

Application News

No. L528

高速液体クロマトグラフィー

大気粉じん中六価クロム化合物の測定 -イオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法-

平成 30 年 3 月、環境省 水・大気環境局 大気環境課より、『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』が公開されています。このマニュアルに記載されている六価クロム化合物の測定方法は、『アルカリ含浸フィルタ捕集-イオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光光度法』であり、六価クロムと特異的に反応するジフェニルカルボノヒドラジドをポストカラム反応液とし、大気粉じん中の濃度換算で 0.069~3.47 ng/m³ の六価クロムが測定対象として設定されています。ここでは、Prominence™ HPLC を用いた測定例をご紹介します。

A. Ieji

測定方法の概要

大気を流量 5 L/min、24 時間、炭酸水素ナトリウム水溶液を用いてアルカリ処理したセルロースフィルターで捕集した後、超純水で溶出し、測定用試料とします。

この試料溶液中の六価クロムイオンを陰イオン交換カラムで分離後、ジフェニルカルボノヒドラジド/硫酸水溶液をポストカラム反応させ、520~540 nm の波長で吸光度検出する事となっています。

反応液のジフェニルカルボノヒドラジドが六価クロムイオンと接触し、ジフェニルカルバゾンを経てジフェニルカルバジド-クロム錯体を生成します。

0.5 mol/L-硫酸を含む反応液を送液することから、反応液送液ポンプ以後、検出器を含む接液部は PEEK 等の樹脂部材が必要です。また、検出器の光源は検出波長に適した W (タングステン) ランプが必要となります。

ポストカラムシステムの流路図を図 1 に、測定条件を表 1 に示します。

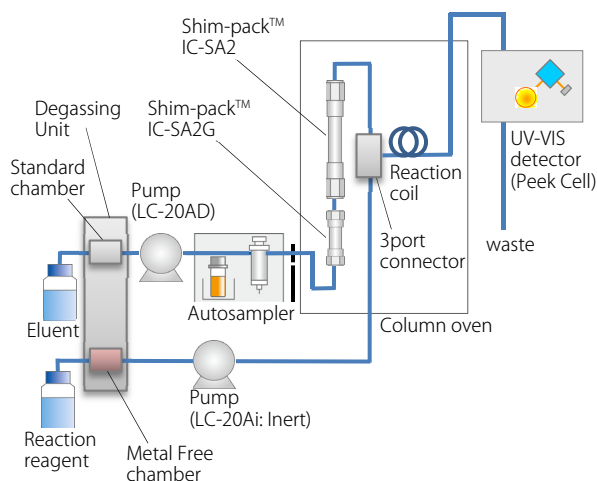


図 1 六価クロム測定システムの流路図

表 1 測定条件

■ Separation	
Column	: Shim-pack™ IC-SA2 (250 mm L, 4.0 mm I.D.)
Guard column	: Shim-pack™ IC-SA2G (10 mm L, 4.6 mm I.D.)
Eluent	: 10 mmol/L Sodium Carbonate/ 10 mmol/L Sodium Bicarbonate
Flow rate	: 1.0 mL/min
Column temp.	: 40 °C
■ Injection vol.	: 0.25 mL
■ Post Column Derivatization	
Reaction reagent	: 2 mmol/L Diphenyl carbonohydrazide -10 %-Methanol-0.5 mol/L Sulfate
Flow rate	: 0.2 mL/min
Reaction temp.	: 40 °C
Reaction coil	: 0.5 mm I.D.×8 m L. (PTFE)
■ Detection	: UV-VIS detector at 540 nm (SPD-20AV, W lamp, Inert Cell)

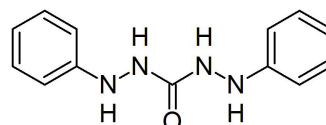


図 2 ジフェニルカルボノヒドラジド

標準試料溶液の測定

図 3 には、ニクロム酸カリウム (JIS K8005) を用い、超純水で希釈調製した標準液 0.1~5.0 ng/mL のクロマトグラムを示します。

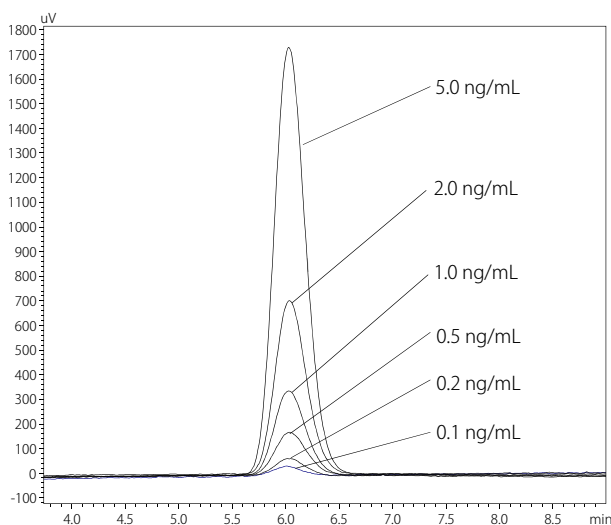


図 3 標準液のクロマトグラム

■ 検量線の直線性

図4には、図3に示す濃度の標準液で作成した検量線を示します。

0.1~5.0 ng/mL の範囲で $r^2 = 0.999$ 以上と良好な直線性が得られました。

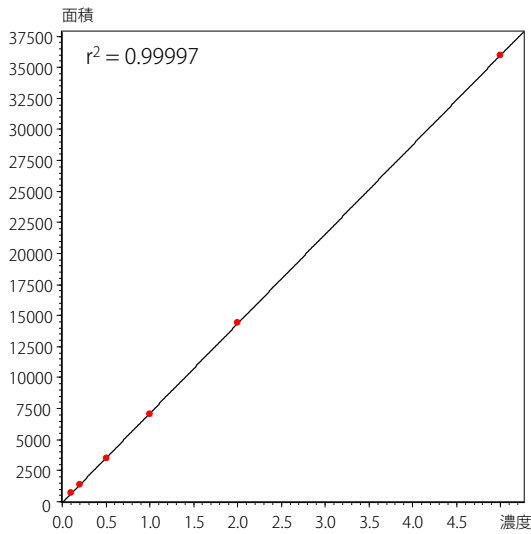


図4 検量線の直線性

■ 標準液の並行精度

図5には、標準液 0.1 ng/mL を5回繰り返し測定したクロマトグラムを、表2にはピーク面積、および図4の検量線より求めた標準液 0.1 ng/mL の定量結果（濃度）と真度を示します。

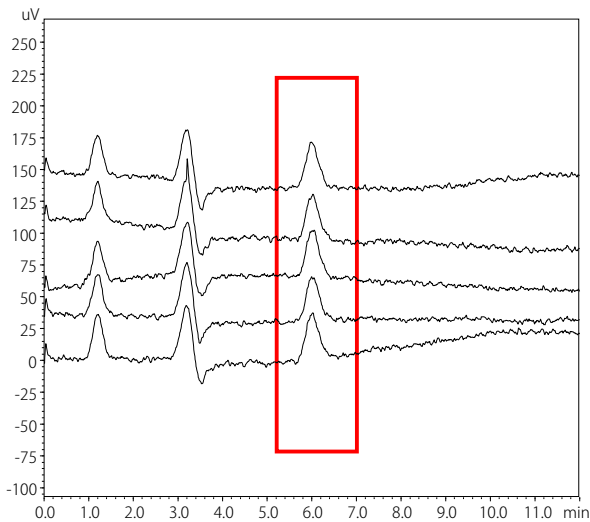


図5 標準液 0.1 ng/mL 繰り返し測定したクロマトグラム

表2 標準液 0.1 ng/mL の繰り返し測定結果

測定	面積	濃度 (ng/mL)	真度 (%)
1	724	0.099	99.1
2	719	0.098	98.5
3	743	0.102	101.7
4	731	0.100	100.0
5	736	0.101	100.8
平均	731	0.100	
%RSD	1.3	1.6	

■ 試料マトリクスの影響

図6には、水で希釈した標準液と、アルカリ含浸フィルタの作成で使用する炭酸水素ナトリウム水溶液で希釈した標準液のクロマトグラム比較を示します。アルカリ含浸フィルタより流出した炭酸ナトリウムがマトリクスとなり、試料溶媒の溶出力が若干高くなるため、溶出時間に数秒の違いがありますが、ピーク形状は一致していることがわかります。(a)は時間軸補正なし、(b)は時間軸をずらしてピーク形状を比較しています。

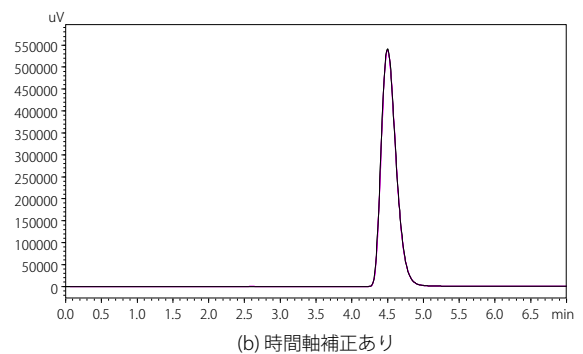
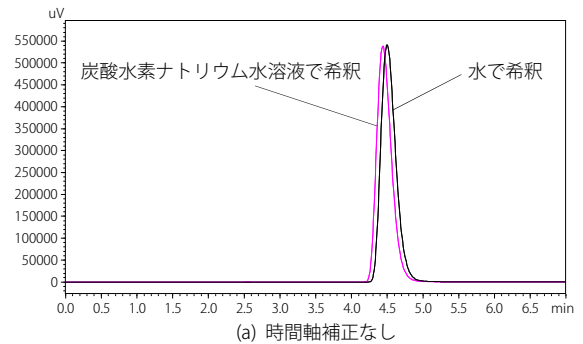


図6 標準液 1000 ng/mL の希釈溶媒の比較

Prominence および Shim-pack は、株式会社 島津製作所の商標です。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2018年7月

島津コールセンター ☎0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。