

鉛・6価クロムをはじめとする 有害金属分析の前処理法の紹介 および自動化のご提案

エムエス機器株式会社



なぜ、無機分析の前処理に 自動化が求められるのか？



複雑な前処理ステップにおける懸念事項

・ヒューマンエラー

→ 試薬の種類や量、ステップなどの処理ミス

・再現性問題

→ 処理日や処理操作スキルの違いによる結果の相違

・身体的負担

→ 連続処理による負担、生産性の低下

・有害物質を隔離

→ 酸・アルカリへの人体暴露



さらに・・・前処理後、分析へのオンライン化も



ギルソン社製リキッドハンドリング・ロボットとは？



無機分析前処理装置に必要とされる仕様として

- ① 耐蝕性(耐強酸)
- ② コンタミネーションフリー
- ③ 各種アプリケーション用オプション



非金属・強酸対策＋液面検知対策

→ ・ニードルを電気伝導性の非金属素材で構成。

カーボングラファイト含有樹脂などを採用。



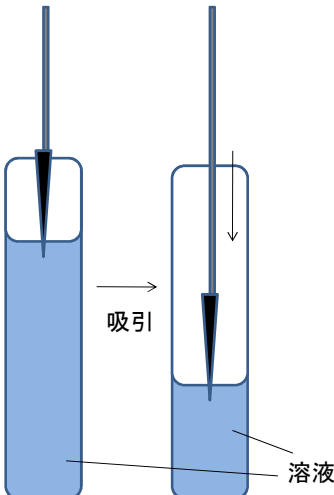
23%ニッケル溶液1mLのハンドリングにおいてキャリーオーバーは観測されなかった。

キャリーオーバー率 = 0.000068%以下



M&S Instruments Inc.

液面検知機能とは



吸引

溶液

ニードル先端が液に触れる面積を最小限に抑える

さらに…

リンス(洗浄)のステップも組み合わせることで
コンタミネーションを極小に!

7

エムエス機器株式会社

M&S Instruments Inc.

無機分析前処理アプリケーションの代表例

- ① サンプル希釈及び試薬添加
- ② 固相抽出

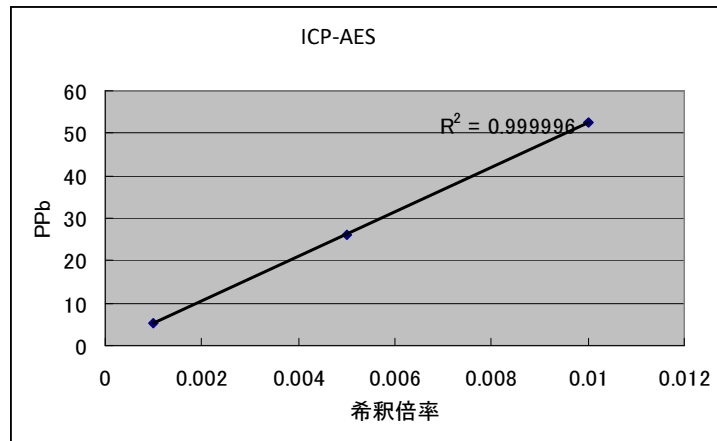
8

エムエス機器株式会社

希釈分注アプリケーションでの精度

分注・希釈精度: サンプル・ニッケル

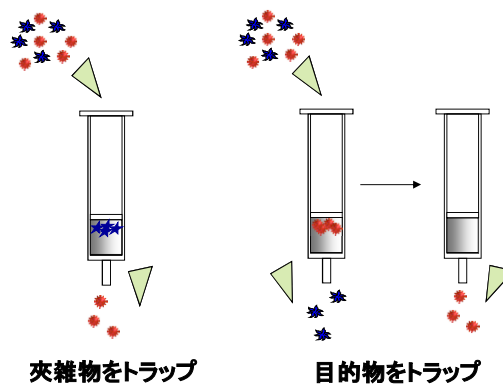
希釈倍率 (x100, x200, x1000) 測定 ICP-AES測定



固相抽出アプリケーション

固相抽出とは?

- = 目的物
- ★ = 夾雑物



逆相、順相、イオン交換、キレート、分子認識などの固定相(モード)がリリースされている。サンプルの特性やマトリックスに合わせて使い分ける事ができる。



GX-ASPECシステム

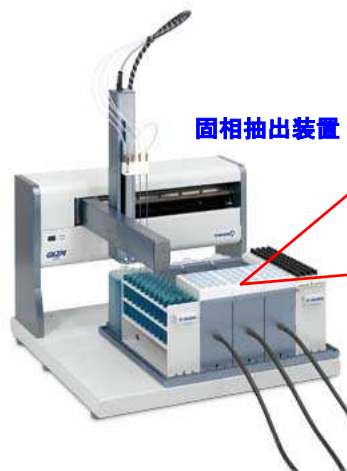
(Auto Sample Preparation w/ Extraction Column)



各モジュール



送液ポンプ



固相抽出装置

固相カラム

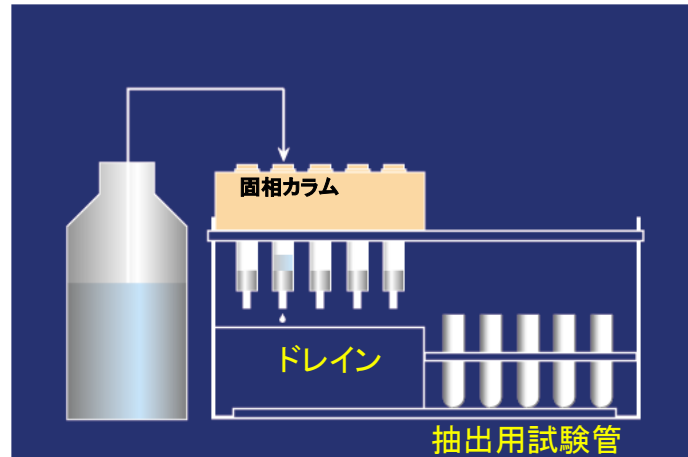
回収容器

ドレイン

固相抽出用ラック



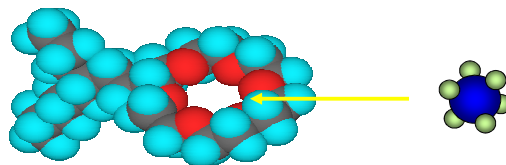
ASPECによる抽出原理



固相抽出アプリケーション:分子認識ゲル

分子認識ゲルとは・・・？

大環状化合物(Macro Cyclic compound)が特定元素を認識(保持)する性質を利用。ペダーセン等により発見され1987年にノーベル賞を受賞。パラジウム製錬など工業規模での利用が有名。



分子認識ゲル六価クロム・篇



AnaLig Cr-02
(IBC Advanced Technologies製)



六価クロム篇:

六価クロム抽出

六価クロムを特異的に保持する分子認識ゲル用いる。



MetaSEP Analig Cr-02 (250mg/3mL)
抽出プロトコール

ステップ	工程	溶液	容量	流速
1	コンディショニング	3M塩酸/EtOH	3mL	5mL/min
2	コンディショニング	超純水	20mL	10mL/min
3	コンディショニング	リン酸緩衝液	5mL	10mL/min
4	サンプルアプライ	-	10mL	1mL/min
5	洗浄	リン酸緩衝液	3mL	5mL/min
6	溶出	4M塩化ナトリウム	4mL	2mL/min



溶出液をジフェニルカルバジド法に従い測定。

※ICP,AAなどで測定する際は溶出液として5M硝酸を用いる。



六価クロム篇:ねじ

ねじ

JIS H8625に準拠して3価クロメートメッキねじを熱水抽出し、抽出液を分子認識ゲルにより50倍濃縮して測定。



サンプル	測定値
ねじ抽出液	5.7±0.8

※n=3, 単位:ng/cm²



六価クロム篇:RoHS

RoHS関連 (添加回収試験)

EPA3060Aに準拠しポリスチレン粉砕物及び塗料をアルカリ溶液により溶出させたサンプルを分子認識ゲルにより抽出処理した。

▼
ポリスチレン粉砕物

サンプル	回収率
樹脂抽出液	93.7±0.3%

※n=3, 1ppm Cr(VI)添加

塗料

サンプル	回収率
塗料抽出液	71.1±2.0%

※n=3, 1ppm Cr(VI)添加



六価クロム篇: 土壌

土壌関連 (添加回収試験)

環境省告示十九号に準拠し弱アルカリ溶液による溶出液をサンプルとして供した。



左から、アルカリ抽出液、カラム通過液、最終溶出液

サンプル	回収率
土壌抽出液	88.5±0.5%

※n=3, 1ppm Cr(VI)添加



六価クロム篇: 排水

排水関連



油脂、界面活性剤、金属粉など有機/無機物が複雑な組成で混在する。



抽出法の考案

① 希釈及びpH調整

→ アセトニトリルにより希釈し粘性を下げ、六価クロムの形態変化を防止するためpHを調整。

② 有機物の除去（固相抽出）

→ 逆相カラムにて油脂など有機系物質を除去。

③ 無機物の除去及びCr(VI)濃縮（固相抽出）

→ 六価クロムを特異的に保持するゲルを採用。
三価クロム等の無機物と残存する有機物を除去。



工業廃水前処理各工程の液性

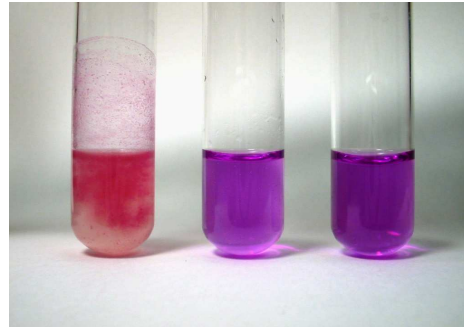


左から、排水原液、アセトニトリル希釈液、C-18固相処理、分子認識ゲル抽出液



六価クロム篇：排水

工業廃水添加回収試験結果



左から、排水原液、前処理後、標準液

サンプル	回収率
工場排水	91.0±1.0%

※n=3, 1ppm Cr(VI)添加



分子認識ゲル鉛・篇



AnaLig Pb-02
(IBC Advanced Technologies製)



分子認識ゲルによるPb(II)選択抽出

MetaSEP Analig Pb-02プロトコール

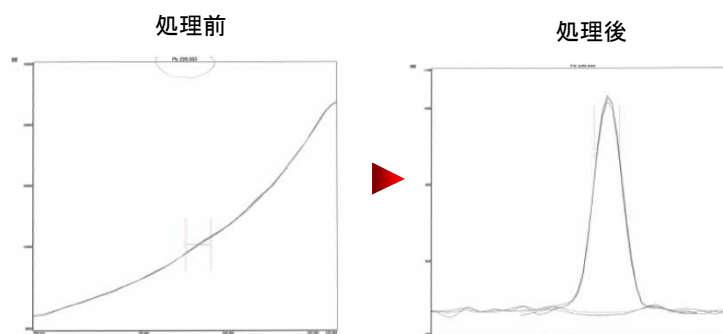
ステップ	工程	溶液	容量	流速
1	コンディショニング	2M硝酸	3mL	5mL/min
2	コンディショニング	超純水	10mL	10mL/min
3	コンディショニング	0.03M EDTA	3mL	5mL/min
4	コンディショニング	超純水	10mL	10mL/min
5	サンプルアプライ	-	-mL	1mL/min
6	洗浄	2M硝酸	3mL	5mL/min
7	洗浄	超純水	10mL	10mL/min
8A	溶出A	0.03M EDTA	4mL	2mL/min
8B	溶出B	4M KCl/0.1M硝酸	4mL	2mL/min

※溶出AはAAS,ICP向け溶出。溶出BはPARなど発色法を採用する際に使用。

無電解ニッケルめっき液、銅鉍熔解液などの高濃度マトリックス中に存在する微量鉛の抽出に成功。



処理例



高濃度アルミニウム・マトリックスからの微量鉛抽出事例。



鉛篇: RoHS

RoHS関連抽出結果

鉛低含有ステンレスを王水に分解・液化し、5倍希釈したものをサンプルとして供した。

プロトコル変更点

ステップ	工程	溶液	容量	流速
6	洗浄	王水5倍希釈溶液	3mL	5mL/min
7	洗浄	超純水	10mL	10mL/min

抽出結果

サンプル	測定値
ステンレス鋼	12.0±0.2

※n=3, 単位:mg/kg



鉛篇: 食品

食品関連抽出結果

プロトコル変更点

ステップ	工程	溶液	容量	流速
6	洗浄	0.2M トリス	3mL	5mL/min
7	洗浄	超純水	10mL	10mL/min
8	洗浄	2M硝酸	3mL	5mL/min
9	洗浄	超純水	10mL	10mL/min

添加回収試験結果

サンプル	回収率
トマトジュース	86.4±1.7%

※n=3, 単位:ppm



環境水・Cr(VI)篇

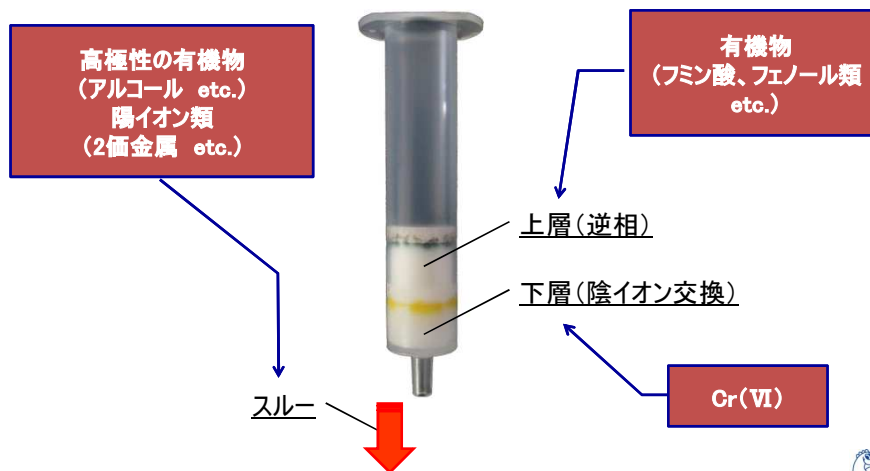
逆相 - イオン交換・二層カラム

環境水中の六価クロム測定は濃度低下など添加回収試験に失敗するケースが存在する。
形態変化を考慮した有効な前処理法が存在せず、苦慮する事が多い。

今回は濃度低下の原因となる有機物を逆相樹脂にてトラップし、その下流には六価クロム濃縮用に陰イオン交換樹脂を配したカスタムカラムを作成し、その効果を確認した。



逆相 - イオン交換・二層カラム



ミックスモード・抽出プロトコール



上層: InertSEP RP-1 下層: InertSEP MA-1
(双方280mg/6mL, ジェールサイエンス社製)

ステップ	工程	溶液	容量	流速
1	コンディショニング	アセトニトリル	3mL	10mL/min
2	コンディショニング	超純水	5mL	10mL/min
3	コンディショニング	1M NaOH	2mL	1mL/min
4	コンディショニング	超純水	10mL	10mL/min
5	サンプルアプライ	-	-mL	5mL/min
6	洗浄	超純水	10mL	10mL/min
7	溶出	1M NaCl	2mL	2mL/min



河川水・Cr(VI)添加回収試験結果

クロムの形態変化を抑制する為に、採水時に50mLあたり10 μ Lのアンモニア水を添加。pH8前後に調整する。

上記サンプルを遠心分離処理し、その上清を抽出試験に供した。

添加回収試験は0.01ppm相当を添加し100倍濃縮にて実施した。

サンプル	平均回収率	RSD (%)
河川水	99.6%	1.65%

※n=3, 測定: ジフェニルカルバジド法



総括

六価クロム・応用事例

- ねじ → 発色法の高感度化に成功
- RoHS → 樹脂及び塗料抽出物への応用
- 土壌 → 測定妨害物の除去
- 排水 → 有機物除去など
- 環境水 → 二層カラムを用い、濃度低化を回避

鉛・応用事例

- RoHS → 王水分解物への適応を検証
- 食品 → 高カリウム含有サンプルへの応用

全ての固相抽出アプリケーションにて良好な結果を得た。
無機分析における固相抽出システムとしての妥当性が証明された。

また各プロトコルにて使用される強酸、キレート剤などの人体暴露機会を減じ、自動化装置としての妥当性も証明された。



