

JIS K0102対応！
無機固相抽出・全自動システム応用事例
～キレート樹脂を中心に～

エムエス機器株式会社



無機分析前処理自動化システム

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

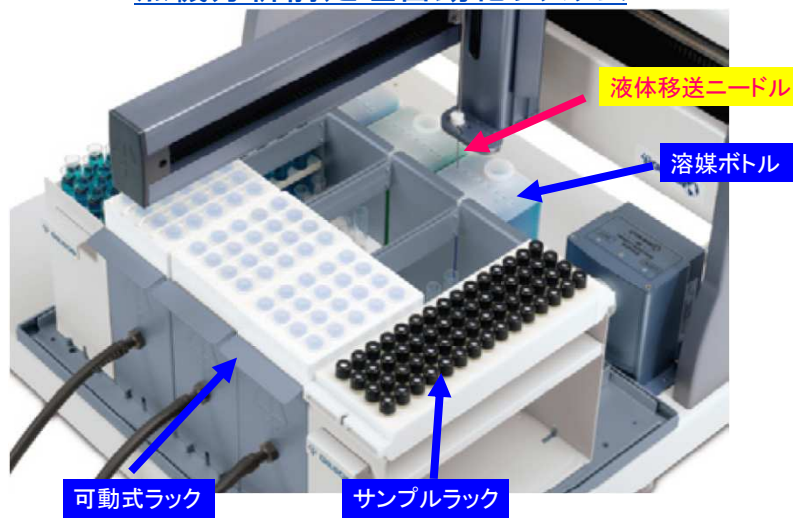
無機分析の前処理システムとして、メッキ液、RoHS関連での
応用などが既報。



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



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

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

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

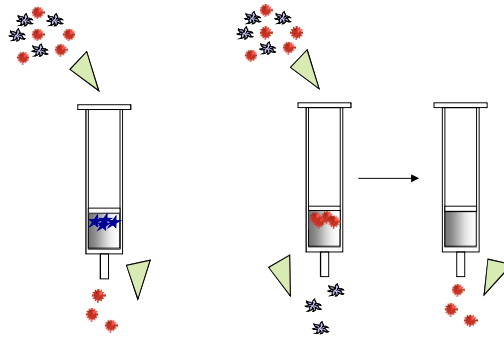
再現性が圧倒的に優ります

無機分析における固相抽出アプリケーション

固相抽出のアプリケーション

固相抽出とは？

- = 目的物
- = 夾雑物

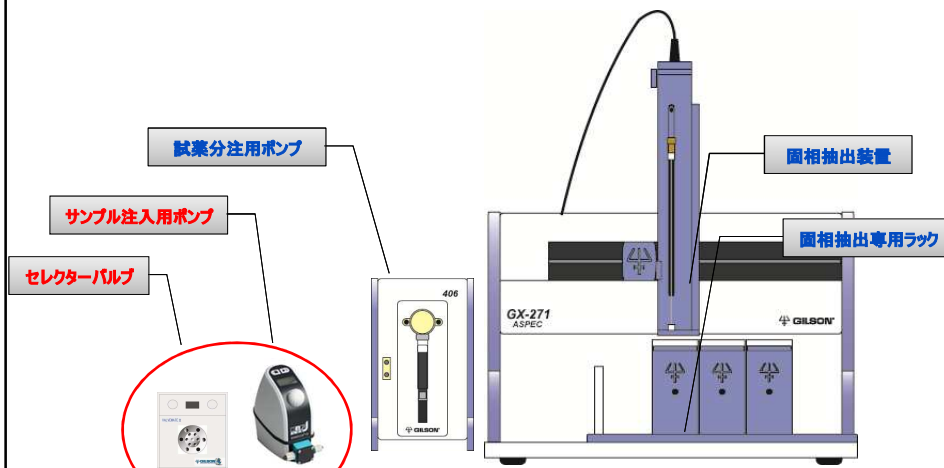


クリーナップ
(夾雑物をトラップ)

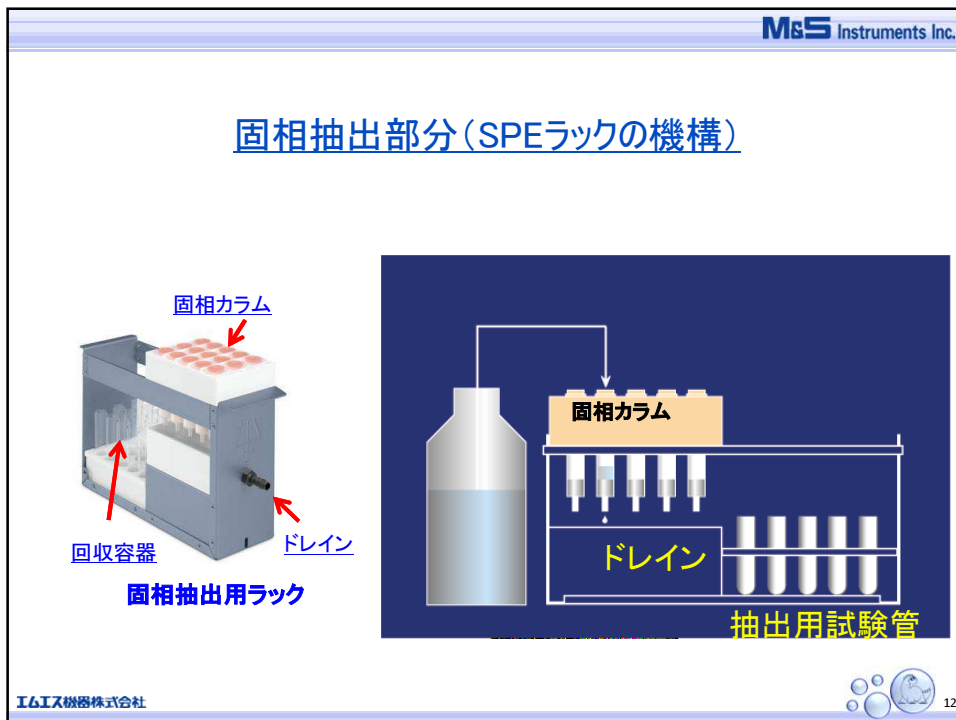
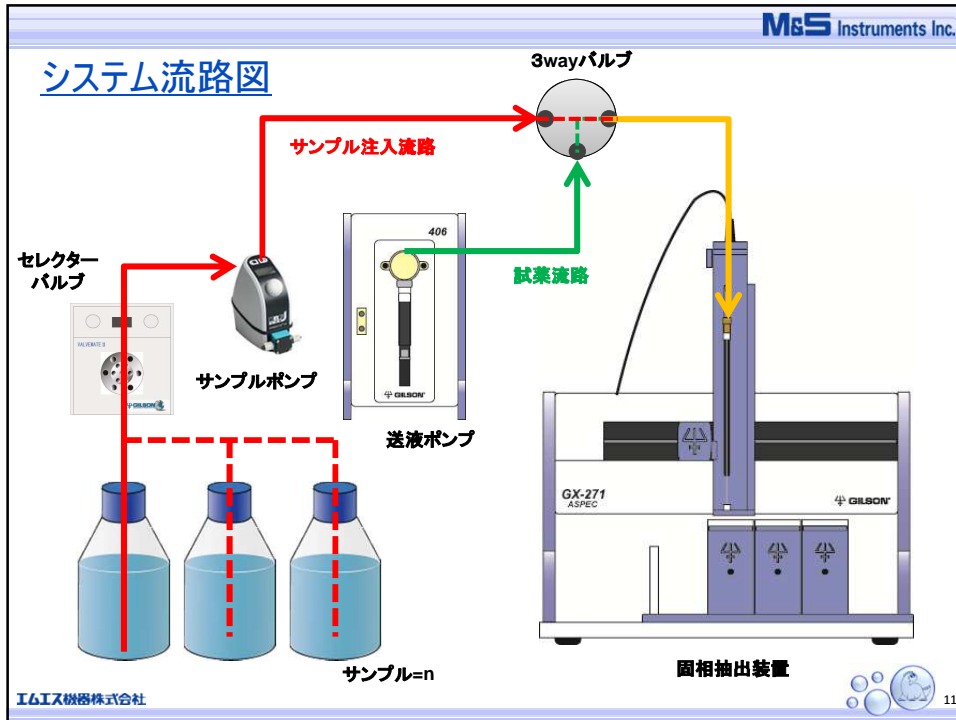
濃縮
(目的物をトラップ)

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。

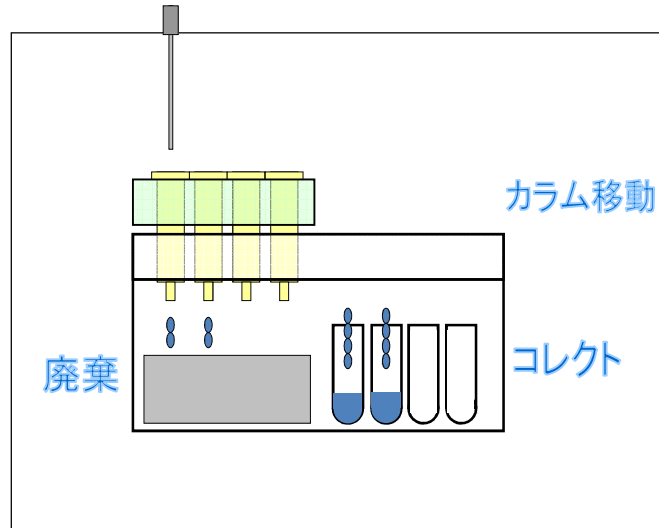
固相抽出自動化システムの構成図



大容量サンプル対応
酸洗浄可能なダイアフロムポンプの採用



固相抽出部分 (SPEラックの機構)



供給試薬由来のコンタミネーション対策



試薬供給ラインにキレートカラムを配することで試薬を高純度に保つ。

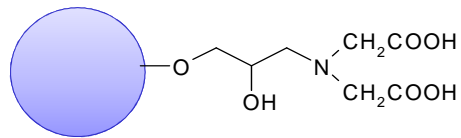
例) 400pptスパイクPb(II) → N.D (ICP-MS測定)

キレート樹脂とは ①

メタクリレートやDVBなどの親水性樹脂にイミノ二酢酸(IDA)などを中心としたキレート機能を配したポリマーの総称。

重金属類に高い親和性を持ち2価陽イオンにのみ親和性を有する。

存在比の高い Na^+ 、 K^+ 除去を目的とした脱塩、 Pb(II) 、 Cd(II) 、 Zn(II) を中心とした重金属類の濃縮効率に優れる。



キレート樹脂とは ②

河川水や海水中の微量金属の濃縮・クリーンアップ手法として注目される。
環境省告示123号にて全亜鉛、 U(II) 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されている。(平成15年)

改正JIS K0102(工場廃水規格)にも登録が予定されている。

(2013年7月 最終パブリックコメント受付終了)

本規格は下水道法、水質汚濁防止法、土壤汚染対策法など引用が多岐にわたることから今後適用範囲の拡大が予想される。

キレート固相フォーマット



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。

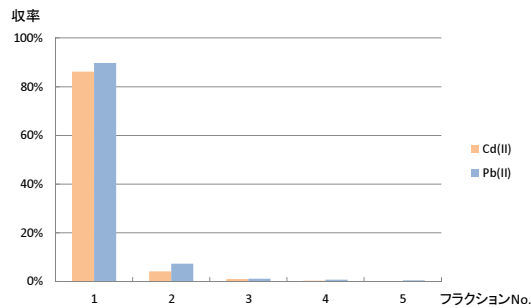
キレートディスク抽出プロトコール

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。

標準サンプル結果

サンプル	回収率
Pb(II)	99.5 ± 1.7%
Cd(II)	89.4 ± 5.5%



50ppbサンプルにて2mLずつフラクションした溶出プロファイル。

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。

IDA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

水道水サンプル結果

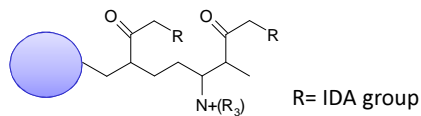
水道水添加回収試験

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50mL ICP-MSにて測定

IDA+アルキルカチオン抽出プロトコール

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	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



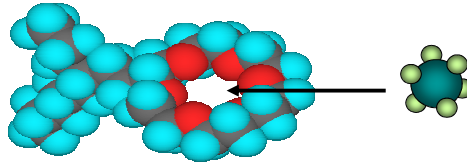
認証標準サンプル結果

認証海水BCR-505

サンプル	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、サンプル容量40mL ICP-MSにて測定

分子認識ゲル



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。ベ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。近年は分析前処理用のフォーマットがリリースされており、キレートが遷移元素を幅広く捕捉するのに対して、単元素捕捉を目的に使用されるケースが多い。キレートとは逆に強酸マトリックス中から抽出を開始させることも可能。

分子認識ゲル・鉛抽出プロトコール



InertSEP Analig Pb-02 (200mg/3mL)

ステップ	工程	溶液	容量	流速
1	コンディショニング	溶出液 ※1	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	5M硝酸	3mL	5mL/min
4	サンプルアプライ	シロップ	5mL	1mL/min
5	洗浄	5M硝酸	3mL	5mL/min
6	洗浄	超純水	10mL	10mL/min
7	洗浄	0.1Mトリス塩基 ※2	3mL	2mL/min
8	溶出	溶出液 ※1	5mL	2mL/min

※1 溶出液=0.03M EDTA / 0.1M トリス塩基

※2 トリス塩基=トリス(ヒドロキシルメチル)アミノメタン

缶詰シロップ添加回収試験結果

シロップ中の添加物とのマスクキング効果をキャンセルさせる為に5M相当の硝酸マトリックスより抽出を開始。

シロップに10ppb相当のPb(II)を添加して回収試験を実施。

サンプル	平均回収率	RSD (%)
缶詰シロップ	95.7%	2.54%

※n=3, 測定:ICP-MS

排水関連(六価クロム抽出)



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）

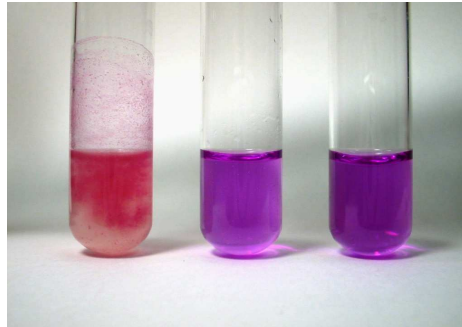
→ 六価クロムを特異的に保持するゲルを採用。
三価クロム等の無機物と残存する有機物を除去。

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

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

総括

> ディスクフォーマット

Empore EZ-カートリッジ:
大容量対応システムの開発とキレートディスクへの適用を検証。

> シリンジフォーマット

イミノ酢酸型:
水道水での添加回収試験を検証。
イミノ酢酸アルキルカチオン混床型:
認証海水での微量元素分析への適用を検証。
分子認識ゲル:
缶詰シロップでの鉛添加回収試験を検証。
工業廃水での6価クロム添加回収試験を検証。



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・有用性も証明された。

謝辞

各位にこの場を持って御礼申し上げます。

徳島大学大学院ヘルスバイオサイエンス研究部

阪間 稔 教授

ジーエルサイエンス株式会社

古庄 義明 様

宮林 武司 様

