



Application Note AN-CIC-034

燃焼法イオンクロマトグラフィシステムによる水中のAOXの迅速分析

Measurement of AOCl, AOBr, AOI, and AOF according to DIN 38409-59 and ISO 18127

AOX(吸着性有機結合ハロゲン)は、活性炭に吸着可能なハロゲン化有機化合物の総量を示す複合的なパラメータです。これらの有機ハロゲン化合物およびその分解生成物の多くは、人の健康および環境に深刻なリスクをもたらします[1-4]。適切な水質を確保し、それらの発生源を特定し、あるいは水処理プロセスにおけるAOX除去技術の有効性を評価するためには、これらの監視が不可欠です。

従来、AOXは水試料を活性炭に吸着させ、その後燃

焼させた後にマイクロクロメトリー滴定によって測定されてきました(DIN EN ISO 9562 または EPA 1650)[1,2]。定義上、技術的な測定構成に基づき、AOXは吸着性有機結合塩素(AOCl)、臭素(AOBr)、ヨウ素(AOI)の総和として構成されており、(AOF)は含まれていませんでした。また、これは各成分の個別値ではなく、総量パラメータとして扱われていました。

DIN 38409-59およびISO 18127の両規格では、吸

着操作と**燃焼イオンクロマトグラフィ(CIC)**による分析を組み合わせた妥当性確認済みの手順が規定されており、AOCl、AOBr、AOI、AOF、および総量パラメータであるCIC-AOX(Cl)を測定することが可能です。このアプリケーションノートでは、これらの

規格要件を満たすために用いられるCIC法による**吸着性有機結合塩素(AOCl)**、**臭素(AOBr)**、**ヨウ素(AOI)****フッ素(AOF)**、**吸着性有機結合ハロゲン(AOX)**の分析方法について解説します。

実験

このアプリケーションは、AOX分析の実験的アプローチに焦点を当てています。より詳細な情報については、関連するメトロームの文献(WP-081、AN-CIC-033 — 特にAOFに関する内容)をご参照ください。DIN 38409-59の完全なバリデーションデータセットは、Water Chemistry Societyのウェブページで入手可能です。

全体的な試料前処理手順、すなわち有機結合ハロゲンの濃縮および吸着は、DIN EN ISO 9562の方法と類似しています。両手法とも活性炭への吸着が重要なポイントであるためです(図1)。AOFの場合は、無機フッ素が活性炭に吸着するのを防ぐため、試料を中性に保つことが重要です。一方、その他の有機結合ハロゲンについては、DIN EN ISO 9562と同様に、試料の酸性化が必須です。CIC-AOX(Cl)(すなわちAOCl、AOBr、AOI)の測定では、前濃縮の前に硝酸でpH < 2に酸性化する必要があります(表1)。

有機結合ハロゲンの吸着は、Analytik Jena社製APU simシステムを用いて半自動的に行われます(図1)。活性炭を充填した2本のカラム(各カラムに少なくとも50 mg)を直列に接続し、100 mLの試料を通液します。有機結合ハロゲンは活性炭に吸着し(AOFおよびAOX測定用にそれぞれ専用のディスポーザブルカラムを使用、表1)、無機ハロゲンは洗い流されます

(図1)。

半自動による試料前処理が完了した後、2本の吸着カラムの内容物全体をCIC分析用の1つまたは2つの別々のセラミックボートに移します。燃焼はアルゴンおよび酸素存在下、950 ° C以上で行われます(図1)。熱加水分解燃焼(pyrohydrolytic combustion)では、水流が不可欠であり、これによりハロゲンは水素化物の形に変換されます。塩素、臭素、ヨウ素、フッ素は燃焼工程で揮発し、アルゴン/酸素ガス流によって吸収液(超純水)へと運ばれ、液相へ移行します(図1)。ドジーノ(Dosino)は精密な自動液体ハンドリングを保証し、例えば水性試料をICへ移送する操作や、熱加水分解燃焼に必要な水流の供給などを正確に行います。

イオンクロマトグラフィによる分離は、Metrosep A Supp 5 - 250/4.0カラムとA Supp 5 Guard/4.0を組み合わせで行われます。AOF(Fとして)は7分以内に溶出し、AOX(すなわちBr、Cl、I)は25分未満で溶出します(図2)。システムの自動校正は、MiPT(Metrohm intelligent Partial-Loop Injection Technique)を用いて実施され、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物の無機アニオン標準液(1 g/L標準溶液、Sigma-Aldrich社製 TraceCert®)が使用されます。

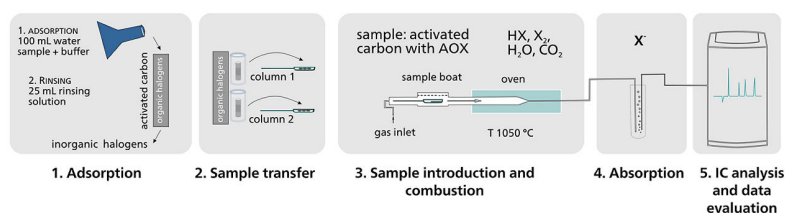


図1. AOX（WP-081）およびAOF（AN-CIC-033）分析手順の模式図。最初のステップは吸着工程であり、APU sim（Analytik Jena社製）を用いて、最大6検体を並行して半自動かつ標準化された条件で吸着を行います。第2ステップでは、試料を燃焼ポートへ移送します。その後、第3ステップとして、試料は自動的に燃焼されます（Analytik Jena社製の燃焼モジュールを使用。これはAuto Boat Drive（ABD）を備えた燃焼炉およびオートサンプラー（MMS 5000）から構成されます）。第4ステップでは、揮発したハロゲンがガス流によって吸収液へ輸送されます（920 Absorber Module）。最後の第5ステップでは、IC（930 Compact IC Flex）を用いてAOBr、AOCl、AOI、またはAOFの自動分析およびデータ評価が行われます。CICプロセス全体は完全に自動化されており、Metrohm社のMagIC Netソフトウェアによって制御されます。

表1. AOFおよびAOX(AOCl、AOBr、AOI)の試料前処理条件

AOF		AOCl, AOBr, AOI
pH	中和	硝酸で pH < 2 に酸性化
緩衝液	0.5 mL 2 mol/L 硝酸ナトリウム	2 mol/L 硝酸ナトリウム 0.5 mL(硝酸で酸性化)
試料量		100 mL
洗浄液		25 mL
	0.01 mol/L 硝酸ナトリウム	0.01 mol/L 硝酸ナトリウム(硝酸で酸性化)
吸着カラム	活性炭チューブ 2本(ディスパーザブル、Analytik Jena社製)	
	402-880.616	402-880.610
流量 APU sim	3 mL/min	

AOFおよびAOXの測定における性能確認およびLOD(検出限界)算出用の標準系列(表2)は、濃度の異なる有機標準溶液(4-フルオロ安息香酸、4-クロロ安息香酸、4-ブromo安息香酸、4-ヨード安息香酸)を用いて行います。これらの標準溶液は、試料と同様の手順で処理されます。

AOXの測定手順は比較的複雑であるため、専用の燃焼ポートおよび活性炭(すなわち、AOF用にはフッ化物を含まない材料、表1)を使用し、さらにブランク測定を実施することが不可欠です。これにより、低いバックグラウンドを確保し、適切なブランク補正(式1)を行うことができます。

結果

AOCl、AOBr、AOI、AOFの各濃度は、式1に従って算出されます。AOXの総量パラメータ(CIC-AOX(Cl))は、式2を用いて計算されます。しかし、この妥当性確認済み手法は比較的新しいため、CIC-AOX(Cl)は、いまだ水質または排水に関する規制において従来のAOXに完全には置き換わっていません。

専用材料の使用および抑制導電率検出による高感度なハロゲン分析により、低いブランク値が得られます。ブランク値が測定可能であったのは、フッ化物および塩化物のみでした(表2)。DIN 38409-59の要求事項は満たされており、実際には、本手法全体はそれ以上の感度を有しています。

$$c(X_{ads}) = \left(c(X^-)_{IC} \cdot \frac{V_{Abs}}{V_{Smpl}} \right) - \left(c(X^-_{BW})_{IC} \cdot \frac{V_{AbsBW}}{V_{SmplBW}} \right)$$

Equation 1.

$c(X_{ads})$	個々の吸着性有機結合ハロゲン(X=Cl、Br、I、F)の質量濃度(μg/L)
$c(X^-)$	試料の吸収液中におけるハロゲン濃度(X=Cl、Br、I、F)(μg/L)
V_{Abs}	吸収液の最終体積(L)
V_{Smpl}	吸着に使用した試料の体積(常に 0.1 L)
$c(X^-)_{BW}$	ブランクの吸収液中におけるハロゲン濃度(μg/L)
V_{AbsBW}	ブランクの吸収液の最終体積(L)
V_{SmplBW}	吸着に使用したブランク溶液の体積(常に 0.1 L)

$$c(CIC-AOX_{(Cl)}) = c(AOCl) + c(AOBr) \cdot 0.4437 + c(AOI) \cdot 0.2794$$

Equation 2.

$c(CIC-AOX_{(Cl)})$	塩化物換算による吸着性有機結合ハロゲンの総濃度(質量濃度、μg/L)
---------------------	------------------------------------

DINの妥当性確認(バリデーション)プロセスにおいて、複数の研究所が類似の装置構成を用いて、さまざまな水試料を分析しました(バリデーション報告書: wasserchemische-gesellschaft.de)。

表2.吸着性有機結合ハロゲンの測定におけるブランク値、LOD(検出限界)、およびDIN適用範囲。LODはDIN 32645に従って算出されています。AOBrおよびAOIについては、ブランク値が認められなかったため、検量線を用いてLODを算出しています。一方、AOFおよびAOClについては、ブランク法(DIN 32645)を適用しています。

	Blank (μg/L)	LOD (DIN 32645) (μg/L)	Scope of DIN application (μg/L)
AOF	1.1	0.38	2
AOCl	2.6	1.36	10
AOBr	0	0.24	1
AOI	0	0.47	1

ICを用いることで、総量パラメータであるCIC-AOX(Cl)を測定できるだけでなく、AOX含有量に寄与する各成分を個別に測定すること(図2. WP-081)やAOFの評価(AN-CIC-033)も可能となりました。

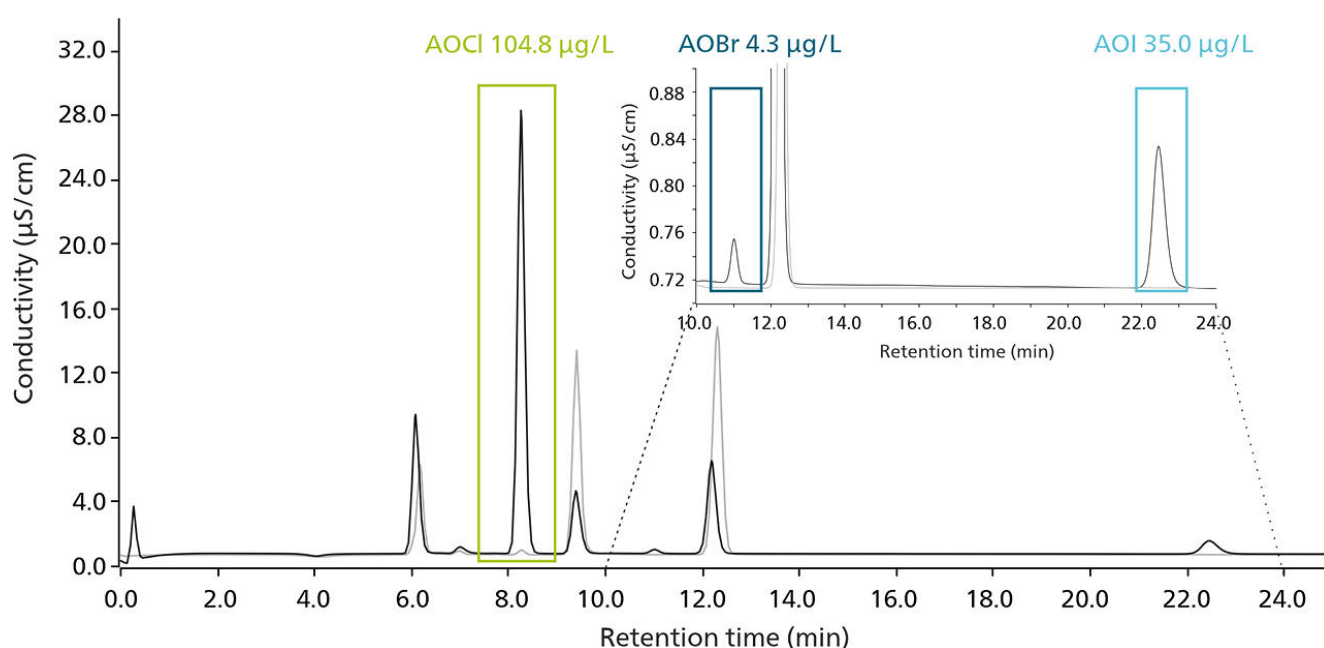


図2. AOCl、AOBr、AOIの測定におけるブランクおよび排水試料のクロマトグラム重ね合わせ(吸着カラム#1から測定)。個々のAOX成分の質量濃度を算出するために、式1に従ってブランク補正を実施しました。カラム#2にはハロゲンの吸着は認められず、これによりカラム#1におけるAOXの保持効率が確認されました。

結論

総じて、本妥当性確認済み手法は、操作が容易で分かりやすく標準化されていること、分析対象物を高精度で測定できること、結果が自動計算されること、さらに単一メーカーによる低メンテナンス構成であることといった利点を有しています。

DIN 38409-59およびISO 18127の大きな利点は、吸着性有機結合ハロゲンを個別の総量パラメータ、すなわちAOCl、AOBr、AOI、AOF(「総」PFASのスクリーニングパラメータ、[AN-CIC-033](#))として測定できる点にあります。自動化(例:溶離液の自動調製、MiPT、MagIC Netのインテリジェントかつ論理的機能)により、結果の再現性、正確性、信頼性が

向上します。また、液体ハンドリング、標準液や溶離液の調製にかかる貴重な実験室時間を節約でき、24時間365日の連続分析が可能となります。これにより、研究機関、日常分析ラボ、行政機関のいずれにとっても大きな利点がもたらされます。

有機結合ハロゲンの世界は非常に多様であるため、これらの総量パラメータは、ホットスポットや輸送経路、さらには特に脆弱な地域について、非常に簡便な方法で有用な知見を提供します。一方で、より詳細な調査が必要な場合には、複雑なターゲット分析によって個々の有機結合ハロゲンを特定することも可能です。

参考文献

1. Xu, R.; Xie, Y.; Tian, J.; et al. Adsorbable Organic Halogens in Contaminated Water Environment: A Review of Sources and Removal Technologies. *J Clean Prod* **2021**, 283.
2. Müller, G. Sense or No-Sense of the Sum Parameter for Water Soluble "Adsorbable Organic Halogens" (AOX) and "Absorbed Organic Halogens" (AOX-S18) for the Assessment of Organohalogenes in Sludges and Sediments. *Chemosphere* **2003**, 52 (2), 371–379.
3. Dann, A. B.; Hontela, A. Triclosan: Environmental Exposure, Toxicity and Mechanisms of Action. *J Appl Toxicol* **2011**, 31 (4), 285–311.
4. Xie, Y.; Chen, L.; Liu, R. AOX Contamination Status and Genotoxicity of AOX-Bearing Pharmaceutical Wastewater. *J Environ Sci* **2017**, 52, 170–177.

Internal reference: AW IC CH6-1438-042021

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



Metrosep A Supp 5 - 250/4.0

困難な分離作業のための理論段数の極端に高い、メトローム社が開発した高性能分離カラム。複雑な分離問題も、Metrosep A Supp 5 - 250/4.0によって容易かつ再現可能に解決できます。カラムの容量が高いので、例えば、サンプル前処理なしの、150 mg/Lの塩化物、並びに1 $\mu\text{g/L}$ の臭素酸塩の証明も可能です。このカラムの適用範囲は、標準陰イオンの証明にとどまりません。Metrosep A Supp 5 - 250/4.0は、半導体産業や発電所のボイラー給水における高い純度基準の確実な検査が重要な場合に選択されるカラムです。



Metrosep A Supp 5 Guard/4.0

Metrosep A Supp 5 Guard/4.0は、IC陰イオンカラムMetrosep A Supp 5 および 7をサンプルや溶離液による汚れからしっかりと守ります。

これはMetrosep A Supp 5と同じ分離材料を有し、また同様にPEEK製であり、それぞれの分離カラムにほぼデッドボリュームなしで直接取り付けことができます（「On Column Guard System」）。ガードカラムは、クロマトグラフィーにおける分離性能に影響を与えることなく、分析用カラムの寿命を延ばします。安価で取扱いが容易であるため、A Supp 5 Guard/4.0の使用が大変推奨されています。



IC: MiPT

パーシャルループインジェクションのドジーノ設置のための付属品セット。



858 Professional Sample Processor – Pump

858 プロフェッショナルサンプルプロセッサ - ポンプは、500 μ Lから500 mLまでのサンプルを処理します。サンプルは内蔵式双方向性の2チャンネルのペリスタリックポンプまたは800 ドジーノ電動ビュレットによって転送されます。



930 Combustion IC PP (AJ)

930 Combustion IC PP (AJ)は、インライン燃焼消化(熱加水分解)により、またその後イオンクロマトグラフ測定(Combustion IC)を行うことによって、あらゆる種類の可燃性サンプル中のハロゲンおよび硫黄の分析を可能にします。これは、Analytik Jena社の Combustion Module (2.136.0700)、920 Absorber Module、930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg、MagIC Net ソフトウェアなどといった、必要とされるあらゆるコンポーネントを包括しています。930 Metrohm Combustion ICパッケージは需要に応じて固体または液体サンプルのためのオートサンプラーによって補完することができます(Autosampler MMS 5000)。サンプル注入およびサンプル分解を含む分析行程全体が完全に自動化され、MagIC Netによって完全に制御されます。



Autosampler MMS 5000 (AJ)

液体および固体のサンプルの完全自動分析のためメトローム燃焼法ICと共に使用されるAnalytik Jena社のAutosampler MMS 5000 (AJ)。モジュール方式のマルチ・マトリックス・サンプラーを正しいサンプルタイプに合わせるため、液体キット(6.7303.000)または固体キット(6.7302.000)の使用が必要となります。