



## 六価クロム及び鉛分析前処理のノウハウ

~ 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



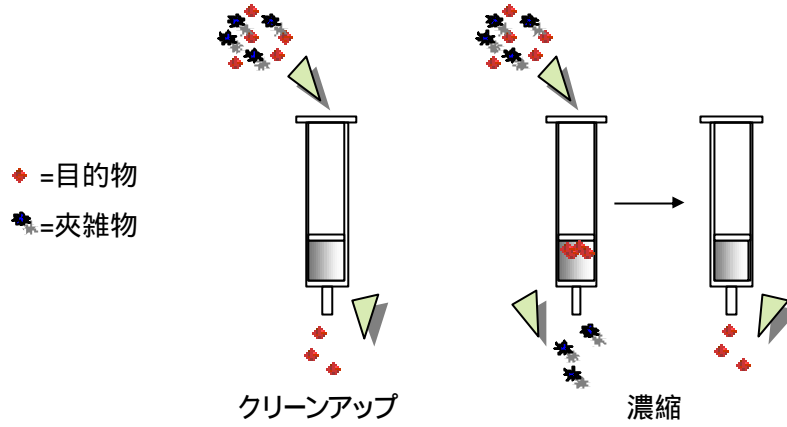
液面検知・ピアシングなどキャリーオーバー対策を完備。

- ・精密希釈
- ・ICP-OES、SVインジェクター
- ・固相抽出 (キレート樹脂など)

無機分析の前処理システムとしての基礎評価は完了。



## 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られる事ができる。

3



## GX-ASPECシステム

(Auto Sample Preparation w/ Extraction Column )



4



## 自動化のメリット

### ・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を完全に抑制

### ・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を解消

### ・身体的負担

連続処理による負担、生産性の低下抑制

### ・有害物質を隔離

酸・アルカリへの人体暴露機会の低減

### ・前処理後の分析自動化

前処理後の分析も一部の分析系にてオンライン化に成功



## 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

### 手動

平均値 0.911  
CV(%) 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  
CV(%) 0.68%

測定値単位 :ppm



自動化システムでは再現性が圧倒的に優る



## 六価クロム篇

### 応用事例

ねじ

(JIS H8162準拠)

RoHS関連

(EPA3060A準拠)

土壌

(環境省告示第十九号に準拠)

排水

(JIS K0102を補完)



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を用いる。



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	サンプルアブライ	-	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



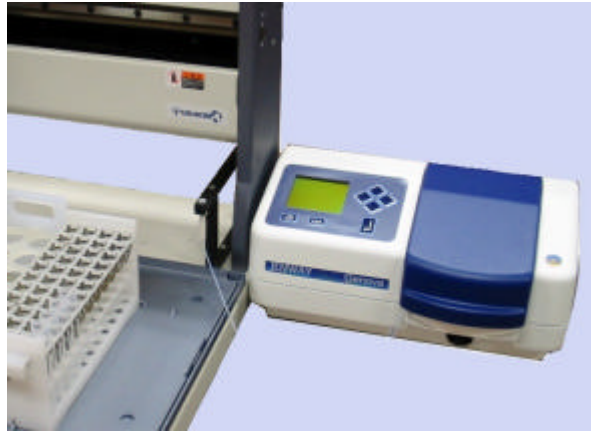
溶出液をジフェニルカルバジド法に従い測定。

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：

## 全自動固相抽出システム 分析オンライン化



抽出溶液をサンプリングし、発色反応、分光光度計による Abs540nm の吸光度測定まで一連の操作を全自動化可能。

9



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/cm<sup>2</sup>

10



### 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

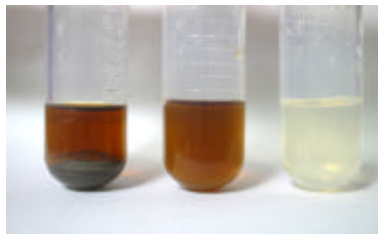
サンプル	回収率
塗料抽出液	71.1 ± 2.0%

n=3, 1ppm Cr(VI)添加



### 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



## 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

### 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。

### 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。

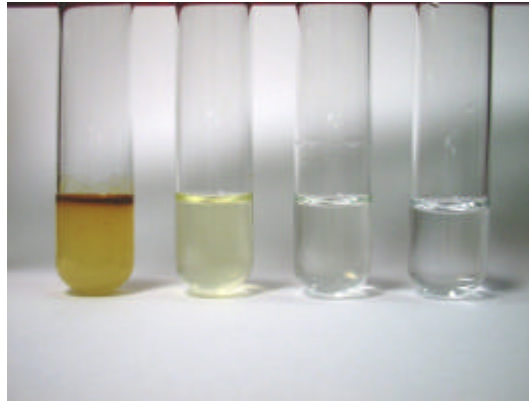
### 無機物の除去及びCr(VI)濃縮 (固相抽出)

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。



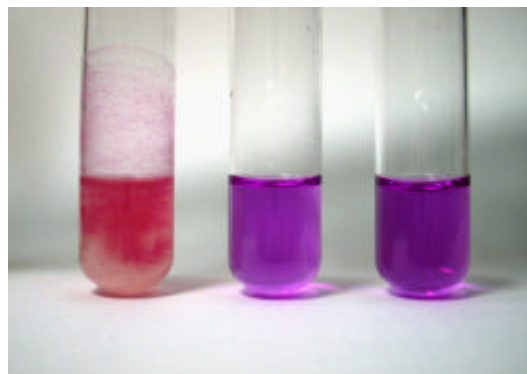
### 工業廃水前処理各工程の液性



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



### 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





## 鉛篇

応用事例

RoHS関連  
(王水分解物)

食品  
(高カリウム含有サンプル)



鉛篇 昨年までの成果

### 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

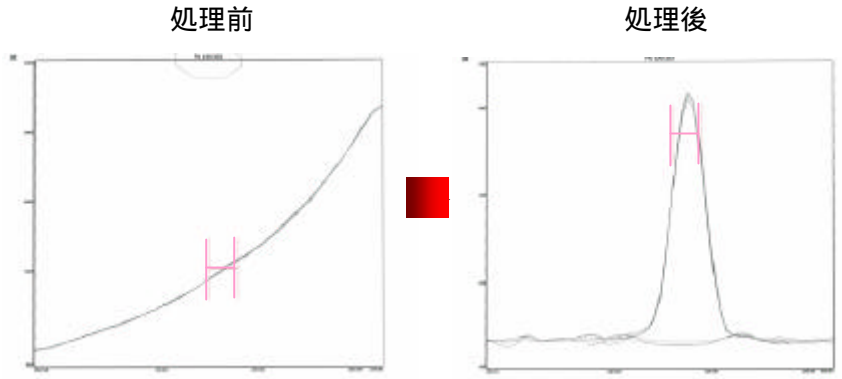
ステップ	工程	溶液	容量	流速
1	コンディショニング	2M硝酸	3mL	5mL/min
2	コンディショニング	超純水	10mL	10mL/min
3	コンディショニング	0.03M EDTA	3mL	5mL/min
4	コンディショニング	超純水	10mL	10mL/min
5	サンプルアプライ	-	-mL	1mL/min
6	洗浄	2M硝酸	3mL	5mL/min
7	洗浄	超純水	10mL	10mL/min
8A	溶出A	0.03M EDTA	4mL	2mL/min
8B	溶出B	4M KCl/0.1M硝酸	4mL	2mL/min

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、銅鋅溶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

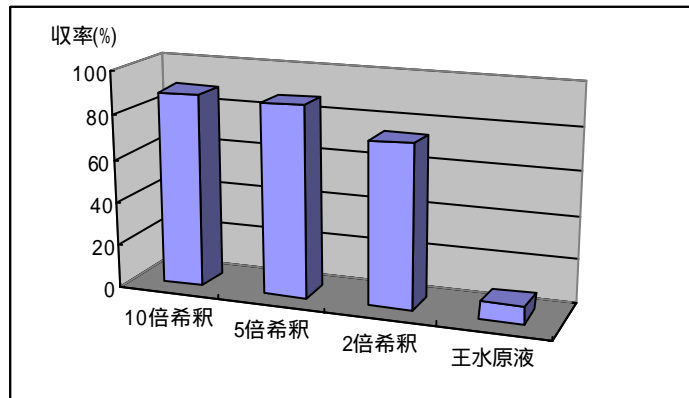


高濃度アルミニウム・マトリックスからの微量鉛抽出事例。



### RoHS関連

金属材料を王水にて分解したと想定してメソッドを構築した。  
分子認識ゲルAnalig Pb-02の王水への対応を確認した。





## 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。

### プロトコール変更点

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



## 高カリウム含有サンプル関連 (食品)

サンプルマトリックスの濃度やpHを検証した結果、アルカリ域ではカリウムが保持されないことを発見。



サンプルマトリックスに有機系塩基を加えて検証した。



3M塩化カリウム溶液にトリス塩基を0.2M相当添加したサンプルによる添加回収試験結果。

サンプル	回収率
3M KCl溶液	69.1 ± 2.0%

トリス(ヒドロキシルメチル)アミノメタンを添加、pH10前後



## 食品関連抽出結果

カリウム高含有サンプルとしてトマトジュースを選定した。

### プロトコール変更点

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



## 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

### 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。

また各プロトコー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。