

JIS K0102対応！
無機固相抽出・全自動システム応用事例
～キレート樹脂固相編②～

エムエス機器株式会社



2013年9月20日改正JIS K0102

従来法としてウラン、全亜鉛、カドミウムなどで採用されていたキレート樹脂固相による前処理がJIS K0102 工場廃水試験法にて鉄、銅、鉛、ニッケル、コバルトが新たに 適用となった。

キレート樹脂による前処理は脱塩、重金属類の濃縮などにその能力を発揮する。

近年はICP-MSの普及に伴い濃縮手法としてより、マトリックス・マッチングの手法として採用されるケースが多い。



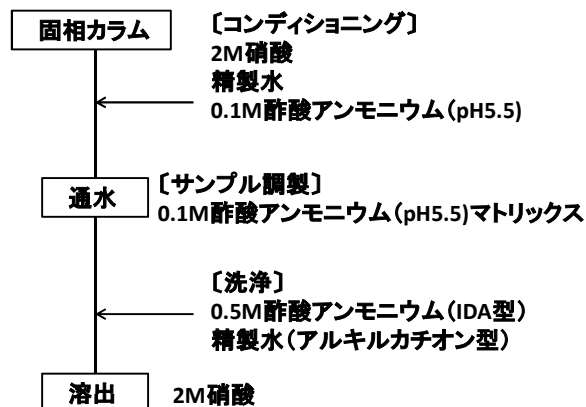
キレート固相樹脂



イミノ二酢酸型とアルキルカチオン型に大別される。
 官能基の違いにより得意とするサンプルが異なる。
 固相担体のフォーマットはディスク型、シリンジ型として
 供給されている。
 ベースゲルはポリスチレンやメタクリレートなど。



キレート樹脂固相プロトコール



耐蝕対策を完遂させた自動分注システムの開発に成功



液面検知・ピアシングなどキャリーオーバー対策を完備

・精密希釈
・固相抽出

・ICP-OES, ICP-MS
・分光光度計

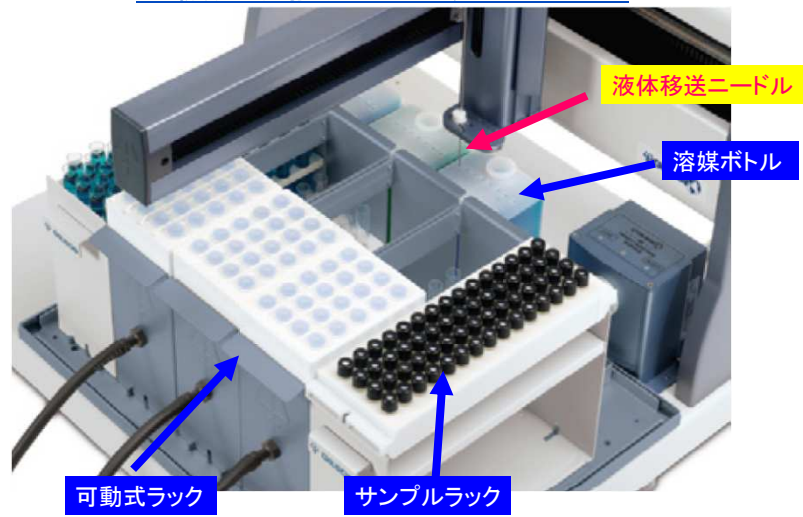
無機分析の前処理システムとして、メッキ液、RoHS関連での
応用などが既報。



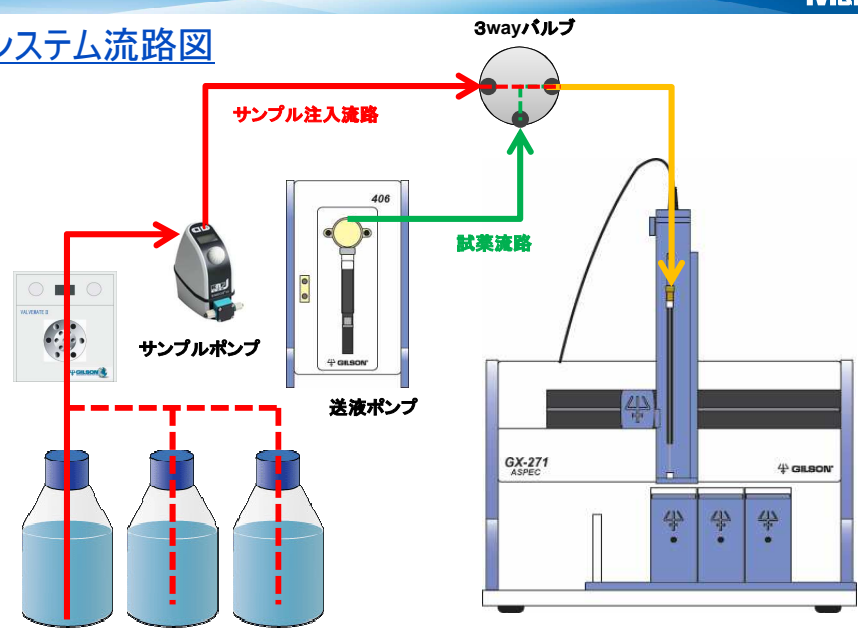
無機分析前処理自動化システム



無機分析前処理自動化システム



システム流路図



複雑な無機分析の前処理における懸念事項

・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

・有害物質の取り扱い

→ 酸・アルカリへの人体暴露

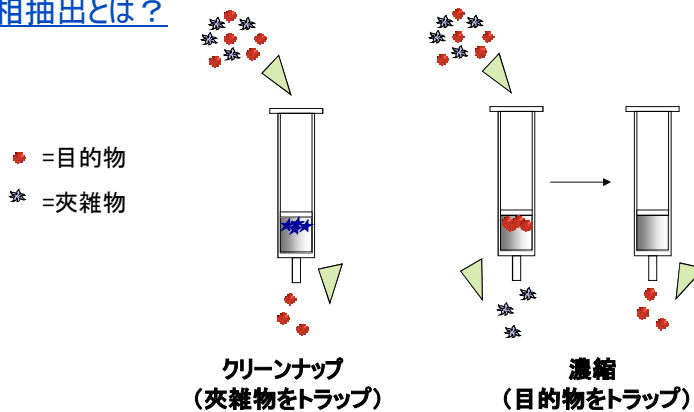
自動化で解消



9

固相抽出のアプリケーション

固相抽出とは？



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。



10

固相抽出法の前処理のケースでは

処理フロー例

- ① コンディショニング(カラムをなじませる)
- ↓
- ② サンプルロード(サンプルをカラムに通す)
- ↓
- ③ 洗浄 (夾雑物を洗い流す)
- ↓
- ④ 溶出(目的成分の回収)



多段階にわたる通液処理が煩雑
手作業で再現性を保つのは非常に困難



11

手作業/自動化システムの再現性比較

分子認識ゲルにて六価クロム1ppmを抽出し比較した

サンプル	測定値
1	0.889
2	0.935
3	0.909

手作業

平均値 :0.911
 RSD(%) :2.53%

サンプル	測定値
1	0.931
2	0.940
3	0.933

自動化システム

平均値 :0.936
 RSD(%) :0.68%

※測定値単位:ppm



自動化システムでは手作業と比べ
再現性が圧倒的に優ります



12

キレート樹脂固相フォーマット



用途に合わせて様々なフォーマットが存在する。

ディスクフォーマット

エムポア™ディスク EZカートリッジ



フィルター型のフォーマットで樹脂繊維上に固相担体を固定。
表面密度が高いことから高流速での処理が可能。

キレートディスク抽出プロトコール

ステップ	工程	溶液	容量	流速
1	コンディショニング	2M硝酸	5mL	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	0.1M酢酸アンモニウム	10mL	10mL/min
4	サンプルアプライ	-	-mL	20mL/min
5	洗浄	0.1M酢酸アンモニウム	5mL	10mL/min
6	洗浄	超純水	5mL	10mL/min
7	溶出①	2M硝酸	2.5mL	2mL/min
8	溶出②	2M硝酸	2.5mL	2mL/min

ディスクフォーマットの特性をフル活用した高流速でのメソッド構築が可能。



認証標準サンプル結果

工場廃水EnviroMAT EU-H-2

サンプル	測定値 (ppb)	認証値	回収率
Al	1.20±0.29	0.76	159.0%
V	1.02±0.25	1.16	88.1%
Co	1.11±0.07	1.12	99.4%
Ni	1.33±0.06	1.12	98.2%
Cu	1.41±0.07	1.36	103.0%
Cd	0.37±0.02	0.48	78.5%
Pb	1.10±0.06	1.12	97.9%

※n=3、サンプル容量40mL ICP-MSにて測定



シリンジフォーマット



最も一般的な固相フォーマット。
 充填される樹脂に制限がないことからキレート、イオン交換、
 分子認識など全ての無機用分離モードを備える。



17

イミノ酢酸型カラム抽出プロトコール

InertSep ME-1(250mg/6mLタイプ)

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	5mL	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	0.1M酢酸アンモニウム	10mL	10mL/min
4	サンプルアプライ	-	-mL	5mL/min
5	洗浄	0.5M酢酸アンモニウム	10mL	10mL/min
6	洗浄	超純水	10mL	10mL/min
7	溶出①	2M硝酸	2.5mL	1mL/min
8	溶出②	2M硝酸	2.5mL	1mL/min



18

水道水サンプル結果

水道水添加回収試験

サンプル	測定値(+20ppb)	測定値(+0ppb)	回収率
Fe	26.1	6.6	97.5%
Co	21.0	0.2	104.0%
Ni	20.5	5.2	76.5%
Cu	27.1	4.7	112.0%
Zn	129.2	100.1	145.5%
Cd	19.3	0.1	96.0%
Pb	19.6	0.0	98.0%
U	19.7	0.0	98.5%

※n=3、サンプル容量10mL ICP-MSにて測定



19

アルキルカチオン型抽出プロトコール

InertSep ME-2(250mg/6mLタイプ)

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	10mL	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	0.1M酢酸アンモニウム	5mL	10mL/min
4	サンプルアプライ	-	-mL	5mL/min
5	洗浄	超純水	5mL	10mL/min
6	溶出①	2M硝酸	2.5mL	1mL/min
7	溶出②	2M硝酸	2.5mL	1mL/min

アルキルカチオン型固相はマグネシウム、カルシウムの除去効率に優れる。
 洗浄(脱塩)も精製水のみで完了することから試薬由来のバックグラウンドを大幅に削減することが可能。



20

認証標準サンプル結果

認証海水BCR-505

元素	測定値(ppb)	認証値	回収率
Zn	11.8±0.8	11.2	105.4%
Cd	0.087±0.008	0.090	96.7%
Pb	0.049±0.015	0.050	98.0%

※n=4、ICP-MSにて測定



近年の傾向と対策①

ICP-MSの普及と共に高感度化が進み、脱塩やマトリックス・マッチングに主眼が置かれ濃縮効果に言及することが少なくなってきた。

(例) サンプル容量
1,000mL



10mL

5mL溶出を考慮すれば2倍濃縮程度に止まるが測定感度を勘案すると前処理としては十分に機能する。



近年の傾向と対策②

検体の増加に伴い処理時間が長くなり、一部濃度低下が問題視される元素も存在する。

(例) Fe(II)添加回収試験(100ppb)
 回収率39.9~68.7%
 標準偏差26.3%

中性域での処理となり水酸化物の生成・沈降が懸念される。
 他にもアルミニウムなどが同様な傾向にある。



近年の傾向と対策③

小容量化と水酸化物の生成に如何にして対処するか？



ワークエリアに試験管(15mL容量程度)でサンプルを設置し、
 アプライ後の試験管に洗浄液を添加・攪拌することで沈降
 した水酸化物もサンプルとしてキレート固相にアプライする。

元素	平均値	相対偏差
Fe	55.0	26.3%



Fe	92.2	3.2%
----	------	------

※添加回収試験
 pH調整後13時間放置
 100ppb

何ら問題なく対処可能である。



総括

・キレート樹脂固相への適用

- ディスク型、シリンジ型など固相カラムの形状を問わず自動化が可能であった。
- イミノ二酢酸型、アルキルカチオン型いずれの固定相においても良好な結果を得た。

・小容量化と沈降する元素への適用

- 試験管内にサンプルを設置するだけで小容量化へは対応可能であった。
- 水酸化物など沈降するサンプルについては試験管を洗浄し試験管内容物を全て固相カラムへアプライすることで対処が可能であった。



25

謝辞

オルガノ株式会社

磯 節子 様

尾崎 加奈 様

徳島大学大学院医歯学研究部

阪間 稔 教授

ジールサイエンス株式会社

古庄 義明 様

宮林 武司 様



26

JASIS 2015



エムエス機器
7ホール
小間No. 7A-401

