

IC-PC法による大気粉じん中の六価クロム化合物の測定

キーワード

大気粉じん、六価クロム、アルカリ含浸フィルター捕集、イオンクロマトグラフィーポストカラム吸光光度法 (IC-PC法)

はじめに

2017年3月に環境省水・大気環境局大気環境課より「大気粉じん中の六価クロム化合物測定方法」が発表されました¹⁾。本測定方法では、「アルカリ含浸フィルター捕集ーイオンクロマトグラフィーポストカラム吸光光度法」が採用され、六価クロム化合物はアルカリ性に処理したフィルターを用いて捕集し、これを超純水により抽出してイオンクロマトグラフに導入し、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、吸光光度検出器で測定します。

大気粉じん中のクロム化合物の存在形態は主として三価(クロム(Ⅲ))および六価(クロム(Ⅵ))ですが、健康に対する影響などの観点から特に問題となるのはクロム(Ⅵ)です。しかし、一般的にクロム(Ⅵ)化合物は還元されやすく、大気試料の捕集中にも形態の変化があるため、すべてのクロム化合物をフィルターで捕集した後、使用する分析装置に適した酸性溶液を用いて抽出します。そのため、全クロムが測定対象となります。今回は、クロム(Ⅵ)を安定的に捕集するため、アルカリ含浸フィルターを用いました。また、イオンクロマトグラフィーポストカラム吸光光度法(IC-PC法)を用いて、アルカリ含浸フィルターの抽出液のクロム(Ⅵ)を形態別に測定しました。

アルカリ含浸フィルターの抽出液はアルカリ性のため、溶離液の種類によっては、クロム(Ⅵ)の検出感度が変わる可能性が考えられます。そこで、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た結果を報告します。

IC-PC法によるクロム(Ⅵ)の目標定量下限値

今回新たに発表された測定方法には、大気粉じん中のクロム(Ⅵ)は、「目標定量下限値は、米国環境保護庁(EPA)の 10^{-5} リスクリレベル基準が 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、さらに低レ

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。

その目標定量下限値を踏まえて、IC-PC法を用いたときの目標定量下限値(アルカリ含浸フィルターの抽出液に対しての定量下限値)は $0.1 \mu\text{g/L}$ 、可能であれば $0.04 \mu\text{g/L}$ が望ましいです(表1)。

表1: IC-PC法での目標定量下限値

	基準値 (ng/m^3)	目標定量 下限値(C) (基準値の 1/10) (ng/m^3)	IC-PC法の 目標定量 下限値(M_s) (ng/mL ($\mu\text{g/L}$))
EPAの 10^{-5} リスクリレベル 基準	0.8	0.08	0.1
WHO欧州 事務局 ガイドライン	0.25	0.025	0.04

以下の計算式および捕集条件を用いてIC-PC法での定量下限値(M_s)を計算した。

<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/m^3)

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)

V_{20} : 気温 20°C 、大気圧 101.3 kPa における捕集量 (m^3)

<捕集条件>

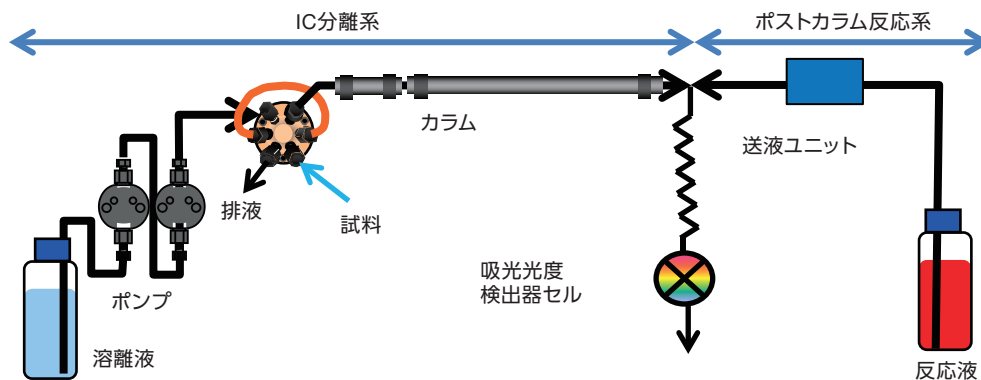
採取速度 (L/min)	採取時間 (h)	採取量(V_{20})* (m^3)	抽出処理の超純水量(E) (mL)
5	24	7.2	5

* 気温 20°C 、大気圧 101.3 kPa の場合

IC-PC法の測定原理と測定条件

図1に、IC-PC法の流路図を示します。クロム(VI)はクロム酸イオンとしてイオンクロマトグラフで分離後、反応液であるジフェニルカルボノヒドラジド-硫酸溶液を添加して40℃で反応させます。生成した赤紫の錯体は吸光光度検出器を使用し、波長540 nmで検出します。

以下の3種類の溶離液を用いて測定しました。



<発色反応原理>

クロム(VI) + ジフェニルカルボノヒドラジド → クロム-ジフェニルカルバゾン錯体(赤紫)(540 nmの波長で測定)

硫酸アンモニウム/アンモニア水溶離液条件

<分離条件>

装置：Thermo Scientific™ Dionex™ Integriion™ HPIC™ システム
 カラム：Thermo Scientific Dionex™ IonPac™ AG7/AS7 IC カラム
 カラム温度：35℃
 溶離液：250 mmol/L硫酸アンモニウム/
 100 mmol/Lアンモニア水
 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：0.3 mm x 5 m
 温度：40℃
 反応液流量：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

水酸化カリウム溶離液条件

<分離条件>

装置：Dionex Integriion HPIC システム
 カラム：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：0.3 mm x 5 m
 温度：40℃
 反応液流量：0.5 mL/min
 検出器：吸光光度検出器(Dionex ICS シリーズ VWD 可変波長検出器)
 波長：540 nm

炭酸ナトリウム/炭酸水素ナトリウム溶離液条件

<分離条件>

装置：Dionex Integriion HPIC システム
 カラム：Dionex IonPac AG22/AS22 IC カラム
 カラム温度：35℃
 溶離液：22.5 mmol/L Na₂CO₃ / 5 mmol/L NaHCO₃
 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：0.3 mm x 5 m
 温度：40℃
 反応液流量：0.5 mL/min
 検出器：吸光光度検出器(Dionex ICS シリーズ VWD 可変波長検出器)
 波長：540 nm

図1：IC-PC法の流路図

考察

アルカリ含浸フィルターは、セルロースフィルター(5種C、直径47 mm)を0.12 mol/L炭酸水素ナトリウム水溶液に入れて処理しています。そのアルカリ含浸フィルターの超純水での抽出液(操作ブランク用試験液)はアルカリ性であり、環境の湿度などによりpHが変動していると考えられます。当社の実験室で作成したアルカリ含浸フィルターの抽出液のpHは10.3~10.5程度でした。

クロム(VI)の検出感度は、その試料のpHによって変わる可能性があるため、クロム(VI)標準液に炭酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムの緩衝液を添加してpH10.5に調整し、そのクロム(VI)の感度、検量線の直線性、定量下限値付近の濃度である0.1 μg/Lクロム(VI)の再現性を確認しました。さらに、三つの条件に対し、試料のpHの影響などについて確認しました。

硫酸アンモニウム／アンモニア水溶離液の考察

硫酸アンモニウム／アンモニア水溶離液を用いたときの、5 µg/Lのクロム(VI)のクロマトグラムを図2に示しています。クロム(VI)は7分以内に溶出でき、0.1~5 µg/Lのクロム(VI)の検量線の相関係数が0.9998と良好でした。また、0.1 µg/Lのクロム(VI)の3回繰り返し測定時のピーク面積と高さの再現性はRSDが1.2%と1.4%でした。

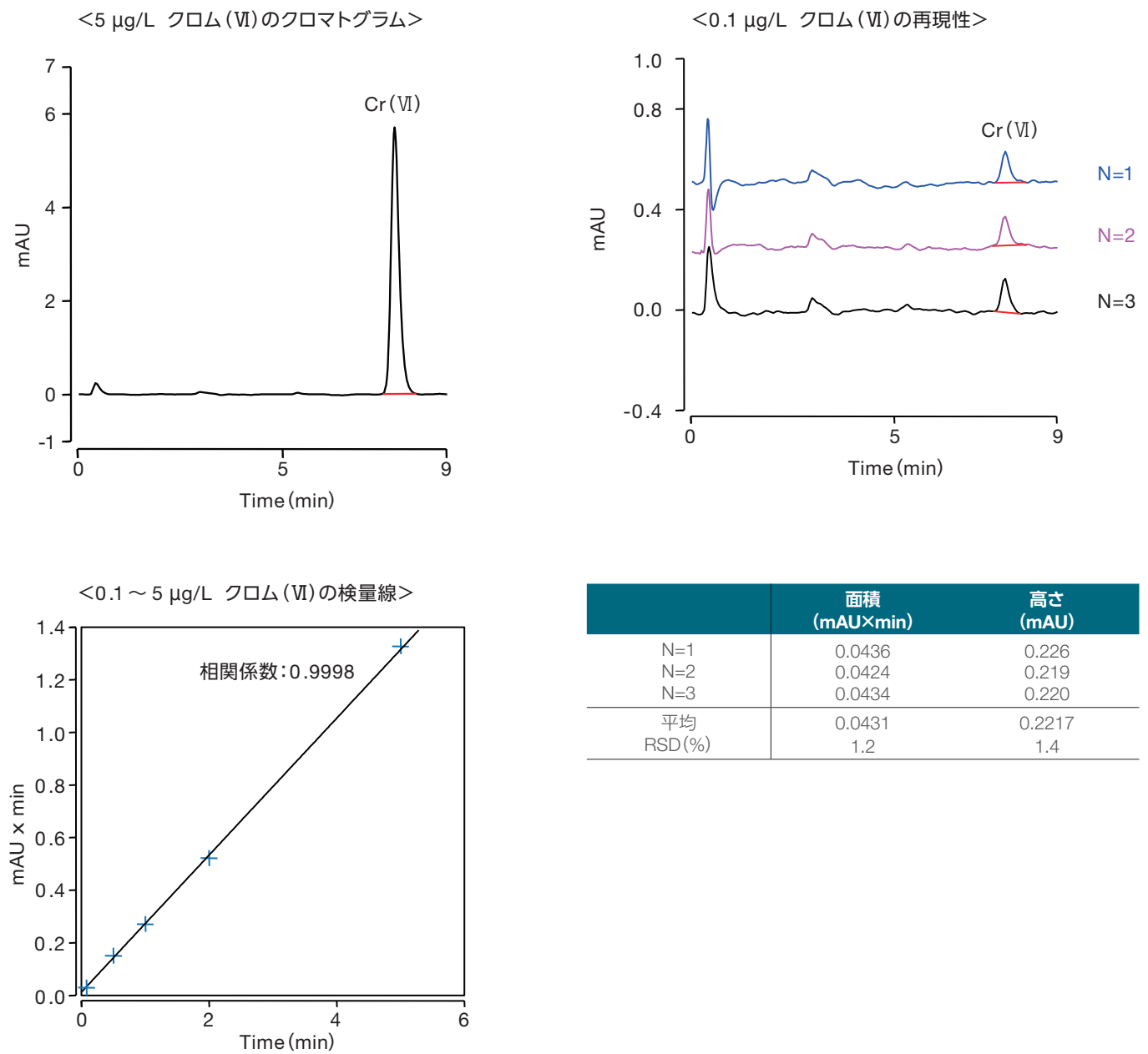
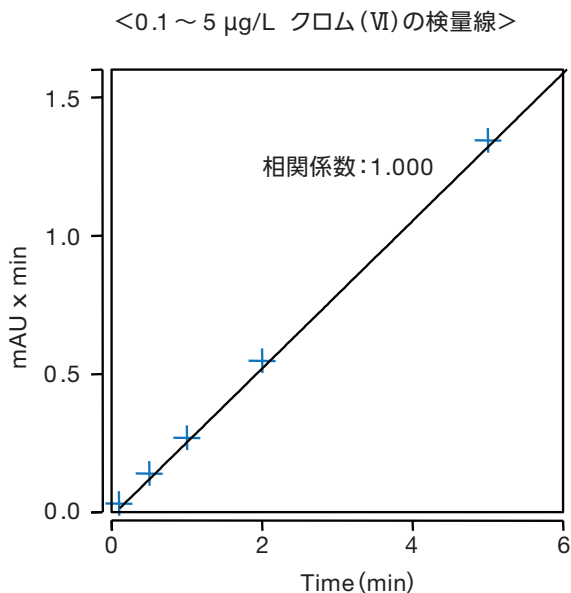
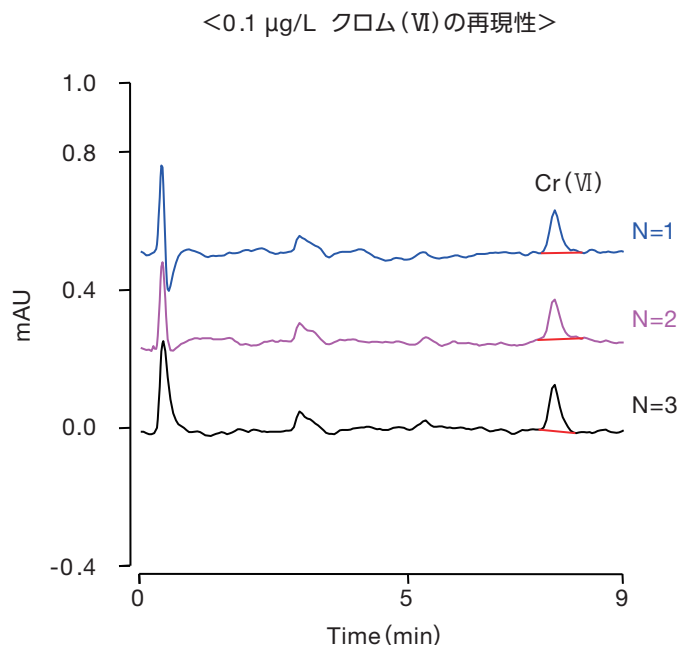
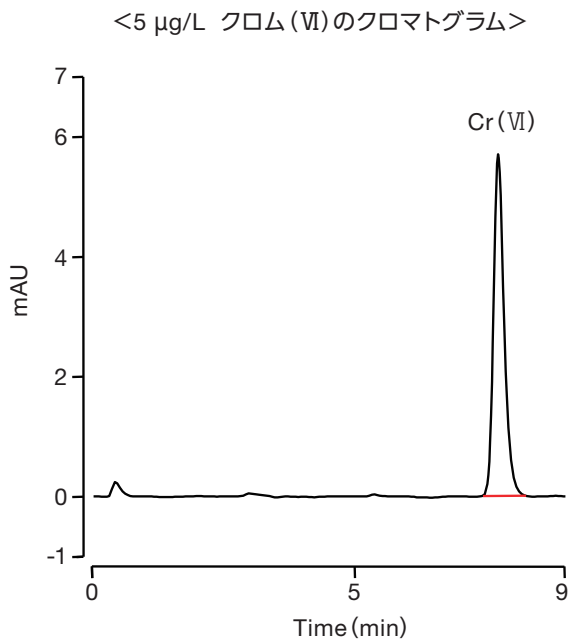


図2：硫酸アンモニウム／アンモニア水溶離液条件を用いたときの測定結果(試料をpH10.5に調整)

水酸化カリウム溶離液条件の考察

水酸化カリウム溶離液を用いたときの、5 µg/Lの六価クロムのクロマトグラムを図3に示しています。クロム(VI)は9分以内に溶出でき、0.1~5 µg/Lのクロム(VI)の検量線の相関係数が1.0000と良好でした。0.1 µg/Lのクロム(VI)の3回繰り返し測定時のピーク面積と高さの再現性はRSDが5.2%と5.9%でした。

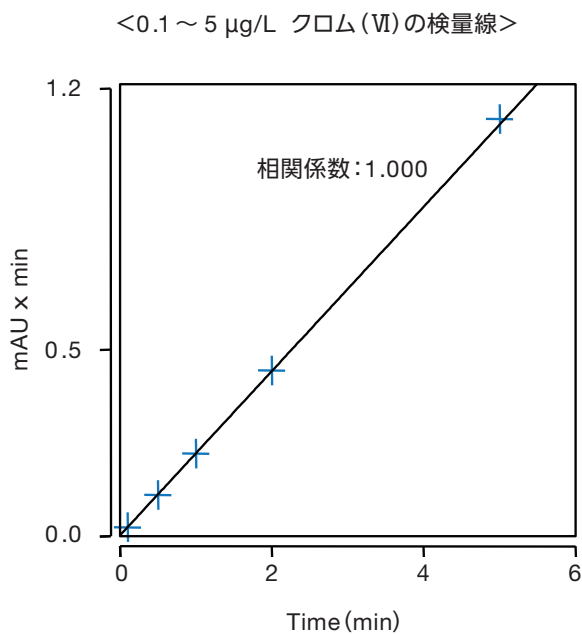
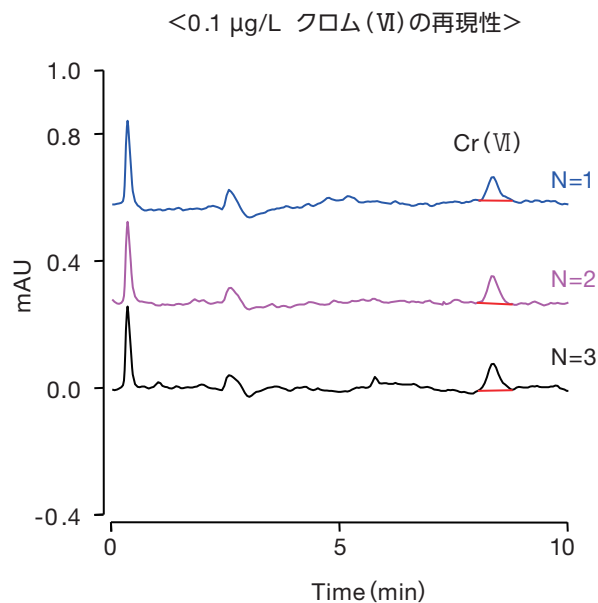
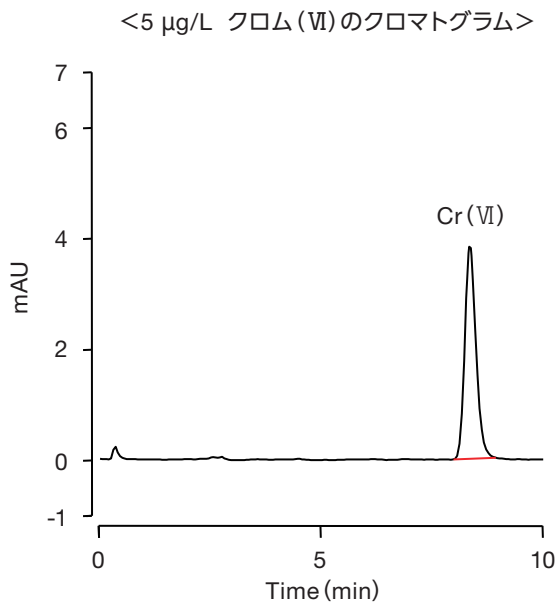


	面積 (mAU×min)	高さ (mAU)
N=1	0.0324	0.135
N=2	0.0286	0.117
N=3	0.0300	0.124
平均	0.0303	0.1253
RSD(%)	5.2	5.9

図3: 水酸化カリウム溶離液条件を用いたときの測定結果(試料をpH10.5に調整)

炭酸ナトリウム／炭酸水素ナトリウム溶離液条件の考察

炭酸ナトリウム／炭酸水素ナトリウム溶離液を用いたときの、5 µg/Lの六価クロムのクロマトグラムを図4に示しています。クロム(VI)は10分以内に溶出でき、0.1~5 µg/Lのクロム(VI)の検量線の相関係数が1.0000と良好でした。0.1 µg/Lのクロム(VI)の3回繰り返し測定時のピーク面積と高さの再現性はRSDが9.1%と7.2%でした。



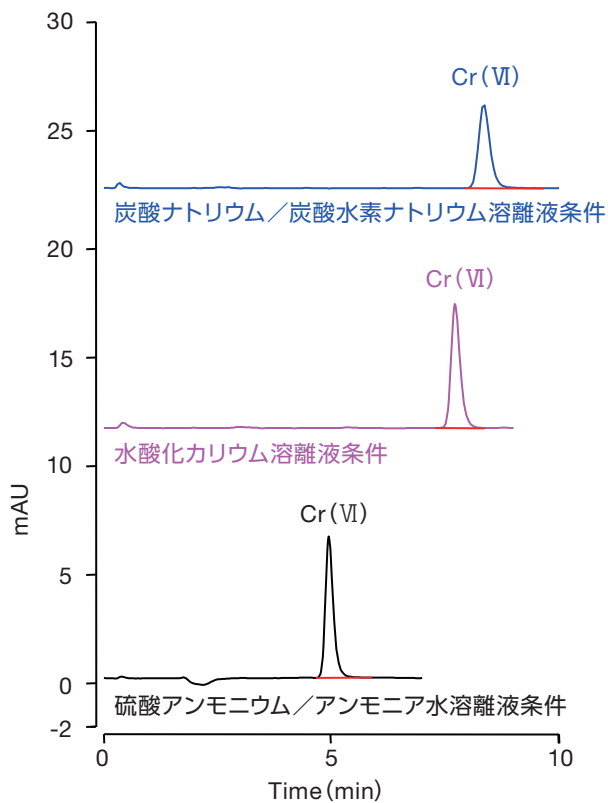
	面積 (mAU×min)	高さ (mAU)
N=1	0.0270	0.086
N=2	0.0247	0.089
N=3	0.0216	0.075
平均	0.0244	0.0833
RSD(%)	9.1	7.2

図4: 炭酸ナトリウム／炭酸水素ナトリウム溶離液条件を用いたときの測定結果(試料をpH10.5に調整)

3条件の比較

①感度

3つの測定条件を用いたときの、5 µg/Lのクロム(VI)のクロマトグラムの重ね書きを図5に示しています。硫酸アンモニウム/アンモニア水溶離液条件での感度は一番高くなりました。炭酸ナトリウム/炭酸水素ナトリウム溶離液条件での感度は低く、硫酸アンモニウム/アンモニア水溶離液条件での感度の6割しかありませんでした。

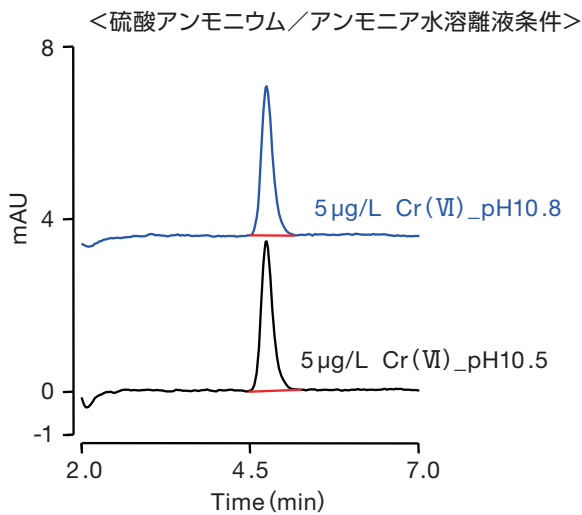


溶離液条件	ピーク高さ (mAU)
炭酸ナトリウム/炭酸水素ナトリウム溶離液条件	3.87
水酸化カリウム溶離液条件	5.71
硫酸アンモニウム/アンモニア水溶離液条件	6.52

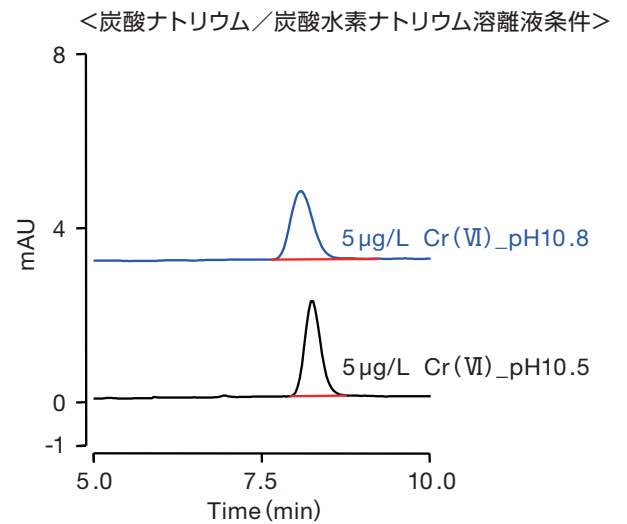
図5：3条件の検出感度の比較 (5 µg/L クロム(VI)、試料を pH10.5に調整)

②試料 pH の影響

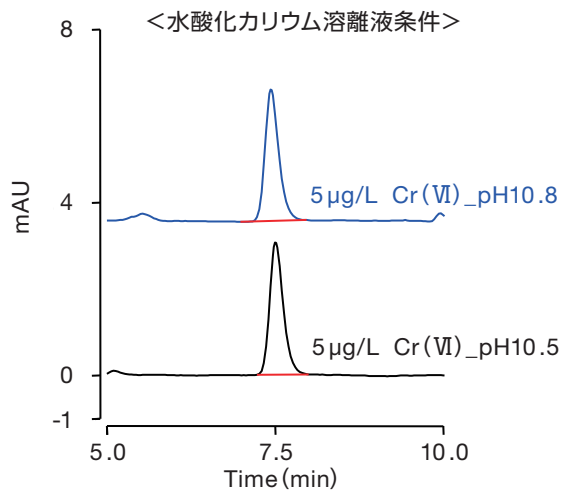
3つの条件を用い、試料をpH10.5(アルカリ含浸フィルターの抽出液付近)とpH10.8に調整したときのクロム(VI)の検出感度について確認しました。硫酸アンモニウム/アンモニア水溶離液条件の場合、クロム(VI)の溶出時間と感度は変わりませんでした。水酸化カリウム溶離液条件では、試料のpHの変化によって保持時間が少し変わりましたが、感度はほぼ変わりませんでした。一方、炭酸ナトリウム/炭酸水素ナトリウム溶離液条件では、pHが高くなると、クロム(VI)の溶出が早くなり、感度も3割低くなりました。



	保持時間 (min)	ピーク高さ (mAU)
5 µg/L Cr(VI)_pH10.5	4.75	3.5
5 µg/L Cr(VI)_pH10.8	4.75	3.5



	保持時間 (min)	ピーク高さ (mAU)
5 µg/L Cr(VI)_pH10.5	8.25	2.2
5 µg/L Cr(VI)_pH10.8	8.08	1.6



	保持時間 (min)	ピーク高さ (mAU)
5 µg/L Cr(VI)_pH10.5	7.50	3.1
5 µg/L Cr(VI)_pH10.8	7.43	3.0

図6：試料のpHの影響 (250 µL導入、試料をpH10.5に調整)

反応液調製について

反応液を調製する際は、以下の順番で行うことをお勧めします。
たとえば、2 mmol/Lのジフェニルカルボノヒドラジド-10%メタノール-1 mol/Lの硫酸の反応液を1000 mL調製する場合：

①乾燥した容器を用い、メタノール100 mLにジフェニルカルボノヒドラジド(特級または同等以上の純度)0.5 gを溶解します。混ぜるだけで十分に溶けない場合、数分間超音波をかけます。

②全量フラスコ(1000 mL)に超純水500 mL程度と硫酸(濃硫酸、特級)56 mLを加えた後、①の液を加え、超純水で定容します。

③吸引ロートを用い、0.45 μmの親水性メンブレンフィルターによって反応液をろ過します。目視できず、溶けないジフェニルカルボノヒドラジドの微粒子によって検出ノイズが大きくなる恐れがあるため、ろ過処理をお勧めします。

④調製後の溶液を吸引瓶に移し、超音波洗浄器上か攪拌子を回転させた状態で約5分間、吸引脱気します。

まとめ

「大気粉じん中の六価クロム化合物測定方法」に従って、3つの測定条件を用いたときのクロム(VI)の測定について確認しました。硫酸アンモニウム/アンモニア水溶離液条件と水酸化物溶離液条件では、0.1 μg/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が変動しても一定の安定を示しました。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2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。

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/6kakuromu.pdf>

研究用のみ使用できます。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 **IC179-B21090B**

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

thermofisher.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC