

ポストカラム誘導体化法による飲料水中の六価クロムの分析

Analysis of Hexavalent Chromium in drinking water by ion chromatography with post-column derivatization

水溶液中において、クロム(Cr)は、通常、三価及び六価の形態で存在しています。このうち、天然には存在しない六価クロム(Cr(VI))は、突然変異の誘発や発がん性を示すことが知られています。クロム化合物は、水質基準項目に指定されており、Cr(VI)として0.05 mg/Lの基準値が定められています。

クロムの分析法には、原子吸光光度法やICP発光分光法を用いた総クロムとしての定量法と、クロマトグラフィー等を利用した形態別定量法があります。EPA Method 218.6では、Cr(VI)の選択的な分析法として、ジフェニルカルバジドを用いたポストカラム誘導体化HPLC法が採用されています。この方法の検出下限値は0.02 µg/Lですが、Cr(VI)の有害性が明らかになるにつれて高感度

な測定法が要求されており、EPA Method 218.7では、大量注入法を用いることで検出下限値0.004 µg/Lが達成されています。本報では、EPA Method 218.7に準拠したポストカラム誘導体化HPLC法による測定例を紹介いたします。

分析条件及びシステム構成図を表1及び図1に示します。分析カラムには、陰イオン交換カラムTSKgel SuperIC-AnionHSを使用し、高感度検出を目的として、注入量を1000 µLとしました。Cr(VI)はCrO₄²⁻として存在し、一方、Cr(III)はCr³⁺として存在するため、本分析条件ではCr(VI)が選択的に保持されます。カラムによる分離後、ジフェニルカルバジド反応液との混合により形成されるクロム-ジフェニルカルバジン錯体は530 nmの吸収波長により検出されます。

表1 分析条件

Column : TSKgel SuperIC-AnionHS (4.6 mmI.D. x100 mm, 3.5 µm)
Eluent : (3.8 mmol/L NaHCO ₃ + 3.0 mmol/L Na ₂ CO ₃) / CH ₃ CN = 60/40
Flow rate : 1.5 mL/min
Column temp. : 40 °C
Injection volume : 1000 µL
Reagent : 0.05 % Diphenylcarbazide+ (Acetone / 0.5 mol/L H ₂ SO ₄ =5/95)
Flow rate : 0.5 mL/min
Reaction coil : 0.5 mmI.D. x 1 m
Reaction. Temp. : 40 °C
Detection : UV 530 nm

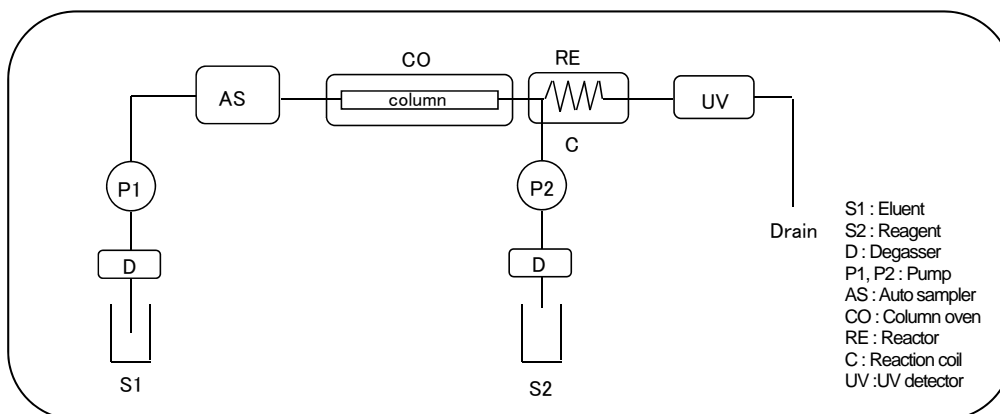


図1 システム構成図

水道水質基準値の 1/50 濃度 (1.0 $\mu\text{g/L}$) の標準試料のクロマトグラムを図 2 に示します。本法の定量性の確認を行った結果、0.005~1.0 $\mu\text{g/L}$ の濃度範囲で良好な直線性を有する検量線 (決定係

数 0.999) が得られました。0.01 $\mu\text{g/L}$ の試料を用いて 10σ 法により算出した定量下限値は、0.005 $\mu\text{g/L}$ でした。定量下限値付近の濃度の標準試料のクロマトグラムを図 3 に示します。

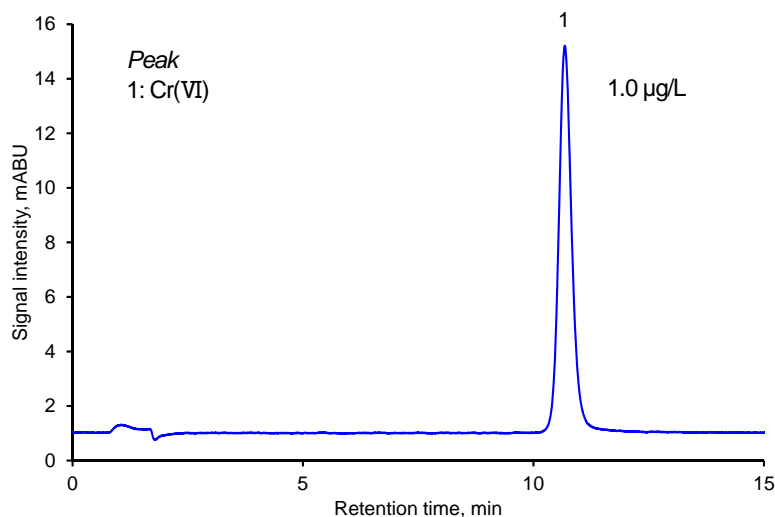


図 2 Cr(VI)の標準試料(水質基準値の 1/50 濃度)のクロマトグラム

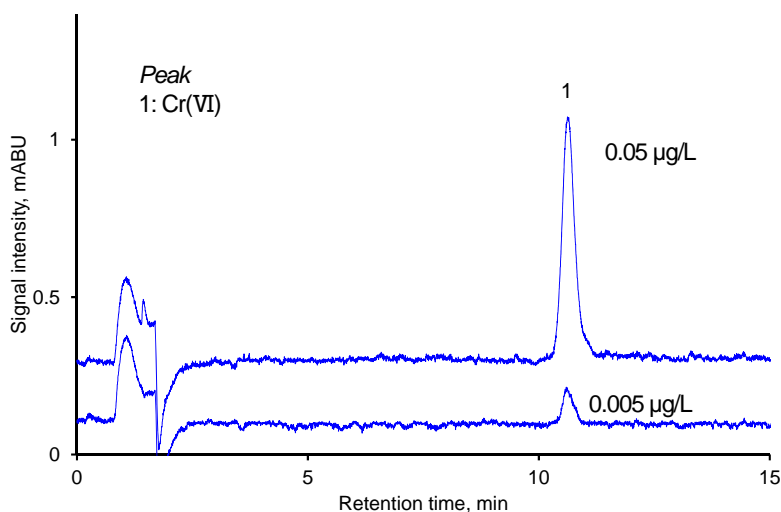


図 3 Cr(VI)の標準試料(定量下限付近)のクロマトグラム

ジフェニルカルバジドは、クロム以外にバナジウム(V)やモリブデン(Mo)、水銀(Hg)等の金属イオンと錯形成することが知られています。このうち、環境水中に存在する可能性の高い V(V)及び Mo(VI)との分離を確認した結果を図 4 に示します。バナジン酸(VO_3^-)とモリブデン酸(MoO_4^{2-})を共存イオンの分析種とし、Cr(VI) : V(V) : Mo(VI)を 1 : 100 : 100000 の濃度比としています。各金属イオンはベースライン分離され、このうち、Cr(VI)の

前に溶出する Mo(VI)は反応性が低く、Cr(VI)の定量への干渉が小さいことが確認されました。

V(V)及びMo(VI)を各 100 $\mu\text{g/L}$ ずつ含む純水及び水道水をマトリックスとして、Cr(VI)の添加回収率(添加濃度 0.1 $\mu\text{g/L}$ 及び 0.01 $\mu\text{g/L}$)を確認した結果を表 2 に示します。回収率 96~102 %、再現性 4 % 以下 (n=6) の良好な結果が得られました。

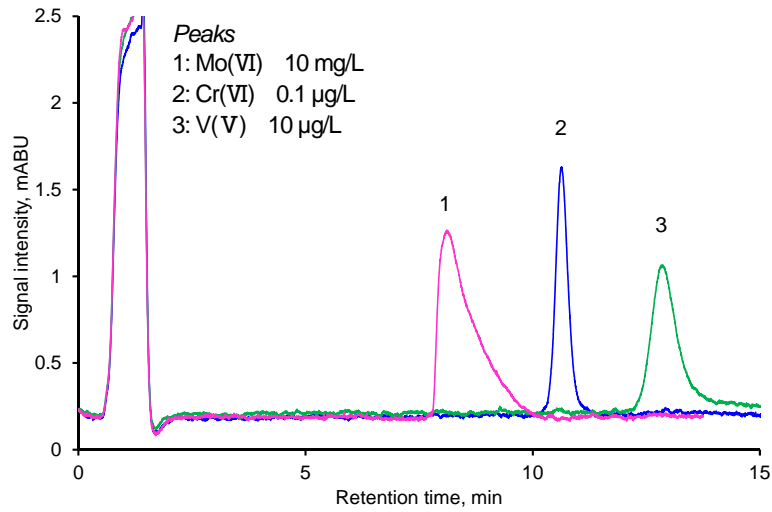


図4 バナジウム(V)及びモリブデン(VI)との分離

表2 バナジウム(V)及びモリブデン(VI)を含む試料及び水道水への添加回収率

Sample	Cr(VI) Concentration spiked (µg/L)	Recovery (%)	RSD (%)
V(V) 100 µg/L + Mo(VI) 100 µg/L	0.1	98.0	0.8
	0.01	96.6	3.3
Tap water	0.1	100.1	1.6
	0.01	101.5	3.6

本法を用いて市販のミネラルウォーターを測定したクロマトグラムを図5に示します。この試料からは、Cr(VI)と同時にV(V)が検出されました。検

出されたCr(VI)の一部は、土壌由来のCr(III)が、消毒処理に使用する次亜塩素酸と反応することで生成したものと推測されます。

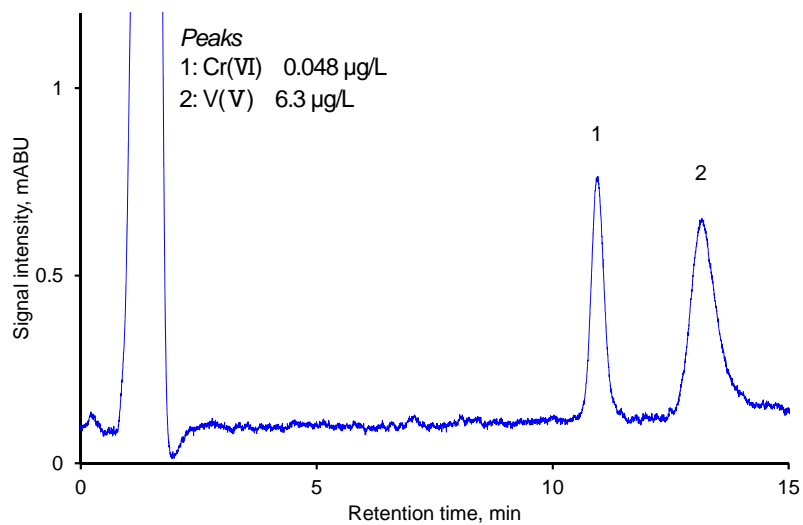


図5 市販のミネラルウォーターのクロマトグラム