

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月3日現在

機関番号：16101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23710009

研究課題名（和文） ポストカラム濃縮による過塩素酸イオンの高感度検出とその実用化

研究課題名（英文） High-sensitive detection of perchlorate by post-column concentration

研究代表者

竹内 政樹（TAKEUCHI MASAKI）

徳島大学・大学院ヘルスバイオサイエンス研究部・准教授

研究者番号：10457319

研究成果の概要（和文）：大気エアロゾル中過塩素酸イオン濃度を連続的に測定できるシステムを構築した。過塩素酸イオンの検出感度は、ナフイオンチューブを用いたポストカラム濃縮法を適用することにより7.7倍上昇し、3時間の捕集を1サンプルとして測定したときの検出限界値は0.35 ng/m³となった。徳島市において本システムを連続的に稼働させたところ、大気エアロゾル中過塩素酸イオン濃度は検出限界以下から18.6 ng/m³の範囲で推移していた。

研究成果の概要（英文）：An automated analysis system has been developed for measuring perchlorate concentration in atmospheric aerosol. The sensitivity is increased by a factor of 7.7 with a Nafion membrane tube based post-column concentration technique. The proposed system has been successfully operated at Tokushima, Japan. The limit of detection (LOD) is 0.35 ng/m³ for 3 hours sampling cycle. The perchlorate concentration in the atmospheric aerosol ranged between LOD to 18.6 ng/m³.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：環境計測、過塩素酸イオン、エアロゾル

1. 研究開始当初の背景

近年、過塩素酸イオン（ClO₄⁻）による環境汚染や人の健康への影響が懸念されている。ClO₄⁻は、塩素原子を中心とした正四面体の頂点に、酸素原子が配置されており、極性がないため、安定で分解されにくい。また、水に対して高い溶解度を示す化学物質である。

1997年にアメリカ西部でClO₄⁻による水質汚染が発見されて以来、ClO₄⁻は、世界中で注目される新しい環境汚染物質となった。ClO₄⁻は、スペースシャトルやミサイルなどの固体燃料の酸化剤やカーチと呼ばれるチリ硝酸塩肥料に含まれている。身近なところでは、自動車のエアバッグ、発炎筒、花火などに用

いられている。また、大気中においても塩素粒子の放電などにより生成することが報告されている。これらのClO₄⁻は、大気環境中に拡散し、飲料水、牛乳および母乳や食物に取り込まれ、人間の体内に摂取されている。人間は、神経組織の発達に不可欠な甲状腺ホルモンを合成するためにヨウ素を摂取、吸収する必要がある。ClO₄⁻は、甲状腺のナトリウム・ヨードシンポーターによるヨウ素の摂取を妨げ、甲状腺ホルモンの生産を阻害する。胎児がClO₄⁻を多量に摂取すれば、視覚空間障害、記憶障害、感覚運動障害、注意力欠如障害などを引き起こす可能性が指摘されている。日本では、2006年に利根川の河川水で初

めて ClO_4^- が検出され、2009年4月より、水道法に基づく水質基準の要検討項目に過 ClO_4^- が追加された。2010年7月には、水質基準逐次改正検討会において、水質管理目標設定項目への格上げを検討することが発表された。また、近年、アメリカと日本において牛乳中の ClO_4^- 濃度が測定され、アメリカの平均濃度が $5.74 \pm 1.98 \mu\text{g/L}$ ($n = 104$) に対し、日本の平均濃度は $9.39 \pm 2.71 \mu\text{g/L}$ ($n = 54$) と、日本の牛乳中 ClO_4^- 濃度の方がアメリカより高いという結果が得られている。しかし、日本では環境中の ClO_4^- の測定はほとんど行われておらず、日米間でなぜこのような ClO_4^- の濃度差が生じたのかは不明である。

2. 研究の目的

これまで述べてきたように、 ClO_4^- は、我々の健康に悪影響をおよぼす物質であるにもかかわらず、日本国内における拡散状況が不明である。この拡散状況を明らかにしていくためには、様々な環境試料中の ClO_4^- 濃度を測定し、その起源や動態を調査する必要がある。そこで、本研究では、環境試料として大気エアロゾルに注目し、大気エアロゾル中 ClO_4^- の発生源および大気中での挙動を明らかにすることを目的として、 ClO_4^- 分析システムの高感度化と本システムを用いた大気エアロゾル中 ClO_4^- の追跡を行った。

一般的に、 ClO_4^- の分析には、検出感度を向上させるためのプレカラム濃縮が行われる。そこで、本研究では、まず始めに、プレカラム濃縮を用いた ClO_4^- 分析システムの最適化を検討する。続いて、大気エアロゾルの捕集、抽出、濃縮から ClO_4^- の定量までをオンラインで行う分析システムを構築する。オンライン分析システムは、バッチ法で問題となる試料の汚染や損失を防ぐことができるとともに、 ClO_4^- の濃度変化を経時的に追跡可能なため、 ClO_4^- の大気中での挙動をより詳細に検討することができる。

3. 研究の方法

(1) ClO_4^- のプレカラム濃縮

環境試料中には、 ClO_4^- に比べて、共存陰イオン種 (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} など) がかなり高濃度に含まれている。例えば、京都市で採取された雨水中の ClO_4^- 濃度は ppb レベルであったのに対して、 Cl^- , NO_3^- および SO_4^{2-} 濃度は ppm レベルで存在していたことが報告されている。イオンクロマトグラフィーによる分析では、 Cl^- , NO_3^- および SO_4^{2-} の後に ClO_4^- が溶離されるが、試料に SO_4^{2-} などが高濃度に含まれていると、それらのピークのテーリング部が ClO_4^- のピークと重なり、 ClO_4^- の検出感度が低下してしまう。この問題を解決するために、 ClO_4^- が様々なイオン交換体に対して非常に高い保持能力をもつという特性を利用して、

濃縮カラムで濃縮された SO_4^{2-} などの大部分を先に溶出させて取り除いた後、依然として濃縮カラムに保持されている ClO_4^- をイオンクロマトグラフに導入する定量法

(preconcentration-preelution ion chromatography, PC-PE-IC 法) が報告されている。そこで、本研究においても、PC-PE-IC 法を用いて ClO_4^- を定量することにした。本研究で用いた PC-PE-IC 法の概略図を図 1 に示す。イオンクロマトグラフ (ダイオネクス, ICS-1000) には、ガードカラム (ダイオネクス, IonPac AG16 2×50 mm), 分離カラム (ダイオネクス, IonPac AS16 2×250 mm), オートサプレッサー (ダイオネクス, ASRS300 2 mm, リサイクルモード) が装備されている。濃縮カラム (ダイオネクス, IonPac TAC-ULP1 5×23 mm) には、交換容量が 25 $\mu\text{eq}/\text{column}$ の大容量の試料導入に適した高交換容量のカラムを使用した。カラムヒーターの温度は、 30°C に設定した。溶離液は 120 mM NaOH (関東化学), 溶離液流量は 0.25 mL/min とした。試料溶液などの濃縮カラムへの送液は、6 方バルブを装備したシリンジポンプ (Kloehn, V6 pump) を用いた。シリンジポンプによる H_2O , 試料および希薄溶離液 (10 mM NaOH) の送液体積, 流量, 流路は、パーソナルコンピュータにより制御した。分析シーケンスは表 1 のとおりである。

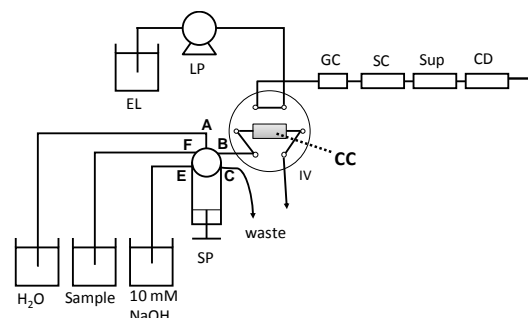


図 1 PC-PE-IC 法の概略図

EL, 溶離液; LP, 送液ポンプ; SP, シリンジポンプ; IV, インジェクションバルブ; CC, 濃縮カラム; GC, ガードカラム; SC, 分離カラム; Sup, サプレッサー; CD, 電気伝導度検出器

表 1 PC-PE-IC 法のシーケンス

①	シリンジの洗浄	シリンジポンプ (SP) で H_2O 10 mL を 10 mL/min で吸引し (A のポジション), waste に H_2O 10 mL を 10 mL/min で送液 (C のポジション)
②	試料の濃縮	SP で試料 4 mL を 10 mL/min で吸引し (F のポジション), 濃縮カラム (CC) に試料 4 mL を 2 mL/min で送液 (B のポジション)
③	シリンジの洗浄	SP で H_2O 10 mL を 10 mL/min で吸引し (A のポジション), waste に H_2O 10 mL を 10 mL/min で送液 (C のポジション)

④	共存イオン種の除去	SPで10 mM NaOH 5 mLを10 mL/minで吸引し(Eのポジション), CCに10 mM NaOH 5 mLを2 mL/minで送液(Bのポジション)
⑤	ClO_4^- の定量	インジェクションバルブ(IV)をインジェクションモードに切り替え, CCに保持されている ClO_4^- をイオンクロマトグラフに導入

(2) ClO_4^- のポストカラム濃縮

一般的に、フィルター法によるエアロゾルの捕集は1試料を24時間以上かけて捕集する。一方、エアロゾル連続捕集器を用いたオンライン分析では、経時的に ClO_4^- の濃度変化を追跡するため、1試料のサンプリング時間をできるだけ短くしたい。しかし、大気エアロゾルのサンプリング時間が短いと ClO_4^- が検出出来ない可能性がある。そこで、ポストカラム濃縮を用いて、イオンクロマトグラフにおける ClO_4^- の検出感度をさらに向上させることにした。ポストカラム濃縮器による試料の濃縮機構を図2に示す。分離カラムにより分離された試料(ClO_4^-)が溶媒透過性チューブ(ナフィオンチューブ)を通過すると、チューブ内の水蒸気はチューブの外側を流れる N_2 ガスにより除去される。時間の経過とともに(図2の $t=1 \rightarrow t=2 \rightarrow t=3$)、 ClO_4^- は徐々に濃縮されてゆく。

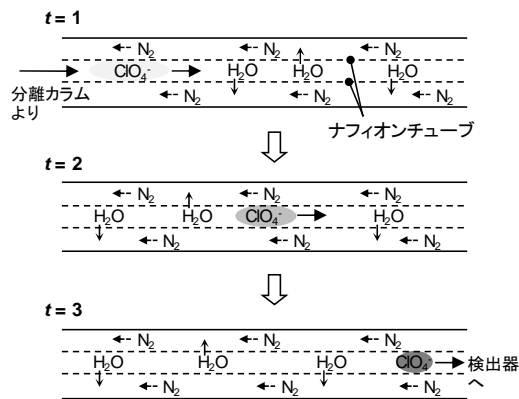


図2 ポストカラム濃縮器の濃縮機構

(3) 大気エアロゾル中 ClO_4^- のオンライン分析

図3に、大気エアロゾル中 ClO_4^- オンライン分析システムの概略図を示す。エアポンプにより吸引された大気は、ウエットデニューダーでガス成分を除去され、続いてエアロゾル連続捕集器でエアロゾル成分が捕集、抽出される。非溶存成分の除去フィルターを通過したエアロゾル抽出液中の ClO_4^- は、先に構築したPC-PE-IC法にポストカラム濃縮法を組み合わせ合わせた分析システムにより定量される。本システムを徳島市で稼働させ、大気エアロゾル中 ClO_4^- の連続分析を行い、 ClO_4^- の挙動について検討した。

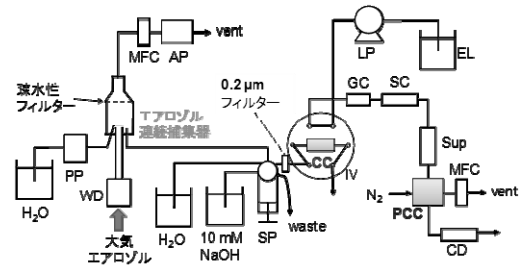


図3 大気エアロゾル中 ClO_4^- オンライン分析システムの概略図

EL, 溶離液; LP, 送液ポンプ; AP, エアポンプ; PP, ペリスタポンプ; WD, ウエットデニューダー; SP, シリンジポンプ; IV, インジェクションバルブ; CC, 濃縮カラム; GC, ガードカラム; SC, 分離カラム; Sup, サプレッサー; PCC, ポストカラム濃縮器; MFC, マスフローコントローラー; CD, 電気伝導度検出器

4. 研究成果

(1) PC-PE-IC法の最適化

本研究で用いたPC-PE-IC法では、希薄溶離液を濃縮カラムに送液することで、濃縮カラムから ClO_4^- 以外の共存イオン種を除去する。そこで、まず始めに、濃縮カラムに対する ClO_4^- の保持容量を測定した。10 mM NaOHを溶離液(共存イオン除去液)として使い、流量1 mL/minで送液した。125 ppb SO_4^{2-} と750 ppb ClO_4^- の混合溶液100 μL を分析試料としてイオンクロマトグラフを行った。図4に得られた結果を示す。ウォーターディップと ClO_4^- の保持時間は、それぞれ0.7分と6.7分であり、 ClO_4^- の保持容量は(6.7 min - 0.7 min) \times 1 mL/minより6.0 mLと算出できた。一方、 SO_4^{2-} などのイオン種は2分以内にピークが検出された。ここで、共存イオン種の保持時間を2分とすると、共存イオン種の保持容量は(2.0 min - 0.7 min) \times 1 mL/minより1.3 mLとなる。従って、試料をプレカラム濃縮する際は、10 mM NaOHを1.3から6.0 mL程度送液すれば ClO_4^- は濃縮カラムに保持されたまま、 SO_4^{2-} などの共存イオン種が除去できると考えられる。

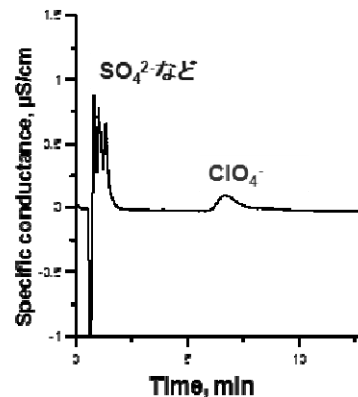


図4 濃縮カラムで ClO_4^- を溶離したときのクロマトグラム

次に、共存イオン除去液の液量を変化させながら、表1のシーケンスに従ってClO₄⁻のプレカラム濃縮・分析を行い、除去液の液量がSO₄²⁻とClO₄⁻のピーク面積に及ぼす影響について検討した。なお、分析試料は、大気エアロゾルを捕集したフィルターからエアロゾル成分を超純水中に抽出した実試料4 mLを用いた。共存イオン除去液の送液量とSO₄²⁻およびClO₄⁻のピーク面積の関係を図5に示す。SO₄²⁻のピーク面積は送液量が3 mLを超えると急激に減少したが、ClO₄⁻のピーク面積は送液量を変化させてもほぼ一定であった。SO₄²⁻のピーク面積は送液量が5 mL以上でほぼ一定になったことから、ClO₄⁻を濃縮カラムに保持させたまま、SO₄²⁻などの共存イオンを除去するのに最適な除去液の送液量を5 mLとした。この結果は、図4の結果とも合致している。

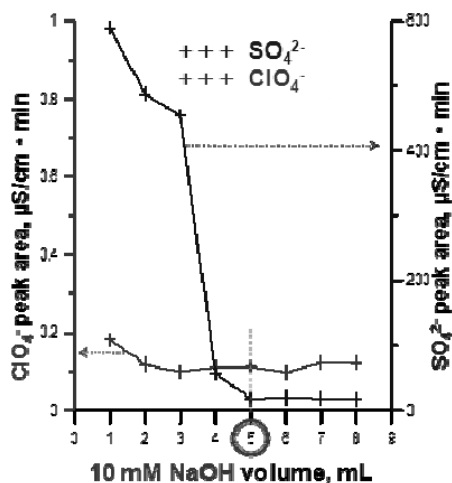


図5 共存イオン除去液の送液量とSO₄²⁻およびClO₄⁻のピーク面積の関係

図6に、大気エアロゾルを捕集したフィルターからエアロゾル成分を超純水中に抽出した実試料を分析試料として、PC-PE-IC法を用いてClO₄⁻を分析したときのクロマトグラムを示す。図6には、共存イオン除去液の送液量に1 mLと5 mLを用いたときの結果を示しているが、除去液を5 mLにすることで、SO₄²⁻などのピーク高さが大幅に減少し、ClO₄⁻の検出時におけるベースラインがより安定していることが分かる。そこで、今後、ClO₄⁻をプレカラム濃縮する際は、除去液の送液量を5 mLにして実験を進めることにした。また、ClO₄⁻を4 mL、除去液を5 mLとしたときの検量線は、 $y = 0.0765x + 0.0083$ (x : ClO₄⁻濃度, ppb; y : ClO₄⁻ピーク高さ, μS/cm), $r^2 = 0.997$ となり、検出限界値は、 $S/N = 3$ で0.72 ppbと計算され、10 ppbのClO₄⁻を用いたときの繰り返し精度は、4.35% ($n = 3$)と良好な結果が得られた。

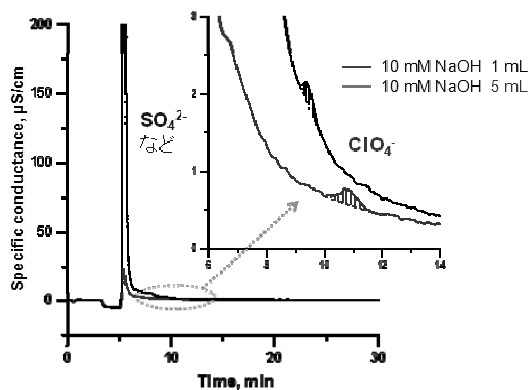


図6 共存イオン除去液1 mLと5 mLを用いたときのクロマトグラム

(2) ClO₄⁻のポストカラム濃縮

長さ100 cmのナフィオンチューブを用いて、図7のような濃縮器を製作した。ナフィオンチューブは、側面に直径1 mm程度の穴を開けたPEEK支柱(ダイオネクス, i. d. 0.76 mm, o. d. 1.57 mm, length 1 cm)の中を通り、迷路状にアルミボックス(タカチ電機工業, TD型アルミダイキャストボックス, TD9-12-4)の中に収納されている。試料の出入口にはフェラル(ダイオネクス, P/N 43225)とフィッティング(ダイオネクス, P/N 43275), N₂の出入口にはI型フィッティング(アイシス, VFI146, 1.5 - 4.0 mm ID用)が接続されている。この濃縮器を用いて、ClO₄⁻のポストカラム濃縮を行った。濃縮器は、サブレッサーの上流に配置すると溶離液中のNa⁺により濃縮率が低下してしまうため、サブレッサーと電気伝導度検出器の間に配置した。濃縮器は、カラムオープン(80 °C)内に収納し、N₂ガスの流量(10 SLPM)は、マスフローコントローラーで制御した。なお、ポストカラム部に濃縮器を接続した以外の分析条件は、先に検討したPC-PE-IC法で用いた分析システムと同じである。

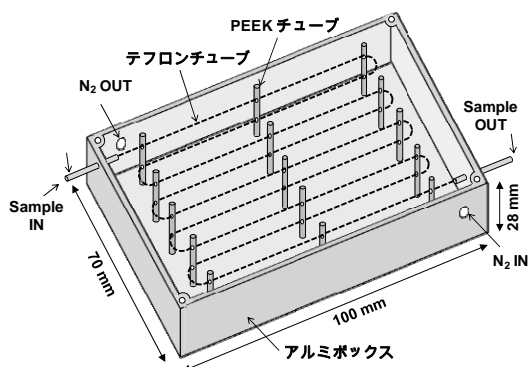


図7 長さ100 cmのナフィオンチューブを用いたClO₄⁻濃縮器

図8に、1 ppb ClO_4^- をポストカラム濃縮したときの ClO_4^- のピーク付近を拡大したクロマトグラムを示す。図8には、比較としてポストカラム濃縮器を用いなかった場合のクロマトグラムも示している。ポストカラム濃縮を行うことにより、検出感度が明らかに上昇したことがわかる。図9に、ポストカラム濃縮ありとなしにおける ClO_4^- の検量線を示す。検量線の傾き（ポストカラム濃縮なし：0.0402，ポストカラム濃縮あり：0.309）から、ポストカラム濃縮器を用いることにより、 ClO_4^- を7.7倍感度良く検出できていることがわかる（検出限界値： $S/N=3$ で0.10 ppb）。また、10 ppbの ClO_4^- を用いたときの繰り返し精度は、3.63% ($n=3$)と良好な結果が得られた。

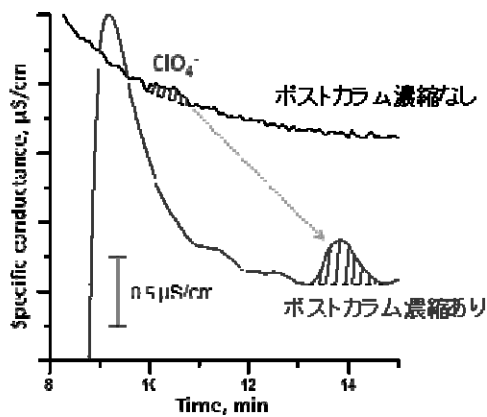


図8 ポストカラム濃縮ありとなしの ClO_4^- のクロマトグラム

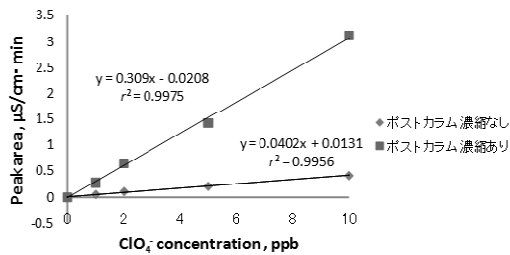


図9 ポストカラム濃縮ありとなしの ClO_4^- の検量線

(3) オンライン分析システムによる大気エアロゾル中 ClO_4^- の追跡

構築したオンライン分析システムを用いて、大気エアロゾル中 ClO_4^- の濃度変化を3時間毎に追跡した。 ClO_4^- の検出限界値は0.35 ng/m^3 （サンプリング体積：1.08 m^3 ）である。図10に、3時間捕集した試料の典型的なクロマトグラムを示す。 ClO_4^- のピーク高さは0.445 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，ピーク面積は0.362 $\mu\text{S}/\text{cm}\cdot\text{min}$ であった。大気エアロゾル中 ClO_4^- 濃度に換算すると4.33 ng/m^3 となり、本分析システムで ClO_4^- の検出は十分可能である。図11に、冬

季の徳島において、大気エアロゾル中 ClO_4^- 濃度を3時間毎に追跡したときの結果を平均気温および平均相対湿度とともに示す。なお、大気エアロゾル中の ClO_4^- 濃度をこのような時間分解能で測定した報告は本研究が初めてである。また、図中のN.A.は、分析システムの不具合で定量できなかった試料である。この期間における ClO_4^- 濃度範囲は検出限界以下(14試料)から18.6 ng/m^3 であり、大きな日内変動が観測された。また、気温が高い日中に、 ClO_4^- は高濃度になる傾向がみられた。平均気温と ClO_4^- 濃度の相関図を図12に示す（気温と ClO_4^- 濃度の相関係数 $r=0.30$ ）。これまでに、大気中 ClO_4^- 生成機構の1つとして、式(1)、(2)に示した光化学反応が報告されており、本研究で採取したエアロゾルにおいても、同様の反応を経て ClO_4^- が生成した可能性が示唆された。

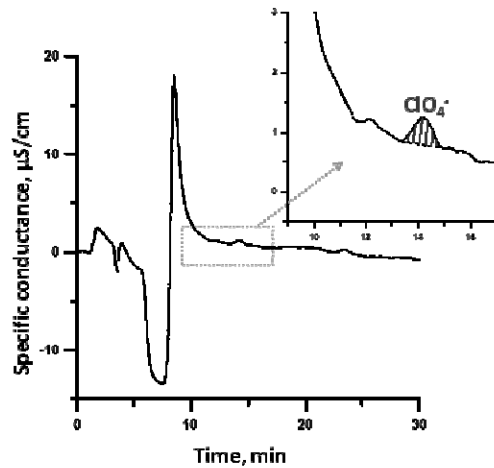
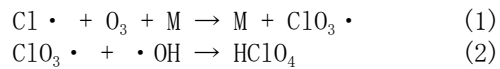


図10 3時間捕集した試料の典型的なクロマトグラム（右上のクロマトグラムは点線を拡大したもの）

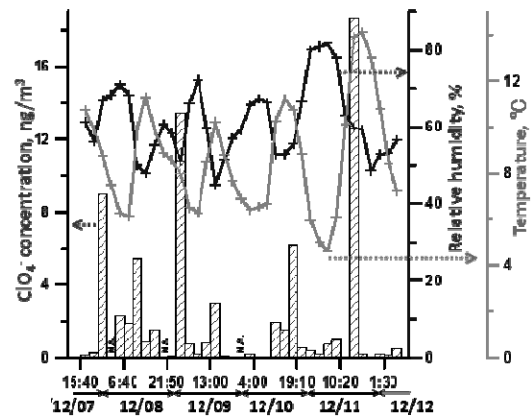
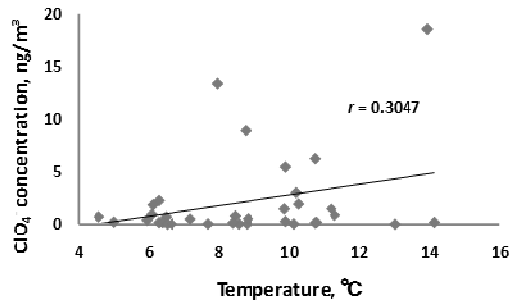


図11 徳島市の冬季における大気エアロゾル中 ClO_4^- の日内変化



研究者番号：

図 12 気温と大気エアロゾル中 ClO₄⁻濃度の関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 2 件)

- ① Masaki Takeuchi, Kaoru Yoshioka, Yusuke Toyama, Ai Kagami, Hideji Tanaka, On-line measurement of perchlorate in atmospheric aerosol based on ion chromatograph coupled with particle collector and post-column concentrator, Talanta, 査読有り, 97, 2012, 527-532. DOI: 10.1016/j.talanta.2012.05.009

〔学会発表〕 (計 5 件)

- ① Masaki Takeuchi, Kaoru Yoshioka, Yusuke Toyama, Ai Kagami, Hideji Tanaka, On-line measurement of perchlorate in atmospheric aerosol based on ion chromatograph coupled with particle collector and post-column concentrator, 6th Shanghai International Symposium on Analytical Chemistry, Oct. 17, 2012, Shanghai New International Expo Centre, Shanghai, China

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tokushima-u.ac.jp/ph/faculty/labo/pcl/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹内 政樹 (TAKEUCHI MASAKI)

徳島大学・大学院ヘルスバイオサイエンス研究部・准教授

研究者番号：10457319

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()