

IC-PC法による大気粉じん中の六価クロム化合物の測定 ～実試料測定編～

キーワード

大気粉じん、六価クロム(クロム(VI))、操作ブランク、トラベルブランク、未知成分、イオンクロマトグラフィーポストカラム吸光度法(IC-PC法)

はじめに

平成29年3月に発表された「有害大気汚染物質測定方法マニュアル 大気粉じん中の六価クロム化合物測定方法」では、「アルカリ含浸フィルタ捕集-イオンクロマトグラフィーポストカラム吸光度法」が採用されました¹⁾。六価クロム化合物はアルカリ水溶液を含浸処理したフィルターを用いて採取し、これを超純水により抽出してイオンクロマトグラフに注入し、カラムで分離した後にジフェニルカルボノヒドラジドと反応させ、吸光度検出器で測定します。発表された測定方法には、大気粉じん中のクロム(VI)について、「目標定量下限値は、米国環境保護庁(EPA)の 10^{-5} リスクレベル基準が 0.8 ng/m^3 であることから、その10分の1である 0.08 ng/m^3 を測定できることとし、可能であれば、更に低レベルの基準であるWHO欧州事務局ガイドラインの 0.25 ng/m^3 の10分の1である 0.025 ng/m^3 まで測定できることが望ましい」と記載されています。大気粉じんを 5 L/min で24時間採取し、フィルターから 5 mL の超純水で抽出操作を行い測定します。その場合のイオンクロマトグラフィーポストカラム吸光度法(IC-PC法)での目標定量下限値は、アルカリ含浸フィルター抽出液に対して $0.1 \text{ }\mu\text{g/L}$ ですが、可能であれば $0.04 \text{ }\mu\text{g/L}$ が求められています。

前報²⁾では、硫酸アンモニウム/アンモニア水溶離液、水酸化カリウム溶離液、炭酸ナトリウム/炭酸水素ナトリウム溶離液の三種類の溶離液を用いたときの測定精度、試料のpHによるクロム(VI)の検出感度などを検討しました。硫酸アンモニウム/アンモニア水溶離液条件と水酸化カリウム溶離液条件では、 $0.1 \text{ }\mu\text{g/L}$ のクロム(VI)を感度良く検出でき、クロム(VI)の測定感度は試料のpHが変動しても一定程度安定していました。しかし、炭酸ナトリウム/炭酸水素ナトリウム溶離液条件では、クロム(VI)の測定感度は他の二条件より低く、また試料のpHに左右されやすいことが分かりました。

そこで、大気粉じんをアルカリ含浸フィルターによって採取し、そのクロム(VI)を採取した後のアルカリ含浸フィルターの抽出液をIC-PC法で測定した結果を報告します。

大気粉じんの採取条件およびIC-PC法の測定条件

新たに発表された測定方法に従って、アルカリ含浸フィルターを用いて大気粉じんを採取しました(図1)。その後、超純水を用いてアルカリ含浸フィルターに採取されたクロム(VI)を抽出しました。その大気粉じんの採取条件および抽出条件は以下に示します。抽出液は、水酸化カリウム溶離液条件を用いて測定しました。

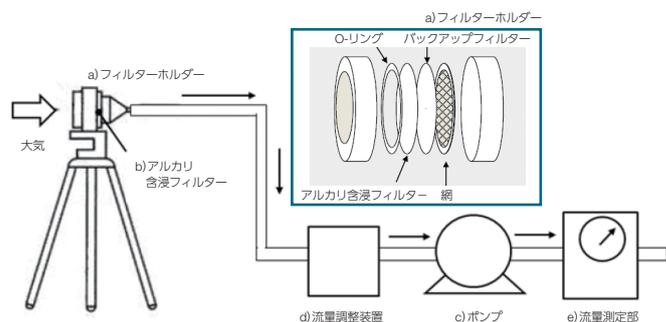


図1: 大気粉じん採取装置の概要

出典: 有害大気汚染物質測定方法マニュアル(環境省) 大気粉じん中の六価クロム化合物測定方法(平成29年3月)を加工して作成

大気粉じんの採取条件

使用フィルター：アルカリ含浸フィルター（5種C、直径47 mm）
0.12 mol/L炭酸水素ナトリウム溶液で含浸処理
採取量：試料1：7078.5 L
試料2：7064.3 L
（同時に採取）

アルカリ含浸フィルターの抽出条件

超純水：5 mL
抽出時間：30分間（超音波）

分離条件

装置：Thermo Scientific™ Dionex™ Integron™ HPIC™ システム
カラム：Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AG20/AS20
ICカラム
カラム温度：30℃
溶離液：35 mmol/L KOH
流量：1.0 mL/min
試料注入量：500 µL

ポストカラム反応条件

反応液：2 mmol/L ジフェニルカルボノヒドラジド/
10%メタノール/
1 mol/L硫酸
反応コイル：5 m×0.3 mm
温度：40℃
流量：0.5 mL/min
検出器：吸光光度検出器（Thermo Scientific™ Dionex™ ICS
シリーズ VWD 可変波長検出器）
波長：540 nm

測定結果

今回の検討では、採取地点一カ所ですべて同時に2検体のサンプリングを行い測定し、抽出試料液からクロム（VI）以外に未知成分が検出されました（図2）。二つのサンプリング抽出試料液の測定値は一致して、トラベルブランク値を差し引いて試料濃度を計算したところ、大気粉じん中のクロム（VI）の濃度は、0.17ng/m³でした（表1）。

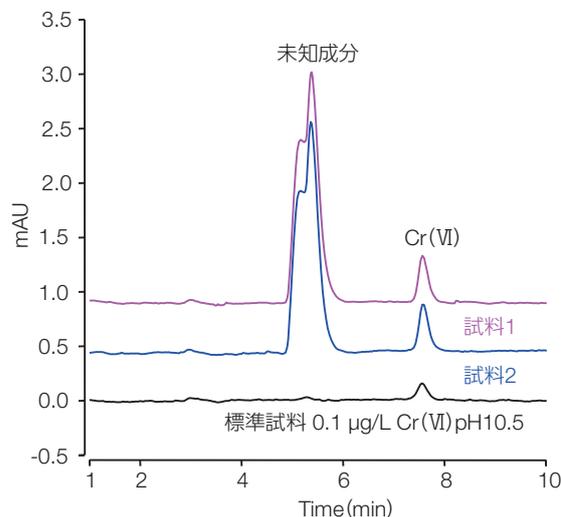


図2：抽出液のクロマトグラム

表1：試料の大気粉じん中のクロム（VI）の濃度

	IC-PC法の 測定値* (ng/mL)	捕集量 (V ₂₀) (m ³)	抽出処理の 超純水量 (E) (mL)	大気濃度 (C) (ng/m ³)
試料1	0.24	7	5	0.17
試料2	0.24	7	5	0.17

*トラベルブランクを差し引いた値 (M_s-M_b)

大気濃度の計算式

$$C = \frac{(M_s - M_b) \times E}{V_{20}}$$

C：大気粉じん中のクロム（VI）の濃度 (ng/m³)

M_s：大気粉じんを捕集したフィルターから調製した試験液のクロム（VI）の濃度 (ng/mL)

M_b：トラベルブランク用フィルターから調製した試験液のクロム（VI）の濃度 (ng/mL)

E：前処理方法によって調製した試験液の量 (mL)

V₂₀：気温20℃、大気圧101.3 kPaにおける捕集量 (m³)

未知成分の影響

抽出試料液からクロム(VI)以外の未知成分が検出されました。今回用いた水酸化カリウム溶離液条件では、未知成分は5~6分の間に溶出し、7.6分に溶出してきたクロム(VI)と十分に分離していません(図2)。

前報²⁾で紹介した硫酸アンモニウム/アンモニア水溶離液条件(250 mmol/L硫酸アンモニウム/100 mmol/Lアンモニア水)を用いたとき、クロム(VI)の直前に未知成分が溶出したため、クロム(VI)の定量に妨害が生じました。未知成分とクロム(VI)を分離させるには、硫酸アンモニウム/アンモニア水溶離液濃度を低くするのが有効でした。図3では、Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AS7 ICカラムを使用して分離を行い、溶離液濃度を半分に低くすることで、未知成分とクロム(VI)を十分に分離できることが確認できました。

まとめ

水酸化カリウム溶離液条件では、抽出試料液に未知成分が含まれる場合でも、妨害を受けずにクロム(VI)を検出できました。硫酸アンモニウム/アンモニア水溶離液条件では、未知成分がクロム(VI)の測定を妨害しますが、溶離液濃度の最適化によって分離が改善されました。

謝辞

本測定にあたり、大気粉じんの採取から抽出操作までを行っていただいた地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所関係各位に感謝いたします。

参考文献

- 1) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル、大気粉じん中の六価クロム化合物測定方法、環境省(2021年9月1日閲覧)
http://www.env.go.jp/air/osen/manual2/pdf/6_kakuromu.pdf
- 2) APPLICATION NOTE : IC-PC法による大気粉じん中の六価クロム化合物測定

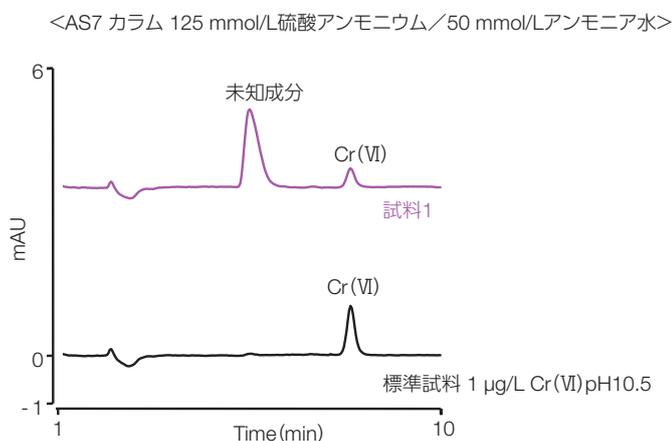
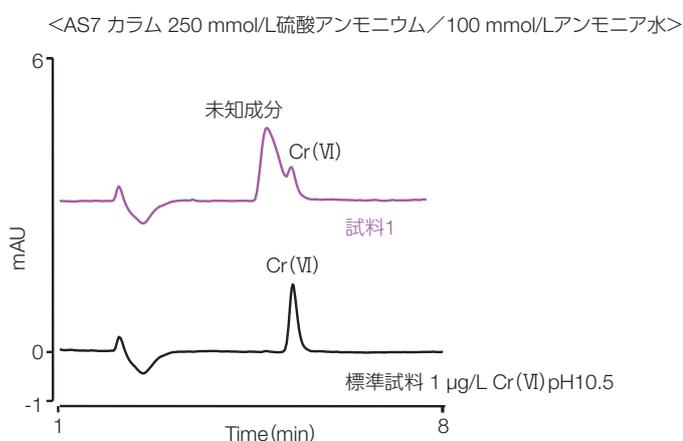


図3：未知成分の影響(硫酸アンモニウム/アンモニア水溶離液条件)

研究用에만使用できます。診断用には使用いただけません。

© 2021 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.

All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.

実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。

価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。

標準販売条件はこちらをご覧ください。 thermofisher.com/jp-tc IC188-B2109OB

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

TEL : 0120-753-670 FAX : 0120-753-671

Analyze.jp@thermofisher.com

facebook.com/ThermoFisherJapan

@ThermoFisherJP

www.thermofisher.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC