体に有益な物質である。一方、六価クロム(以下「Cr(VI)」と示す。)は、毒性が強く、肺がんや鼻中隔穿孔などの疾病を引き起こす。

現在、当所ではCr(VI)の試験法はJIS K 0102-3:2022 24.3.1に示すジフェニルカルバジド吸光光度分析法を用いている。この試験法では鉄成分の多い検体での妨害や、酸化還元物質による影響を強く受けてしまう。また、Cr(III)は直接的に測定ができない。そのため、2019年に新たに追加された24.3.7に示す液体クロマトグラフィー-ICP質量分析法で行えるよう検討した。さらに、環境基準値(0.02 mg/L)の1/10を定量下限値とすることを目標とした。

2. 方 法

2-1 原理

試料中のクロムをCr(VI)は陰イオンとして存在

させ、Cr(III)は2,6-ピリジンジカルボン酸(以下「PDCA」という。)と錯体形成し化学形態を統一させ、分離カラムによって分離し、誘導結合プラズマ中に噴霧した後、クロムの質量/荷電数における指示値を測定して定量する(図1)。

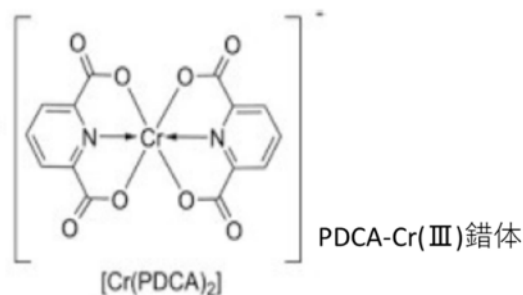


図1 Cr(III)-PDCA 錯体

2-2 試薬

Cr(VI)の標準液は富士フィルム和光純薬製のクロム標準液(Cr100)を、Cr(III)の標準液は関東化学製のクロム標準液2(Cr1000)を用いた。

精製水はメルクミリポア製のMilli-Q Advantage Q-POD Elementで製造したものを使用した。

上記試薬は精製水で希釈した。

その他の試薬は、富士フィルム和光純薬のPDCA(和光特級)、りん酸水素二ナトリウム(無水、特級)、酢酸アンモニウム(特級)、よう化ナトリウム

(99.9%)、水酸化ナトリウム（粒状、特級）を使用した。

PDCA 溶液(20mmol/L)は PDCA3.3g、りん酸水素二ナトリウム 2.8g 及び酢酸アンモニウム 38.5g を精製水 900mL に加えて溶かし、水酸化ナトリウム溶液(40g/L)で pH6.8 に調整し、精製水で 1000mL にした。

2-3 分析方法及び測定条件

(1) 分析方法

水試料 10mL をろ過し pH を中性付近に調整し、うち 1 mL を分取して、20mmol/L PDCA 1 mL を加え精製水で 10mL にした。

それを 80℃で 30 分加熱し放冷後 IC-ICP/MS で測定した。

(2) イオンクロマトグラフの測定条件

装置:サーモフィッシャーサイエンティフィック製 ICS-2100

分離カラム: IonPac CG5A(4×50mm)

カラム温度: 35℃

溶離液: 20mmol/L PDCA 100mL と 1mol/L よう化ナトリウム溶液 10mL を精製水で 1L とする。

溶離液流量: 0.2mL/分

注入量: 100 μL

検出器: ICP/MS

(3) ICP/MS の測定条件

装置:サーモフィッシャーサイエンティフィック製 iCAP Q

高周波出力: 1550W

サンプリング位置: 5mm

使用ガス: アルゴン

キャリアガス流量: 1L/分

メイクアップガス流量: 14L/分

コリジョンガス: ヘリウム

3. 結果と考察

3-1 Cr(VI)と Cr(III)の分離

今回の検討では Cr(VI)と Cr(III)の分離を検討した。これらは図2に示すとおり、分離度は 2.2 であ

り、JIS K 0102 で示す分離度 1.3 以上を確保することができた。

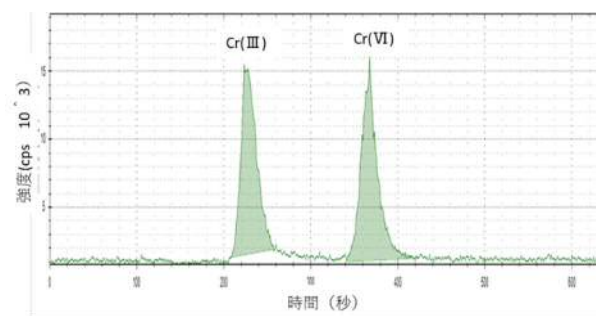


図2 クロムのクロマトグラフ

3-2 検量線

Cr(VI)と Cr(III)の定量を検討した。0.002mg/L から 0.05mg/L の範囲で Cr(VI)と Cr(III)の検量線を作成したところ、図3に示すとおり良好な直線となった。

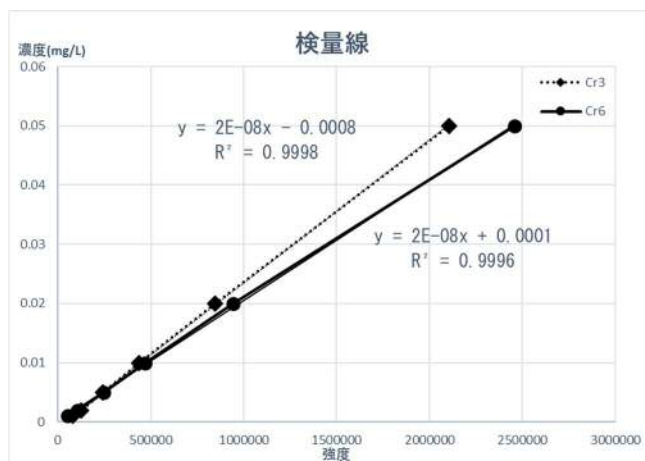


図3 クロムの検量線

3-3 ろ過方法の検討

本分析法では、試料の前処理としてろ過をすることと、Cr(III)を錯体化することが必要となる。そこで、通常の分析方法と同様にろ紙5種C(JIS P3801)によりろ過をした後、PDCA により錯体化して測定したところ、表1のとおり Cr(III)の回収率が著しく減少した。

そこで、ろ過材を孔径 0.45 μm の親水性 PTFE に

変えて再度測定したところ、回収率がほぼ 100% となった。

表 1 ろ過方法による回収率の違い

	ろ紙5種C水洗い	ろ紙5種C硝酸洗い	PTFE洗いなし	PTFE水洗い
Blank	ND	ND	ND	ND
0.002mg/L Cr(VI)	0.0018	0.0020	0.0018	0.0019
0.002mg/L Cr(III)	ND	ND	0.0024	0.0020
0.01mg/L Cr(VI)	0.010	0.011	0.0096	0.010
0.01mg/L Cr(III)	ND	ND	0.0098	0.010

3-4 定量下限値及び検出下限値

Cr(VI)とCr(III)の0.002mg/L標準溶液を8回測定し、検出下限値(MDL)と定量下限値(MQL)を求めた。結果は表2のとおりで、Cr(VI)のMDLは0.00109mg/L、Cr(III)のMQLは0.00120mg/Lであった。したがって、目標としていた0.002mg/LのCr(VI)及びCr(III)を測定できることがわかった。また、繰返し精度もJIS K 0102で示す2~10%の範囲内であった。

表 2 検出下限値 (MDL) と定量下限値 (MQL)

価数	8回測定 の 平均値(mg/L)	標準偏差 (mg/L)	MDL (mg/L)	MQL (mg/L)	繰返し精度
Cr(VI)	0.0022	0.00011	0.00041	0.0011	5.0
Cr(III)	0.0022	0.00012	0.00045	0.0012	5.4

3-5 添加回収試験

鉱山排水、比較的金属の少ない河川水 A、鉄やマンガンなどの比較的金属が多く含まれる河川水 B 及び事業場排水に Cr(VI)と Cr(III)を 0.01mg/L 添加した後、孔径 0.45 μm の親水性 PTFE でろ過し、その回収率を調べたところ、Cr(VI)は 91~104% と比較的良いであったが、Cr(III)は比較的金属成分が多く含まれる河川水 B で 28% となり、何らかの妨害を受けていると思われた。その他は 73~100% と良好な結果であった (表 3)。

表 3 添加回収試験

価数	試料名	添加濃度 (mg/L)	平均検出濃度 (N=5)(mg/L)	回収率 (%)	繰返し精度
Cr(III)	鉱山排水	0	0.0028	—	2.0
		0.01	0.0101	73	4.6
	河川水A	0	0.0019	—	7.7
		0.01	0.0094	75	4.5
	河川水B	0	0.0031	—	5.3
		0.01	0.0059	28	4.8
事業場排水	0	0.0023	—	8.7	
	0.01	0.0123	100	3.7	
Cr(VI)	鉱山排水	0 ND	—	—	—
		0.01	0.0100	100	2.3
	河川水A	0 ND	—	—	—
		0.01	0.0104	104	4.1
	河川水B	0 ND	—	—	—
		0.01	0.0100	100	2.9
	事業場排水	0 ND	—	—	—
		0.01	0.0091	91	2.9

3-6 従来法との比較

現行では Cr(VI)の測定方法としてジフェニルカルバジド吸光光度法を用いている。今回、0.02mg/L Cr(VI)、0.005mol/L 炭酸ナトリウム、0.01mol/L 炭酸水素ナトリウム溶液について、本報による方法と従来法により、いずれも孔径 0.45 μm の親水性 PTFE でろ過した後測定し、結果を比較した (表 4)。従来法に比べると今回の方法では 2 割程度高い結果となったが、全く異なる原理による測定法の比較であるため、概ね良好な結果だと考えられる。

表 4 従来法との比較

測定法	Cr(VI)濃度 (mg/L) (N=3)
ジフェニルカルバジド法	0.018
IC-ICP/MS法	0.021

3-7 保存性試験

自然界の Cr(VI)と Cr(III)は、試料中の酸化物質又は還元物質の有無により容易に変化しうることが予想され、試料の保存は想定していないので、標準溶液の保存性を検討した。Cr(VI)と Cr(III)を 0.01mg/L ずつ調製したものと Cr(VI)のみを 0.02mg/L で調製し、PDCA 処理した標準溶液を冷暗

所 (5°C) で保存し、濃度変化を調べた。結果は表 5 のとおりで、10 ヶ月後でも価数変化は認められなかった。また、6 価から 3 価への価数変化の状況についても 6 ヶ月後でも安定して検出できた。

表 5 標準溶液保存性試験

調製濃度(mg/L)	保存期間	検出濃度 (残存率 (%))	
		Cr(VI)	Cr(III)
0.01mg/L (Cr(VI)+Cr(III))	直後	0.0100(100)	0.0101(101)
	10ヶ月	0.0097(97)	0.0101(101)
0.02mg/L (Cr(VI)のみ)	直後	0.0207(104)	<0.002(-)
	6ヶ月	0.0200(100)	<0.002(-)

※ 残存率 (%) : 調製濃度に対する検出濃度の割合

4. 結 語

2019 年に新たに追加された Cr(VI) の分析方法として IC-ICP/MS 法による分析を試みた結果、以下のことが判明した。

- (1) Cr(VI) と Cr(III)-PDCA 錯体の分離度は 2.2 となり、公定法で定める 1.3 以上を確保できた。
- (2) 検量線は Cr(VI) と Cr(III) とともに 0.002mg/L から 0.05mg/L の範囲で直線性を示した。
- (3) ろ紙 5 種 C を用いたろ過だと Cr(III) の検出率がほぼ 0 になってしまうため、孔径 0.45 μm の親水性 PTFE を用いることで Cr(III) の回収率を上げることができた。
- (4) Cr(VI) と Cr(III) の検出下限値は 0.0004mg/L 程度、定量下限値は 0.001mg/L となり、目標とする 0.002mg/L の検出が可能となった。
- (5) 添加回収試験では、Cr(VI) はどの検体でもほぼ 100% の回収率を示したが、Cr(III) は鉄やマンガンの多い河川水では回収率が著しく低下した。
- (6) 従来法と比較してもほぼ同等かそれ以上の検出感度が得られた。
- (7) PDCA 錯体処理後の混合検体では 10 ヶ月間安定的に保存できた。

以上のことから、IC-ICP/MS による Cr(VI) の検査は問題なく分析できることが分かった。

5. 文 献

- 1) 中里哲也：錯形成・液体クロマトグラフ誘導結合プラズマ質量分析法を用いた六価クロムの測定方法，工場排水試験法 (JIS K 0102) 改正説明会資料，2019 年 5 月
- 2) サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社：IC-ICP-MS によるクロムのスペシエーション分析—超高感度価数別分析の検討と飲料水・環境水への応用—，Application Note EL13011
- 3) 日本産業標準調査会：工業用水・工場排水試験方法-第 3 部：金属 (JIS K 0102-3:2022)，令和 4 年 10 月 20 日発行