

無機分析分離剤三種の神器

JAIMA2008 新技術説明会発表資料

ジーエルサイエンス株式会社

現在の取り組み 酸分解処理後の後処理について

フッ酸分解後のフッ酸除去の効率化

- 1) ノンメタルブロックで加熱除去
- 2) 固相抽出法でマトリックス置換

塩濃度上昇の問題をどう解決するか
酸濃度上昇の問題をどう解決するか

処理液を固相抽出処理して脱塩濃縮

無機分析分離剤 目次

- 酸分解処理後に求められる後処理
- 無機分離剤対象元素
- 無機分離剤の種類
- イオン交換樹脂の利用方法
- キレート樹脂の利用方法とアプリケーション
- 高選択性樹脂 分子認識技術を導入した固相
- 最新アプリケーション
- イオンクロマト向け固相抽出製品の紹介

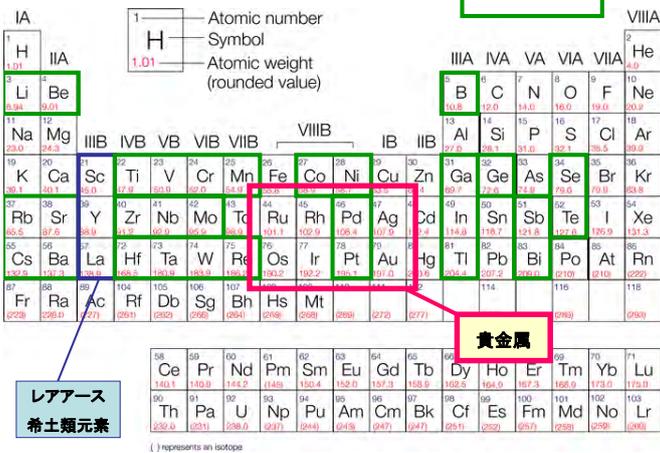
酸分解、融解による分解後に求められる要素

1. 分解溶液の濃縮
2. 酸濃度を下げる操作＝希釈操作
3. 脱塩操作 (Na、K、Ca、Mg)
4. 共存元素から、目的元素を選択する



固相抽出
テクニック

分離分析が求められる元素群



() represents an isotope

検討されるマトリックス

- ベースの組成
 - 電解液、プレーティング溶液
 - 酸分解液、酸抽出液
 - オイル、有機溶剤
- 主成分と分離したい競合共存物質
 - 塩類 (Na、K、Cl、SO₄、NO₃、...)
 - 主成分元素 (Al、Fe、Ca、Mg、K、...)
- 対象となるターゲット元素
 - レアメタル (希少元素、Pt、Pd、Ru、Rh、Au、Ag、Li、...)
 - レアアースメタル (希土類元素、U、Th、...)
 - ベースメタル (Cu、Ni、Co、Zn、...)
 - 重金属類 (Pb、Cd、Hg、As、...、除去目的)

無機分析向け
固相抽出分離剤の3要素

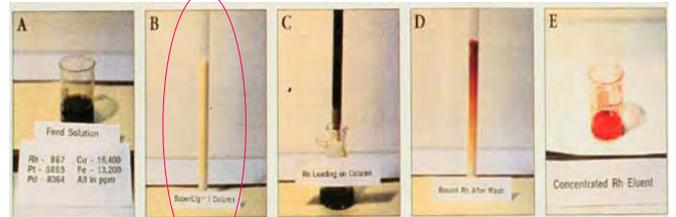
金属濃縮回収技術

イオン交換樹脂
キレート樹脂
分子認識樹脂

無機分離剤三種の神器

の利用の仕方

クロマトグラフィーを金属抽出に利用する



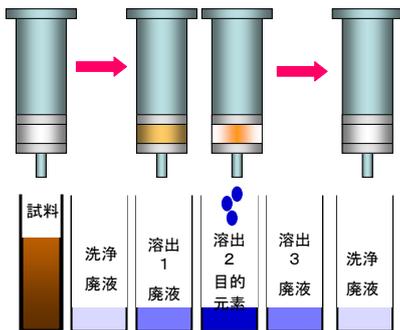
クロマトグラフィーの技術
分離剤とクロマト管を利用する

Rh、Pt を Cu、Fe 混合マトリックスから分離する



オープンクロマト管

固相抽出
カラムへ

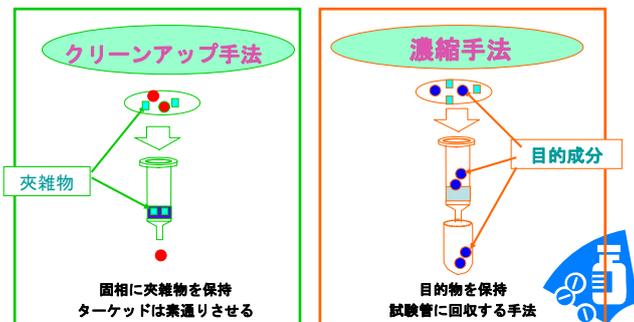


固相抽出製品フォーマット



固相抽出剤を利用した無機イオン分離とは？

ポリマー、化学結合型シリカゲルなどの分離剤を充填したミニカラムでサンプル中の目的成分を抽出、精製する手法。→スケールアップが可能



無機分析で適用される分離剤



三種の神器その1 イオン交換樹脂の上手な使い方

イオン交換分離剤によるクロマト分離 ＜無機錯化剤の名称と組成＞

名称	組成	名称	組成
塩酸	HCl	チオ硫酸イオン	S ₂ O ₃ ²⁻
フッ化水素酸	HF	チオシアン酸イオン	CNS ⁻
硝酸	HNO ₃	リン酸	H ₃ PO ₄
硫酸	H ₂ SO ₄	炭酸イオン	CO ₂ ²⁻
臭化水素酸	HBr	過酸化水素	H ₂ O ₂
ヨウ化水素酸	HI		

酸濃度が高くなると錯体が精製する。

引用：無機分離化学、p39（技報堂）
14

塩酸マトリックス中の各種金属の保持挙動例



図81 塩酸溶液から強塩基性陰イオン交換樹脂による各元素の吸着*

Ref. K.A. Kraus et al. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genova., 7, 113, 1956

15

フッ酸マトリックス中の各種金属の保持挙動例

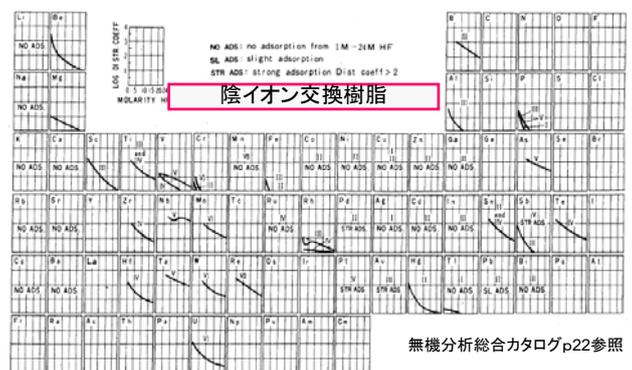


図82 フッ酸溶液から強塩基性陰イオン交換樹脂による各元素の吸着*

Ref. J.P. Faris, Anal. Chem., 32, 520 (1956)

16

硝酸マトリックス中の各種金属の保持挙動例

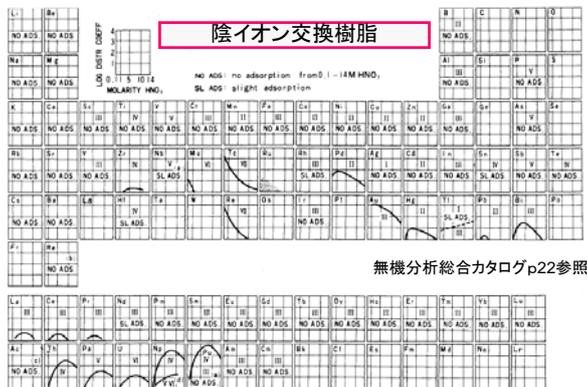
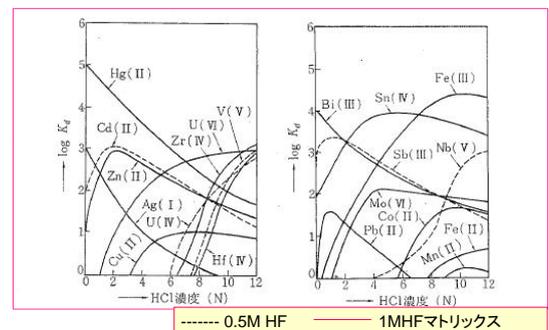


図83 硝酸溶液から強塩基性陰イオン交換樹脂による各元素の吸着*

Ref. Ref. J.P. Faris and R. F. Buchanan; Anal. Chem., 36, 1157 (1964)

17

陰イオン交換剤と無機錯化体の分離 ＜無機固相抽出分離のヒント＞



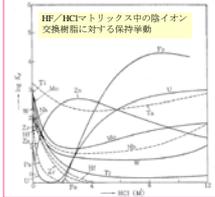
塩酸濃度の変化に伴う陰イオン交換樹脂における各元素の保持係数の変化

引用：無機分離化学、p39（技報堂）

18

InertSep MA-1 250mg/6mL を利用した フッ酸分解液中のHf と Ta の分離方法

ステップ	溶液	通液量	通液速度	備考
試料調整	HF溶解溶液	—	—	HFを十分に希釈する
コンディショニング 1	0.01M HF / 0.1M HNO ₃	10mL以上	10mL/min	十分に置換すること
試料通液	希釈済みHF溶解溶液	1-2mL	1mL/min	きわめてゆっくり通液すること
Hf 通過、Ta 保持	0.01M HF / 0.1M HNO ₃	5-10mL	5mL/min	ややゆっくり通液する
Ta 回収	1M HF / 2M HNO ₃	10-50mL	5mL/min	10mL分をとり溶出パターンを確認
定溶	超純水	—	—	DigITUBEまで50mLに定溶する
測定	ICP-MS	—	—	良く馴染ませる, 各フラクションを確認



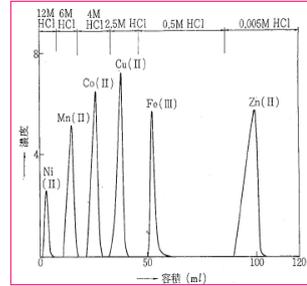
左線 0.5M HF溶解溶液
右線 1 M HF溶解溶液

参考資料: 技報堂 無機分離化学p55



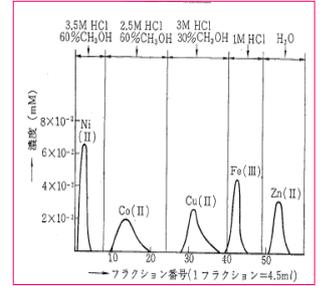
HF対応ノンメタルMetaSEPマニホールド

陰イオン交換剤と無機錯化体の分離 ＜無機固相抽出分離のヒント＞



陰イオン交換樹脂による分離

展開溶液: 12M - 0.005M 塩酸溶液 ステップ溶出

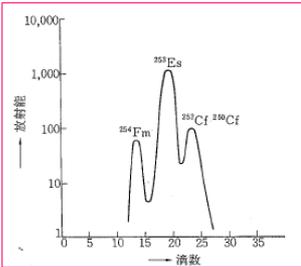


陰イオン交換樹脂による分離

展開溶液: 3.5M - 0M 塩酸とメタノール混液
におけるステップ溶出

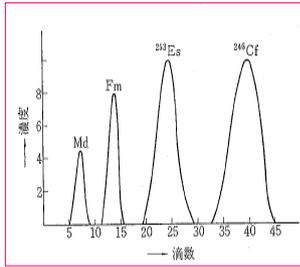
引用: 無機分離化学, p92 (技報堂)

陽イオン交換剤と無機錯化体の分離 ＜無機固相抽出分離のヒント＞



陽イオン交換樹脂による分離

展開溶液: 0.04M 乳酸アンモニウム pH4.5



陽イオン交換樹脂による分離

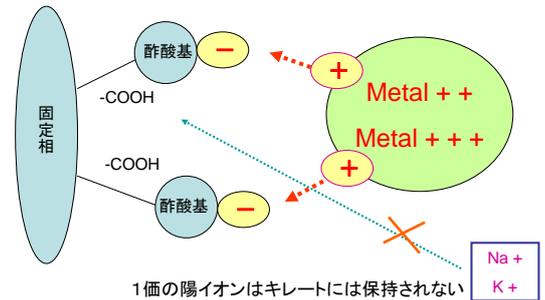
展開溶液: α-オキシイン酪酸塩

引用: 無機分離化学, p90 (技報堂)

三種の神器その2 キレート樹脂固相分離剤の使いこなし

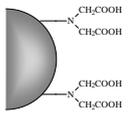
重金属イオンを選択的にトラップするには、

キレート樹脂=イミノ二酢酸基を利用する



1価の陽イオンはキレートには保持されない

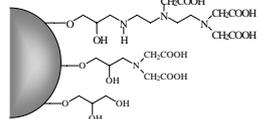
参考: 各種キレート分離剤の構造



a) Imino di acetate type

イミノ二酢酸基

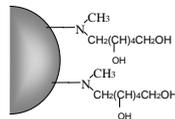
2価以上の陽イオン



b) Poly amino carboxyl acid type*

ポリアミノカルボン酸基

選択性キレート



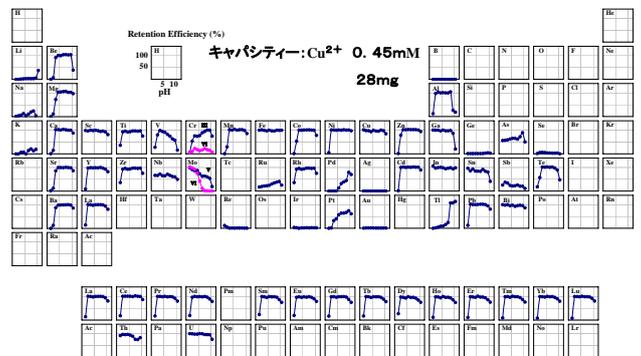
c) Gulcamine acid type

グルカミン酸基

As, Se, Ge に対して有効

* Hitachi Scientific Instrument News, Vol. 49, No. 1, p8 (2006)

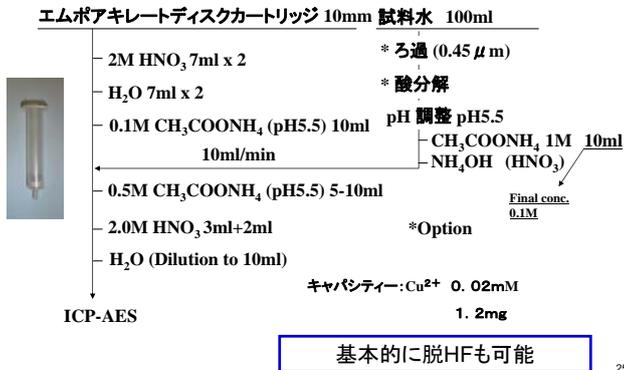
pHにおける各種金属のキレート樹脂保持挙動



3M Empore Disk Chelating Resin による評価

Sample Load: 0.025mg/L, 200ml

**イミノ酢酸 (IDA) キレートディスクカートリッジによる
環境水中亜鉛抽出操作例 環境省告示123号導入事例**



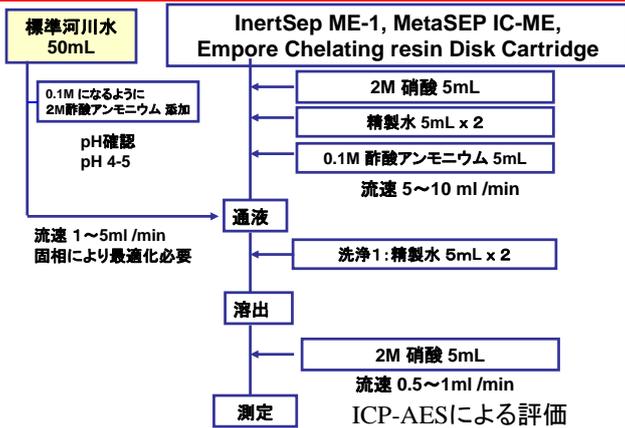
25

キレート樹脂固相抽出導入事例

ハイフロータイプキレート樹脂カートリッジ
 InertSep ME-1を利用した
 高濃度塩マトリックスからの金属分離アプリケーション

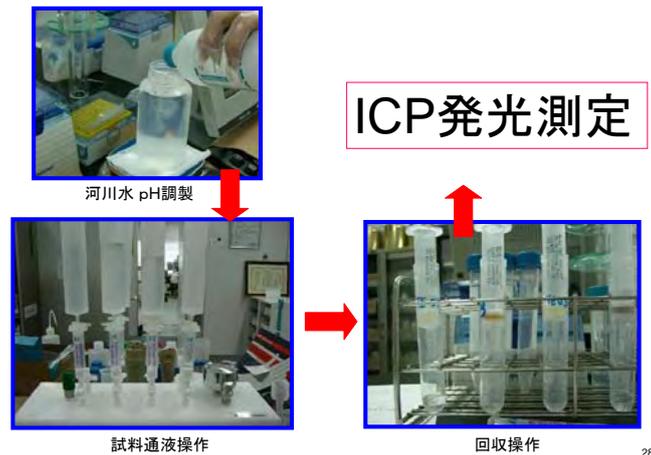
26

河川中微量元素回収固相抽出メソッド



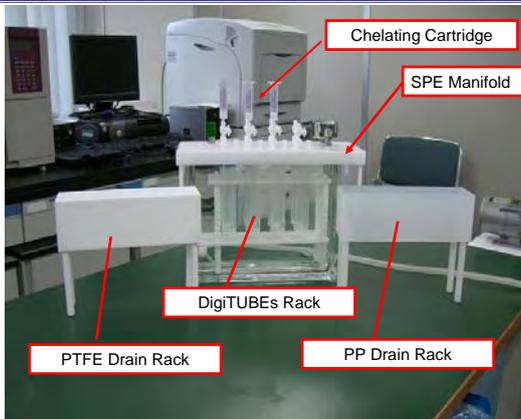
27

実験操作における無機固相抽出操作ながれ



28

無機分析用固相抽出吸引マニホールド



29

キレート樹脂 SPE 向け 専用試薬



30

無機分析用SPEマニホールドアクセサリー
各種PP試験管ラック



31

無機分析用SPEコンディショニングの様子



32

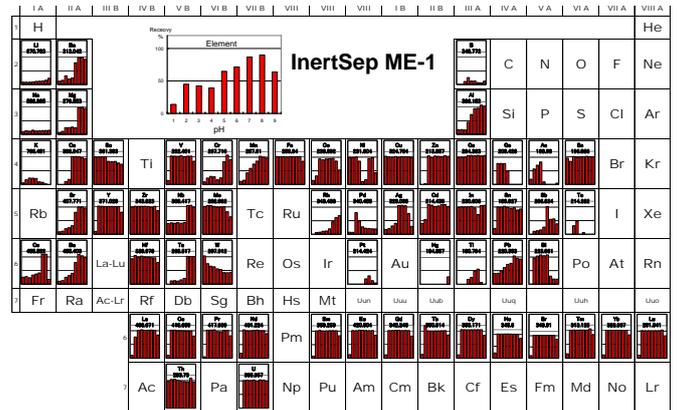
大容量試料の固相カートリッジへの通液方法



基本的に脱HFも可能



33

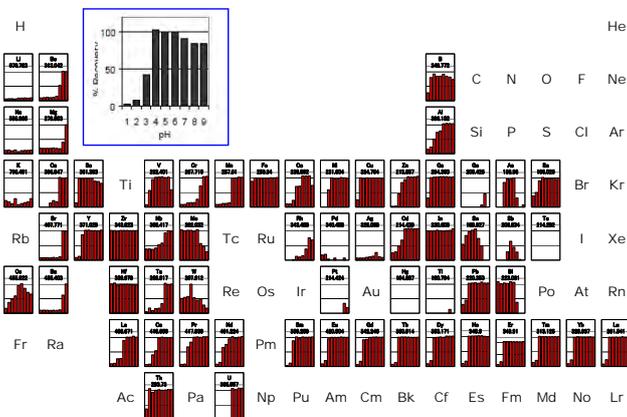


InertSep ME-1 各種pHにおける保持特性 (ME-1; imino-di acetate function group) at pH 1-9.)

On-line mini SPE cartridge packed with InertSep ME-1; size ϕ 2.0 x 4.0 cm
Sample: spiked 20 ppb standard in water; Eluent: 2M HNO₃; Flow rate of each sample and eluent: 1.8 ml min⁻¹

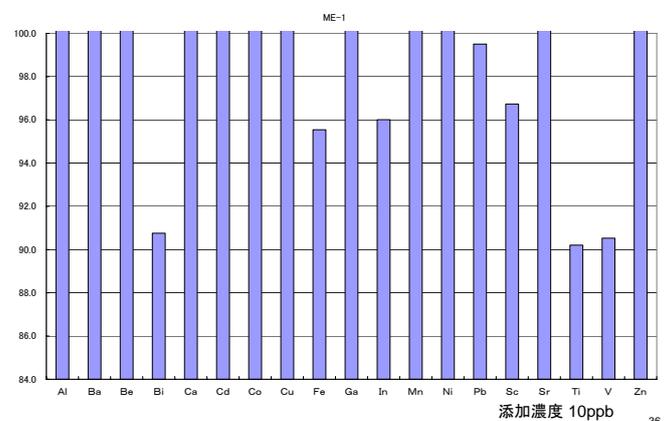
34

新製品 MetaSEP IC-ME の保持特性
特長: アルカリ、アルカリ土類金属類の脱塩能力の優れる



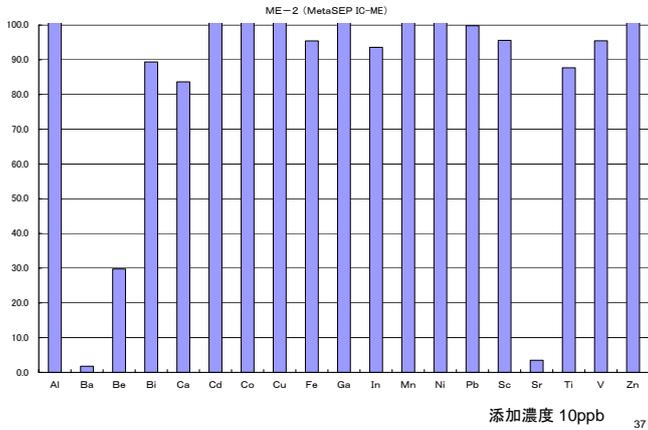
35

InertSep ME1 添加回収率評価結果



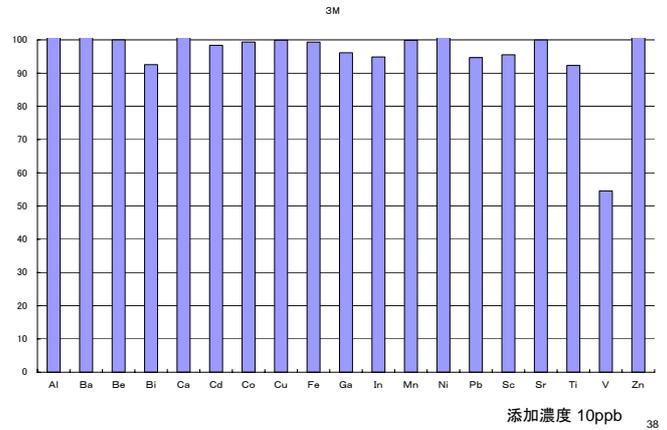
36

MetaSEP IC-ME 添加回収率評価結果



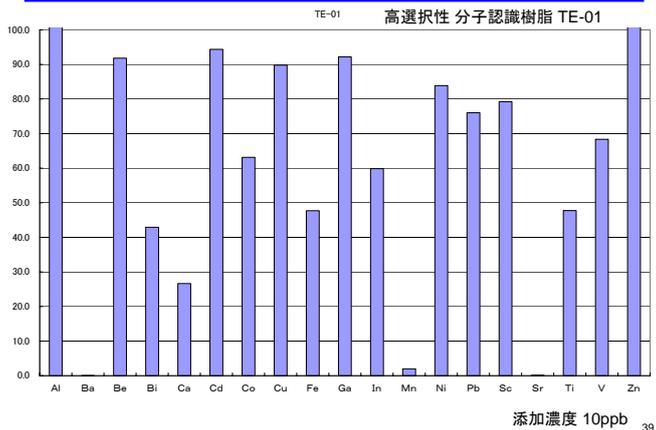
追加濃度 10ppb 37

Empore Disk キレートカートリッジ 回収率評価結果



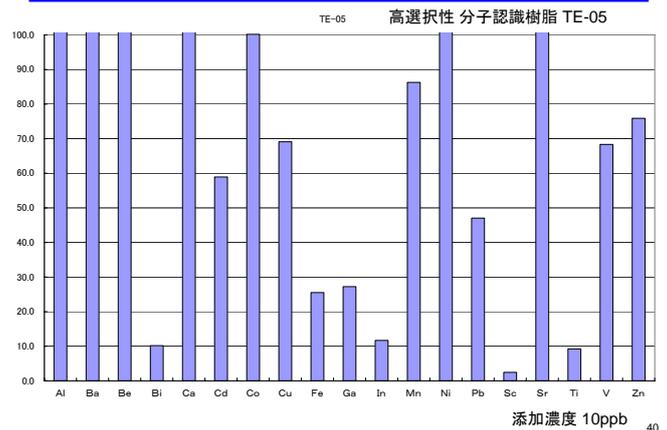
追加濃度 10ppb 38

MetaSEP AnaLig TE-01 添加回収率評価結果



追加濃度 10ppb 39

MetaSEP AnaLig TE-05 添加回収率評価結果



追加濃度 10ppb 40

認証標準河川水 (参考 認証値)

使用カートリッジ InertSep mini ME-1

分析化学会 作成 新ロット 添加タイプ

単位 (μg/L : ppb)

測定値 ↓

Pb (10)	9.93±0.16	Mn (5)	5.070±0.059
Cd (1.0)	0.999±0.020	Zn (10)	9.84±0.20
Cu (10)	9.94±0.13	Al	66.3±1.1
Fe	57.71±0.84	Ni (10)	9.53±0.26
Be (0.5)	0.524±0.014	Mo	0.2899±0.0038
Mg	3.319±0.058	Ca	13.03±0.13

41

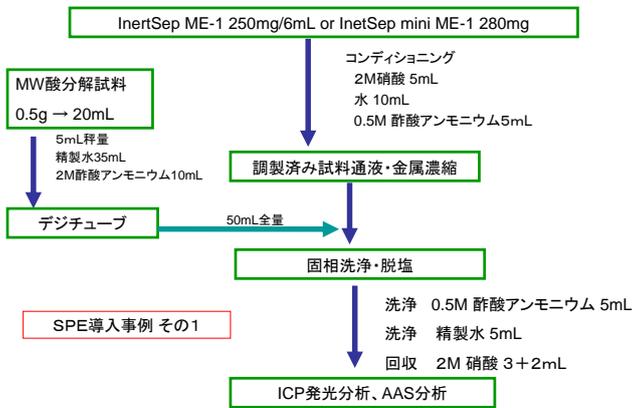
産業技術総合研究所 NMIJ CRM 7202-a 認証標準河川水

使用固相カートリッジ InertSep ME-1 mini ME-1

測定元素(波長)	測定波長 nm	認証値	測定値	C.V.(n=3)
Al	396.153	15.0	15.4	8.02%
Cu	327.393	10.1	10.1	0.46%
Cd	228.802	1.02	0.9	0.70%
Fe	259.939	30.10	30.6	1.59%
Mn	257.610	5.03	5.0	0.86%
Ni	231.604	1.07	1.0	1.45%
Zn	206.200	10.3	10.8	1.56%

42

InertSep ME-1による酸分解液の脱塩濃縮例



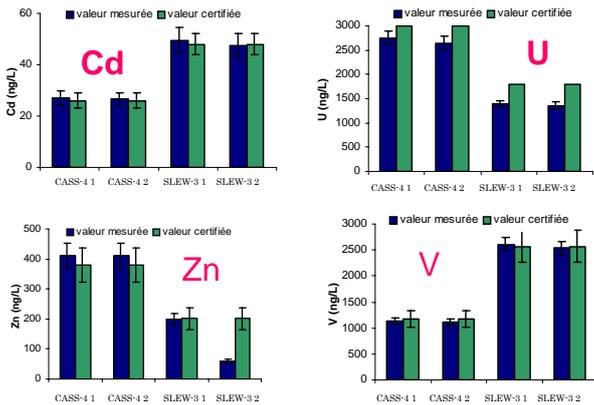
43

高塩濃度 調味料分解液への固相抽出適用例

元素	測定波長 (nm)	InterSep ME-1 回収率%			MetaSep Pb-02 回収率%			分解液の濃度(添加量)		
		醤油	ソース	味噌	醤油	ソース	味噌	醤油	ソース	味噌
Cd	228.802	98	99	96	0	0	0	0.05	0.05	0.025
Pb	220.353	90	90	99	113	93	133	0.05	0.05	0.025
Na	589.592	0.001	0.001	0.007	1.1	0.2	3	3054	1722	1430
K	766.490	0.003	0.005	0.014	-	-	37	232	174	93
Mg	285.213	0.7	0.8	1.4	0.02	0.01	0.02	37.4	19.2	16.3
Ca	317.933	10.7	8.4	7.7	3.5	0.2	7.9	11.5	35.1	17
P	213.617	0.01	0.02	0.02	0.03	0.05	0.01	91.8	14.9	45.8

44

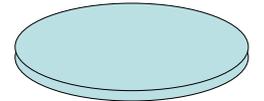
InertSep ME-1 250mg/6mL による評価 認証標準海水 CRM CASS 4, SLEW 3 適用例



45

ディスク型 SPE の無機分析への導入事例

- 蛍光X線への適用
- 生体試料への適用事例
- 土壌抽出液への適用
- 放射性元素 U への適用



46

エムポアディスク捕集—蛍光X線分析法

1. 目的
2. エムポアディスクの種類
3. エムポアキレートディスク捕集
4. エムポア陰イオン交換ディスク捕集
5. 逆相系エムポアディスク捕集
6. EDS一次スクリーニング、ICP/AES二次定量
7. 可搬型蛍光X線分析装置による現場分析

47

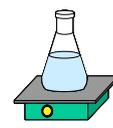
蛍光X線分析装置への適用事例 背景と目的

蛍光X線分析法(XRF)は、試料の形態を問わず迅速な多元素同時分析ができる点で汎用性の高い手法である。ただし、水溶液中の微量成分を分析する場合には、濃縮のための前処理が必要になる。溶媒抽出や加熱濃縮などは、時間がかかるため迅速性が求められるスクリーニング分析や結果次第で処置の異なる工程管理的な分析には取り入れ難い。一方、目的成分を膜上に捕集して測定する方法は、迅速性に優れ、定量的な扱いもできるため有効性の高い方法である。これまでの方法には、重金属などを沈殿剤やキレート試薬・樹脂と反応させメンブランフィルターに捕集する方法があったが、反応に時間を要するなどの問題があった。

そこで、今回、我々は、近年、固相抽出材として利用できるようになった膜型の固相を用い、これに水試料中の有害成分を捕集し蛍光X線で直接分析する方法について、定性・定量能力、迅速性の観点からその有効性を評価した。

Classical Procedure

Proposed Procedure



Concentration by Heat



Quantitative Filter Paper



Concentrated on SPE Disks

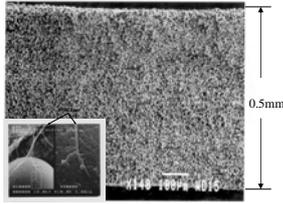
48

ディスク型固相とは？

Disk SPE Medium

1. Empore™ Chelating Disk
2. Empore™ Anion-SR Disk
3. Empore™ SDB-XD
4. Empore™ Carbon Disk

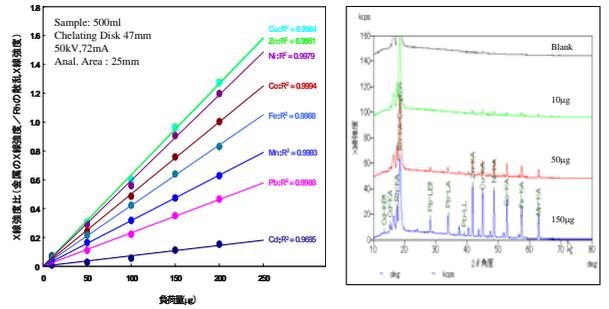
10wt% SPE Particle + 90wt% PTFE



Faster "Chemical Filtration" on Empore Membrane Technology Specialized Vacuum System for Multiple Samples 49

水中金属のキレートディスク捕集-蛍光X線法(WDS)

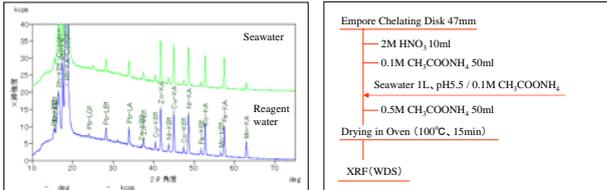
XRF測定後の保管が可能→後日再測定可→再溶出 ICP-AES再解析可能



Detection Limit (µg)							
Cd	Pb	Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Mn
4.4	0.9	0.4	0.3	0.4	0.5	0.4	0.6

海水中の重金属の分析 (SPE-XRF-WDS)

47mmキレートディスク使用



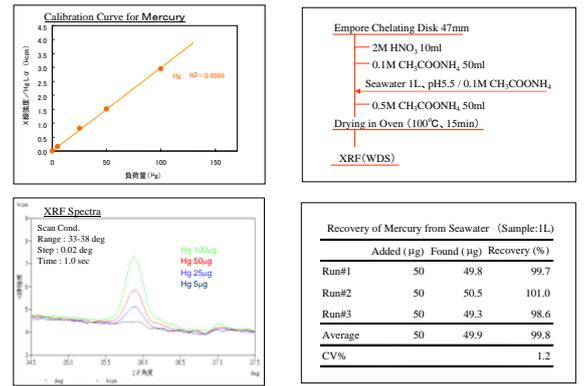
Measurement Conditions	
Analysis Diameter	25mm
Atmosphere	Vacuum (13.8Pa)
Target	Rh (4.0kW)
Excitation Cond.	50kV-72mA
Crystal	LiF
Detection	SC
Scan Range(2θ)	5-90 deg
Scan Step	0.02 deg
Scan Time	0.2 sec/Step

Recovery of Metals from Seawater (Sample:1L)			
	Added (µg)	Found (µg)	Recovery (%)
Cd	50	52.3	104.5
Pb	50	49.7	99.5
Zn	50	51.0	101.9
Cu	50	49.4	98.9
Ni	50	49.3	98.6
Co	50	49.0	97.9
Fe	50	51.5	103.0
Mn	50	18.8	37.6

51

海水中的の水銀の分析 (SPE-XRF-WDS)

47mmキレートディスク使用

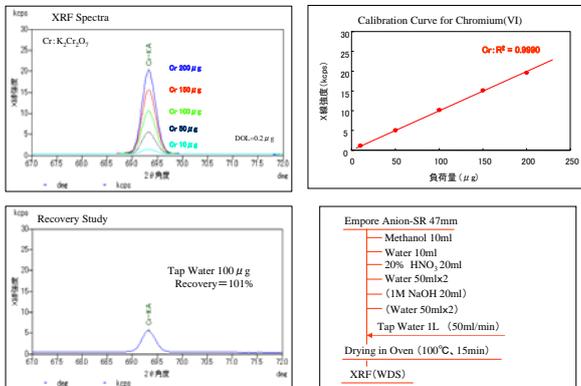


Recovery of Mercury from Seawater (Sample:1L)			
	Added (µg)	Found (µg)	Recovery (%)
Run#1	50	49.8	99.7
Run#2	50	50.5	101.0
Run#3	50	49.3	98.6
Average	50	49.9	99.8
CV%			1.2

52

陰イオン交換ディスクを用いる水中Cr(VI)の分析

47mmアニオン交換ディスク使用

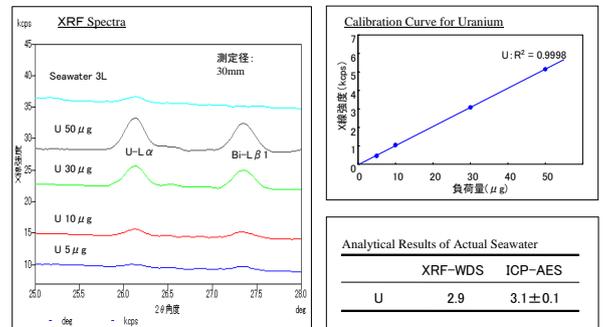


Empore Anion-SR 47mm	
Reagent	Methanol 10ml
Reagent	Water 10ml
Reagent	20% HNO ₃ 20ml
Reagent	Water 50mlx2
Reagent	(1M NaOH 20ml)
Reagent	(Water 50mlx2)
Reagent	Tap Water 1L (50ml/min)
Process	Drying in Oven (100°C, 15min)
Method	XRF(WDS)

53

海水中のウランの分析 (XRF-WDS)

47mmキレートディスク使用

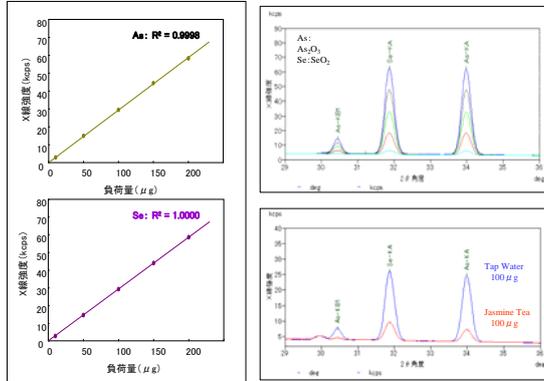


Analytical Results of Actual Seawater		
	XRF-WDS	ICP-AES
U	2.9	3.1±0.1

54

陰イオン交換ディスクを用いるAs、Seの分析(WDS)

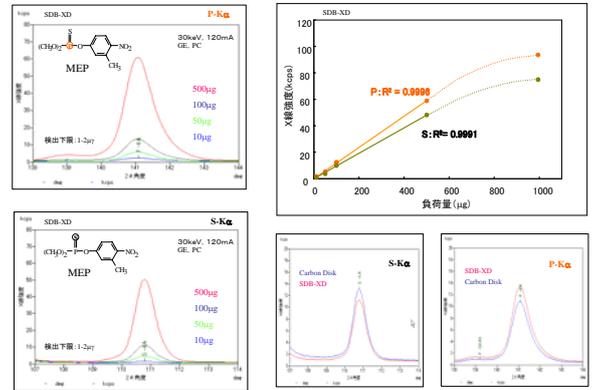
47mmアニオン交換ディスク使用



55

逆相固相による農薬捕集-蛍光X線法(WDS)

47mm 逆相ポリマー SDB-XDディスク使用



56

キレートディスクカートリッジ マイクロ波分解ユニットとの併用による 固形試料中微量元素分析への適用事例

1. 目的
2. キレートディスクカートリッジと吸引マニホールド
3. 生体試料とキレートディスクカートリッジ使用方法
4. 生体試料のマイクロウェーブ法による分解
5. 添加回収試験結果
6. 実試料分析結果

57

背景と目的

生体試料中の微量元素は、その有害性を論じる毒性学はもとより病理学や栄養学における必須元素としての機能解明が進むにつれ、分析の重要性が増している。

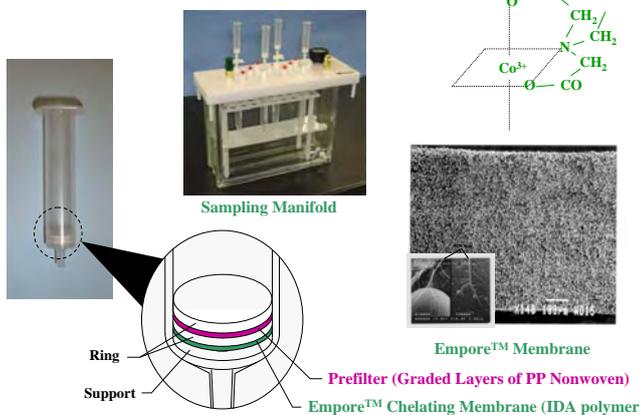
血清や尿などの液体試料は、装置性能の向上により直接分析できる場合もあるが、タンパク質などの有機成分や塩類による干渉、装置の汚染を防ぐため、あるいは微量元素を精密に分析する目的において、有機成分の分解と塩類の除去が求められる。試料分解におけるマイクロウェーブ法は、分解能力の高さに加え、閉鎖系で処理されるため、酸の使用量、試料の汚染・揮散を抑えることができることから、生体試料への適用例も多い。

一方、イミノニ酢酸キレートディスクカートリッジによるマトリクス分離法では、操作の単純化によりブランク値の低減が期待できる。

そこで、生体試料をマイクロウェーブ法により分解し、キレートディスクカートリッジ法で塩類を除去後、ICP発光法、ICP質量分析法で微量元素を分析する方法について検討を行った。

58

エムポアディスクキレートカートリッジとは？



59

生体試料へのエムポアディスク キレートカートリッジ適用事例

- Sample**
- 尿: Human Urine, Certified Human Urine (NIES CRM No.18)
 - 血清: Human Serum Control (Nissui Concera)
 - 毛髪: Human Hair, Certified Human Hair (NIES CRM No. 13)

Extraction Procedure:

Chelating Disk Cartridge	Sample (Urine, Serum, Hair)
2M HNO ₃ 5ml x 2	Microwave Digestion
H ₂ O 5ml	
0.1M CH ₃ COONH ₄ (pH5.5) 10ml	pH Adjustment pH5.5
0.5M CH ₃ COONH ₄ (pH5.5) 5-10ml	CH ₃ COONH ₄ 1M, 1ml
	NH ₄ OH
2.0M HNO ₃ 3ml	
H ₂ O (Dilution to 10ml)	
ICP-AES or ICP/MS	* Reagent Grade: TAMAPURE AA-100 (CH ₃ COONH ₄ : CH ₃ COOH + NH ₃)

60

尿試料のMW分解溶液への添加回収試験

	1000ng/ml		100ng/ml		10ng/ml		1ng/ml		DOL ng/ml
	Recovery%	CV%	Recovery%	CV%	Recovery%	CV%	Recovery%	CV%	
Al	96.3	2.1	93.9	1.6	NA	NA	NA	NA	10.0
Cd	102.2	1.9	99.4	0.4	100.7	3.5	96.9	6.7	0.23
Co	89.2	1.8	92.3	3.0	21.0	94.7	18.1	120.2	0.59
Cu	91.8	1.8	97.2	0.7	74.9	13.1	NA	NA	1.53
Fe	100.2	3.8	92.3	13.7	99.2	19.1	NA	NA	2.46
Mn	93.1	14.2	77.8	24.3	60.5	54.4	37.6	37.5	0.11
Ni	101.3	2.2	94.4	7.0	104.4	9.9	NA	NA	2.07
Pb	104.4	1.9	101.2	1.6	94.3	1.9	84.7	11.1	0.41
Zn	116.1	2.8	103.3	6.2	NA	NA	NA	NA	37.0
Ce	102.7	3.8	99.4	4.0	96.5	0.9	NA	NA	1.40
Dy	92.4	2.1	100.5	0.6	98.3	2.7	96.8	2.7	0.01
Er	92.3	1.0	99.5	0.9	98.6	2.2	96.1	2.8	0.01
Eu	97.3	0.4	98.6	1.1	100.4	2.5	100.4	1.5	0.01
Gd	97.6	1.1	96.4	1.3	99.3	2.1	96.9	1.7	0.12
Ho	97.7	0.8	98.3	0.6	98.7	2.0	97.2	2.9	0.01
La	97.5	0.6	98.5	1.2	99.1	2.1	85.2	5.7	0.69
Lu	99.7	0.5	98.6	0.8	98.4	1.6	95.5	2.5	0.01
Nd	97.2	0.3	98.3	1.1	98.7	1.8	80.6	3.4	0.70
Pr	100.0	1.2	102.0	6.0	99.0	2.6	97.3	2.2	0.16
Sm	84.4	5.4	97.9	0.5	98.4	2.6	97.1	2.1	0.10
Tb	94.3	1.8	99.0	0.2	98.2	2.3	97.9	2.6	0.01
Tm	87.5	4.2	98.8	0.2	99.0	1.8	95.9	2.6	0.01
Yb	97.7	1.1	99.5	0.5	97.8	2.0	94.6	2.8	0.01

N=4-5

NA: Not Available

61

血清試料のMW分解溶液への添加回収試験

	1000ng/ml		200ng/ml		50ng/ml		5ng/ml		DOL ng/ml
	Recovery%	CV%	Recovery%	CV%	Recovery%	CV%	Recovery%	CV%	
Al	102.3	3.3	100.1	9.9	15.1	58.0	NA	NA	4.13
Cd	106.0	2.2	100.1	2.5	96.9	2.8	103.3	1.7	0.17
Co	56.6	52.5	85.4	8.6	44.6	58.3	57.7	48.1	2.01
Cu	105.7	4.1	107.1	7.2	85.8	17.5	NA	NA	101
Fe	112.3	10.0	101.5	17.2	NA	NA	NA	NA	114
Mn	99.4	3.4	78.2	11.5	56.1	31.7	NA	NA	4.71
Ni	88.9	8.9	94.6	0.3	94.9	1.4	86.8	39.3	1.86
Pb	97.5	2.3	98.7	2.3	97.6	1.9	95.9	8.5	0.67
Zn	99.6	2.7	100.1	4.1	NA	NA	NA	NA	116
Ce	108.0	31.1	114.1	9.0	94.8	0.8	96.8	1.4	0.52
Dy	101.9	1.3	95.2	7.0	92.9	2.8	90.9	2.5	0.04
Er	102.9	2.1	91.8	0.8	93.2	2.5	92.2	2.4	0.03
Eu	100.8	1.5	96.1	3.0	94.5	2.3	95.1	2.4	0.04
Gd	102.9	1.9	88.8	7.6	94.3	2.6	91.1	1.7	0.07
Ho	100.8	0.9	92.7	1.2	93.5	2.7	98.1	2.5	0.04
La	102.3	1.4	90.1	3.2	93.3	2.7	92.6	2.3	0.48
Lu	103.2	1.4	96.3	3.2	93.3	2.3	97.2	3.5	0.00
Nd	101.4	1.0	95.1	2.2	94.3	2.5	87.9	1.8	1.13
Pr	100.9	1.1	94.3	1.9	95.3	2.2	99.6	1.5	0.28
Sm	102.3	1.6	87.0	13.5	93.9	2.6	90.8	1.6	0.15
Tb	102.7	1.3	95.6	6.6	92.8	3.0	96.9	2.2	0.13
Tm	100.8	0.9	90.7	5.1	92.8	2.2	97.5	2.9	0.13
Yb	101.5	0.9	96.5	3.1	92.7	2.2	89.8	2.7	0.13

N=4-5

NA: Not Available

62

毛髪試料MW分解溶液への添加回収試験

	50ug/g		0.5ug/g		0.05ug/g		DOL ug/g
	Recovery%	CV%	Recovery%	CV%	Recovery%	CV%	
Al	115.6	9.5	NA	NA	NA	NA	8.712
Cd	98.3	1.7	101.0	2.6	103.6	8.9	0.017
Co	35.7	85.6	64.9	14.0	72.5	10.0	0.015
Cu	98.7	1.4	NA	NA	NA	NA	1.341
Fe	106.1	32.7	NA	NA	NA	NA	14.10
Mn	46.9	12.6	NA	NA	NA	NA	1.792
Ni	99.5	0.8	86.6	26.1	NA	NA	0.235
Pb	98.2	1.4	54.1	14.1	NA	NA	0.368
Zn	107.5	4.1	NA	NA	NA	NA	7.929
Ce	102.9	0.8	89.0	2.3	56.5	41.7	0.0127
Dy	97.0	1.3	101.0	0.4	93.9	2.7	0.0015
Er	98.7	2.1	100.9	1.1	96.0	2.5	0.0013
Eu	99.1	2.4	101.6	0.8	98.7	1.5	0.0014
Gd	97.1	0.9	99.3	0.9	94.1	1.8	0.0015
Ho	98.1	2.0	101.0	1.0	101.6	2.3	0.0012
La	96.7	1.0	93.6	1.7	63.2	17.8	0.0227
Lu	98.7	1.5	100.7	0.7	100.7	2.3	0.0013
Nd	98.1	2.2	97.3	1.4	76.5	9.1	0.0084
Pr	98.1	1.6	98.2	0.7	93.3	3.8	0.0042
Sm	96.5	0.6	99.3	0.5	90.0	2.4	0.0034
Tb	98.2	1.3	100.4	0.7	101.2	1.9	0.0012
Tm	99.2	2.2	99.6	0.6	99.4	2.2	0.0013
Yb	98.7	1.4	99.7	0.9	92.9	2.2	0.0015

N=4-5

NA: Not Available

63

尿CRM分析結果、血清試料分析結果

	Human Urine		Certified Urine (NIES CRM.18)		Human Serum	
	Observed	Observed	Observed	Certified	Observed	Observed
	ng/ml	ng/ml	ng/ml	ng/ml	ng/ml	ng/ml
Al	ND	ND	ND	ND	Al	ND
Cd	1.5±0.08	0.87±0.04	8.9		Cd	0.79±0.06
Co	ND	ND	ND		Co	ND
Cu	27.9±0.5	10.0±0.2	(10)		Cu	859±33
Fe	7.2±0.8	10.7±0.7			Fe	837±38
Mn	ND	1.4±0.4			Mn	3.8±1.5
Ni	2.3±0.6	1.6±0.1			Ni	6.8±0.6
Pb	2.2±0.1	0.8±0.1	(1.1)		Pb	1.5±0.2
Zn	491±12	643±18	620±50		Zn	714±38
Ce	ND	ND			Ce	0.6±0.2
Dy	ND	ND			Dy	ND
Er	ND	ND			Er	ND
Eu	ND	ND			Eu	ND
Gd	ND	ND			Gd	0.12±0.02
Ho	ND	ND			Ho	ND
La	ND	ND			La	ND
Lu	ND	ND			Lu	ND
Nd	ND	ND			Nd	ND
Pr	ND	ND			Pr	ND
Sm	ND	ND			Sm	ND
Tb	ND	ND			Tb	ND
Tm	ND	ND			Tm	ND
Yb	ND	ND			Yb	ND

N=4-5

N=4-5

64

毛髪CRM分析結果

Element	Observed (ICP/MS)	Observed (ICP)	Certified	Reference 1	Reference 2
Al	106 ± 3	115 ± 5	(120)	119 ± 3	130 ± 5
Cd	0.228 ± 0.004		0.23 ± 0.03	0.213 ± 0.004	0.20 ± 0.02
Co	0.0571 ± 0.0057		(0.07)	0.0654 ± 0.0047	0.072 ± 0.002
Cu	15.0 ± 0.2	15.5 ± 0.1	15.3 ± 1.3	14.8 ± 0.2	14.5 ± 1.3
Fe	134 ± 5	138 ± 2	(140)	143 ± 4	144 ± 5
Mn	3.17 ± 0.72		(3.9)	3.94 ± 0.59	4.0 ± 0.4
Ni	1.12 ± 0.09			1.14 ± 0.08	1.95 ± 0.013
Pb	4.61 ± 0.08	4.6 ± 0.2	4.6 ± 0.4	4.40 ± 0.08	
Zn	175 ± 6	166 ± 3	172 ± 11	152 ± 1	179 ± 5
Ce	0.159 ± 0.015			0.139 ± 0.017	0.184 ± 0.032
Dy	0.00591 ± 0.0006			0.00573 ± 0.0005	<0.0069
Er	0.00347 ± 0.0005			0.00303 ± 0.0003	
Eu	0.00181 ± 0.0005			0.00149 ± 0.0001	0.0020 ± 0.0002
Gd	0.00701 ± 0.0009			0.0085 ± 0.0007	<0.12
Ho	0.00142 ± 0.0004			0.00116 ± 0.0001	<0.0097
La	0.0886 ± 0.0045			0.0816 ± 0.0082	0.128 ± 0.03
Lu	0.00029 ± 0.0003			0.00044 ± 6E-05	<0.00082
Nd	0.0373 ± 0.0067			0.0491 ± 0.005	<0.064
Pr	0.0187 ± 0.0016			0.0172 ± 0.0019	<0.13
Sm	0.00338 ± 0.0013			0.0062 ± 0.0009	0.0070 ± 0.0011
Tb	0.0016 ± 0.0004			0.00106 ± 8E-05	0.00132 ± 0.0003
Tm	0.00081 ± 0.0004			0.00048 ± 6E-05	<0.0042
Yb	0.00303 ± 0.0006			0.00299 ± 0.0004	<0.0035

*H₂O : 9.72wt%

*Reference 1 : E. Fujimori et al., Bunseki Kagaku, 48, 57 (1999)

*Reference 2 : S. Suzuki et al., Bunseki Kagaku, 43, 845 (1994)

(Mean ± SD) μg/g

N=3-5

65

土壌溶出液中の重金属分析のためのキレート膜分離・濃縮法の検討

(住友スリーエム[®], ジーエルサイエンス[®])
 ○栗山 清治¹, 太田 誠一¹, 古庄 義明², 今中 努志²
 2003.6.26 環境化学学会年会 (新潟)

66

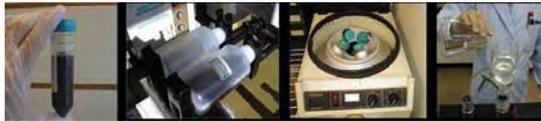
検討した土壌試料

採取場所	駐車場	街路	山腹	公園	河岸	廃棄物置場	焼却施設	園芸用赤土	畑	花壇
Soil A	Soil B	Soil C	Soil D	Soil E	Soil F	Soil G	Soil H	Soil I	Soil J	
土壌色	灰色	黒色	黄褐色	灰色	灰色	黒色	黒色	黄土色	褐色	黒色

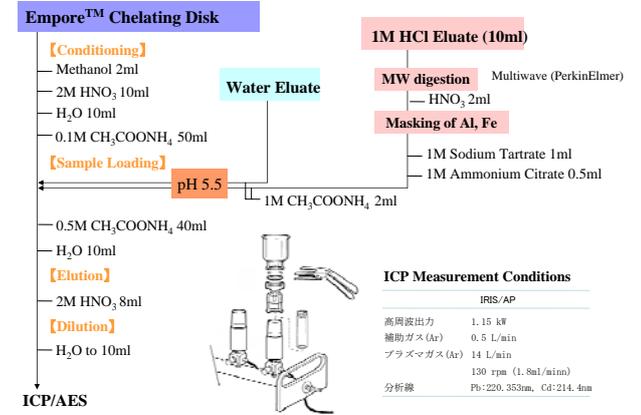
土壌汚染対策法に準拠した土壌抽出操作

攪とう抽出 (200回/min) → 遠心分離 (3000rpm, 15min) → ろ過 (0.45μm)

- 水抽出
3g/30ml (50g/500ml), 6hrs
- 1M HCl 抽出
0.9g/30ml (6g/200ml), 2hrs



土壌抽出液中 Pb、Cd の固相ディスクによる回収



水抽出液における各種元素の存在量

	Soil A	Soil B	Soil C	Soil D	Soil E	Soil F	Soil G	Soil H	Soil I	Soil J
pH	9.3	5.9	6.7	8.3	8.3	7.6	7.3	5.8	5.7	5.9
Al	0.2	0.1	0.2	0.4	0.2	2.7	0.4	0.1	0.5	0.1
Ca	21	24	1.8	5.5	12	4.9	3.6	4.4	1.9	19
Fe	0	0	0.1	0.2	0.1	2.7	0.2	0	0.3	0
K	2.2	10	0.6	0.4	0.8	0.6	0.4	1.4	3.1	10
Mg	1.8	3.0	0.3	0.3	1.4	0.4	0.3	1.3	0.2	6.2
Na	3.9	0.7	1.1	5.1	5.1	0.7	0.6	2.2	0.4	16

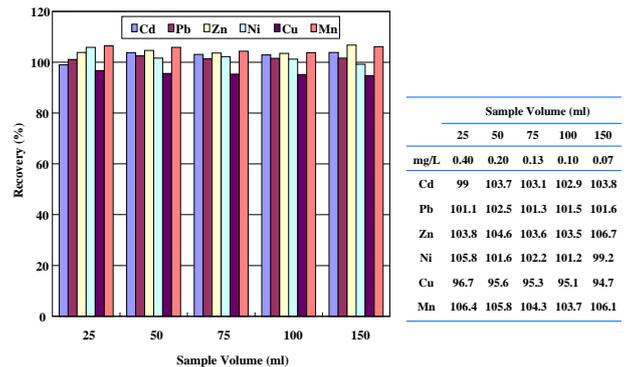
(mg/L)

1M 塩酸抽出液中の各種元素の存在量

	Soil A	Soil B	Soil C	Soil D	Soil E	Soil F	Soil G	Soil H	Soil I	Soil J
Al	400	1330	1620	128	340	750	1130	1540	1170	670
Ca	1700	270	160	220	560	220	280	30	170	210
Fe	290	540	480	110	130	370	460	270	530	250
K	13	8	2	5	11	3	3	3	6	11
Mg	130	21	11	33	40	15	14	7	12	25
Na	12	11	9	12	19	9	9	2	6	8
Si	850	570	750	130	580	380	530	790	480	303
Ti	18	30	32	3	2	22	29	16	33	12

(mg/L)

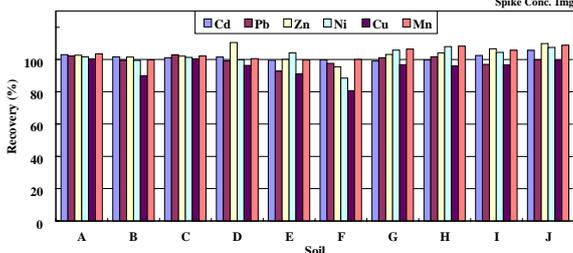
濃縮容量における各元素の回収率 / 土壌水抽出



土壌水抽出液における各種元素の添加回収試験

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Cd	103.0	101.6	101.0	101.4	99.4	99.7	99.0	99.6	102.5	105.6
Pb	102.1	99.4	102.9	99.0	92.7	97.5	101.1	101.7	96.9	99.8
Zn	102.6	101.4	102.1	110.5	100.0	95.4	103.1	104.0	106.6	109.8
Ni	101.6	99.3	101.2	99.8	104.1	88.5	105.8	107.9	104.4	107.5
Cu	100.2	89.9	100.3	96.3	91.0	80.5	96.7	96.0	96.5	99.4
Mn	103.5	99.7	102.2	100.5	99.6	100.0	106.4	108.3	105.7	108.8

Spike Conc. 1mg/L



土壌抽出液の固相抽出最適化検討 (Fe, Al マスキング剤)

Recovery of Heavy Metals from 1M HCl Containing 2000mg/L of Al and Fe

Masking (mM)	クエン酸200		クエン酸80		酒石酸200		酒石酸100		リンゴ酸80		リンゴ酸120		クエン酸40		クエン酸40		クエン酸40	
	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm
Cd	8	88	102	80	89	89	101	102	45	100	87							
Pb	10	82	88	45	41	43	65	42	44	86	81							
Zn	82	102	107	78	62	68	61	59	79	93	92							
Ni	9	34	26	59	63	89	59	45	46	34	36							
Cu	8	3	10	7	5	5	2	7	4	10	11							
Mn	1	86	90	81	86	88	95	95	8	87	88							
	Matrix (ppm)																	
Al	0.02	4.9	27	40	18	52	24		3.6	10.6	17							
Fe	0.2	3.3	82	75	39	18	23		5.1	22	26							

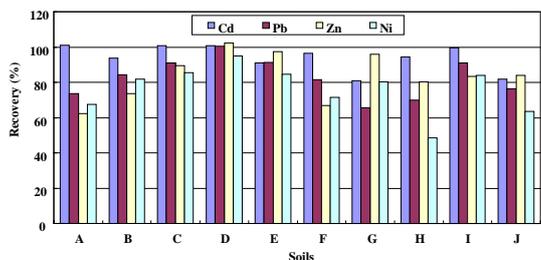
(1/2 Matrix)

Masking (mM)	クエン酸20		クエン酸20		クエン酸40		クエン酸40		リンゴ酸80		リンゴ酸80		シュウ酸120		マロン酸160		クエン酸40		クエン酸40	
	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm	25ml 10ppm
Cd	87	85	102	83	100	85	100	89	80	89	80	102	85	102	105					
Pb	63	71	89	85	45	67	0	0	45	86	101									
Zn	87	87	107	104	16	71	102	85	79	80	107									
Ni	45	35	38	92	42	35	98	89	45	53	53									
Cu	6	13	19	24	1	4	83	41	5	8	14									
Mn	90	84	86	84	77	81	82	90	10	91	89									
	Matrix (ppm)																			
Al	24	14	75	8	18	68	88	2.9	18	16										
Fe	48	32	100	4	41	150	70	4.4	21	16										

1M 塩酸抽出液における各種元素の添加回収

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Cd	101.2	93.7	100.9	100.8	90.9	96.4	81.1	94.4	99.7	82.0
Pb	73.5	84.4	91.0	100.4	91.2	81.5	65.8	70.0	90.9	76.3
Zn	62.2	73.5	89.5	102.2	97.3	66.8	96.0	80.3	83.3	83.8
Ni	67.4	81.8	85.6	95.0	84.6	71.5	80.3	48.7	83.8	63.6

Spike Conc.:10mg/L



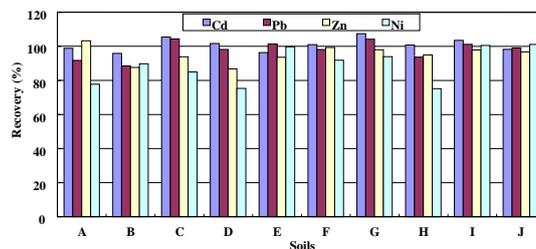
73

1M塩酸抽出液のMW処理後の添加回収率

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Cd	98.8	95.9	105.5	101.6	96.3	101.0	107.4	100.7	103.5	98.2
Pb	91.7	88.5	104.3	98.2	101.3	98.1	104.1	93.6	101.2	98.9
Zn	103.3	87.6	93.8	86.7	93.6	99.3	98.0	94.9	97.8	96.7
Ni	77.8	89.7	85.0	75.3	99.6	91.8	93.9	75.1	100.5	101.1

Microwave Digestion: HNO₃ 2ml

Spike Conc.:10mg/L

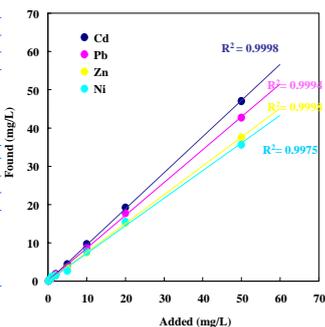


74

Soil G における各元素の各濃度における回収率と直線性

	Added (mg/L)			
	0.1	0.5	1	2
	Rec. (%)	CV% Rec. (%)	CV% Rec. (%)	CV% Rec. (%)
Cd	93.6	0.6	97.5	1.5
Pb	87.8	1.7	83.0	6.0
Zn	104.7	1.7	82.8	2.5
Ni	82.7	2.4	75.5	3.0

	Added (mg/L)			
	5	10	20	50
	Rec. (%)	CV% Rec. (%)	CV% Rec. (%)	CV% Rec. (%)
Cd	88.9	1.2	96.8	0.5
Pb	71.9	1.2	87.0	0.7
Zn	69.2	1.6	74.7	1.1
Ni	53.7	5.3	77.1	1.8



75

土壌水抽出液におけるSPE処理後の実試料の分析結果

[mg/L]	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pb	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Zn	ND	ND	ND	0.338	ND	0.036	ND	ND	ND	0.007
Ni	ND	ND	ND	ND	0.034	0.007	0.02	0.02	0.01	0.03
Cu	0.006	ND	ND	ND	ND	0.007	ND	ND	ND	ND
Mn	ND	ND	ND	0.049	0.002	0.006	ND	0.016	0.002	0.039

ND means: Cd < 0.0005, Pb < 0.004, Zn < 0.003, Ni < 0.002, Cu < 0.001, Mn < 0.001 (mg/L)

土壌1M塩酸抽出液におけるSPE処理後の実試料の分析結果

[mg/L]	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Cd	0.076	0.014	0.002	0.002	0.002	0.032	0.043	0.016	0.011	0.002
Pb	1.74	0.772	0.176	0.144	0.251	1.82	0.895	0.153	0.619	0.198
Zn	6.67	22.3	0.427	0.567	0.923	25.6	4.97	0.187	1.74	0.654
Ni	0.965	0.253	0.075	0.077	0.101	0.463	0.308	0.191	0.663	0.107

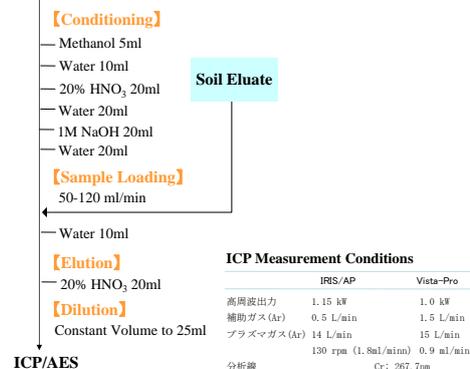
[mg/kg]	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Cd	2.5	0.5	0.1	0.1	0.1	1.1	1.4	0.5	0.4	0.1
Pb	58	26	5.9	4.8	8.4	61	30	5.1	21	6.6
Zn	220	74	14	19	31	850	170	6.2	58	2.0
Ni	32	8.4	2.5	2.6	3.4	15	10	6.4	22	3.6

76

土壌抽出液からの Cr(VI) の分離回収検討

陰イオン交換型固相膜を用いた土壌抽出液中6価クロムの簡易分析法の検討
 (住友スリーエム[®], セイコーインスツルメンツ[®], ジーエルサイエンス[®])
 ○栗山 清治[†], 太田 誠一[†], 川田 哲[†], 土屋恒治[†], 古庄 義明[§], 今中 努志[§]
 2003.5.24 分析化学討論会 (高知大学)

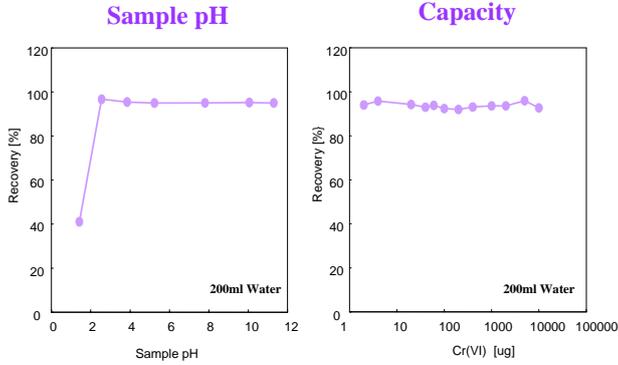
Empore™ Disk Anion-SR



77

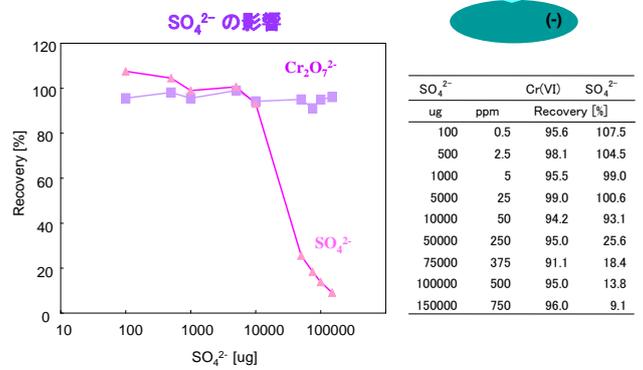
78

Cr(VI) の分離回収における最適化条件



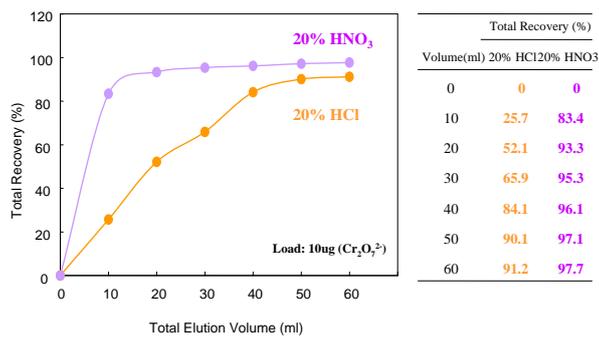
79

陰イオンの影響の評価



80

溶出プロファイル



81

pH and Matrix Conc. (mg/L) in Water Eluates

	Soil #01	Soil #02	Soil #03	Soil #04	Soil #05	Soil #06	Soil #07	Soil #08	Soil #09	Soil #10
pH	9.3	5.9	6.7	8.3	8.3	7.6	7.3	5.8	5.7	5.9
Al	0.2	0.1	0.2	0.4	0.2	2.7	0.4	0.1	0.5	0.1
Ca	21.4	23.9	1.8	5.5	11.7	4.9	3.6	4.4	1.9	18.8
Fe	0.0	0.0	0.1	0.2	0.1	2.7	0.2	0.0	0.3	0.0
K	2.2	10.4	0.6	0.4	0.8	0.6	0.4	1.4	3.1	10.0
Mg	1.8	3.0	0.3	0.3	1.4	0.4	0.3	1.3	0.2	6.2
Na	3.9	0.7	1.1	5.1	5.1	0.7	0.6	2.2	0.4	15.9

Matrix Ion Conc. (mg/L) in Water Eluates

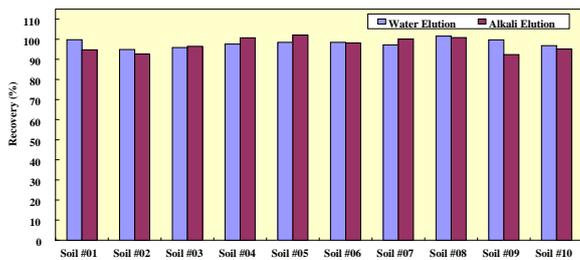
	Soil #01	Soil #02	Soil #03	Soil #04	Soil #05	Soil #06	Soil #07	Soil #08	Soil #09	Soil #10
Cl ⁻	0.2	0.5	0.5	ND	9.9	ND	ND	6.4	0.1	17.8
NO ₃ ⁻	0.1	4.2	ND	ND	5.4	0.2	ND	2.7	0.2	ND
SO ₄ ²⁻	20.8	89.7	2.6	ND	15.2	4.4	1.9	0.4	4.0	92.9

82

Recovery of Cr(VI) from Various Soil Eluates

	Soil #01	Soil #02	Soil #03	Soil #04	Soil #05	Soil #06	Soil #07	Soil #08	Soil #09	Soil #10
Water Elution	99.8	94.9	95.9	97.6	98.4	98.4	97.2	101.6	99.7	96.8
Alkali Elution	94.8	92.6	96.5	100.7	102.1	98.2	100.1	100.8	92.4	95.1

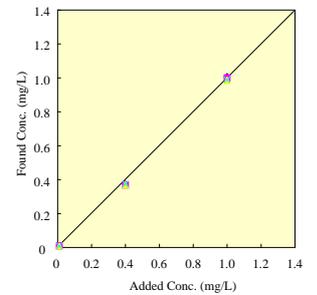
Spike Conc.: 1ppm, n=1 (Recovery%)



83

Recovery of Cr(VI) From Water Soil Eluate/ Linearity and Precision / Soil # 06

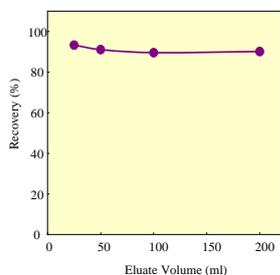
	Spike Conc.(mg/L)		
	0.01	0.40	1.0
Test#1	0.0086	0.374	0.984
Test#2	0.0086	0.368	0.999
Test#3	0.0087	0.368	0.964
Test#4	0.0088	0.374	0.966
AV.	0.0087	0.371	0.973
Recovery (%)	86.4	92.8	97.3
CV%	1.2	0.9	1.0



84

Recovery of Cr(VI) From Water Soil Eluate/ Effect of Sample Volume / Soil # 06

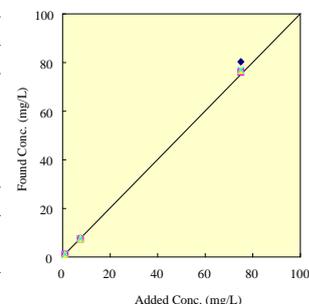
Volume (ml)	Conc. (mg/L)	Conc. Factor	Recovery (%)
25	0.2	1	93.3
50	0.1	2	91.1
100	0.05	4	89.6
200	0.025	8	90.1



85

Recovery of Cr(VI) From Alkali Soil Eluate/ Linearity and Precision / Soil # 07

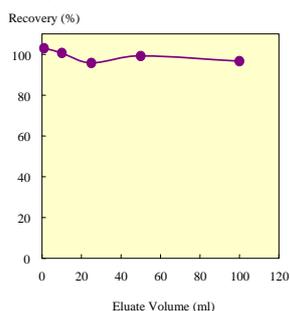
	Spike Conc.(mg/L)		
	1.0	7.5	75
Test#1	1.05	7.65	80.3
Test#2	1.06	7.47	76.2
Test#3	1.06	7.58	76.7
Test#4	1.07	7.57	76.9
AV.	1.06	7.57	77.5
Recovery (%)	95.8	100.7	103.2
CV%	1.0	1.0	2.4



86

Recovery of Cr(VI) From Alkali Soil Eluate/ Effect of Sample Volume / Soil # 07

Eluate Volume (ml)	Conc. (mg/L)	Conc. (mg/kg)	Conc. Factor	Recovery (%)
1	75	2500	0.04	103.0
10	7.5	250	0.4	100.7
25	1	33	1	95.8
50	1.5	50	2	99.2
100	0.75	25	4	96.7



87

Effect of Co-existing Cr(III) in Alkali Eluate

Simulated Sample: 2mg/L Cr(VI) + 80mg/L Cr(III) / 5mM Na₂CO₃ + 10mM NaHCO₃

pH	2.0	3.6	5.7	7.0	7.8	9.0	10.0	10.8	11.0	11.2
Ajusted with	HCl					NH ₄ OH				NaOH
Cr (mg/L)	2.348	11.23	72.57	79.4	84.26	76.91	71.05	3.216	3.223	78.9
Recovery(%)	117.4	561.5	3629	3970	4213	3846	3553	160.8	161.15	3945
Appearance	Clear	Clear	Turbid	Turbid	Turbid	Turbid	Turbid	Clear	Clear	Turbid
Cr(III) form	Cr ³⁺		Cr(OH) ₃ , Cr(OH) ₂ ⁺					Cr(NH ₃) ₆ ³⁺		Cr(OH) ₃

Cr(OH)₃ Separation of Cr(VI) from Cr(III) in Alkali Eluate /Soil #07

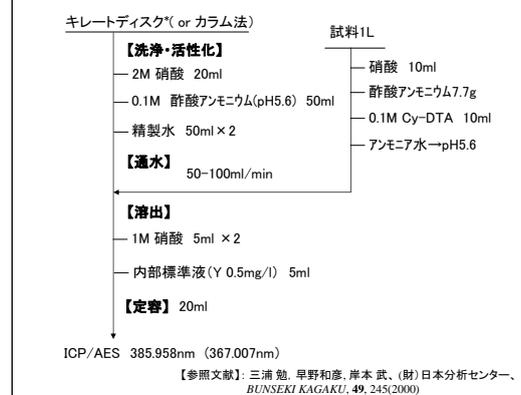
Spike Conc.	Cr(VI) (mg/L)	2	2	2	2
	Cr(III) (mg/L)	1	2	4	10
Determined	Cr (mg/L)	1.915	2.042	1.931	2.035
Recovery	(%)	95.8	102.1	96.6	101.8

88

第50回分析化学学会年会発表ポスター

キレート膜濃縮法による環境水中ウランの濃縮

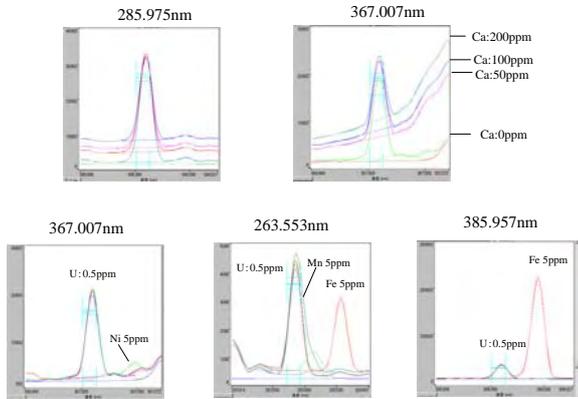
上水試験方法 2001年版(平成13年8月23日)



89

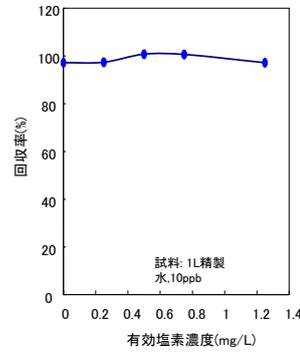
90

UのICP測定における分光干渉（塩類、金属）

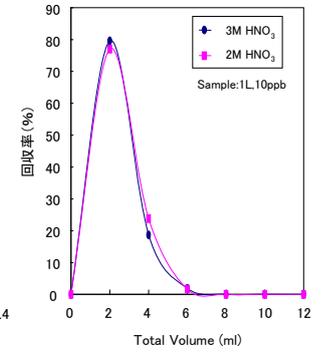


91

残留塩素の影響

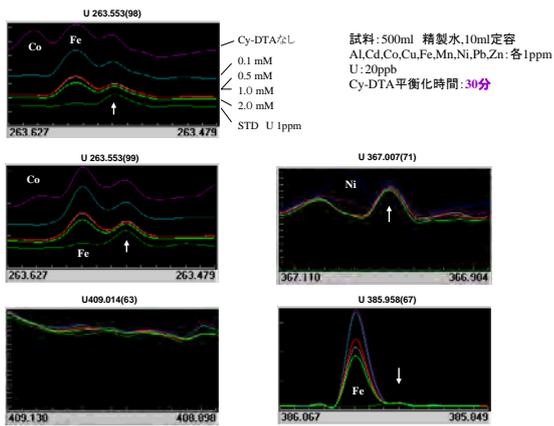


U(VI)の溶離曲線



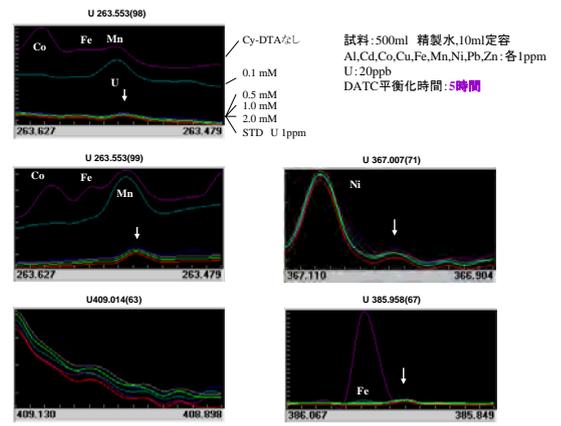
92

金属元素の影響/Cy-DTAの効果



93

金属元素の影響/Cy-DTAの効果



94

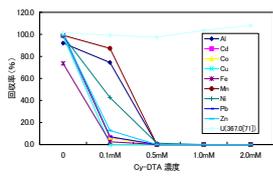
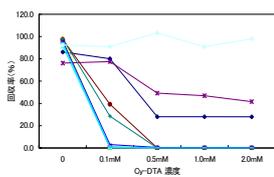
Cy-DTA添加効果

平衡化時間: 30分

	Cy-DTA濃度			
	0	0.1mM	0.5mM	1.0mM
Al	86.1	80.1	28.1	28.0
Cd	96.1	0.4	0.0	0.0
Co	98.7	0.7	0.0	0.0
Cu	91.2	0.1	0.0	0.0
Fe	78.2	77.5	49.2	46.9
Mn	97.3	39.2	0.0	0.0
Ni	97.9	28.8	0.0	0.0
Pb	95.8	3.1	0.5	0.5
Zn	94.1	1.2	0.2	0.1
U263.5(98)	177	169	138	130
U263.5(99)	299	258	173	170
U367.0(71)	92	91	103	91
U385.9(67)	1120	1028	666	730
U409.0(63)	-445	-751	-794	-837

平衡化時間: 5時間

	Cy-DTA濃度			
	0	0.1mM	0.5mM	1.0mM
Al	92.1	74.5	0.0	0.0
Cd	98.6	8.4	0.0	0.0
Co	101.0	5.8	0.0	0.0
Cu	98.5	0.1	0.0	0.0
Fe	73.7	2.5	0.0	0.0
Mn	99.1	87.3	0.0	0.0
Ni	98.5	42.7	1.2	0.0
Pb	101.1	7.2	0.0	0.0
Zn	99.4	12.8	0.0	0.0
U263.5(98)	536	644	120	112
U263.5(99)	825	838	97	91
U367.0(71)	102	99	97	104
U385.9(67)	1342	150	95	88
U409.0(63)	-99	99	-43	75



95

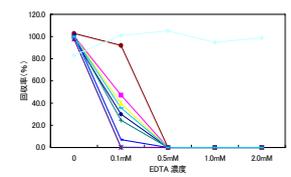
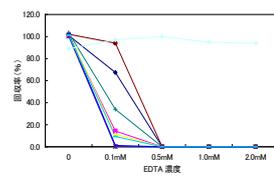
EDTA添加効果

平衡化時間: 30分

	EDTA濃度			
	0	0.1mM	0.5mM	1.0mM
Al	191.0	87.4	0.0	0.0
Cd	100.8	14.3	0.0	0.0
Co	102.9	11.3	0.0	0.0
Cu	100.1	0.0	0.0	0.0
Fe	100.5	0.2	0.0	0.0
Mn	102.1	94.0	0.0	0.0
Ni	103.5	34.0	0.0	0.0
Pb	102.5	1.3	0.0	0.0
Zn	101.3	9.3	0.0	0.0
U263.5(98)	511	656	132	135
U263.5(99)	695	721	108	108
U367.0(71)	89	97	100	95
U385.9(67)	1474	102	95	89
U409.0(63)	-282	-52	-248	-235

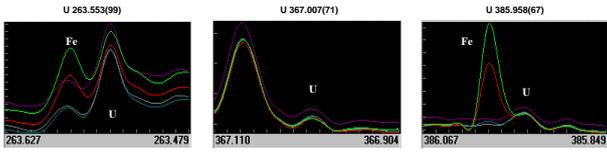
平衡化時間: 5時間

	EDTA濃度			
	0	0.1mM	0.5mM	1.0mM
Al	97.9	30.1	0.0	0.0
Cd	100.4	47.2	0.0	0.0
Co	100.3	39.8	0.0	0.0
Cu	99.5	0.4	0.0	0.0
Fe	97.6	0.1	0.0	0.0
Mn	102.7	92.0	0.0	0.0
Ni	100.7	24.5	0.0	0.0
Pb	102.1	7.1	0.0	0.0
Zn	99.7	35.7	0.0	0.0
U263.5(98)	419	523	143	135
U263.5(99)	598	633	105	108
U367.0(71)	83	101	105	95
U385.9(67)	1048	109	91	89
U409.0(63)	-149	45	-74	-235



96

Fe粒子(鉄錆)の影響/酸分解の効果



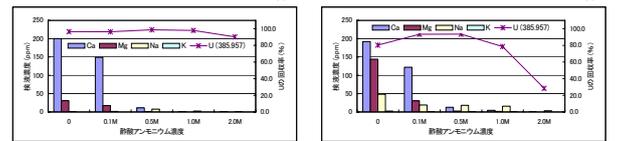
検液濃度 (ppm)	元素	酸分解なし		酸分解	
		未ろ過(粒子多)	未ろ過(粒子少)	未ろ過(粒子多)	未ろ過(粒子少)
	Al	0.2998	0	0.0612	0
	Cd	0.002	0	0	0
	Co	0	0	0	0
	Cu	0.2123	0	0.005	0
	Fe	1.937	0.0382	1.28	0.0923
	Mn	0.195	0.0004	0.026	0
	Ni	0	0	0	0
	Pb	0.0151	0	0.005	0
	Zn	0.047	0.002	0.0167	0

Uの回収率 (%)	試料	酸分解なし		酸分解	
		未ろ過(粒子多)	未ろ過(粒子少)	未ろ過(粒子多)	未ろ過(粒子少)
	U(263.5[98])	129.5	129.0	127.2	132.5
	U(263.5[99])	140.1	103.0	122.7	108.0
	U(367.0[71])	84.2	104.6	93.0	103.5
	U(385.9[67])	219.7	92.7	174.9	93.9
	U(409.0[63])	134.7	116.3	147.6	192.3

*酸分解:HNO₃ 30ml/L、煮沸1時間

酢酸アンモニウムによるリンス効果

水道水						模擬海水							
水道水(mg/L)	酢酸アンモニウム濃度(mol/L)					模擬海水(mg/L)	酢酸アンモニウム濃度(mol/L)						
	0	0.1M	0.5M	1.0M	2.0M		0	0.1M	0.5M	1.0M	2.0M		
Ca	12.5	200	149	11	0.8	0.8	Ca	400	192	122	13	4	0.17
Mg	3.8	31	18	0.5	0.1	0.1	Mg	1350	144	30	2.5	1.5	0.1
Na	7.6	0.2	1.4	7.6	2.5	0.6	Na	10500	49	19	18	16	3
K	1.5	0	0	0	0	0	K	380	2.4	0.3	0.2	0.3	0.1



キレートディスクによる水試料中のUO₂²⁺の抽出操作改良法

キレートディスク, 47mm

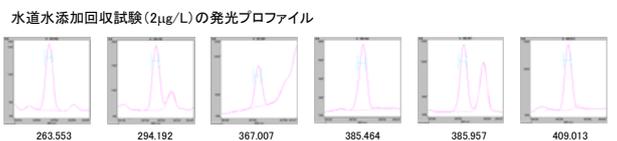
<p>【調製】メタノール</p> <p>【洗浄・活性化】</p> <ul style="list-style-type: none"> 2M 硝酸 20ml 精製水 20ml 0.1M 酢酸アンモニウム(pH5.0) 50ml <p>【通水】</p> <p>100-150ml/min</p> <p>【リンス】</p> <ul style="list-style-type: none"> 0.5M 酢酸アンモニウム(pH5.0) 50ml <p>【増出】</p> <ul style="list-style-type: none"> 2M 硝酸 5+4 ml 内部標準液(Y 0.5mg/l) 5ml <p>【定容】 10ml</p>	<p>試料1L</p> <p>【ろ過、酸分解、中和】(適宜行う)</p> <ul style="list-style-type: none"> 酢酸アンモニウム7.7g → 0.1M 0.1M EDTA 5ml → 0.5mM アンモニア水 → pH5.0
--	--

ICP/AES 385.958nm (263.553nm, 367.007nm)

添加回収試験 / 水道水

水道水による添加回収試験結果および検出下限 (n=5)

	10μg/L		2μg/L		0.2μg/L		MDL (ug/L)	MQL (ug/L)
	Recovery%	CV%	Recovery%	CV%	Recovery%	CV%		
U (263.553)	98.9	2.4	95.2	2.4	99.5	3.3	0.009	0.027
U (294.192)	(-)	(-)	96.3	2.4	110.6	9.6	0.012	0.036
U (367.007)	96.8	1.8	90.6	1.5	100.4	6.9	0.005	0.015
U (385.464)	(-)	(-)	104.2	3.0	116.1	6.3	0.061	0.184
U (385.957)	94.4	2.5	93.5	1.8	94.7	3.6	0.005	0.014
U (409.013)	(-)	(-)	99.2	2.9	124.3	23.2	0.014	0.041



添加回収試験 / 河川水

河川水による添加回収試験結果および検出下限 (n=5) *河川水:相模川

	2μg/L		0.2μg/L		MDL (ug/L)	MQL (ug/L)
	Recovery%	CV%	Recovery%	CV%		
U (263.553)	95.2	2.2	88.3	4.3	0.006	0.018
U (294.192)	95.1	1.6	85.6	3.1	0.015	0.045
U (367.007)	90.8	3.1	83.3	2.0	0.010	0.029
U (385.464)	99.7	2.3	85.4	8.6	0.019	0.058
U (385.957)	95.8	2.0	88.7	3.1	0.016	0.048
U (409.013)	94.4	2.6	84.3	31.6	0.010	0.029

添加回収試験 / 海水

海水の分析結果 (n=5) *測定波長:385.957nm

	Seawater A	Seawater B
Test #1	3.11	3.18
Test #2	3.21	3.09
Test #3	3.28	3.13
Test #4	3.29	3.07
Test #5	3.21	3.06
Average (μg/L)	3.22	3.11
SD (μg/L)	0.07	0.05
CV (%)	2.3	1.6



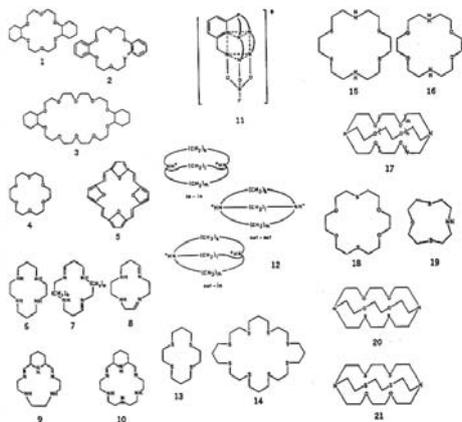
三種の神器その3 分子認識固相の使いこなし

単離分離が可能に!

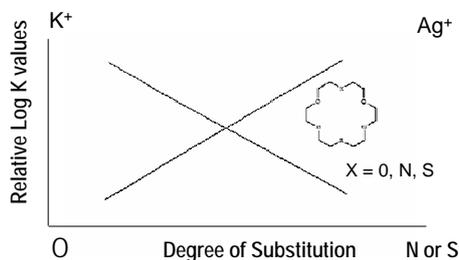
- 高選択的 捕捉
- 酸性溶液からの抽出
- 非水系溶媒からの抽出
- 単元素濃縮分離

詳細は、無機分析総合カタログ参照

Representative Macrocyclic Compounds

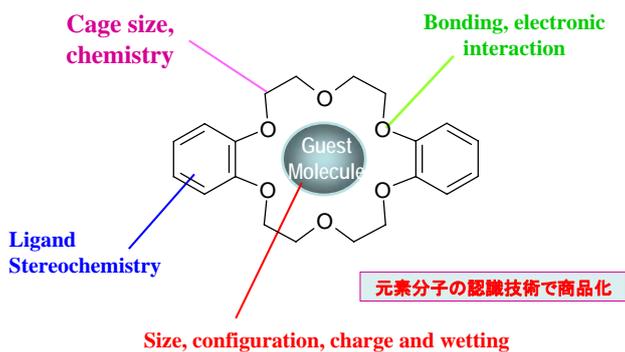


元素選択性



Change of selectivity as measured by log K for M^+ -ligand donor atom. Where $X=O$, K^+ forms the most stable complex. Where $X=N$ or S , Ag^+ forms the most stable complex.

Molecular Recognition Technology (分子認識技術 MRT) とは？



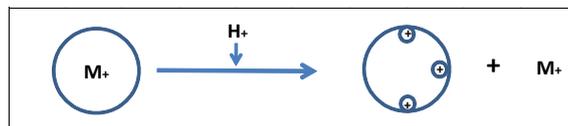
分子認識樹脂 MetaSEP AnaLig
金属捕捉後の溶出ファクター

- Chelating
- Acid
- Base
- Exchange

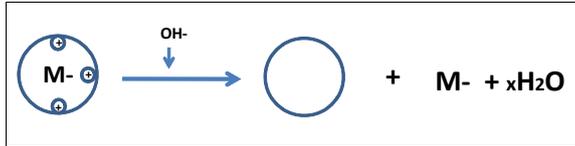
Chelating Elution



Acid Elution

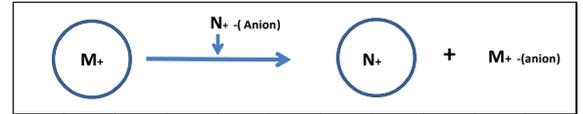


Base Elution



109

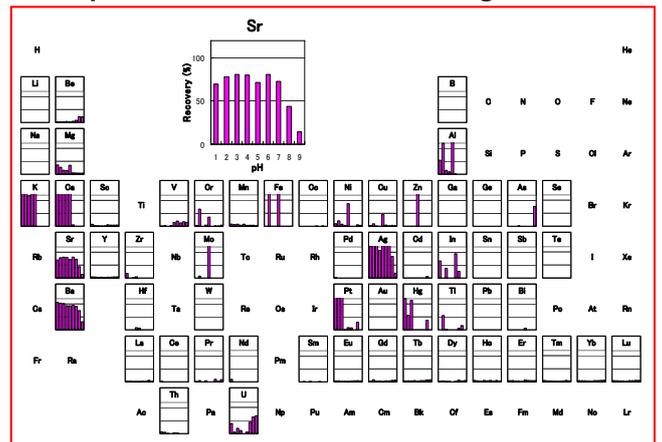
Exchange Elution



110
110

MetaSEP AnaLig オンラインミニカラムによる保持特性評価例

Adsorption Profile of MetaSEP AnaLig AE-04



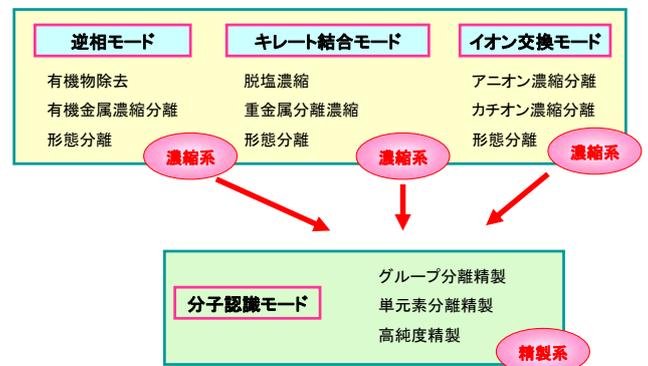
112

Adsorption Profile of MetaSEP AnaLig TE-03



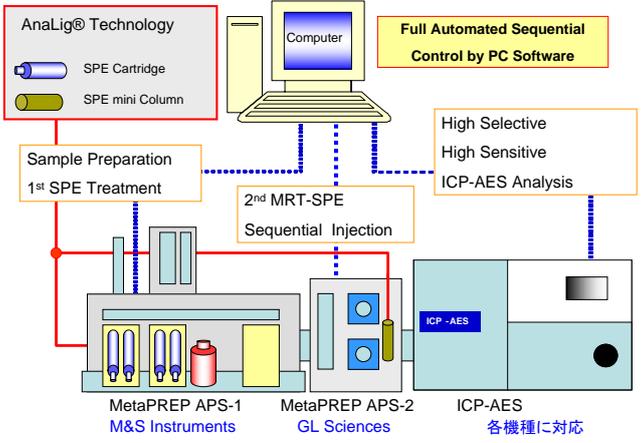
113

系統的な固相抽出媒体の使いこなし



114

微量元素検出のためのオンライン全自動前処理ユニット構想例



115

分子認識固相抽出導入事例1

ニッケルプレーティング浴からの
重金属Pbの回収

MRT-SPEによるPbの抽出
Pb専用カラムの利用

<p>MetaSEP AnaLig® Pb-02</p> <p>カラムサイズ 500mg/3mL</p> <p>コンディショニング 精製水 5mL 0.03M EDTA 5mL 精製水 10-15 mL (良く洗う) 1M 硝酸 5mL</p> <p>試料負荷 試料 毎分約1mL程度で</p>		<p>洗浄 1M硝酸 5mL (他金属除去) 精製水 10mL (脱塩)</p> <p>回収 0.03M EDTA 2.5mL x 2回</p> <p>回収液をロードしたら、コックを閉じて、1~2分回収溶液をゲルになじませてから、ゆっくり回収する。これを2回繰り返す。</p>
---	--	---

117

ニッケルメッキ液中のWEEE, RoHS対応Pbの抽出

ex) MetaSEP AnaLig® Pb



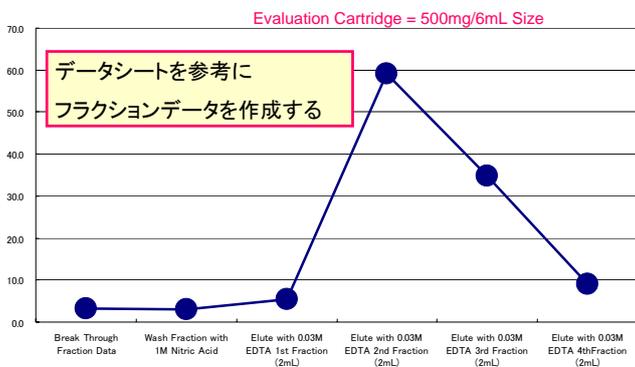
AnaLig Pb-01 is highly selective for Pb collection

Conditioning : H₂O
 Sample Loading : pH 0 - 9.5
 Rinse 1st : H₂O
 Rinse 2nd : 0.1-1.0M HNO₃
 Elution : 0.03M EDTA

Quantitative removal of Ni from sample

118

Niメッキ溶液中Pb抽出例:フラクションデータ



Pb was retained by AnaLig Pb-02 with pH 0-9.5. Water and 1M acid rinse can be used as removing high matrix contents from sample solution.

119



自動ロボットを使ってバリデーションをおこなう

120

自動化ロボットで検討した固相抽出行程

Step	Function	Solution	Volume	Flow Rate
1	Rinse	0.1M HNO ₃	3ml	5ml/min
2	Rinse	H ₂ O	12ml	10ml/min
3	Rinse	0.03M EDTA · NH ₄	3ml	10ml/min
4	Condition	H ₂ O	12ml	10ml/min
5	Retain	sample	2ml × 2	1ml/min
6	Wash 1	H ₂ O	5ml	5ml/min
7	Wash 2	0.1M HNO ₃	3ml	5ml/min
8	Wash 3	H ₂ O	5ml	10ml/min
9	Elute	0.03M EDTA · NH ₄	2ml	0.5ml/min
10	Elute 2	0.03M EDTA · NH ₄	2ml × 3	2ml/min

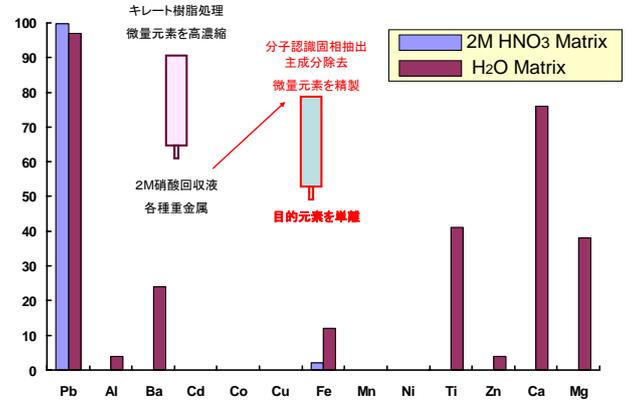
ASPEC XLi Injection Rloop Size = 2mL

Flow Rate : 1.0 mL/min

Wash : 15 sec, Stable : 15 sec, measurement 5 sec x 3 times. CV=1.5%

121

分子認識固相 MetaSEP AnaLig Pb-02 使用時 2M硝酸と水マトリックス下における各元素の回収選択性の評価



122

Niマトリックス、CuマトリックスにおけるPbの回収性

Sample	Non-SPE Cu (ppm)	After SPE Cu (ppm)	Cu Removal %	Pb Recovery %
Original Cu Solution	1361	-	-	-
MRT AnaLig Pb-01	1361	0.38	99.97	87
MRT AnaLig Pb-02	1361	0.01	100.00	95

Sample	Non-SPE Ni (ppm)	After SPE Ni (ppm)	Ni Removal %	Pb Recovery %
Original Ni Solution	1000	-	-	-
MRT AnaLig Pb-02	1000	0.046	99.99	88

4mL of 100ppb Pb in 1000ppm Matrix Solution was loaded into MRT-SPE cartridge.

Pb was eluted by 0.03M EDTA-NH₄ Solution (2mL x 4 times = 8mL).
Pb concentration after MRT-SPE must be 50ppb in elution solution.
Recovery Rate is calibrated "Average Pb ppb / 50 ppb x 100 (%)"

123

検討した無電解Niメッキ液実試料と検討結果

- Pb無添加無電解メッキ液とPb添加試料の検討
 - A 新液Pb無添加液
 - B 新液Pb無添加液A+Pb 1ppm添加
- 参考試料データ(実際の老化液と老化想定液の検討)
 - C 実際の老化液(Pb含有)
 - D 老化想定液(Pb非含有)
 - E 老化想定液Pb非含有D+Pb 1ppm

添加回収試料	Pb 測定波長 nm	
	217.000 nm	220.353 nm
B. 新液	105 %	108 %
E. 老化想定液	98 %	100 %

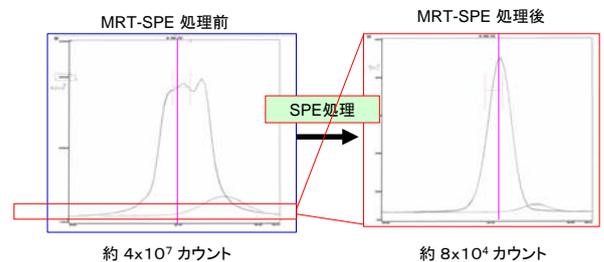
124

分子認識固相導入事例 2

MetaSEP AnaLig Pb-02カラム

AlマトリックスからのPbの除去回収

Al除去効果



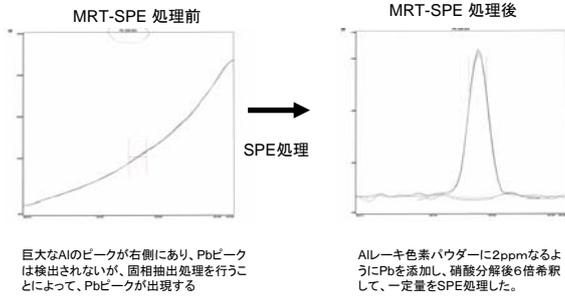
蛍光カウントで約500分の1に。

面積では、1000分の1程度の除去効果を確認

Al 396.152nm におけるモニター

126

Pb回収効果



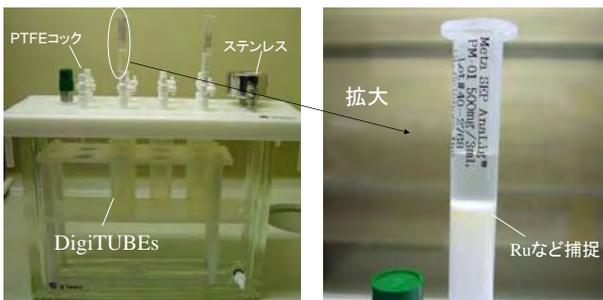
Pb 220.353nm におけるモニター

分子認識固相導入事例 その3

貴金属・レアメタルへの適用例

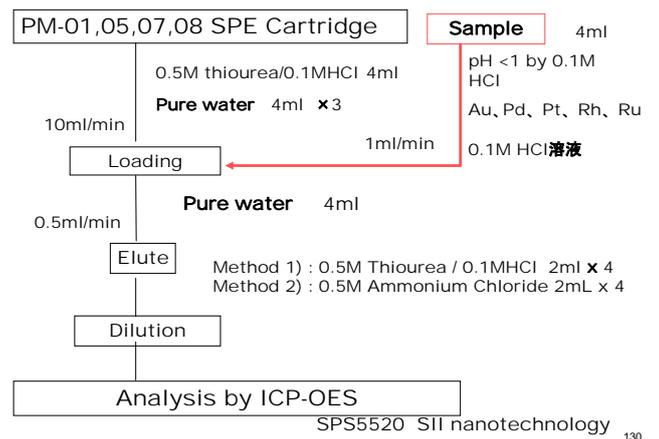
MetaSEP AnaLig PMシリーズ メソッド開発事例

分子認識固相抽出 使用例



耐酸性固相抽出マニホールド

MetaSEP AnaLig® PM Series procedure for PGMs



Recovery Test of MetaSEP AnaLig PM Series for PGMs

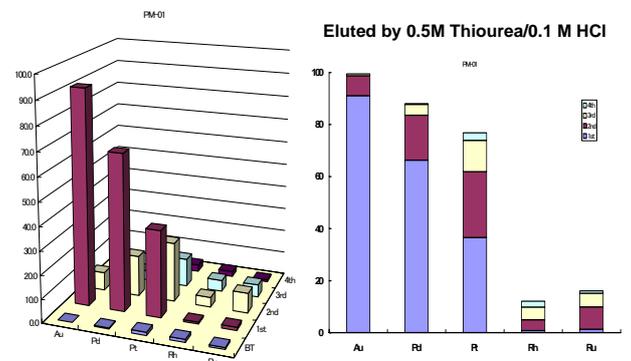
Cartridge size: 500mg/3mL

	Au		Pd		Pt		Rh		Ru		Ir	
	BT	EL	BT	EL	BT	EL	BT	EL	BT	EL	BT	EL
PM-01	0.0%	99.5%	0.4%	88.0%	1.4%	76.9%	1.3%	12.1%	0.8%	16.1%	-	-
PM-02	0.1%	103.1%	0.4%	105.9%	0.4%	73.3%	14.3%	10.3%	7.0%	3.4%	4.4%	4.4%
PM-03	0.1%	104.2%	0.2%	101.2%	68.0%	12.2%	77.0%	0.6%	66.1%	7.1%	75.6%	1.7%
PM-04	0.1%	103.4%	0.2%	105.5%	0.5%	95.0%	20.2%	42.5%	14.8%	19.9%	2.4%	15.5%
PM-05	0.0%	107.1%	0.0%	106.9%	64.6%	6.6%	70.6%	1.5%	67.5%	0.8%	-	-
PM-07	0.0%	103.3%	1.5%	103.5%	1.9%	95.8%	14.0%	4.7%	4.9%	2.7%	-	-
PM-08	0.0%	108.3%	0.0%	106.5%	2.0%	96.5%	15.5%	15.9%	36.6%	16.6%	-	-
PM-12	0.0%	37.3%	0.2%	103.3%	0.3%	87.3%	48.2%	22.7%	17.0%	10.9%	12.3%	8.9%

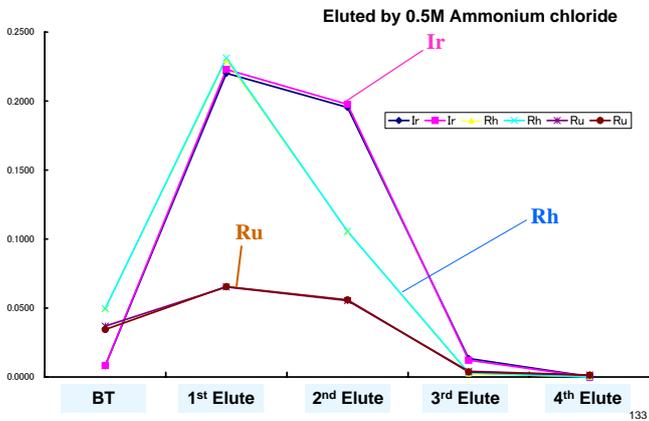
BT: Cartridge Break Through

EL: Elution Recovery from Cartridge

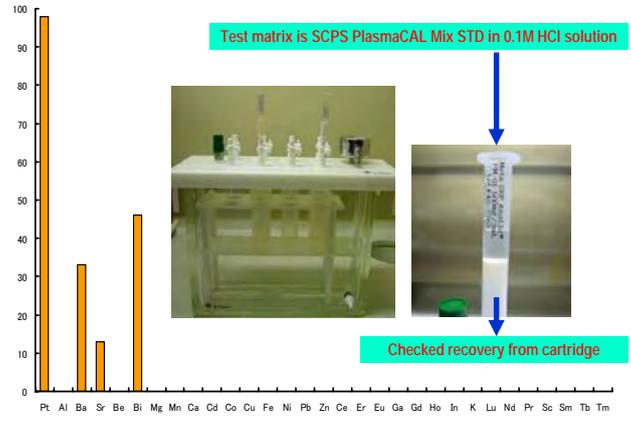
MetaSEP AnaLig® PM-01 for PGMs data



MetaSEP AnaLig® PM-01 for PGMs data



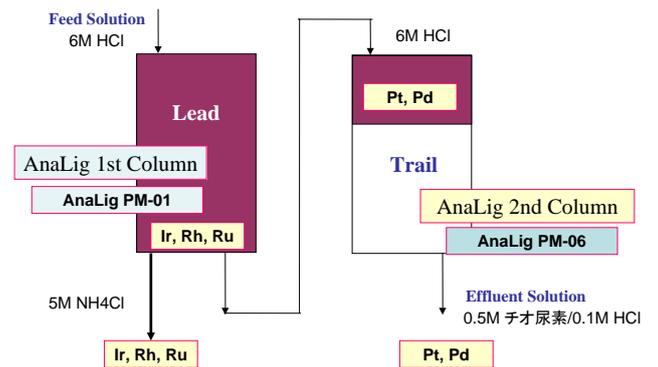
Element selectivity of AnaLig PM-08



分子認識樹脂を利用した
金属精製回収のスケールアップ例

MRT Columns in Series

(タンデム精製技術)



Molecular Recognition Technology
PGM金属の製錬技術

- IBC PGM MRT Refining Technology is now well known in the P.M. Refining Industry
- Numerous commercial MRT systems are now operating worldwide
- The list of applications and installations is constantly expanding



MRTを利用したパラジウムの精製の導入事例:インパラ社



分子認識固相導入事例その4

6価クロムの分離検出法

ICP-AES分析への適用
ジフェニルカルバジッド法への適用

背景と目的



土壤汚染対策法, RoHS 対象元素にCr(VI)

Cr(VI)の分析頻度の増加

既存 ICP-AES ではCr(III)とCr(VI)の分離検出は無理

MRT-SPE-ICP-AES による検出法

MRT-SPE分離+ジフェニルカルバジッド発色法

How to separate Cr(VI) from matrix

従来法

イオン交換分離剤による
Cr(VI)の分離

アニオン交換樹脂では
塩酸マトリックスでの使用が難しい

オイルマトリックスには適用不可

開発法

Cr(III)とCr(VI)を分子認識
固相抽出を用いて分離

塩酸マトリックスからの分離

共存元素マトリックスからの選択的
抽出が可能に

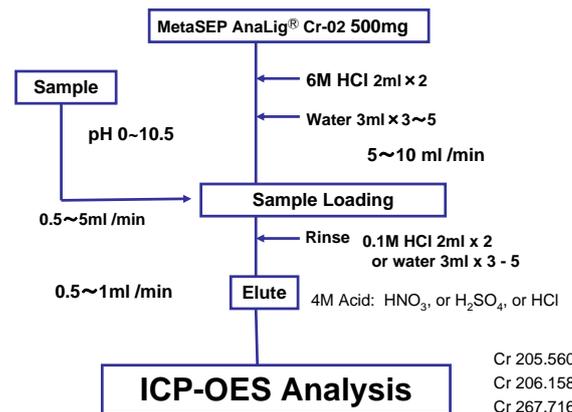
分子干渉
物理干渉
化学干渉

Reduce each
interference

MRT-SPE can separate Cr(III & VI)

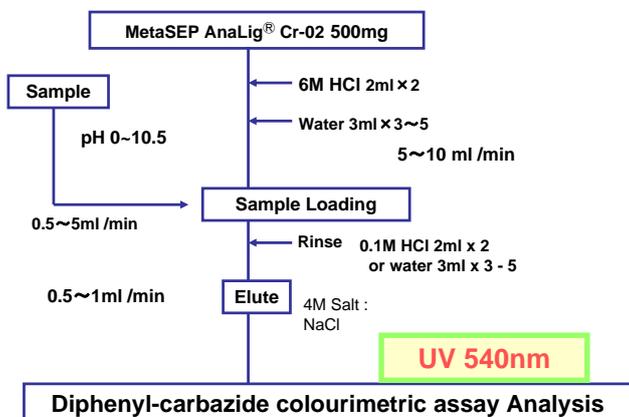
141

Method of MetaSEP AnaLig® Cr-02 for Cr(VI)



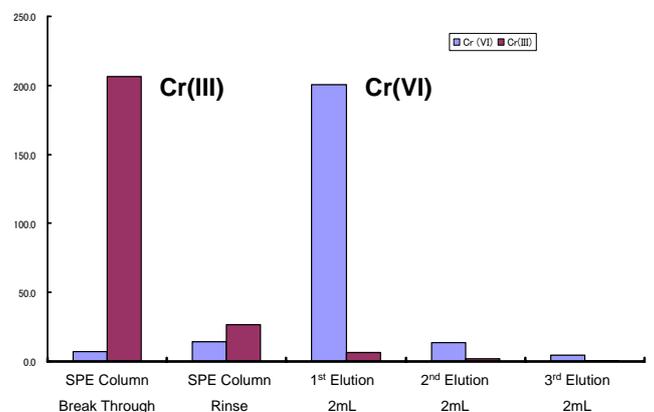
142

Method of MetaSEP Cr-02 for Cr(VI)

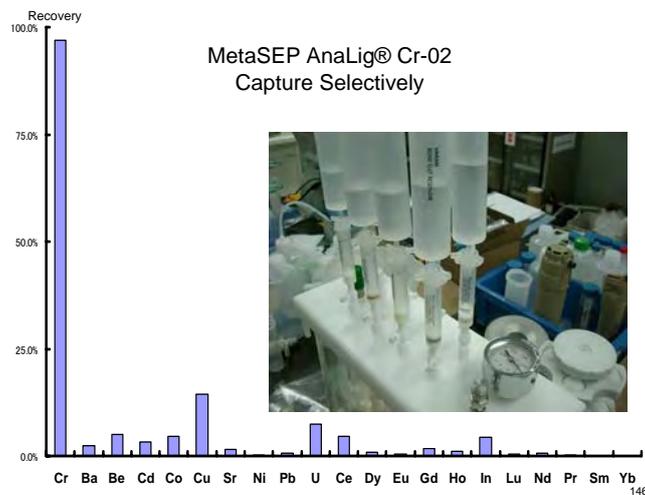
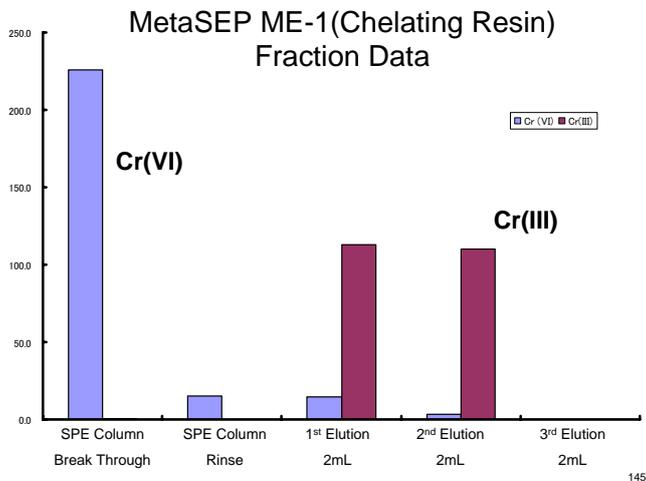


143

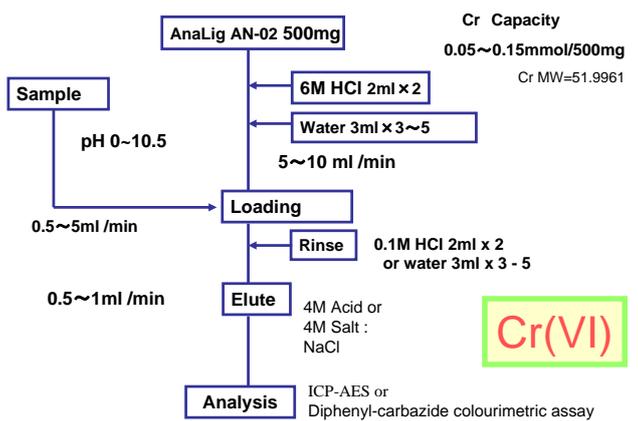
MetaSEP AnaLig® Cr-02 500mg/3mL Fraction data



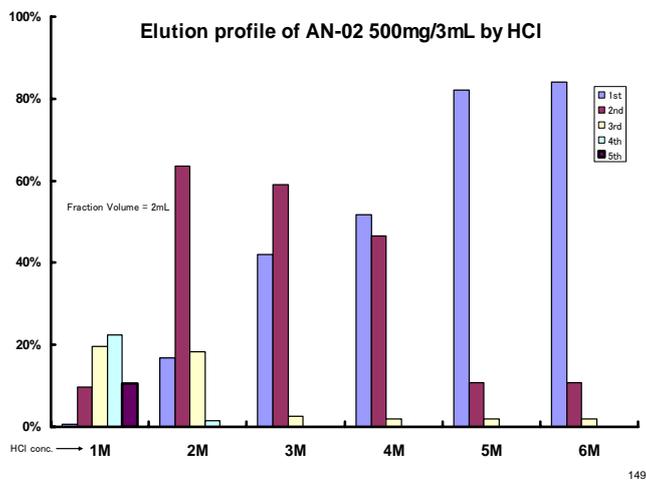
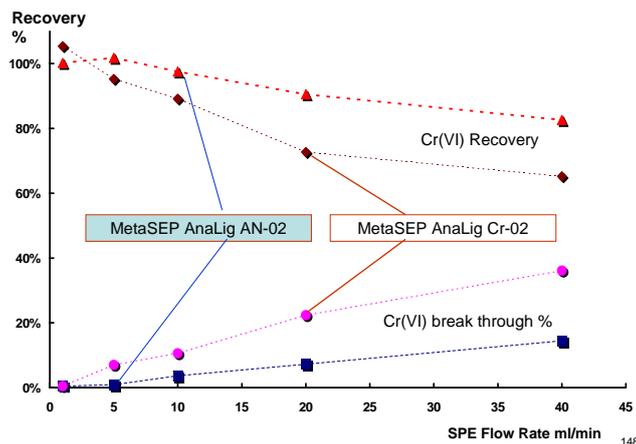
144



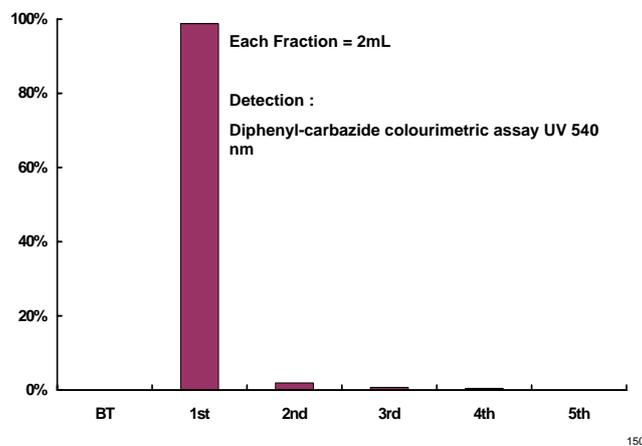
Method of MetaSEP AN-02 for Cr(VI)



Evaluation of best Flow Rate for MRT-SPE for Cr(VI)



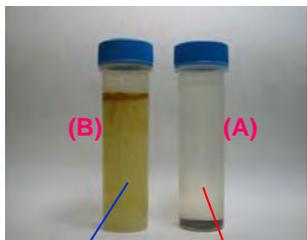
Evaluation of best Elution Volume for AN-02 for Cr(VI)



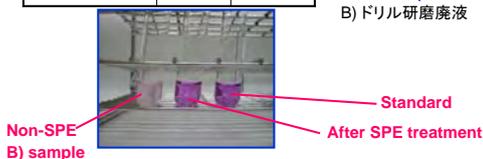
MetaSEP AnaLig Cr-02, AN-02 の工業廃液への適用事例

添加回収結果

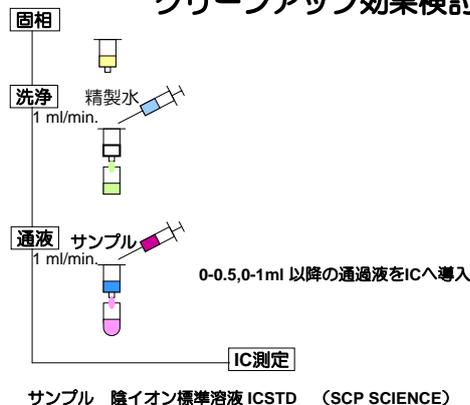
	AN-02	Cr-02
Spiked Sample 100ppb	100.6	97.9
A) Wasted Water Plasma Polishing Spiked 1ppm	91.5	96.9
B) Wasted Water Drill Polishing Spiked 1ppm	89.2	78.1



B) ドリル研磨廃液 A) プラズマ研磨廃液



イオンクロマトグラフィー
クリーンアップ効果検討方法



SO₄、Cl の除去比較

*クリーンアップ方法



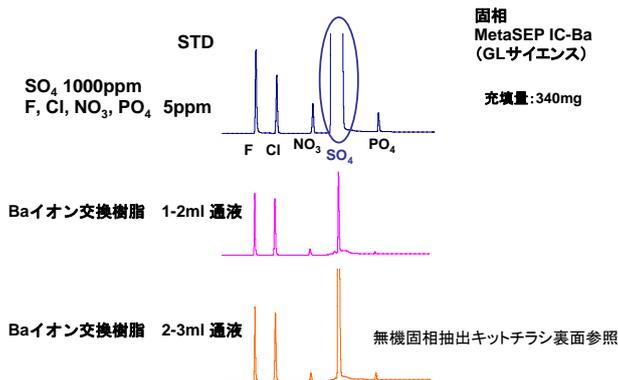
*比較固相

- CHROMAfix PS-Ba, PS-Ag(MACHERY-NAGEL)
- MetaSEP IC-Ba, IC-Ag(GLサイエンス)

品名	充填量(mg)	吸着容量	用途	個数	Cat.No.
MetaSEP IC-Ba	300±5	135mg/L (SO ₄ ²⁻)	硫酸イオン除去	25	8500-25000
MetaSEP IC-Ag	300±5	135mg/L (Cl ⁻)	塩素イオン除去	25	8500-25010
MetaSEP IC-ME	280±5	0.2-0.3 mmol/g (Cu ²⁺)	遷移金属除去・濃縮	25	8500-25020
MetaSEP IC-MA	280±5	0.40-0.55 meq/g	陰イオン除去・濃縮	25	8500-25030
MetaSEP IC-MC	280±5	0.40-0.55 meq/g	陽イオン除去・濃縮	25	8500-25040
MetaSEP IC-PP	225±5	50-100 mg/g	有機物除去・濃縮	25	8500-25050

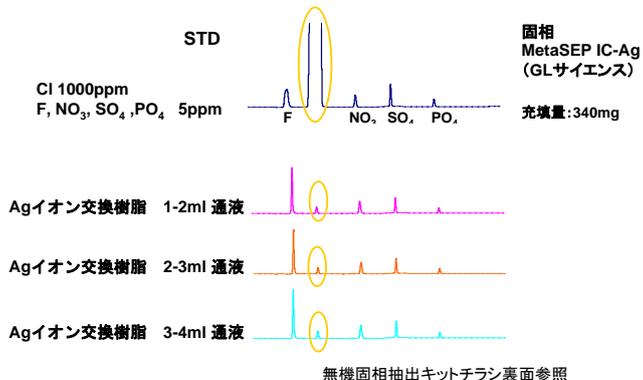
イオンクロマトグラフィー向け 固相抽出カートリッジの紹介

Baイオン交換樹脂によるSO₄イオン除去



イオンクロマトグラフィー向け 固相抽出カートリッジの紹介

Agイオン交換樹脂によるClイオン除去



本セミナー要旨に関するお問い合わせは

ジーエルサイエンス株式会社
無機分析プロダクト

Web site: <http://www.gls.co.jp/information/>

Email: info@glsc.co.jp

「無機分析 試料分解前処理編 2008年度版」
も参考にしてください。