



## Application Note AN-M-013

# IC-ICP-MS によるクロムの価数別分析

メトロームのイオンクロマトグラフと アジレント 社製 ICP-MS を接続し、ICP-MS MassHunter 上で一元的に操作することにより、水中の Cr(III) および Cr(VI) の分析を行います。

三価クロム(Cr(III))と六価クロム(Cr(VI)、クロム酸塩)との識別は、それぞれが示す毒性学的特性が大きく異なるため、極めて重要です。Cr(III) は糖および脂質代謝に関与する必須微量栄養素である一方、Cr(VI) は低濃度であっても強い毒性および発がん性を有しています [1,2]。そのため、総クロム含有量のみを測定することでは、正確なリスク評価には不十分である場合が多いとされています。

これら 2 種の化学形態を区別するため、さまざまな分析手法が開発されてきました。C8 または C18 カラムを用いたイオンペクロマトグラフィー [3] に加え、近年では、高感度かつ高精度であることから、イオンクロマトグラフィー(IC)と誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)を組み合わせた手法が注目されています。

本アプリケーションノートでは、ISO 24384 [4] に

記載された手法に基づき、EDTA によるキレート処理を行った後、陰イオン交換クロマトグラフィーによってCr(III)とCr(VI)を分離し、ICP-MSにより質量検出を行うアプローチについて説明します。さらに、メトローム IC ドライバーを介してメトローム

製 IC を アジレント 社製 ICP-MS MassHunter ソフトウェアに統合することで、分析プロセスが合理化され、時間の短縮が図られるとともに、分析全体の効率性および安全性が向上します。

## サンプルと前処理

サンプル(スイス、ヘリザウの水道水)と標準試料(0.1~20 µg/L、Cr(III)およびCr(VI)を含む)は、IC-ICP-MSによる分析の前に、ISO 24384 [4]に記載されているようにキレート処理をして調製しました。キレート処理には、0.025 mol/L の EDTA 溶液を使用しました(エチレンジアミン-N,N,N',N'-四酢酸二ナトリウム塩〔Supelco〕9.31 g を超純水1000 mL に溶解)。この EDTA 溶液 2 mL を 20 mL メスフラスコに分取し、Cr(III) 用 100 µg/L 原液(塩化クロム

(III)六水和物〔Sigma-Aldrich〕より調製)、Cr(VI) 用 100 µg/L 原液(IC 用クロム酸塩標準液〔Supelco〕より調製)、および超純水またはサンプル溶液を所定量加えて標線まで希釈しました。溶液の pH は、硝酸または水酸化ナトリウムを用いて  $6.9 \pm 0.1$  に調製しました。その後、穏やかに混合した溶液をスクリーキャップ付き試験管に移し、 $70 \pm 3^{\circ}\text{C}$  で 60 分間加熱しました。

## 測定

サンプルおよび標準試料に対するキレート前処理後、イオンクロマトグラフィー(IC)と誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)を組み合わせることにより、価数別分析を実施しました(図 1)。

アジレント ICP-MS MassHunter 5.3(バージョン D.0103)上で両装置を制御するために、メトローム製 IC 用ドライバー(Metrohm IC Driver 1.0, ICP-MS MassHunter)を使用しました(図 2)。双方向通信を確実にを行うため(例えば、緊急時に両装置を停止させるため)、リモートボックス(Remote Box MSB, 6.2148.010)および接続ボックス(IC 装置—Agilent ICP-MS 接続用、6.05330.400)は必須となります。サンプルおよび標準試料の取り扱いには、測定対象液体の安定性を高めるため、889 IC サンプルセンター—cool(図 1)を用いました。分離カラムへの注入は、非常に高速な 889 オートサンプラーによって、250 µL のフルループ注入法で行いました。



図 1. 水中のクロム価数別分析の装置構成は、メトローム 940 プロフェッショナル IC、889 IC サンプルセンター—cool、およびアジレント・テクノロジーズ社製 7850x ICP-MS で構成されています。





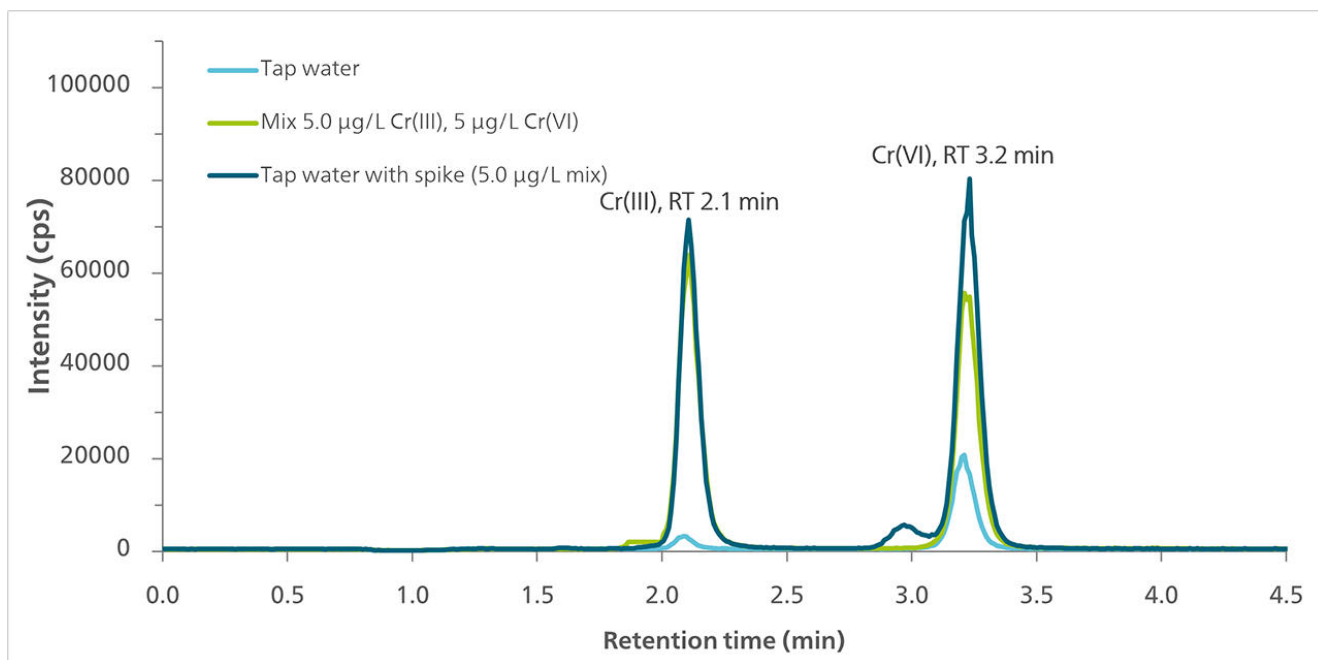


図 3. 5 µg/L混合標準液と、添加済みおよび未添加の水道水サンプル（注入力250 µL）のクロマトグラムの重ね合わせ。クロマトグラムはm/z 52の測定強度を示しています。溶出はMetrosep Carb 2 - 100/4.0分離カラムを用い、硝酸アンモニウム溶出液を用いてアイソクラティック条件で、流量1.0 mL/分で行いました。

表 1. 水道水および添加水道水中の<sup>52</sup>Cr(III)の分析結果 <sup>52</sup>Cr(III)の回収率は99.7%でした。

| <sup>52</sup> Cr(III)           |            |        |             |
|---------------------------------|------------|--------|-------------|
| サンプル                            | RT [ min ] | Area   | 濃度 [ µg/L ] |
| 5 µg/L混合標準液                     | 2.11       | 380574 | 5.0         |
| 水道水                             | 2.10       | 15018  | 0.2         |
| 添加水道水(Cr(III)とCr(VI)の混合物5 µg/L) | 2.11       | 394429 | 5.2         |

表 2. 水道水および添加水道水中の<sup>52</sup>Cr(VI)の分析結果 <sup>52</sup>Cr(VI)の回収率は114%と計算されました。

| <sup>52</sup> Cr(VI)            |            |        |             |
|---------------------------------|------------|--------|-------------|
| サンプル                            | RT [ min ] | Area   | 濃度 [ µg/L ] |
| 5 µg/L混合標準液                     | 3.21       | 362578 | 5.0         |
| 水道水                             | 3.22       | 129449 | 1.8         |
| 添加水道水(Cr(III)とCr(VI)の混合物5 µg/L) | 3.23       | 542830 | 7.5         |

## 結論

本アプリケーションノートでは、ISO 24384 に記載されたキレート前処理を行った後、イオンクロマトグラフィーと誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)を組み合わせて、水中の六価クロムおよび三価クロムを高感度かつ信頼性の高い方法で測定する手法を示しています。

EDTAは錯化剤として使用され、Cr(III)と安定な陰イオン錯体を形成し、陰イオン交換クロマトグラフィーによるCr(VI)からの分離を容易にします。高容量陰イオン交換カラム(Metrosep Carb 2)を使用することで、2種の元素のベースライン分離が可能になり、マトリックス負荷の高い水源であっても堅牢性、高い回収率、そして精度が保証されます。m/z = 52におけるICP-MS検出の感度と選択性を維持する

には、添加物を含まない硝酸アンモニウム溶離液が推奨されます。

分析全体は、アジレントのICP-MS MassHunterとメトローム IC Driver 1.0 for ICP-MS MassHunterを用いて管理されます。このソフトウェアは、ユーザーフレンドリーで高感度なCr(III)およびCr(VI)の価数別分析を実現する統合型ソフトウェアソリューションを提供します。この構成は、双方向通信を通じて最大限の分析安全性が確保されます。また、手動操作(例えば、機器制御時やソフトウェアへのデータ入力時)によるエラーの発生率を低減し、データの完全性を確保し、作業負荷の軽減を通じて全体的な効率を向上させます。

## 参考文献

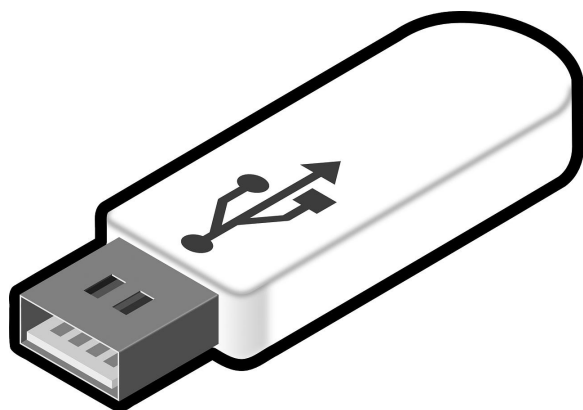
1. Zhitkovich, A. Chromium in Drinking Water: Sources, Metabolism, and Cancer Risks. *Chem. Res. Toxicol.* **2011**, 24 (10), 1617–1629. DOI:10.1021/tx200251t
2. Costa, M.; Klein, C. B. Toxicity and Carcinogenicity of Chromium Compounds in Humans - PubMed. *Crit. Rev. Toxicol.* **2006**, 36 (2), 155–163. DOI:10.1080/10408440500534032
3. Chang, Y.-L.; Jiang, S.-J. Determination of Chromium Species in Water Samples by Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma-Dynamic Reaction Cell-Mass Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**, 16 (8), 858–862. DOI:10.1039/B103509F
4. International Organization for Standardization (ISO). *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*; Vernier, CH, 2024.

## CONTACT

メトロームジャパン株式会社  
143-0006 東京都大田区平  
和島6-1-1  
null 東京流通センター アネ  
ックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp

## 装置構成



### Metrohm IC Driver 1.0 ICP-MS MassHunter

Software drivers for integrating Metrohm IC instruments in Agilent's ICP-MS MassHunter Software 5.3 and higher. Learn more about the coupling of IC and mass spectrometers



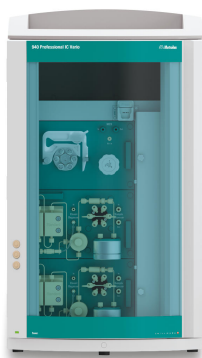
### IC Agilent ICP-MS

IC equipment for the connection and bidirectional control of Metrohm IC and Agilent ICP-MS (IC-ICP/MS)



### Metrosep Carb 2 - 100/4.0

ICカラムMetrosep Carb 2 - 100/4.0は、アルカリ性溶離液およびパルスアンペロメトリー検出を用いた炭水化物の測定に特に適しています。大容量の陰イオン交換カラムは、スチロール/ジビニルベンゼン共重合体をベースとしています。これは pH = 0~14 の範囲で安定しており、ぶどう糖、果糖、ショ糖を分離します。さらに、数種の糖アルコールやオリゴ糖類の分析にも適しています。Metrosep Carb 2分離カラムの100mmのバージョンでは、短い分析時間が実現できます。



### 940 Professional IC Vario TWO/SeS/PP

940 プロフェッショナル IC Vario TWO/SeS/PP は連続サプレッション(1チャンネル)とサプレッサー再生のためのペリスタリックポンプを備えた2チャンネルタイプの-IC装置です。この装置は任意の分離メソッドおよび検出メソッドによって使用することができます。

典型的な使用領域:

- 陰イオンおよび陽イオンの並行測定のための標準装置
- 陰イオンおよび陽イオンのためのトレース分析
- 陰イオンおよび陽イオンのオンラインモニタリング



### 889 IC Sample Center – cool

889 IC サンプルセンタ – cool は、使用できるサンプルがごく少量である場合の適切なオートメーションのソリューションです。889 IC サンプルセンタに対して本製品は更に冷却機能を有しているので、生化学的に重要な、または熱化学的に不安定なサンプルに最適なサンプルチェンジャーです。