

ISO 24384に基づいたLC-ICP-MSによる クロムの形態別分析

堀 貴翔

ユーザーベネフィット

- ◆ ISO 24384に基づき、Cr(III)とCr(VI)を同時に測定することができます。
- ◆ 従来のCr(VI)の測定法よりも共存物からの妨害が少なく、簡便な前処理で分析することができます。
- ◆ LCのカラム出口の配管をICP-MSのネプライザーに取り付けるだけで簡単に装置の接続ができます。

はじめに

クロムにはCr(III)とCr(VI)の二種類があり、Cr(VI)には強い毒性があります。従来、有害なCr(VI)を選択的に測定するためには、ジフェニルカルバジド吸光光度法を用いるか、鉄共沈法であらかじめCr(III)を除去した後に元素分析装置で測定することが一般的でしたが、共存物からの妨害や煩雑な前処理操作が課題となっていました。

そのような問題に対して近年、LC-ICP-MSによるCrの形態別分析法が注目されており、2024年2月に排水、地表水、地下水、飲料水の分析に適用できる方法としてISO 24384¹⁾「Determination of chromium(VI) and chromium(III) in water」が発行されました。

本測定法は2,6-ピリジンジカルボン酸 (PDCA) またはエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を用いてCr(III)のキレート化処理を行った後、LC-ICP-MSで分離定量を行います。この方法は妨害が少なく、簡便に測定でき、Cr(III)とCr(VI)の同時定量が可能です。本アプリケーションではキレート剤として一般的なEDTAを使用し、Prominence™ イナート分析システムとICPMS-2050を接続してCrの形態別分析を実施した結果を報告します。

試料

ミネラルウォーター A (軟水)、B (硬水)、C (硬水)
水道水、河川水、排水

試料前処理

- ①試料を孔径0.45 μmのシリンジフィルターを用いてろ過
- ②ろ液10 mLに対して、硝酸でpH6.9付近に調整
- ③pH調整後のサンプルに、pH6.9付近に調整した0.025 mol/L EDTA溶液を2 mL加えて、純水で20 mLに定容
*添加回収試験の添加試料はこの時点でCr(III)、Cr(VI)を各10 μg/L添加
- ④Cr(III)のEDTAキレート化のために定容した後の試料を70±3°Cで60分間加熱
- ⑤放冷後、孔径0.2 μmのシリンジフィルターでろ過

標準液 検量線試料

- Cr(III)標準液：硝酸クロム(III)九水和物由来 Cr 1000 mg/L
- Cr(VI)標準液：ニクロム酸カリウム由来 Cr 1000 mg/L

上記の標準液を使用し、表1の濃度となるように検量線試料を調製しました。その際、試料前処理③以降を実施して、試料と同様にキレート化処理しました。

表1 検量線試料濃度 (μg/L)

元素	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6	STD7
Cr(III)	0.05	0.2	0.5	2	5	10	20
Cr(VI)	0.05	0.2	0.5	2	5	10	20

装置構成と分析条件

LCとICP-MSの装置構成と分析条件を表2~4に示します。

表2 LC構成・分析条件

システム	:	Prominence イナート
カラム	:	Shodex SI-35-4D (150 mm×4.0 mm I.D., 3.5 μm)
ガードカラム	:	Shodex SI-95(G) (10 mm×4.6 mm I.D., 9 μm)
カラムタイプ	:	陰イオン交換カラム
充てん剤	:	第4級アンモニウム基を化学結合した ポリビニルアルコール系多孔質粒子
カラム材質	:	PEEK
移動相溶液	:	100 mmol/L HNO ₃ pH7.0 (NH ₄ OHでpH調整)
移動相流速	:	0.45 mL/min
カラム温度	:	25 °C
注入量	:	200 μL
バイアル	:	ポリプロピレン

表3 ICP-MS構成

装置	:	ICPMS-2050
ネプライザー	:	ネプライザー DC04
トーチ	:	ミニトーチ
チャンバー	:	サイクロンチャンパー
サンプリングコーン	:	ニッケル製
スキマーコーン	:	ニッケル製

表4 ICP-MS分析条件

高周波出力	:	1.2 kW
サンプリング深さ	:	5 mm
プラズマガス流量	:	9.0 L/min
補助ガス流量	:	1.1 L/min
キャリアガス流量	:	0.45 L/min
希釈ガス流量	:	0.40 L/min
セルガス	:	He
セルガス流量	:	3.5 mL/min
セル電圧	:	-15 V
エネルギーフィルター	:	7 V
測定元素・m/z	:	Cr m/z=52

Cr(III)とCr(VI)の溶出位置

EDTAキレート化処理の有無によるCr(III)、Cr(VI)の溶出位置の変化を図1に示します。

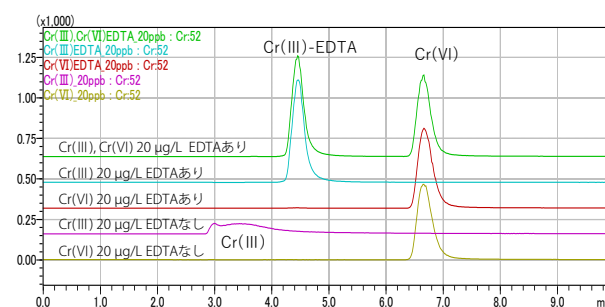


図1 EDTAキレート化処理によるクロマトグラムへの影響

通常、溶液中でCr(III)はCr³⁺、Cr(VI)はクロム酸イオン(CrO₄²⁻)または二クロム酸イオン(Cr₂O₇²⁻)として存在しています。EDTAによるキレート化処理を実施しない場合、Cr(III)はカチオンとして存在しているため、陰イオン交換カラムに保持されず、最初にブロードなピークとして現れます。EDTAによるキレート化処理を実施した場合、Cr(III)はキレート錯体を形成してカラムに保持されるようになります。一方で、Cr(VI)はEDTAと反応せず、常にアニオンとして存在するため、EDTAの有無に関わらず同じ溶出位置になります。

■ 分離度・検量線の直線性

各成分 0.05~20 µg/Lの検量線を測定した際のクロマトグラムを図2に示します。Cr(III)とCr(VI)の分離度は4.4となり、完全分離を達成しています。図3に各成分の検量線を示します。検量線は良好な直線性を示しました。

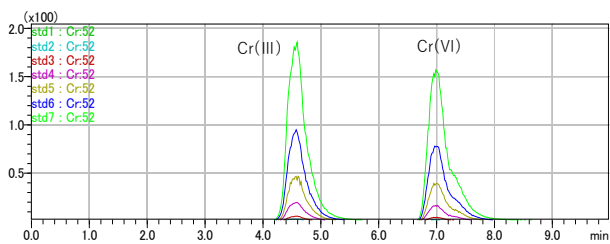


図2 検量線試料のクロマトグラム

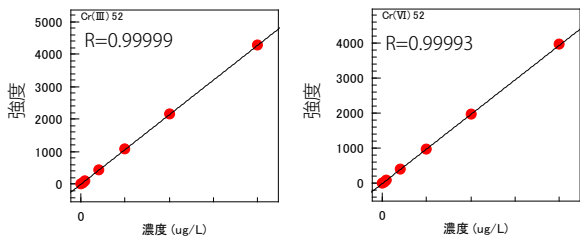


図3 検量線（左：Cr(III)、右：Cr(VI)）

■ 測定感度

図4にSTD1 (0.050 µg/L) の5回の繰り返し測定結果を示します。検出下限はSTD1の繰り返し測定で得たピーク面積値の標準偏差の3倍を濃度換算して算出しました。得られた検出下限を表5に示します。

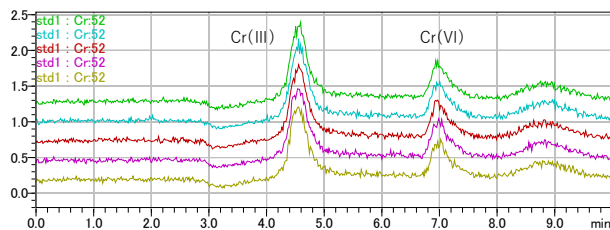


図4 STD1(0.05 µg/L)繰り返し測定結果

■ 試料分析結果

試料分析結果を表5に示します。各試料に対して実施した添加回収試験では、回収率が97~109%となり、ISOが推奨する80%から120%の範囲に十分に収まる結果が得られました。またCr(III)、Cr(VI)の合計濃度はICP-MSのみを用いて測定した全Crの測定値と同等であり、その定量値の差は干渉の有無の判断基準である30%未満となりました。

■ まとめ

今回、Prominenceイナート分析システムとICPMS-2050を接続し、様々な試料を測定しました。

測定感度や分離度は良好で、各試料の添加回収率はISO 24384が求める基準を十分満たす結果が得られました。

LC-ICP-MS法は簡便な前処理でCr(III)とCr(VI)を同時に定量でき、従来法のような共存物からの妨害が少ない測定法です。さらにこれら装置の接続は、LCのカラム出口の配管をICP-MSのネブライザーに取り付けるだけであり、簡単にLC-ICP-MSの分析システムを構築することができます。

なお本分析はコリジョン・リアクションセル搭載モデルのICPMS-2050で実施しましたが、コリジョンセル専用モデルのICPMS-2040でも同様に実施することができます。

<参考文献>

- ISO 24384:2024 "Water quality — Determination of chromium(VI) and chromium(III) in water — Method using liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry (LC-ICP-MS) after chelating pretreatment" (Edition 1, 2024)

表5 試料分析結果 (µg/L)

	Cr(III) 原液中濃度	Cr(VI) 原液中濃度	Cr(III) 添加回収率	Cr(VI) 添加回収率	Cr(III)、(VI) 合計濃度	全Cr濃度 (ICP-MSのみで 測定)
検出下限 3σ (測定溶液中)	0.015	0.006	-	-	-	0.007
検出下限 3σ (原液中)	0.031	0.011	-	-	-	0.014
処理ブランク	<	<	-	-	<	<
ミネラルウォーター A (軟水)	<	0.12	99%	101%	0.12	0.13
ミネラルウォーター B (硬水)	<	0.17	108%	109%	0.17	0.19
ミネラルウォーター C (硬水)	<	<	102%	107%	<	<
水道水	<	0.21	98%	98%	0.21	0.20
河川水	0.11	<	104%	97%	0.11	0.14
排水	<	0.17	101%	99%	0.17	0.19

<: 検出下限未満

Prominenceは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

01-00809-JP 初版発行：2024年 10月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

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。本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。