

# 過塩素酸イオンの分析について

穂積 哲彦 牧口 茂紀 矢野 公一

## 要 旨

過塩素酸イオンについて、測定方法の検討を行なった。当所有のイオンクロマトグラフィ(検出器：電気伝導度計)では感度が低かったため、試料の加熱濃縮と機器のサンプリングループの容量増を検討した。その結果、試料の検出下限値 0.5µg/L、定量下限値 2µg/L が得られた。この方法を用いて環境水の実態調査を行なった。その結果、河川水では全 16 検体のうち 1 検体が、定量下限値以上であった。湖水では全 4 検体のうち定量下限値以上は無かった。その他の試料についても全体的に過塩素酸イオン濃度は低かった。

## 1. 緒言

過塩素酸イオン  $\text{ClO}_4^-$  は、1997 年に米国で初めて環境水中に検出された物質である。現在アメリカ EPA、テキサス工科大などが、過塩素酸イオンの分析法、環境水の実態調査および人体への影響について調べている<sup>1)</sup>。

過塩素酸イオンの最大の問題点は、人体の甲状腺機能に悪影響を与えることである。甲状腺での甲状腺ホルモン生産時、必須のヨウ素の吸収を妨害する。また過塩素酸イオンは植物中に濃縮される傾向があり、それら植物を飼料作物として摂取した牛の乳に、また人の母乳中にも高濃度で含まれていることが知られている<sup>2)</sup>。

以上より過塩素酸イオンの動向把握は重要であり、当所でも測定する必要があると考え、本調査を行なった。

## 2. 方法

EPA の定めた分析方法<sup>3)</sup>は、イオンクロマトグラフィ + 質量分析計である。また試料の自動前濃縮装置、大容量試料の注入に対応した部品を使用している。当係にはイオンクロマトグラフィがあり、過塩素酸

イオンの測定が可能であるが、その定量下限値は約 0.5mg/L であった。環境試料の測定では高感度化が必要であり、以下の 2 点を検討した。

検討点 試料の加熱濃縮  
検討点 サンプリングループ容量増加

### 2-1 使用装置

イオンクロマトグラフィ (IC)  
本体：Dionex IC1000(電気伝導度計)  
オートサンプラー：AS50、溶離液生成機：RFC30

### 2-2 分析条件

使用カラム：Dionex AG17+AS17, 4 × 150mm  
流速：1.5ml/min. カラム温度：35  
溶離液組成：KOH 35mmol  
サブレッサー：ASRS Ultra II 4mm  
試料ろ材 0.45µm PTFE フィルター、Millipore 超純水

検討点 では、過塩素酸イオンは固相抽出、イオン交換による濃縮は難しいため、加熱濃縮によった。加熱による過塩素酸イオンの損失は無視できた。表 1 に回収率試験の結果を示す。

表 1 過塩素酸イオン回収率

回収率	(n=3)
103%	(平均)

実試料 100mL に過塩素酸イオンが 0.005mg/L になるように標準液を添加し、20 倍に加熱濃縮後測定

検討点 のサンプリンググループ変更による試料量の増加では、25 $\mu$ L から 100 $\mu$ L へ容量を増した。これ以上の大容量化は、溶液のイオン強度がサプレッサーの能力を超える恐れがあり行なわなかった。これらの結果、試料の検出下限 0.5 $\mu$ g/L、定量下限 2 $\mu$ g/L が得られた。表 2 に標準液 0.1mg/L を使用した場合の検出下限値、定量下限値の算出例を示す。

表 2 検出下限値等

機器の能力	
標準偏差( )	0.0033 mg /L (n=9)
変動係数(%)	3.3%
検出下限(3 )	0.0099mg /L 0.01 mg /L
定量下限( 10 )	0.033 mg /L 0.04 mg /L
20 倍濃縮試料の場合	
検出下限	0.01 $\div$ 20 = 0.0005 mg /L
定量下限	0.04 $\div$ 20 = 0.002 mg /L

### 2-3 検量線例

図 1 に実際の検量線例を示す。検量線の直線性が確認できた。

### 2-4 分析フロー

分析フローは下記の通りである。

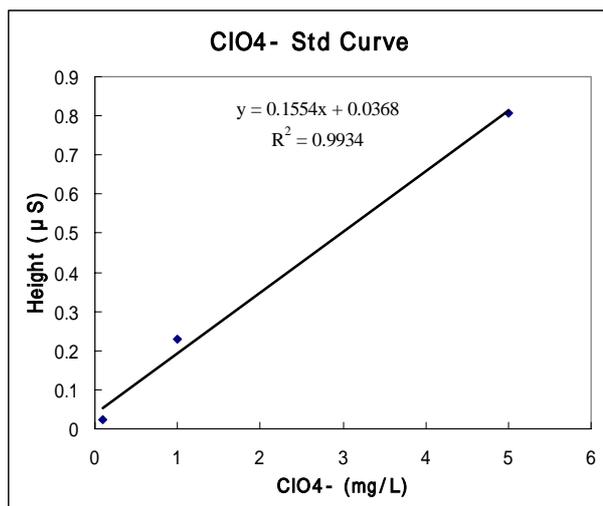
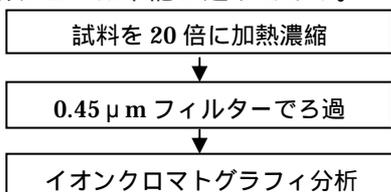


図 1 検量線

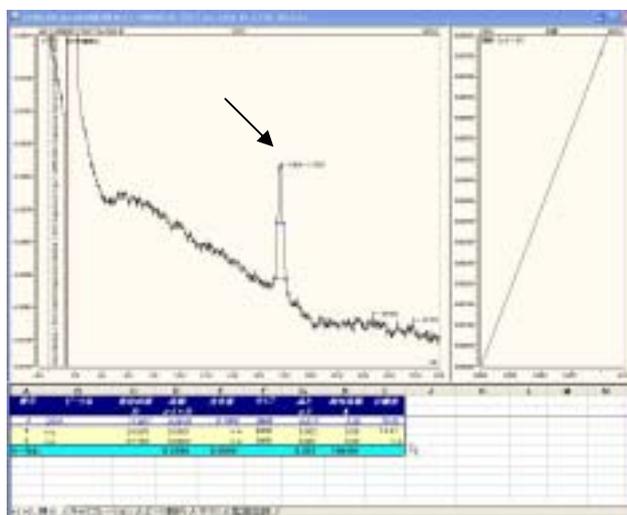


図 2 標準液 0.1mg/L のクロマトグラム

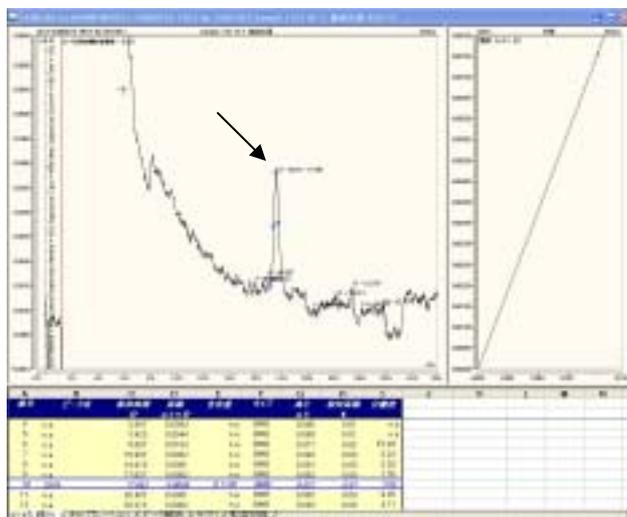


図 3 (地下水 + 標準液)(0.1 mg/L)のクロマトグラム

## 2-5 クロマトグラム

図2に標準液(0.1mg/L)でのクロマトグラムを示す。良好なピーク形状が得られた。

図3に(地下水試料+標準液)(0.1 mg/L)のクロマトグラムを示す。良好なピーク形状が得られた。

加熱濃縮後の試料では共存物質のピークが重なる場合があった。定性能力は保持時間のみに依存し、質量分析計を使用した場合に比較すると劣る。しかし現状の機器を用いて、概略の過塩素酸イオンの濃度を知る初期の目的は最低限満足できた。

## 3. 結果

検討した測定方法を用い、札幌市とその周辺の水環境の分析を行なった。結果を表3に示す。

表3 札幌市とその周辺の水環境の分析結果

試料区分	濃度区分	検体数	濃度 (μg/L)
河川水 (16件)	2.0 μg/L	1/16	2.5
	0.5μg/L ~ < 2.0 μg/L	2/16	(0.5, 0.6)
	< 0.5μg/L	13/16	
洞爺湖 湖水 (4件)	2.0 μg/L	0/4	
	0.5μg/L ~ < 2.0μg/L	3/4	(0.5,0.6,0.8)
	< 0.5μg/L	1/4	
事業場 水 (8件)	2.0 μg/L	2/8	5.5, 7.9
	0.5μg/L ~ <2.0 μg/L	0/8	
	< 0.5μg/L	6/8	
地下水 (19件)	2.0 μg/L	2/19	3.1, 7.9
	0.5μg/L ~ < 2.0 μg/L	1/19	(1.1)
	< 0.5μg/L	16/19	
水道水 (1件)	2.0 μg/L	0/1	
	0.5μg/L ~ < 2.0 μg/L	0/1	
	< 0.5μg/L	1/1	

河川水では、全16検体のうち定量下限値以上が1検体で、濃度は2.5μg/Lであった(熊の沢川)。検出

下限値以上定量下限値未満は2検体あり、濃度は0.5、0.6μg/Lであった。残り13検体は検出下限値以下であった。

花火の影響があると考えた洞爺湖水では、全て定量下限値以下であった。

事業場水では定量下限値以上が2検体あり、5.5(衛研排水)、7.9μg/L(手稲鉾山処理水)であった。

地下水は、定量下限値以上が2検体あり、3.1、7.9μg/Lであった。

水道水(当研究所水)は、定量下限値以下であった。測定結果は全体的に低濃度であった。EPAの飲料水等価基準24.5μg/L、カリフォルニア飲料水基準6μg/Lと比べても問題はないと考えられる。

## 4. 結語

当係にあるイオンクロマトグラフィを利用し、過塩素酸イオンを分析するため、試験法を検討した。問題点は感度が0.5mg/L程度で、高感度化が必要なことであった。以下の2点を検討した。

試料の加熱濃縮

サンプリンググループ容量増加

その結果、試料の検出下限値0.5μg/L、定量下限値2.0μg/Lが得られた。検討した測定法を用い、環境水の実態調査を行った。その結果、濃度は全体的に低かった。

## 5. 参考文献

- 1) Andrea B. Kirk, Environmental perchlorate: Why it matters, ANALYTICA CHIMICA ACTA Vol.567, No.1,4-12
- 2) Andrea B.Kirk et al., Perchlorate and Iodine in Dairy and Breast Milk, Environ. Sci. Technol. 2005, 9, 2011 - 2017
- 3) Purnendu K. Dasgupta et al., The Origin of Naturally Occurring Perchlorate: The Role of Atmospheric Processes. Environ. Sci. Technol. 2005, 39, 1569 - 1575