

# ICP-MSによるクロムの高感度微量分析を目的とした 陽イオン交換樹脂による全クロムの固相抽出法

(財) 島根県環境保健公社

○小村 雅男・古田耕一

## 1. はじめに

現在、水試料中のクロムの微量分析には誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) が多用されている。しかし、ICP-MS による分析ではプラズマ中で形成される多原子イオンによるスペクトル干渉がしばしば問題となり、クロムの分析においては  $\text{ArC}^+$ 、 $\text{ClO}^+$  といった多原子イオンがクロムの定量を妨害する。そのため環境水中のクロムの分析では、一般的に生成し易いとされる  $\text{ArC}^+$  の干渉を避けるため  $m/z = 53$  の分析線を用い試料は硝酸酸性とするが、塩化物イオン濃度が高い試料では  $\text{ClO}^+$  の干渉が起こり正確なクロムの定量が困難となる。

一方、陽イオン交換樹脂を用いたクロムの固相抽出はクロム(III)の分別定量法の一つに数えられており、塩化物イオン等の陰イオンマトリクスの除去にも有効な手段である。クロム(VI)はクロム酸イオンや重クロム酸イオンといった陰イオンを形成するため陽イオン交換樹脂では捕集不可能であるが、クロム(III)へ還元することにより可能と考えられる。

そこで、本研究では ICP-MS による高塩化物イオン濃度試料中のクロムの高感度微量分析を実現する前処理法として、陽イオン交換樹脂を用いた全クロムの固相抽出法について検討した。

## 2. ICP-MS におけるクロムの測定において塩化物イオンが及ぼす影響

実験の前に、ICP-MS によるクロムの分

析において塩化物イオンが与える影響度を調べた。

超純水に塩化物イオンを添加し、 $m/z = 53$  の分析線でクロムのバックグラウンド (BG) を測定した。塩化物イオン濃度と BG の関係を図 1 に示す。

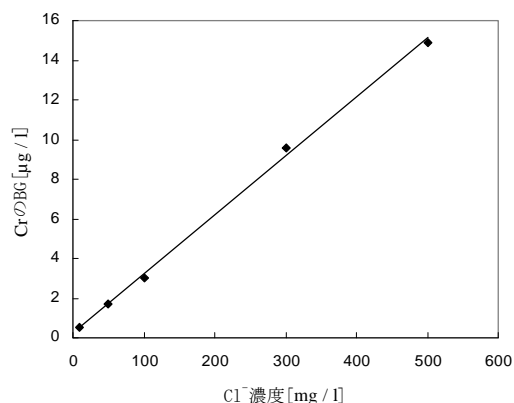


図1 ICP-MSにおけるCl<sup>-</sup>濃度とCrのBG

図1のように塩化物イオン濃度が高くなるのに比例してクロムのBGも高くなるのがはっきりと見てとれた。塩化物イオン濃度が  $10 \text{ mg/l}$  のとき、クロムのBGレベルは  $0.5 \text{ μg/l}$  であり、塩化物イオンの濃度が  $160 \text{ mg/l}$  付近でBGレベルがクロムの定量下限値  $5 \text{ μg/l}$  に相当することが読みとれた。

## 3. 実験

### 3.1 試薬

使用した試薬について以下に示す。

#### <試薬>

添加クロム	クロム(VI)標準液 和光純薬製
塩化ヒドロキシアニモニウム	和光純薬製 有害金属測定用
強酸性陽イオン交換樹脂	Empore™DISK Cation-SR 3M製
その他の試薬	市販の標準液および特級試薬

### 3.2 装置および測定条件

添加クロムの回収率算出における測定にはすべて ICP-MS を使用した。装置および測定条件について以下に示す。

#### <装置および測定条件>

装置名	HP4500 (HEWLETT PACKARD製)
RFパワー	1.6 [kW]
キャリアガス流量	1.14 [l / min]
プラズマガス流量	15.0 [l / min]
分析線	m/z = 53
内部標準物質	Rh (m/z = 103)
積分時間・繰り返し回数	0.1 [s]・3回

### 3.3 クロム(VI) 添加試料の固相抽出方法

クロムの添加回収実験においては、すべてクロム(VI)を使用し添加濃度は 10  $\mu\text{g} / \text{l}$ 、試料容量は 100 ml とした。100~120ml 容量の PFA 製、もしくは PP 製の広口瓶に試料を採取してクロム(VI)の還元処理後、固相抽出操作を行った。

固相抽出には、吸引ラインを接続したマニホールドを用いた。クリーニング・コンディショニングとしてメタノール 10 ml、超純水 10 ml、20%硝酸を 25 ml、超純水を 30 ml と順次通した後、試料液を 10~20 ml / min で通水し、さらに超純水 10 ml でリンスした。溶離には 20%硝酸を 25 ml 用い、これを 100 ml に定容して測定試料とした。

## 4. 結果および考察

### 4.1 還元剤の検討

本法ではクロム(VI)からクロム(III)への還元処理後に強酸性陽イオン交換樹脂

への固相抽出操作を行うため、使用する還元剤がイオン性のものなら 1 価でソフトなカチオンを有し、また試料液の pH が低下しすぎないように注意を払う必要がある。そこで、いくつかの還元剤をピックアップして還元操作を行い、その後固相抽出をしてクロム(VI)の添加回収率を求めた(表 1)。還元剤の添加濃度はすべて 0.1 w/v % もしくは 0.1 v/v % とした。

表1 Cr(VI)からCr(III)への還元剤の検討

還元剤	反応温度	反応時間(分)	pH	回収率(%)
None	80°C	60	6.3	0
HCl	80°C	60	1.8	77
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	r.t.	60	6.5	0
	80°C	60		0
N <sub>2</sub> H <sub>6</sub> SO <sub>4</sub>	r.t.	60	2.2	51
	80°C	60		29
HONH <sub>3</sub> Cl	r.t.	60	3.8	95
	80°C	60		99

その結果、塩化ヒドロキシアニモニウムで良好な回収率が得られたため、本法の還元剤として塩化ヒドロキシアニモニウムを採用し、反応条件は 80°C で 60 分とした。

### 4.2 塩化ヒドロキシアニモニウムの添加濃度の検討

還元剤として使用する塩化ヒドロキシアニモニウムの添加濃度について検討した。添加濃度を 10<sup>-4</sup> % ~ 5 % の範囲で変化させ、クロム(VI)の添加回収率を求めた(図 2)。

図 2 から添加濃度は 0.01 % ~ 0.1 % が最良と考えられるが、環境水中の様々な酸化性物質からの影響を考慮して塩化ヒドロキシアニモニウムの添加濃度は 0.1 % に設定した。

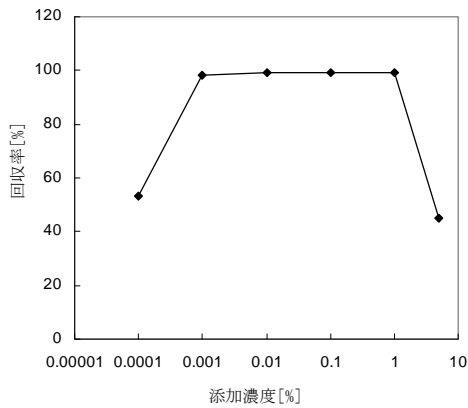


図2 HONH<sub>2</sub>Clの添加量とCr(VI)の回収率

### 4.3 塩化物イオン濃度とクロム(VI)の回収率

ICP-MS におけるクロムの測定で妨害となる塩化物イオンを実際に添加して、クロム(VI)の添加回収率を求めた(図3)。

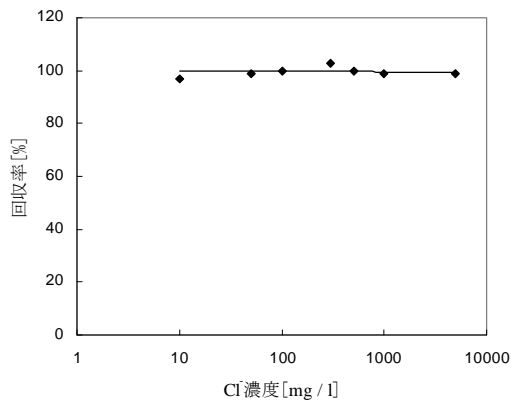


図3 Cl濃度とCr(VI)の回収率

塩化物イオン濃度を 10 mg/l~5000 mg/l の範囲で変化させたが、いずれの濃度においても高回収率が得られた。この結果から塩化物イオン濃度を最大 5000 mg/l としてもクロム(VI)の還元や固相抽出に影響を与えないことが明らかとなった。また、塩化物イオン濃度 5000 mg/l でクロム無添加の試料液を処理し ICP-MS にて測定したが、m/z =53 の分析線においてクロムの BG は検出不可能なレベルであり、塩化物イオンはほぼ完全に除去できていることが確

認できた。

### 4.4 共存イオンの影響

ICP-MS による分析は高感度であるため、本法の固相抽出操作では濃縮を行っていない。これは試料容量が少量ですむことから、陽イオンマトリックスの許容濃度が広がることを意味する。しかし、環境水中には、ナトリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオンが mg/l オーダーで存在し、これらの陽イオンは強酸性陽イオン交換樹脂におけるクロムイオン(III)の捕集の際に妨害イオンとなる。そこで、ナトリウムイオンとマグネシウムイオンの濃度をそれぞれ変化させてクロム(VI)の添加回収率を求め、これらのイオンの影響度を調べた(図4)。

ナトリウムイオン存在下ではナトリウムイオン 8000 mg/l においてクロム(VI)

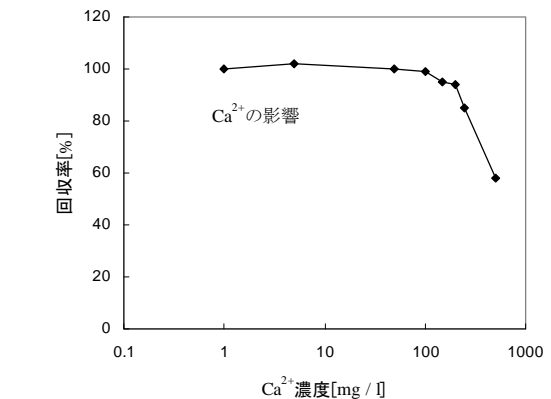
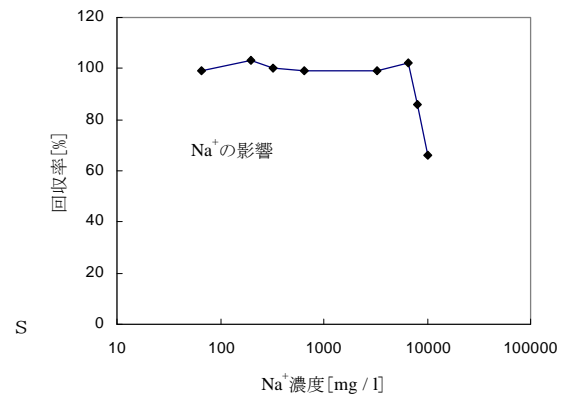


図4 共存イオンの影響

の添加回収率は86%と低下したが、ナトリウムイオン濃度6500 mg/lまでは高回収率が得られた。

一方、カルシウムイオンの存在下ではカルシウムイオン濃度200 mg/lでは回収率94%であったが、250 mg/l、500 mg/lで回収率85%、58%と低下した。カルシウムイオンは2価イオンであるため、ナトリウムイオンよりも陽イオン交換樹脂への親和性が大きく、それが結果に現れている。

マグネシウムイオンに関してはここでは省略するが、カルシウムイオンと同様の結果が得られている。

以上のことから、本法は海水等を除くほとんどの環境水で適用可能と考えられる。

#### 4.5 実サンプルへの適用

実サンプルを用いて本前処理操作を行った。実サンプルと実サンプル中にクロム(VI)を10 µg/l添加した試料の両方に本法の前処理操作を行って、それぞれのクロム濃度をICP-MSにて測定し、その濃度差から添加したクロム(VI)の回収率を求めた(表2)。

その結果、7試料中4試料については回収率80%以上と満足する結果が得られた。

その他の3試料の回収率が低下した原

因としては、実サンプル中の鉄やマンガン等の遷移金属や硝酸イオン等の影響により、クロム(VI)の還元率の低下を招いたこと、また有機物によりクロムがコロイド化もしくは錯体形成を起こした可能性等が挙げられる。

#### 5. まとめ

今回の実験で、クロム(VI)を塩化ヒドロキシアニモニウムでクロム(III)に還元することにより、陽イオン交換樹脂による全クロムの固相抽出が可能であることが明らかとなった。この前処理法により、これまで問題となっていた塩化物イオン濃度の高い試料においてもICP-MSにおけるクロムの高感度微量分析を可能にする。また、濃縮操作を行うことにより、ICP-MSによる極微量濃度のクロムの分析にも応用可能と考えられる。

しかし、いくつかの実サンプルにおいては水中に存在する様々な酸化性物質や有機物の影響等により回収率が十分ではなかった。今後はこの原因物質を明らかにした上で、実サンプルにおける回収率向上を目指していきたい。

表2 実サンプルへの適用

試料No.	水種別	マトリックス濃度 [mg/l]								回収率 [%]
		Na	Mg	Ca	Fe	Mn	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	有機物等	
1	地下水A	5.14	1.2	3.1	<0.03	<0.005	9.0	3.41	0.5	100
2	地下水B	18.5	5.9	14.3	<0.03	0.035	22.7	10.5	0.5	93
3	地下水C	55.8	5.6	2.6	<0.03	<0.005	111	0.07	0.2	91
4	地下水D	52.3	6.4	2.8	<0.03	0.046	98.8	0.1	0.2	87
5	地下水E	192	36.3	55.7	<0.03	2.48	391	18.7	10	20
6	ダム水	17.6	11.7	12.5	<0.03	<0.005	9.5	0.81	2.8	74
7	河川水	15.4	3.2	7.3	0.11	0.009	22.3	1.2	3.9	68