

ICP-AES及びAA無機分析前処理の自動化

～固相抽出篇～

エムエス機器株式会社

無機分析前処理システム

耐蝕性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
- ・ICP-OES、SVインジェクター

無機分析の前処理システムとしての基礎評価は完了



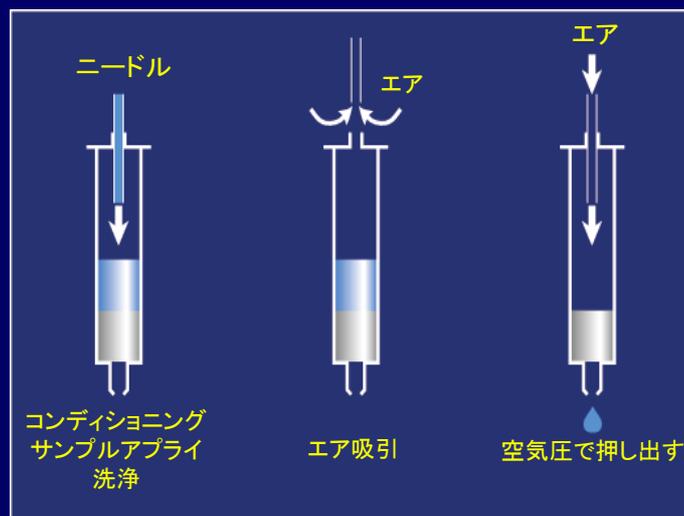
応用例として無機固相抽出の自動化

GX-ASPECシステム

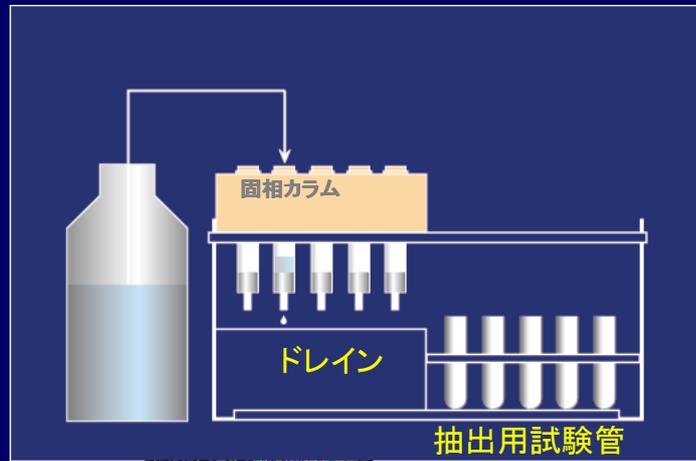
(Auto Sample Preparation w/ Extraction Column)



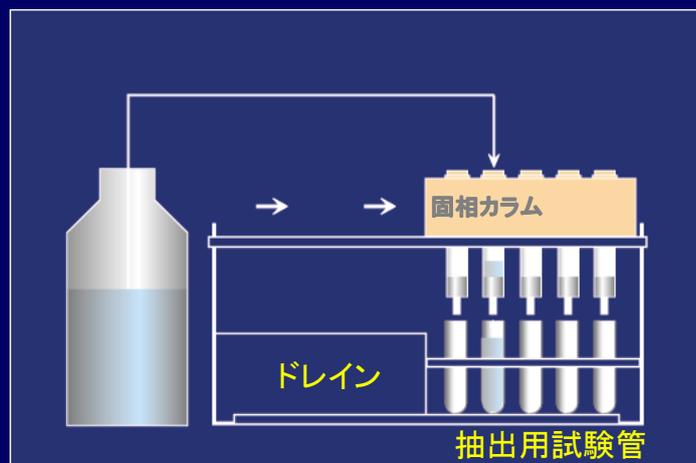
抽出原理



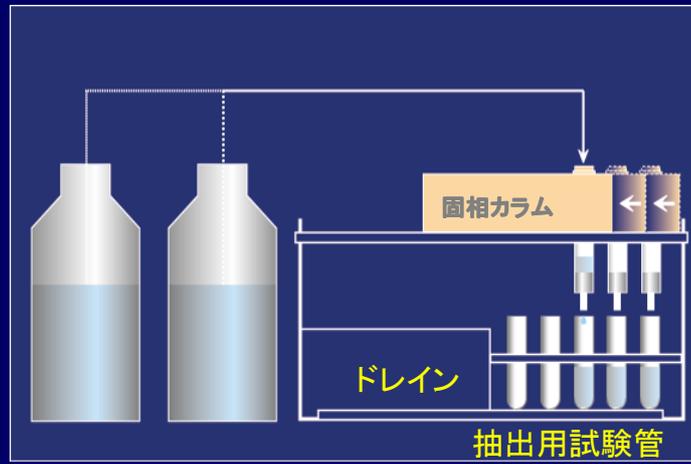
抽出原理



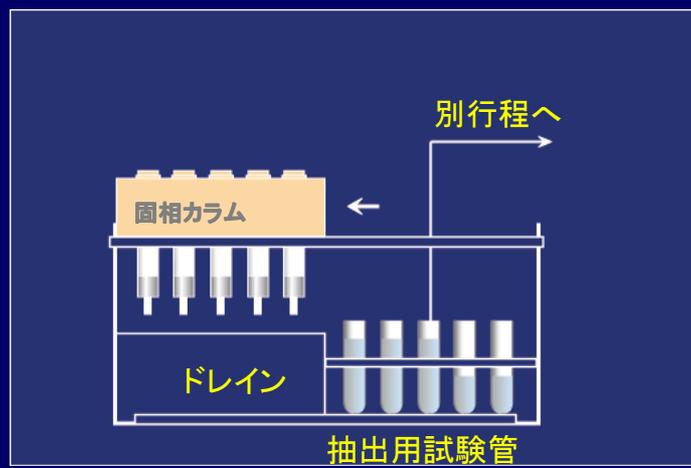
抽出原理



抽出原理



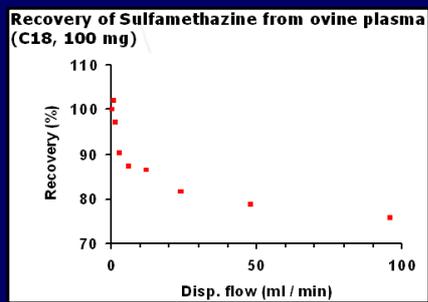
抽出原理



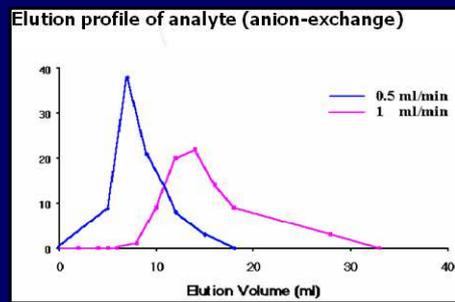
抽出原理



抽出原理



from : Ph. Hubert et al / J. Chromatogr. 622 (1993) 53 - 60



V. Desauziers, E. Mines d'Alès / Deauville Conference, Paris 1995

SPEアプリケーション①

キレート樹脂篇



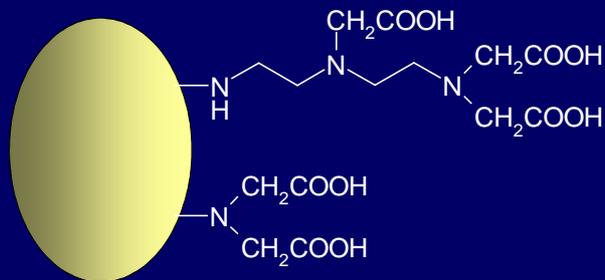
河川水や海水中の微量金属濃縮・クリーンアップ手法として注目される。

環境省告示百二十三号にて全亜鉛測定の前処理法としてキレート樹脂による固相抽出法が採用。

(平成十五年十一月)

キレート篇

Nobiasキレート PA-1
(日立ハイテクノロジーズ製)



イミノ二酢酸とエチレンジアミン三酢酸の混合型樹脂。

キレート篇



Nobiasキレート PA-1

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | *1 | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | *2 | | | | | | | | | | | | | | | |

>90%
>70%
>50%
>10%
=0%
=未検討

通常用いられるイミノ酢酸型と異なり中性域では第1族、第2族元素が捕捉されない特性を持つ。

Nobiasキレート PA-1

抽出プロトコール

コンディショニング

| | | |
|------|----------|------------|
| 5mL | アセトニトリル | (10mL/min) |
| 10mL | 3M 硝酸 | (20mL/min) |
| 20mL | 超純水 | (20mL/min) |
| 10mL | 酢酸アンモニウム | (20mL/min) |



サンプルアプライ

| | | |
|------------|-----|------------|
| 25mL~100mL | 試料水 | (10mL/min) |
|------------|-----|------------|



洗浄

| | | |
|------|-----|------------|
| 10mL | 超純水 | (20mL/min) |
|------|-----|------------|



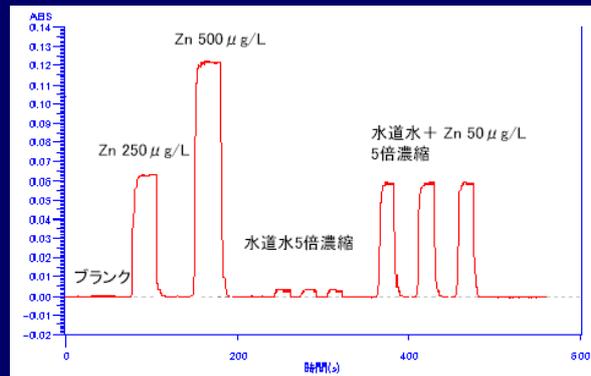
溶出

| | | |
|-----|-------|-----------|
| 3mL | 3M 硝酸 | (5mL/min) |
|-----|-------|-----------|

Nobiasキレート PA-1

抽出結果①

サンプル: 水道水に亜鉛50ppbを添加



回収率 $92.0 \pm 0.2\%$, $n=3$
測定: AAS Z-2000

Nobiasキレート PA-1

抽出結果②

サンプル: 河川水標準試料JSAC0301-1(無添加)

| 元素 | 測定値 | 認証値 |
|----|-----------------|---------------------|
| Mn | 0.13 ± 0.01 | 0.125 ± 0.007 |
| Fe | 4.34 ± 0.25 | 4.7 ± 0.3 |
| Ni | 0.03 ± 0.01 | - |
| Cu | 0.54 ± 0.05 | 0.57 ± 0.07 |
| Zn | 0.20 ± 0.04 | 0.19 ± 0.03 |
| Cd | ND | 0.0023 ± 0.0007 |
| Pb | ND | 0.005 |

$n=3$, 単位: ppb
測定: MIP-MS

Nobiasキレート PA-1

抽出結果③

サンプル: 河川水標準試料JSAC0302(添加)



| 元素 | 測定値 | 認証値 |
|----|------------|-----------|
| Mn | 5.19±0.10 | 5.0±0.1 |
| Fe | 53.49±0.94 | 56±1 |
| Ni | 9.85±0.11 | 9.9±0.2 |
| Cu | 10.11±0.21 | 10.3±0.2 |
| Zn | 10.03±0.43 | 10.2±0.3 |
| Cd | 0.99±0.04 | 1.01±0.01 |
| Pb | 9.84±0.25 | 10.1±0.2 |

n=3, 単位: ppb
測定: MIP-MS

Nobiasキレート PA-1

抽出結果④

サンプル: 河川水(大阪市西淀川区周辺にて採水・汽水域)



| 元素 | 測定値 |
|----|------------|
| Al | 11.76±0.93 |
| Cu | 4.21±0.08 |
| Fe | 6.68±0.62 |
| Mn | 17.07±0.31 |
| Ni | 1.30±0.27 |
| Zn | 16.69±0.28 |

n=3, 単位: ppb
測定: ICP-OES SPS-5520

SPEアプリケーション②

分子認識ゲル鉛・篇

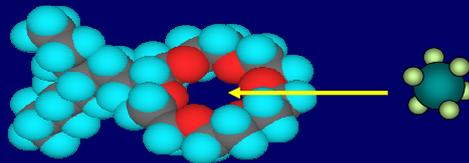


RoHS規制や環境水基準の測定項目として挙げられる。高濃度の測定妨害物が存在する際のクリーンアップ手法として選択性の高い固相抽出法と、多検体化・抽出効率安定化(バリデーション有無等)の観点からその自動化が希求されている。

分子認識ゲル鉛・篇



AnaLig Pb-02
(IBC Advanced Technologies製)



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AnaLig Pb-02

抽出プロトコール

コンディショニング

| | | |
|------|------------|------------|
| 3mL | 0.1M 硝酸 | (5mL/min) |
| 12mL | 超純水 | (10mL/min) |
| 5mL | 0.03M EDTA | (10mL/min) |
| 12mL | 超純水 | (10mL/min) |

サンプルアプライ

| | | |
|-----|------|-----------|
| 4mL | めっき液 | (1mL/min) |
|-----|------|-----------|

洗浄

| | | |
|-----|---------|-----------|
| 3mL | 0.1M 硝酸 | (5mL/min) |
| 5mL | 超純水 | (5mL/min) |

溶出

| | | |
|-----|------------|-----------|
| 4mL | 0.03M EDTA | (2mL/min) |
|-----|------------|-----------|

分子認識ゲルAnaLig Pb-02

抽出結果①

サンプル:無電解ニッケルめっき液

| | |
|------------|------|
| 硫酸ニッケル | 2.0% |
| 次亜リン酸ナトリウム | 2.0% |
| 乳酸 | 2.5% |
| プロピオン酸 | 0.3% |

鉛を添加していない新液に1ppm相当の鉛を添加して予備試験を実施。

| サンプル | 測定値 |
|---------|-----------|
| Pb添加めっき | 0.89±0.01 |

n=3, 単位: ppm
測定: ICP-OES SPS-5520

分子認識ゲルAnaLig Pb-02

抽出結果②

サンプル:無電解ニッケル老化めっき液
(鉛含有)



| サンプル | 測定値 |
|------|------|
| 老化液 | 0.49 |

単位:ppm



希釈処理では分光干渉により測定不可能であったが、抽出処理後は鉛のシグナルを何ら問題なく確認。

ニッケルの除去効率は99.999%以上に及ぶ。

SPEアプリケーション③

分子認識ゲル六価クロム・篇



六価クロムはその毒性の高さからRoHS・環境水基準
土壌含有量など測定項目は多岐にわたる。
公定法としてジフェニルカルバジドによる発色法が登録。
発色法の測定妨害物として鉄(III)、モリブデン(VI)、
バナジウム(V)が存在しICP-OESなど多元素測定系への
適用が求められるが同時に測定される三価クロム対策を
講じる必要がある。

分子認識ゲル六価クロム・篇

AnaLig AN-02

(IBC Advanced Technologies製)

六価クロムと四価及び六価セレンを特異認識する。

抽出試験に先立ち三価クロムをサンプルとして選択性を確認。

サンプルアプライと洗浄行程においてほぼ100%の漏出を確認した。

分子認識ゲルAnaLig AN-02

抽出プロトコール検討

コンディショニング

| | | |
|-----|---------|------------|
| 3mL | 6M 塩酸 | (5mL/min) |
| 5mL | 超純水 | (10mL/min) |
| 3mL | 0.1M 塩酸 | (10mL/min) |

サンプルアプライ

| | | |
|-----|-----------|-----------|
| 4mL | サンプル溶液(*) | (1mL/min) |
|-----|-----------|-----------|

洗浄

| | | |
|-----|---------|-----------|
| 5mL | 0.1M 塩酸 | (5mL/min) |
|-----|---------|-----------|

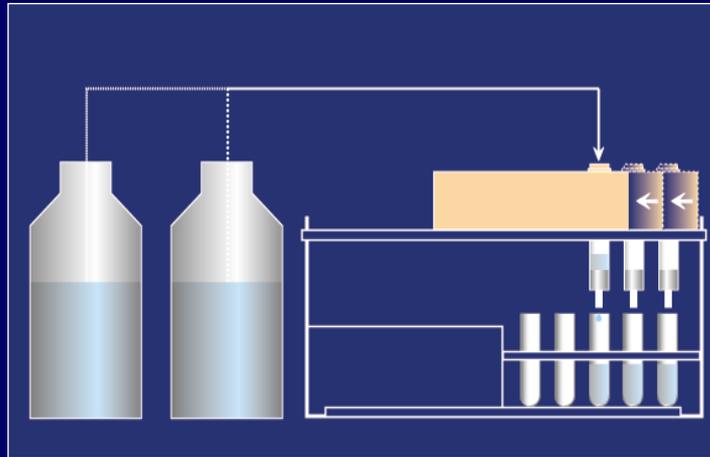
溶出

| | | |
|-----|-----------|-----------|
| 2mL | 5M 硝酸 x 4 | (2mL/min) |
| | (4段階にて溶出) | |

(*サンプル溶液はCr(VI)0.5ppm/0.1M塩酸)

分子認識ゲルAnaLig AN-02

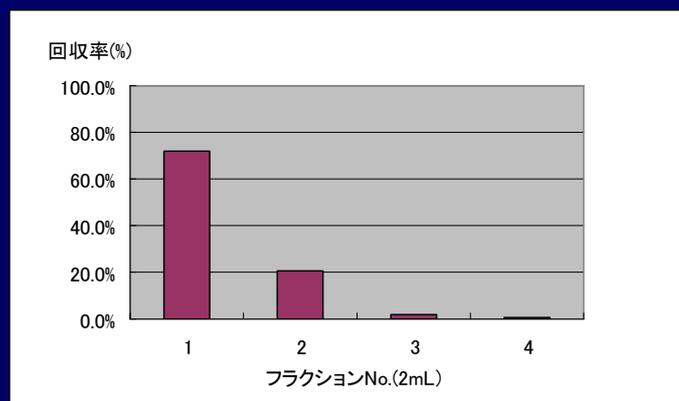
抽出プロトコール検討



2mLずつ溶出し各々を測定することで至適溶出容量を算出

分子認識ゲルAnaLig AN-02

抽出プロトコール検討結果



5M硝酸を用い6mL溶出で約95%の六価クロムを回収

SPEアプリケーション④

多次元固相抽出・篇



有機物を高濃度で含有するサンプルや無機系の複雑なマトリックスより特定元素をクリーンアップ(精製や濃縮)することを目的とする。

従来、液-液抽出やイオン交換クロマト等の組み合わせにより一部で実施されてきた前処理を固相抽出カラムの選択のみで簡単に実現することが可能となった。

多次元固相抽出・篇

キレート樹脂 InertSep ME-1
(ジールサイエンス製)

+

分子認識ゲル AnaLig TE-03
(IBC Advanced Technologies製)

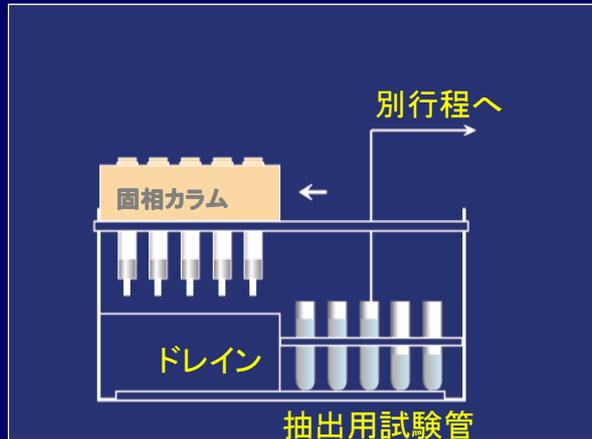


多次元固相抽出・篇

キレート樹脂 InertSep ME-1
(ジーエルサイエンス製)

+

分子認識ゲル AnaLig TE-03
(IBC Advanced Technologies製)



多次元固相抽出・篇



サンプル: 300ppm *p*-ニトロアニリン・100ppm 銅・3,000ppm コバルト

(1次元目)

キレート樹脂: 有機物の除去及び金属成分の回収

(2次元目)

分子認識ゲル: コバルトの除去及び銅の回収

多次元固相抽出・篇

キレート樹脂 InertSep ME-1



サンプルアプライ～洗浄工程:有機物(*p*-ニトロアニリン)除去

多次元固相抽出・篇

キレート樹脂 InertSep ME-1



溶出:2M硝酸,銅及びコバルトを溶出

多次元固相抽出・篇

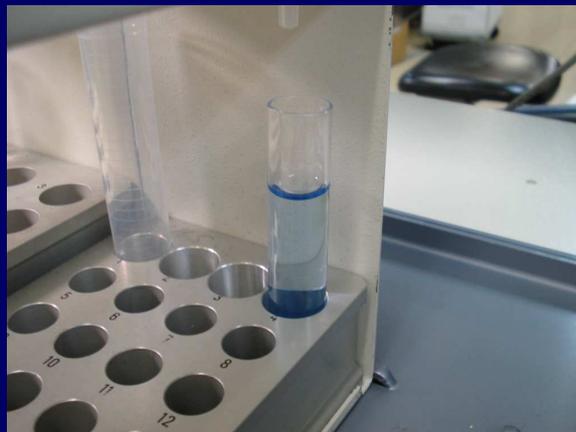
分子認識ゲル AnaLig TE-03



サンプルアプライ～洗浄工程:コバルト 除去

多次元固相抽出・篇

分子認識ゲル AnaLig TE-03



溶出:銅を0.03M EDTAにて溶出

多次元固相抽出・篇

サンプル：
有機物＋銅＋コバルト



1次元目：

キレート樹脂：
洗浄（有機物の除去）

キレート樹脂：
溶出（銅＋コバルト回収）

2次元目：

分子認識：
洗浄（コバルト除去）

分子認識：
溶出（銅 回収）

総括

固相抽出アプリケーション

- ①キレート樹脂：NOBIASキレートPA-1
→ 全亜鉛測定の前処理に採用
- ②分子認識ゲル・鉛：AnaLig Pb-02
→ めっき液中の微量鉛の測定に採用
- ③分子認識ゲル・六価クロム：AnaLig AN-02
→ 六価クロムの特異的抽出法を考察
- ④多次元固相抽出：
→ 有機物・無機物混合液より特定元素を抽出



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。
無機分析における前処理システムとしての妥当性が証明された。

協賛各位にこの場を持って御礼申し上げます。

エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社

山田 政行 様

株式会社日立ハイテクノロジーズ

坂元 秀之 様 白崎 俊浩 様

山本 和子 様 小沼 哲明 様

米谷 明 様

岡山大学大学院自然科学研究科(理学系)

本水 昌二 教授

ジーエルサイエンス株式会社

小野 壮登 様 古庄 義明 様