

環境分野における

六価クロム分析ソリューション

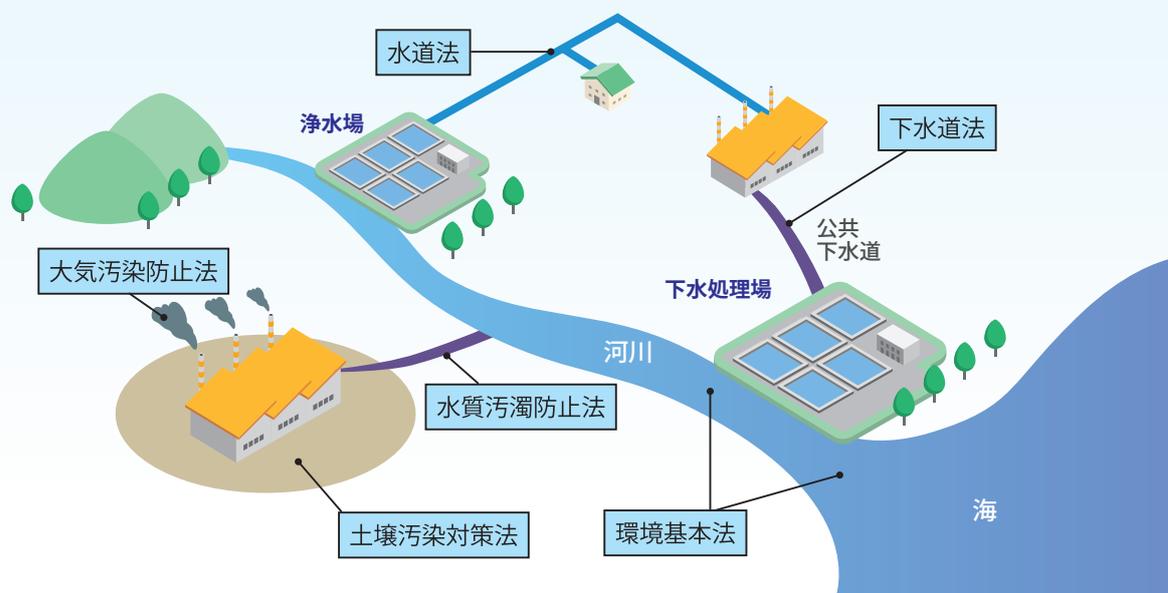


クロム分析のソリューション

六価クロムとは

クロムはクロムメッキ、ステンレス鋼、酸化剤、顔料など様々な分野で使用される元素です。主に安定な三価クロム（Cr(III)）と六価クロム（Cr(VI)）の形態で存在しており、価数によって有害性が大きく異なります。三価クロムは毒性がなく、人体に必須とされている一方で、六価クロムは強い毒性を示し、発がん性や急性毒性の危険性が指摘されています。六価クロムは主にクロムの利用過程で人為的に生成されるため、事業所の排水、土壌、大気に対して濃度規制が設けられていますが、放流される河川などの公共用水に関しても各種法令等で厳しい濃度管理が行われています。

国内の環境分野の規制の多くは環境省で定められていますが、水道水については厚生労働省、下水については国土交通省といった様々な省庁において基準値が定められています。同一のサンプルであっても、その分析の目的に応じて関連する法令が決定されるため、参照する公定法や守らなければならない基準値に注意が必要です。



規制動向

近年、環境分野の各種法令の改正で、六価クロム規制濃度の引き下げが行われています。今後もさらに厳しい管理が要求されていくこととなるため、分析法はあらかじめ分析感度に余裕のあるものを選択しておくことが推奨されます。また、公定法には複数の分析法が指定されていますが、選択する際には前処理の有無、分析時間、試料のマトリクスによる干渉のリスクなど、分析法の特徴をあらかじめ把握した上で、適切な分析法を選択することが重要になります。本書では分析の目的や試料に応じた最適な分析方法を紹介します。

<近年における各種法令の改正状況>

令和2年3月に水道水中の六価クロムの水質基準値が0.05 mg/L以下から0.02 mg/L以下に改正されました。この状況を踏まえて、令和4年4月「公共用水域の水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準」と「地下水の水質汚濁に係る環境基準」における六価クロムの基準値が現行の0.05 mg/Lから0.02 mg/Lに改正されました。

公定法によるクロム分析の基準値および分析法

		基準値	分析法	参照先 ^{注)}
水質	水道水	0.02 mg/L	FLAAS, ICP-AES, ICP-MS	【基準値】水質基準項目と基準値 (51項目) ☞ 【分析法】水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法 ☞
	飲料水	六価クロム 0.02 mg/L	ICP-MS, IC	【基準値】食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件について (清涼飲料水の規格基準の一部改正) ☞ 【分析法】「清涼飲料水等の規格基準の一部改正に係る試験法について」の一部改正について ☞
	環境水	0.02 mg/L	UV-Vis, FLAAS, ICP-AES ICP-MS, 流れ分析	【基準値】、【分析法】水質汚濁に係る環境基準 ☞
	排水	六価クロム 0.5 mg/L	UV-Vis 着色や妨害で分析が困難な場合 流れ分析または (全クロムとして) UV-Vis, FAAS, FLAAS, ICP-AES, ICP-MS	【基準値】一般排水基準 ☞ 【分析法】排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法 ☞
クロム含有量 2 mg/L		(全クロムとして) UV-Vis, FAAS, FLAAS, ICP-AES, ICP-MS		
大気	(参考) EPA10 ⁻⁵ 0.08 ng/m ³ WHO 欧州 0.025 ng/m ³	(重金属類の分析方法) UV-Vis, FAAS, FLAAS, ICP-AES, ICP-MS (形態別分析方法) IC, IC-ICP-MS	【基準値】有害大気汚染物質による健康リスクの低減を図るための指針となる数値 (指針値) ☞ 【分析法】有害大気汚染物質測定方法マニュアル ☞	
土壌	溶出基準 0.05 mg/L 含有量基準 250 mg/kg	UV-Vis, FAAS, FLAAS, ICP-AES, ICP-MS, 流れ分析	【基準値】土壌汚染対策法施行規則 ☞ 【分析法】土壌溶出量調査に係る測定方法を定める件 ☞ 土壌含有量調査に係る測定方法を定める件 ☞	

注) 参照先は本カタログ発行時の情報であり、最新情報は関係省庁のホームページ等にてご確認ください。

<分析法略称>

- FAAS : フレーム原子吸光法
- FLAAS : フレームレス原子吸光法
- IC : イオンクロマトグラフ法
- IC-ICP-MS : イオンクロマトグラフー誘導結合プラズマ質量分析法
- ICP-AES : ICP 発光分光分析法
- ICP-MS : ICP 質量分析法
- UV-Vis : 紫外可視分光光度法 (ジフェニルカルバジド吸光光度法)

EPA10⁻⁵ : 米国環境保護庁が設定したユニットリスクに基づく10⁻⁵リスクレベル換算値
WHO 欧州 : WHO 欧州地域事務局のガイドライン値のユニットリスクの10⁻⁵レベル換算値

クロムの分析法

六価クロム分析法と全クロム分析法

環境試料における規制は、毒性のある六価クロムに規制値が設けられています。

分析法には選択的に六価のみを分析する六価クロム分析法と、価数を区別せずにすべてのクロム濃度を分析する全クロム分析法があります。

六価クロム分析法に対応する分析機器



紫外可視分光光度計



イオンクロマトグラフ

メリット

- 規制対象物質である六価クロムそのものを分析できる

デメリット

- 前処理が煩雑
- 分析に時間がかかる
- 他の元素は分析できない

全クロム分析法に対応する分析機器



原子吸光分光光度計



ICP発光分光分析装置



ICP質量分析計

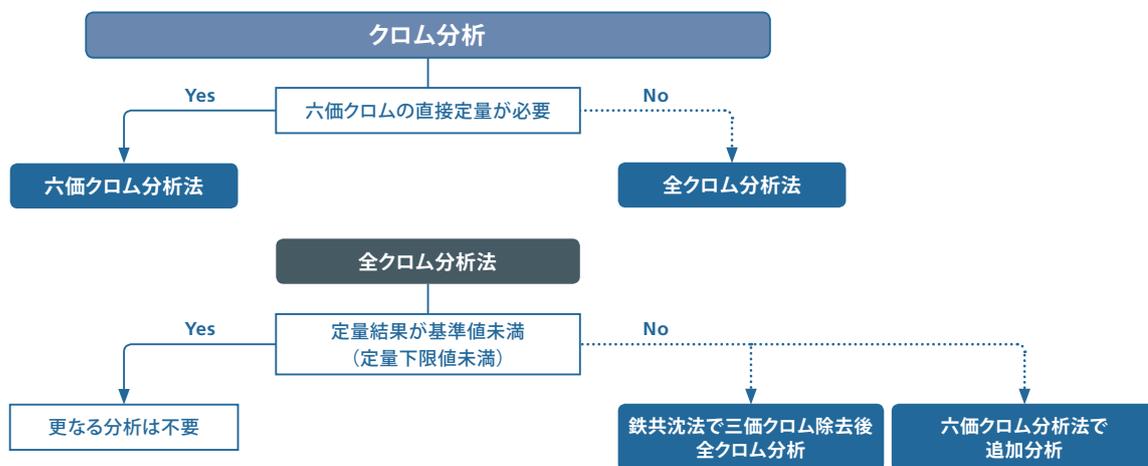
メリット

- 同一の前処理で同時に他の元素の分析も可能

デメリット

- 基準値超えた場合は六価クロムとして更なる分析が必要

分析法の使い分け実施例



クロムの代表的な分析法の特徴

分析対象	分析法	1検体の分析時間	定量範囲の目安	ユーティリティ	前処理作業	コスト
六価クロム	紫外可視分光光度法 (ジフェニルカルバジド 吸光光度法) (UV-Vis)	数秒	2 ~ 50 µg (試料中)	—	△	低
	流れ分析	1 ~ 2分	5 µg/L ~ 5 mg/L	—	△	中
	イオンクロマトグラフ -誘導結合プラズマ質量分析法 (IC-ICP-MS)	数分~ 30分	5 ~ 5000 µg/L	Ar、局所排気	△	高
	イオンクロマトグラフ -ポストカラム吸光光度法 (IC)	10 ~ 30分	0.1 ~ 5 ng/mL	—	△	中
全クロム	フレイム原子吸光法 (FAAS)	30秒	200 ~ 5000 µg/L	C ₂ H ₂ 、空気、 局所排気	○	低
	フレイムレス原子吸光法 (FLAAS)	5分	5 ~ 100 µg/L	Ar、局所排気	○	中
	ICP発光分光分析法 (ICP-AES)	3分	20 ~ 4000 µg/L	Ar、局所排気	○	高
	ICP質量分析法 (ICP-MS)	3分	0.5 ~ 500 µg/L	Ar、He、 局所排気	○	高

Contents

水道水	水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインに基づいた水道水の分析	P. 6
飲料水	ミネラルウォーター・炭酸水中有害金属元素の分析	P. 8
環境水	水質中の六価クロム測定	P. 10
排水	EPA218.6に準拠した溶存六価クロムの分析	P. 12
大気	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 -	P. 13
土壌	土壌中有害元素の含有量分析	P. 14

水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインに基づいた水道水の分析



Application >

「水質基準に関する省令」が令和2年3月に一部改正され、水道水中の六価クロム化合物の基準値が0.05 mg/Lから0.02 mg/Lに改められました¹⁾。水質基準に係る検査については、水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインに基づき、検査方法の妥当性を評価する必要があります²⁾。本稿では島津ICP質量分析計ICPMS-2030を用いて、水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインに沿って検量線、添加試料の妥当性を評価しました。



「水質基準に関する省令」の改正後の六価クロム化合物を含む水質基準項目、水質管理目標設定項目のすべての元素について妥当性評価に適合した分析が可能です。

■ 試料と前処理

水道水 50 mL に硝酸 0.5 mL を添加し、液量が 45 mL 以下になるまで加熱しました。その後、純水で 50 mL に定容したものを分析試料とし、混合標準液および単元素標準液を添加後、純水で 50 mL に定容したものを添加試料としました。

■ 分析結果（抜粋）

水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインに基づき、検量線と添加試料の妥当性評価を実施しました³⁾。分析結果を表1、表2に示します。分析した全元素の検量線および添加試料の評価項目が目標に適合することを確認できました。

■ 分析条件

装置	: ICPMS-2030
高周波出力	: 1.2 kW
プラズマガス流量	: 9.0 L/min
補助ガス流量	: 1.1 L/min
キャリアーガス流量	: 0.7 L/min
試料導入	: ネブライザー 07 UES
ポンプ回転数	: 20 r.p.m.
チャンバー	: サイクロンチャンバー（電子冷却）
プラズマトーチ	: ミニトーチ
サンプリングコーン / スキマーコーン	: 銅製
コリジョンガス	: He
内標準元素添加方法	: 自動添加

表1 検量線の妥当性評価結果

測定元素	基準値等 ¹⁾ [mg/L]	検量線範囲 [mg/L]	評価項目		
			キャリアーオーバー最大値	各濃度点の真度	各濃度点の精度
			結果 [mg/L] 目標値：検量線下限濃度以下	結果 [%] (目標値：80～120%)	結果 [%] (目標値：10%以下)
Cd	0.003	0.0003～0.003	N.D.	99～101	<1.4
Se	0.01	0.001～0.01	N.D.	96～101	<0.9
Pb	0.01	0.001～0.01	N.D.	98～101	<0.8
As	0.01	0.001～0.01	N.D.	98～101	<0.3
Cr	0.02	0.002～0.02	N.D.	98～100	<2.1
B	1	0.01～0.1	0.00031	96～101	<1.1
Zn	1	0.01～0.1	N.D.	99～101	<0.8
Al	0.2	0.01～0.1	N.D.	99～102	<0.6
Fe	0.3	0.03～0.3	0.00002	97～101	<0.5
Cu	1	0.01～0.1	N.D.	100～101	<1.2
Na	200	2～20	N.D.	99～102	<0.6
Mn	0.05	0.005～0.05	N.D.	98～100	<1.7
Ca	120 ^{**1}	2～20	N.D.	97～101	<1.1
Mg	73 ^{**1}	1～10	0.00060	97～101	<0.8
Sb ^{**2}	0.02	0.0002～0.002	N.D.	100	<1.8
U ^{**2}	0.002	0.0002～0.002	N.D.	99～102	<0.8
Ni ^{**2}	0.02	0.001～0.01	N.D.	100	<1.6

※1 硬度として設定されている水質基準 (300 mg/L) を Ca, Mg の濃度に換算した値

※2 水質管理目標設定項目

表 2 添加試料の妥当性評価結果

測定元素	基準値等 ¹⁾ [mg/L]	水道水中測定濃度 [mg/L]	添加濃度 [mg/L]	評価項目	
				真度	併行精度
				結果 [%] (目標値: 70 ~ 130 %)	結果 [%] (目標値: 10 % 以下)
Cd	0.003	N.D. ^{*1}	0.0003	98	0.7
Se	0.01	N.D. ^{*1}	0.001	97	1.2
Pb	0.01	0.000028	0.001	100	0.4
As	0.01	0.0005	0.001	99	0.3
Cr(VI) ^{*2}	0.02	N.D. ^{*1}	0.002	97	1.5
B	1	0.0091	0.01	96	1.1
Zn	1	0.0049	0.01	101	0.5
Al	0.2	0.042	0.05	93	0.8
Fe	0.3	0.0032	0.03	102	0.5
Cu	1	0.0013	0.01	99	0.4
Na	200	7.4	10	98	1.0
Mn	0.05	0.00015	0.005	98	1.0
Ca	120 ^{*3}	11.0	10	87	0.5
Mg	73 ^{*3}	1.8	2	97	0.6
Sb ^{*4}	0.02	0.00011	0.0002	102	1.0
U ^{*4}	0.002	0.000006	0.0002	97	1.7
Ni ^{*4}	0.02	0.00020	0.001	95	1.0

※ 1 N.D. 未検出

※ 3 硬度として設定されている水質基準 (300 mg/L) を Ca, Mg の濃度に換算した値

※ 2 含有量基準は Cr(VI) ですが、分析値は総 Cr の値です。

※ 4 水質管理目標設定項目

参考文献

- 1) 水質基準に関する省令 (平成 15 年 5 月 30 日厚生労働省令 101 号 平成 27 年 3 月 2 日改正 厚生労働省令第 29 号)
- 2) 水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法 (平成 15 年 7 月 22 日厚生労働省告示第 261 号、平成 30 年 3 月 28 日改正 厚生労働省告示第 138 号)
- 3) 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン (平成 24 年 9 月 6 日付け健水発 0906 第 1 号別添 平成 29 年 10 月 18 日付け業生水発 1018 第 1 号)

ICP質量分析計 ICPMS-2030

新開発コリジョンセルによる、高感度・低干渉分析を実現しています。セル内に流す He ガスにより、スペクトル干渉として観測される多原子イオンを効率良く除去し、高感度で分析することができます。さらにガス消費量を低減した独自開発のミニトーチプラズマで、日常のランニングコストを低減します。



Product >

ランニングコストを低減する 3 つのポイント

●ミニトーチプラズマを採用

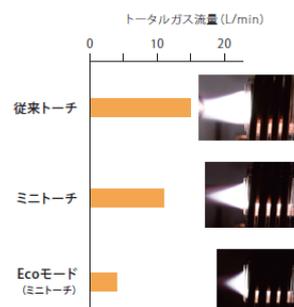
島津独自のミニトーチプラズマシステムを採用し、従来のプラズマトーチに比べ、アルゴンガス消費量を約 2/3 (11 L/min) に低減しています。7 m³ のアルゴンガスボンベ 1 本で約 10 時間の連続運転が可能です。

●Eco モード (5 L/min のプラズマ) を搭載

分析の合間に Eco モードを使用すると、アルゴンガス 5 L/min の流量でプラズマを維持できます。

●アルゴンガスの純度は 99.95% で十分

低価格な低純度のアルゴンガス (99.95%) を使用できます。3 年で数百万円のコスト削減に貢献します。



ミネラルウォーター・炭酸水中 有害金属元素の分析



Application >

「清涼飲料水等の規格基準の一部改正に係る試験法」（以下、試験法）ではミネラルウォーター類中の元素類一斉試験法としてICP-MSが記載されています⁴⁾。本試験法では分析元素ごとに希釈倍率が設定されたため、作業が煩雑になり、調製から測定までのトータルの分析時間が大幅に増加してしまいます。一方、「食品中有害物質等に関する分析法の妥当性確認ガイドライン」の基準に適合していることが確認できれば、同等以上の性能を有する試験法として採用することが認められています⁵⁾。本稿では試験法に従った分析法での妥当性の確認を行いました。さらに5倍希釈による全元素一斉分析での妥当性を確認し、同等の結果が得られることを確認できました。



- 「食品中有害物質等に関する分析法の妥当性確認ガイドライン」に適合する分析が可能です。
- 試料調製を簡略化した5倍希釈による全元素一斉分析でも「清涼飲料水等の規格基準の一部改正に係る試験法」の方法と同等の真度・精度で分析することが可能です。

■ 試料と前処理

- **ミネラルウォーター**
市販のミネラルウォーターを試料として使用しました。
- **炭酸水（レモン風味）**
市販の炭酸水 50 mL に対して 0.5 mL の割合で硝酸を添加し、超音波洗浄機で 30 分間脱気処理を行いました。

■ 試料調製

- **未添加試料**
試料を 1 v/v % 硝酸で希釈し、各元素の希釈倍率を表 3 に示します。清涼飲料水の規格基準⁶⁾に定められた基準値は元素によって濃度が異なりますが、本報では 5 倍の希釈倍率を設定しました。
- **添加試料**
試料に単元素標準液を添加後、1 v/v % 硝酸で希釈して 5 点を調製しました。

表 3 試料の希釈倍率

元素	基準値 [mg/L]	希釈倍率	
		5 倍希釈の分析法	試験法の分析法
B	5	5	500
Cr(VI) ^{*1}	0.02		50
Mn	0.4		500
Ni ⁷⁾	0.02		50
Cu	1		500
Zn	5 ^{*2}		1000
As	0.01		50
Se	0.01		5
Cd	0.003		5
Sb	0.005		10
Ba	1		1000
Pb	0.05		100

*1 含有量基準は Cr(VI) ですが、本稿の分析は総 Cr の値です。

*2 Zn は平成 30 年の改正で基準値なしになったため、改正前の基準値を参照しています。

■ 分析条件

装置	: ICPMS-2030
高周波出力	: 1.2 kW
プラズマガス流量	: 9.0 L/min
補助ガス流量	: 1.1 L/min
キャリアーガス流量	: 0.7 L/min
試料導入	: ネプライザー 07 UES
ポンプ回転数	: 20 r.p.m.
チャンバー	: サイクロンチャンバー（電子冷却）
プラズマトーチ	: ミニトーチ
サンプリングコーン / スキマーコーン	: 銅製
コリジョンガス	: He
内標準元素添加方法	: 自動添加

■ 標準試料

標準試料中に含まれる測定元素の濃度を表 4 に示します。なお、分析試料を 5 倍希釈して全元素一斉分析をするために、試験法で指定されている標準試料の濃度範囲を希釈倍率に合わせて変更しています。

表 4 標準試料中の測定元素濃度

元素	標準試料 [mg/L]				
	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
B	0.25	0.5	1.25	2.5	5
Cr	0.0025	0.005	0.0125	0.025	0.05
Mn	0.025	0.05	0.125	0.25	1
Ni	0.0025	0.005	0.0125	0.025	0.1
Cu	0.075	0.15	0.375	0.75	1
Zn	0.2	0.4	1	2	-
As	0.0025	0.005	0.0125	0.025	0.05
Se	0.00075	0.0015	0.00375	0.0075	-
Cd	0.00025	0.0005	0.00125	0.0025	-
Sb	0.0002	0.0004	0.001	0.002	0.005
Ba	0.05	0.1	0.25	0.5	1
Pb	0.002	0.004	0.01	0.02	0.05

■ 分析結果（「清涼飲料水等の規格基準の一部改正に係る試験法」準拠）

試験法通りに、各希釈倍率の未添加試料と添加試料の測定を行い、真度・併行精度を算出しました。結果を表5に示します。ミネラルウォーター、炭酸水で真度が92～103%、併行精度が最大のもので3.8%となりました。

表5 真度・精度確認結果（試験法の分析法）

元素	添加濃度 [mg/L]	真度 [%]（目標値：90～110%）		併行精度 [%]（目標値：15%以下）	
		ミネラルウォーター	炭酸水	ミネラルウォーター	炭酸水
B	0.005	92	97	1.0	1.0
Cr	0.0005	103	100	0.8	3.3
Mn	0.0005	100	103	2.1	3.1
Ni	0.0005	97	99	1.8	3.1
Cu	0.0015	102	96	1.1	1.6
Zn	0.002	97	96	1.3	2.0
As	0.0005	97	102	1.2	2.7
Se	0.0015	101	103	3.8	2.8
Cd	0.0005	99	96	2.3	1.6
Sb	0.0002	99	99	1.8	1.8
Ba	0.0005	96	99	1.7	1.4
Pb	0.0002	96	97	1.4	1.8

■ 分析結果（5倍希釈試料による全元素一斉分析）

ミネラルウォーター、炭酸水で真度が95～108%、併行精度が最大のもので5.6%と目標値に適合する結果が得られました。

表6 真度・精度確認結果（5倍希釈の分析法）

元素	添加濃度 [mg/L]	真度 [%]（目標値：90～110%）		併行精度 [%]（目標値：15%以下）	
		ミネラルウォーター	炭酸水	ミネラルウォーター	炭酸水
B	0.5	104	101	0.5	0.8
Cr	0.005	97	98	1.6	1.0
Mn	0.05	99	98	0.9	0.5
Ni	0.005	98	98	1.3	2.0
Cu	0.15	98	101	0.6	1.1
Zn	0.4	100	100	0.9	1.0
As	0.005	101	105	1.2	1.3
Se	0.0015	102	108	5.6	2.9
Cd	0.0005	96	98	1.6	1.5
Sb	0.0004	95	98	2.1	0.8
Ba	0.1	96	100	0.4	0.6
Pb	0.004	97	99	1.1	0.7

■ まとめ

本稿で紹介した5倍希釈の分析法でも「食品中有害物質等に関する分析法の妥当性確認ガイドライン」に適合しており、試験法の分析法と同等に分析できることを確認しました。この方法を用いることで全分析対象元素を一斉に測定できるため、試料調製の簡略化や分析時間の短縮を図ることができます。

参考文献

- 1) 清涼飲料水等の規格基準の一部改正に係る試験法について（令和3年8月31日付け食安発0831第12号）
- 2) 食品中有害物質等に関する分析法の妥当性確認ガイドライン（令和3年8月31日付け生食発0831第17号）
- 3) 清涼飲料水の規格基準の一部改正（令和3年6月29日改正 厚生労働省告示第263号）
- 4) STANDARD FOR NATURAL MINERAL WATERS CXS 108-198

水質中の六価クロム測定


[Application >](#)

河川や湖などの公共用水域では、人の健康保護に関する環境基準について、27項目が定められています⁸⁾。令和4年4月「公共用水域の水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準」と「地下水の水質汚濁に係る環境基準」における六価クロムの基準値が0.05 mg/Lから0.02 mg/Lに改正されました。

本稿では光路長 50 mm の吸収セルを用いて、六価クロムの新基準の 0.02 mg/L まで分析した事例を紹介します。



- 島津紫外可視分光光度計と光路長 50 mm の吸収セルを用いて、六価クロムの環境基準 0.02 mg/L までの測定が可能です。
- 標準サンプルの検量線を内蔵した紫外可視分光光度計 UV-1280 用水質プログラムを用いれば、簡易的な六価クロム測定が可能です。(日本産業規格(JIS)非準拠)

JIS K 0102 記載方法による低濃度六価クロムの分析

六価クロム標準液を使用して、濃度 0 ~ 0.05 mg/L の範囲で 5 点溶液を調製しました。光路長 50 mm の吸収セルを用いて吸収スペクトルを取得しました。得られた吸収スペクトルの 540 nm 付近の吸光度値で検量線を作成し、水道水中の六価クロムの新基準である 0.02 mg/L まで定量できるかどうか検証しました。

得られた検量線を図 1 に示します。

■ 試料調製

・分析試料

- ①六価クロムを 2 ~ 50 mg を含む試料の適量をビーカーに取る。酸性の場合は水酸化ナトリウム溶液で、アルカリ性の場合は硫酸で中和する。
- ②ビーカー (A) の溶液は全量フラスコ 50 mL に移し入れ硫酸 (1+9) 2.5 mL を加える。
- ③ビーカー (B) の溶液に硫酸 (1+9) 2.5 mL と少量のエタノールを加えたのち煮沸する。ここで、クロムを六価から三価に還元する。放冷後、全量フラスコ 50 mL に移し入れる。
- ④両フラスコを約 15℃ に保ち、ジフェニルカルバジド溶液 (10 g/L) 1 mL を加え、直ちに振り混ぜ、水を標線まで加え約 5 分間放置する。
- ⑤全量フラスコ (B) の一部を吸収セルに移し、ブランク測定を行ったのち、全量フラスコ (A) の一部を吸収セルに移し波長 540 nm の吸光度を測定する。

・検量線

六価クロム標準液 (2 μg/mL) を段階的にとり、②~⑤における全量フラスコ (A) に対するのと同じ操作を行う。水約 30 mL について③~⑤における全量フラスコ (B) に対するのと同じ操作を行った溶液をブランク溶液とする。

■ 分析条件

装置	: UV-1280 角型長吸収セルホルダ
測定波長	: 540 nm
積算時間	: 1.0 秒
スリット幅	: 5 nm

■ 検量線

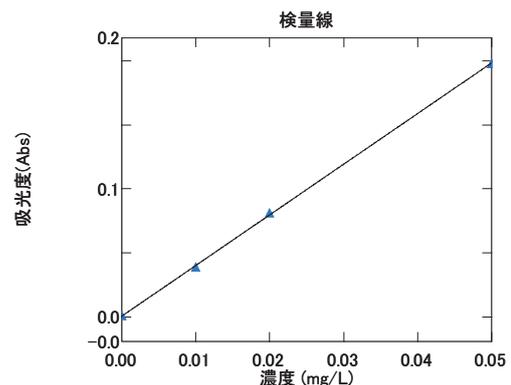


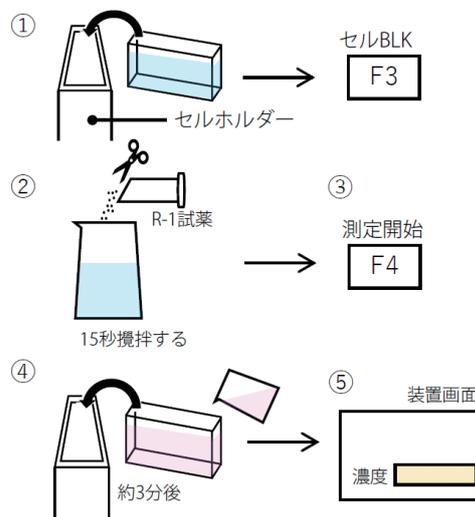
図 1 六価クロムの検量線

水質プログラムを用いた六価クロムの簡易測定（日本産業規格（JIS）非準拠）

水質プログラムには標準サンプルの検量線を内蔵しているため、画面指示に従うだけで自動で定量結果を表示できます。試薬は共立理化学研究所のバックテストを用いました。なお、本試験は JIS には準拠していないので、ご注意ください。

■ 試料調製

- ①試料を光路長 50 mm セルに入れセルホルダーにセットした後に【セル BLK】を押します。
- ②試料を容器に 25 mL 採り、R-1 試薬を加え、すぐに 15 秒ほど攪拌します。
- ③②と同時に F4 キーの【測定開始】を押します。
- ④約 3 分後、装置が「ピピッ」と鳴るのを確認し、発色した試料の一部を静かにセルに移しかえ、セルホルダーにセットします。
- ⑤指定時間後に自動的に濃度が表示されます。



■ 分析条件

装置 : UV-1280
角型長吸収セルホルダ
水質プログラム
水質測定用試薬セット No.31
六価クロム

測定項目 : 六価クロム -50 mm セル

■ 分析結果（抜粋）

添加回収率は表 7 に示します。新基準 0.02 mg/L においても水質プログラムを用いた測定が可能です。

表 7 六価クロム標準液を添加した試料の評価

測定に用いた水の種類	添加量 (mg/L)	定量結果 (mg/L)	添加回収率 (%)
水道水	0.015	0.015	100
ミネラルウォーター	0.015	0.014	93

■ まとめ

JIS に準拠する測定は低濃度領域で高い直線性を示しました。光路長 50 mm の吸収セルを用いることで改正された環境基準に対応が可能です。また、UV-1280 水質プログラムと共立理化学研究所のバックテストを用いることで同様の感度で簡易的な環境水の調査が可能であることがわかりました。（JIS 非準拠）

参考文献

- 8) 環境省ホームページ「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の見直しについて（第 6 次報告案）に関する意見の募集（パブリックコメント）について」

紫外可視分光光度計 UV-1280

All in One UV

コンパクトなボディに充実の測定機能を備え、データは USB メモリで PC に! 1 台で UV-Vis 分析をカバーできます。D2/WI ランプにモニターダブルビーム方式を組み合わせ、小さいながら、十分な安定性を実現しました。

高度・多彩な測定

●定量

標準試料から検量線を作成して未知試料の濃度を算出します。用いる波長（1 から 3 波長、微分値）と検量線（K ファクタ法、1 次から 3 次の回帰直線）の各種組み合わせが可能です。

●スペクトラム

波長スキャンで試料のスペクトルを測定します。繰り返しスキャンによって試料のスペクトルの変化が追跡できます。得られたスペクトルの拡大/縮小、ピーク検出や面積計算などのデータ処理も可能です。

●フォトメトリック

一波長もしくは多波長（最大 8 波長）での吸光度/透過率を測定します。K ファクタ法による簡易定量も可能です。多波長測定の場合は、2 波長差/比等、4 波長までのデータを用いた演算を行うこともできます。



Product >

EPA218.6 に準拠した溶存六価クロムの分析



Application >

EPA218.6⁹⁾には飲料水、地下水、および工業廃水中に溶解した六価クロムを測定するための分析法が記載されています。本手法では、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/硫酸水溶液を用いてポストカラム誘導体化して530 nmで吸光度検出します。



- EPA218.6 に準拠し、環境水、飲料水、排水などの六価クロムの測定が可能です。
- 試料中の溶存六価クロムを、カラム分離後にオンラインで誘導体化して検出を行うため、夾雑成分の妨害を受けにくく、選択的に検出・定量できます。

■ 分析概要

試料溶液中の六価クロムイオンをクロム酸イオンとして陰イオン交換カラムで分離した後、ジフェニルカルボノヒドラジド/硫酸水溶液とオンラインで反応させ、530 nmの波長で吸光度検出します。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降、検出器を含む接液部はPEEK等の樹脂部材が必要です。検出器の光源は検出波長に適したタングステンランプが必要です。ポストカラムシステムの流路図を図2に示します。

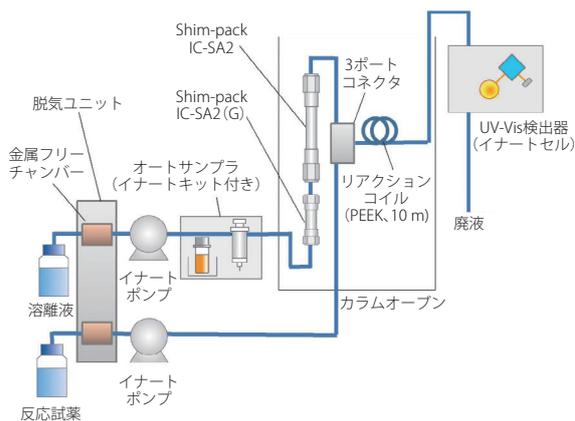


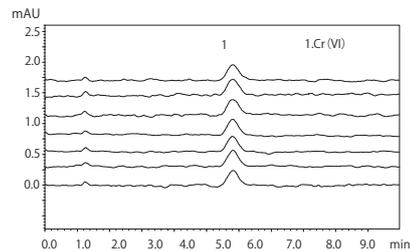
図2 六価クロム分析システムの流路図

■ 分析条件

カラム	: Shim-pack IC-SA2 (250 mm × 4.0 mm I.D., 9 μm)
ガードカラム	: Shim-pack IC-SA2(G) ² (10 mm × 4.6 mm I.D., 9 μm)
移動相	: 25 mmol/L 硫酸アンモニウム、 10 mmol/L 水酸化アンモニウム
移動相流量	: 1.5 mL/min
ポストカラム試薬	: 2 mmol/L ジフェニルカルボヒドラジド 10% (v/v) メタノール 0.5 mmol/L 硫酸
ポストカラム流量	: 0.5 mL/min
カラム温度	: 40 °C
注入量	: 250 μL
バイアル	: 島津バイアル, LC, 4 mL, ポリプロピレン
検出器	: UV-Vis (530 nm)
反応コイル	: 10 m × 0.5 μm I.D.

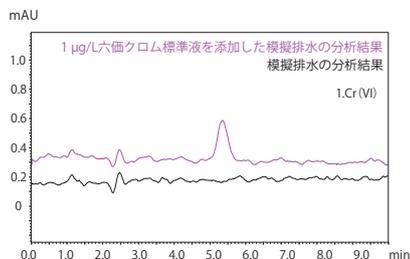
■ 標準溶液の分析例

六価クロム標準液 1 μg/L を7回連続分析した結果を図3に示します。

図3 1 μg/L 標準液の7回連続分析結果
(検出下限値: 0.1 μg/L)

■ 模擬廃水の分析例

EPA218.6 に記載の手順で模擬廃水と、模擬廃水に1 μg/L 相当の六価クロム標準液を添加した試料を分析しました。分析結果を図4に示します。

図4 模擬廃水と1 μg/L 六価クロム標準溶液を添加した模擬排水の分析結果
(添加回収率: 106.7%)

参考文献

9) Method 218.6: Determination of Dissolved Hexavalent Chromium in Drinking Water, Groundwater, and Industrial Wastewater Effluents by Ion Chromatography, Rev. 3.3

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 -



Application >

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」が公開されました。このマニュアルに記載されている「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」は、EPA 218.6 と同じくジフェニルカルボノヒドラジドを反応液として用いたポストカラム誘導体化法であり、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。



- 「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」に準じた分析が可能です。
- 同じ装置構成で EPA218.6 に準拠した六価クロムの測定が可能です。

■ 分析条件

分離カラム	: Shim-pack IC-SA2 (250 mm × 4.0 mm I.D.)
ガードカラム	: Shim-pack IC-SA2(G) (10 mm × 4.6 mm I.D.)
溶離液	: 10 mmol/L 炭酸ナトリウム / 10 mmol/L 炭酸水素ナトリウム
流量	: 1.0 mL/min
カラム温度	: 40 °C
注入量	: 0.25 mL 2 mmol/L
ポストカラム誘導体化 反応試薬	: ジフェニルカルボノヒドラジド -10%-メタノール- 0.5 mol/L 硫酸塩
流量	: 0.2 mL/min
反応温度	: 40 °C
反応コイル	: 0.5 mm I.D. × 8 m L. (PTFE)
検出器	: 540 nm の UV-Vis 検出器 (SPD-20AV, W ランプ, Inert セル)

■ 分析方法と試料マトリクスの影響

大気粉じん中六価クロムの測定では、大気を流量 5 L/min で 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に捕集した後、超純水で溶出したものを試料とし測定します。一方、標準溶液は超純水で希釈調製を行うため試料溶液と標準溶液で溶液中の炭酸イオンの濃度が異なります。

図 5 に水で希釈した標準溶液と、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溶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。

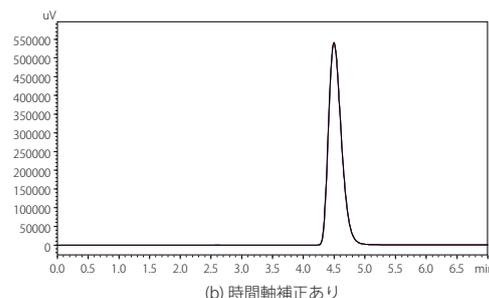
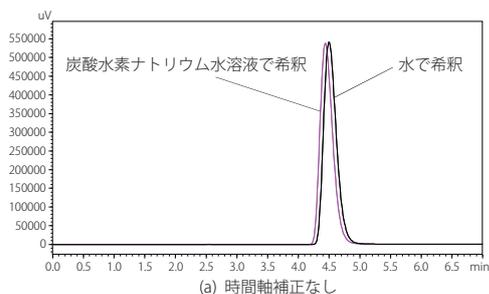


図 5 標準液 1000 ng/mL の希釈溶媒の比較

高速液体クロマトグラフ Nexera シリーズ

Nexera システムには、スタートアップ、自己診断 / 自己回復、および分析中にシステムが常に最適状態であることを保証するための機能が備わっています。これまでオペレーターが行っていた面倒な処理を自動化することで業務効率の向上に大きく貢献してくれます。

さらに超高速インジェクションや低キャリアオーバーの機能など、スループットを最大化し、分析効率を高めるための機能が搭載されています。



Product >

土壌中有害元素の含有量分析



Application >

汚染された土壌は、雨水や河川水の浸透により、飲料原水の汚染を引き起こすのみならず、土壌を直接摂取することにより健康被害をもたらします。土壌の有害性の評価は、土壌汚染対策法の含有量基準とその調査方法（土壌含有量調査に係る測定方法）によって確認されており、分析装置には基準値以下の微量濃度が正確に測定できることが求められます。本稿では島津マルチタイプ ICP 発光分光分析装置 ICPE-9800 シリーズを用いて、土壌の含有量分析を実施した例を紹介します。



- 土壌含有量調査に係る測定方法に記載の前処理方法を用いて、基準値以下の微量濃度が正確に測定できます。
- 試料を全量分解した場合でも、正確かつ迅速に、更に低コストで測定することができます。

■ 試料

環境省告示第 19 号（1 mol/L 塩酸含有量調査法）の含有量を認証した標準物質

- ・ 土壌認証標準物質（褐色森林土壌）
JSAC0402, 0403（社団法人日本分析化学会）

■ 前処理

試料の前処理は、土壌含有量調査の検液調製法（環境省告示第 19 号）による試料前処理法と、マイクロ波試料前処理装置による全量分解法を用いました。

・ 土壌含有量調査の検液調製法

（平成 15 年 3 月 6 日環境省告示第 19 号）

土壌試料 6 g を量り取り、200 mL の 1 mol/L 塩酸を用いて溶出操作を行い、得られた溶出液に内標準元素として Yb、In を添加し、0.45 μm メンブランフィルターでろ過しました。ろ液を分析用試料としました。

・ 全量分解法（マイクロ波試料前処理装置による分解法）

試料 0.2 g に硝酸、ふっ化水素酸を加え、マイクロ波前処理装置を用いて分解を行いました。分解液をふっ素樹脂製ビーカーに移し、ホットプレート上で乾固近くまで加熱しました。希硝酸および希塩酸を加え、内容物を溶解しました。内標準元素として Yb、In を添加し、純水で 20 mL に定容し、分析用試料としました。

■ 分析条件

装置	: ICPE-9800 シリーズ
高周波出力	: 1.2 kW
プラズマガス流量	: 10 L/min
補助ガス流量	: 0.6 L/min
キャリアーガス流量	: 0.7 L/min
試料導入	: ネブライザー 10
チャンバー	: サイクロンチャンバー
プラズマトーチ	: ミニトーチ
観測方向	: 軸 (AX)
測定時間	: 2 分 30 秒 / 試料 (リンス時間込み)

■ 分析結果（抜粋）

検量線法－内標準法で含有量基準 7 元素の定量分析を行いました。内標準元素として、土壌中に多く含有しない Yb、In を用いました。

表 8 に土壌含有量分析の結果を示します。全元素の定量下限値は含有量基準値の 1/10 以下となりました。基準値以下の低濃度領域においても認証値と一致した良好な結果が得られました。

表 8 土壌含有量分析の結果 (単位: mg/kg)

前処理		公定法 (環境省告示 19 号)					全量分解法			
試料名		検出限界 ^{※2}	JSAC0402		JSAC0403		JSAC0402		JSAC0403	
元素	含有量基準値 ^{※1}		定量値	認証値	定量値	認証値	定量値	認証値	定量値	認証値
As	150	0.2	11	10.3 ± 0.9	115	111 ± 7	42	41.6 ± 3.2	195	199 ± 15
B	4000	0.02	15.8	15.6 ± 0.9	157.7	157 ± 3		115 ± 15		269 ± 46
Cd	150	0.007	17.1	17.3 ± 0.4	178.2	178 ± 5	18.4	18.5 ± 1.1	182.2	183 ± 7
Cr(VI) ^{※3}	250	0.02	7.4		64.8		91	90.5 ± 6.9	250.4	257 ± 9
Hg	15	0.1	0.6	0.6 ± 0.1	6.7	7 ± 1		1.3 ± 0.1		11.1 ± 1
Pb	150	0.1	32	32.3 ± 0.8	193	197 ± 4	44	45.2 ± 7.1	216	224 ± 13
Se	150	0.2	3	2.7 ± 0.6	64	63.5 ± 6.4	18	17 ± 1.7	163	169 ± 13

※ 1 土壌汚染対策法における土壌含有量基準値

※ 2 検量線ブランクを 10 回繰返し測定し求められた標準偏差の 3 倍濃度×希釈倍率 (200/6)

※ 3 含有量基準は Cr(VI) ですが、分析値は総 Cr の値です。

■ まとめ

公定法 (環境省告示 19 号) と全量分解法のどちらの場合でも認証値に一致した定量値が得られました。ICPE-9800 シリーズを用いることで、土壌中の微量元素を正確かつ迅速に、更に低コストで測定することができます。

参考文献

10) 土壌汚染対策法施行規則 (平成 14 年 12 月 26 日環境省令第二九号)

11) 土壌含有量調査に係る測定方法を定める件 (平成 15 年 3 月 6 日環境省告示第 19 号)

12) JIS K0102-2013 (工場排水試験法)

13) US EPA SW-846 Method 3052 (Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices)

ICP発光分光分析装置 ICPE-9800 シリーズ

全元素・全波長の同時測定が可能な CCD を使用した分光器により、測定対象元素や試料が多い場合でも、ハイスループットで測定を行うことができます。また、プラズマガス流量を抑えるミニトーチ、待機時のガス・電力消費を抑える Eco モード、パージガス不要の真空分光器の採用により、従来の ICP に比べてランニングコストを大幅に低減できます。

- ・微量から高濃度まで汚染を気にせず一斉分析
- ・全波長を常時記録する 100 万画素の最先端 CCD 検出器
- ・長期間安定した分析を実現する導入系



Product >

ガス消費量を半減する 3 つのシステム



●ミニトーチシステム

ミニトーチは標準トーチに比べ、アルゴンガス消費量を約半分減らせます。



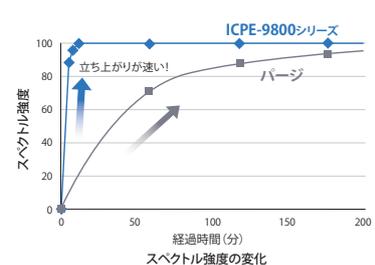
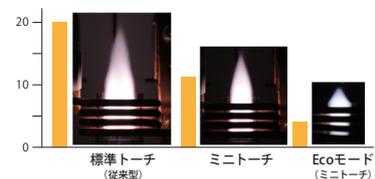
●Eco モードを搭載

待機時のアルゴンガス消費量を約 1/2、高周波出力を約 1/2 に抑える Eco モードを追加しました。待機時は自動的にプラズマガスの流量が下がり、Eco モードに入ります。試料をセットし、測定開始のアイコンを押すだけで、自動で分析モードに戻り、測定が開始されます。



●分光器パージガス不要 - 真空分光器

真空分光器を採用しているため、パージ型分光器のように高純度のアルゴンガスもしくは窒素ガスを流し続ける必要はありません。パージ時間がないため立ち上がり時間は約 10 分で、測定後もすぐ停止できます。



本文書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。
なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。
本製品は、医薬品医療機器法に基づく医療機器として承認・認証を受けておりません。
治療診断目的およびその手続き上での使用はできません。
トラブル解消のため補修用部品・消耗品は純正部品をご採用ください。
外観および仕様は、改良のため予告なく変更することがありますのでご了承ください。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部

604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1



東京支社 (官公庁担当) (03) 3219-5631 (大学担当) (03) 3219-5616 (会社担当) (03) 3219-5622	郡山営業所 (024) 939-3790 つくば支店 (官公庁・大学担当) (029) 851-8511 (会社担当) (029) 851-8515	静岡支店 (054) 285-0124 名古屋支店 (官公庁・大学担当) (052) 565-7521 (会社担当) (052) 565-7531	四国支店 (087) 823-6623 広島支店 (082) 236-9652 九州支店 (官公庁・大学担当) (092) 283-3332 (会社担当) (092) 283-3334
関西支社 (官公庁・大学担当) (06) 6373-6541 (会社担当) (06) 6373-6556	北関東支店 (官公庁・大学担当) (048) 646-0095 (会社担当) (048) 646-0081	京都支店 (官公庁・大学担当) (075) 823-1604 (会社担当) (075) 823-1603	
札幌支店 (011) 700-6605 東北支店 (022) 221-6231	横浜支店 (官公庁・大学担当) (045) 311-4106 (会社担当) (045) 311-4615	神戸支店 (078) 331-9665 岡山営業所 (086) 221-2511	島津コールセンター ☎ 0120-131691 (操作・分析に関する相談窓口) IP電話等:(075) 813-1691