

# 無機分析前処理講座

## 無機分析のための三種の神器

「湿式分解」+「乾式分解」+「融解法」

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](mailto:info@glsc.co.jp)

## 無機分析前処理講座 目次

1. 無機分析のための前処理方法の種類を知る
  - a. 乾式分解(乾式灰化)の基礎
  - b. 湿式分解(湿式灰化)の基礎
  - c. 融解法(アルカリ融解)の基礎
2. 分析対象試料別アプローチを知る
  - a. 水系試料(上水、環境水、排水、汚水)
  - b. 固形試料(食品、生体試料、環境試料)
  - c. 原料試料(セメント、セラミック、樹脂)
3. 三種法を組み合わせた必勝法を理解する
  - a. 乾式+湿式を組み合わせる安価に前処理を構築する
  - b. 開放系湿式分解+密閉系湿式分解の併用で時間短縮
  - c. 融解法で難酸分解試料、再沈殿試料を攻略する
  - d. 「湿式分解法+融解法」x「固相抽出法」=脱塩濃縮クリーンアップ
4. まとめ
5. 捕捉資料
  - 標準試薬・標準物質について
  - オンライン分析
  - IC向けクリーンアップカートリッジ

## 前処理方法の基本要素

1. 無機分析のための前処理方法の種類を知る
  - a. 乾式分解(乾式灰化)の基礎
  - b. 湿式分解(湿式灰化)の基礎
  - c. 融解法(アルカリ融解)の基礎
2. 分析対象試料別アプローチを知る
  - a. 水系試料(上水、環境水、排水、汚水)
  - b. 固形試料(食品、生体試料、環境試料)
  - c. 原料試料(セメント、セラミック、樹脂)
3. 三種法を組み合わせた必勝法を理解する
  - a. 乾式+湿式を組み合わせる安価に前処理を構築する
  - b. 開放系湿式分解+密閉系湿式分解の併用で時間短縮
  - c. 融解法で難酸分解試料、再沈殿試料を攻略する
  - d. 「湿式分解法+融解法」x「固相抽出法」=脱塩濃縮クリーンアップ
4. まとめ

## 試料分解方法の三要素

**乾式分解(乾式灰化)** バーナー直接加熱、電気加熱炉  
マイクロ波アシスト乾式灰化システム(石英るつぼ)

**湿式分解(湿式灰化)** **開放系還流分解**  
ホットプレート+コニカルビーカー+時計皿、  
ヒートブロック+分解チューブ+時計皿  
ケルダール分解装置

**密閉系加圧分解**  
ステンレスジャケット式テフロン密閉分解容器  
ポリプロピレンジャケット式テフロン密閉分解容器  
マイクロ波アシスト自動加圧分解装置

**融解法** 白金、グラファイトのつぼを使った融解法  
バーナーによる直接過熱か、電気加熱炉

## 乾式分解(乾式灰化)

試薬を使わずに酸素と熱で有機物を分解

試薬なし

衛生試験法のなかの

試薬あり

食品汚染物質試験法で採用

酸化カルシウム  
酸化マグネシウム

数時間処理

数分処理

電気加熱炉

高温灰化  
低温灰化

マイクロ波加熱

対象元素 Zn, Cd, Cr, Co, Cu, Pbなど

揮発しやすい元素は、500℃までゆっくり行くと良い

参考資料: 衛生試験法注釈

## マイクロ波アシスト乾式灰化装置の利用



- 最大出力 1600 Wで迅速処理
- 従来の電気加熱炉、マッフル炉からの切り替えに
- PCフル制御によるメソッド管理が可能
- 従来の灰化処理を10分の1で処理



マイクロ波アシスト乾式灰化装置  
各種サンプル検討事例



乾式灰化装置 アプリケーションデータ

従来法との灰化時間の比較

Sample	従来法	灰化装置	短縮率
分解試料	処理時間(時間) VS 処理時間(分)		%
カーボンブラック	16:00	1:20	92%
卵黄身	4:00	0:15	94%
動物飼料	2:10	0:10	93%
ラクトース	16:00	0:30	97%
ポリエステル	8:00	0:15	97%
紙	3:00	0:10	94%

酸分解製品の種類と選択

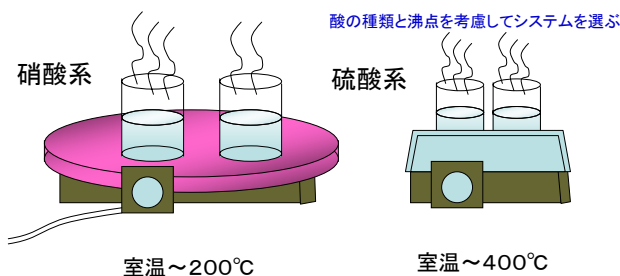
酸分解製品の種類と選択のポイント

- 分解に使用する酸の種類と沸点で
- 分解対象サンプルの種類と処理数で
- 分解後の測定手法で



揮発性元素がロス。 検体同士のクロスコンタミ。

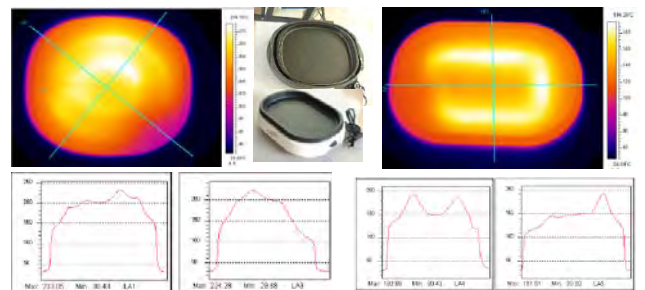
無駄なエネルギーを消費せずに  
省資源加熱分解をするには?



使用する酸の沸点より高めの温度=過剰に加熱している  
最小限のエネルギーで加熱分解=酸沸点よりやや低温でOK

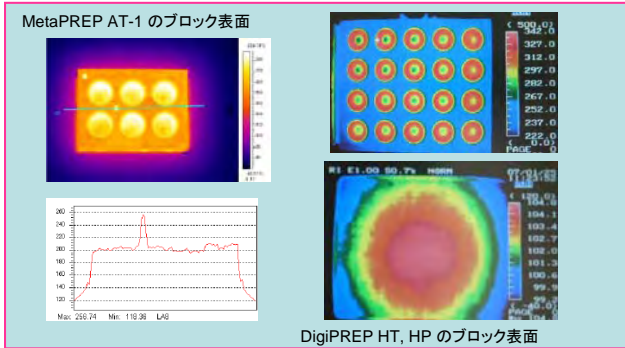
市販の家電ホットプレートの温度分布を検証

均一な加熱処理には向いていない



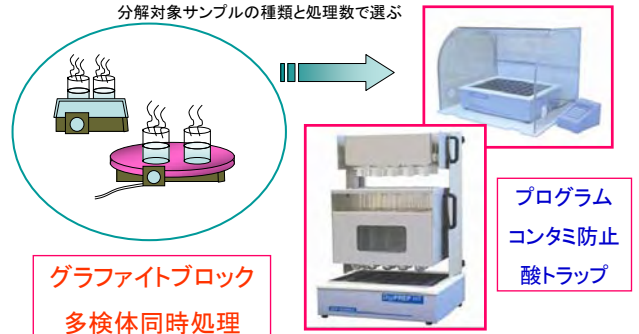
温度差50-100°Cであり、均一に分解処理することは難しい。

### 加熱分解専用分解ブロックでの温度分布検証



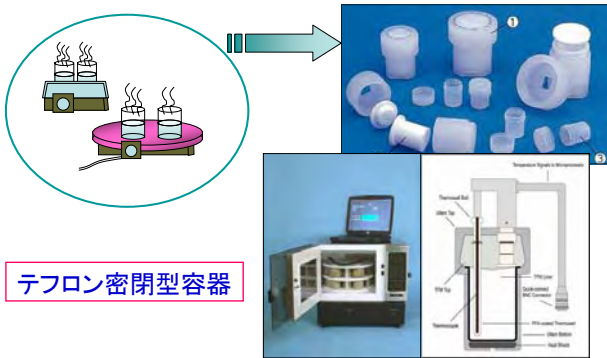
加熱分解部分の温度ムラは、ほとんど観察されない。  
 同じ面積で、同一な操作を行うことにより、単位面積あたりの効率をあげる

### 従来法→ブロック方式へ



使用する温度、処理検体数が選択のポイント

### 従来法→密閉分解容器へ



テフロン密閉型容器

使用する酸の沸点より高い温度でロス無く分解したいとき

### 分解ユニットのポイント

分解に適した酸の種類、温度  
 分解に適した容器、システム

### 1-b. 湿式分解法の基礎

酸の種類と特徴、酸分解の注意点を知る

### 酸分解における酸の働き

酸の種類	酸化力	特徴
塩酸	—	酸化力はない。Hよりイオン化傾向が高い物を溶解。還元力を有す。Clが金属と錯化体形成。Sn、Sb、Te 安定
硝酸	○	多くの金属の溶解に向く。Al、Crの溶解時不動態化。Sn、Sb、Teなどは加水分解をおこし沈殿発生。
硫酸	△	濃硫酸は酸化力があり、希硫酸は酸化力がない。高温での濃硫酸はきわめて強力。粘性が高い。沸点が高い。
過塩素酸	◎	常温では酸化力が無く、高温で極めて強い酸化力を有す。グラファイトの分解。爆発性で危険。硝酸存在下で使用する。
フッ酸	—	ガラスなどのケイ酸化合物の分解に有効。酸化力はないので、硝酸と併用する。Fが金属と錯化体を形成。W、Mo、Ti安定。
王水	◎	市販の濃硫酸と濃硝酸の混合液。塩酸：硝酸=3：1 酸化力高い。貴金属の溶解に向いている。

酸化力は、有機物分解を行う際の目安。各元素に対する溶解性も要確認。

## 最適分解温度と分解容器

開放系還流分解では、沸点のやや低めの温度が理想的

酸の種類	最適分解温度 ℃	最適分解容器	備考
HCl	80 以下	PP, テフロン ガラス、石英	80℃以下でPP製のDigiTUBEsを用いて湿式 灰化処理が可能。
HNO <sub>3</sub>	80 - 120	PP, テフロン ガラス、石英	80-110℃でPP製のDigiTUBEsを用いて湿式灰 化処理が可能。
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	230 以上	ガラス、石英	高温で脱水、強い有機物分解作用を利用。 230℃以上で強力な酸化力。沸点高い。
HF	95以下	PP, テフロン	ガラス、石英を腐蝕するので容器に注意。
HCl/HNO <sub>3</sub>	95-110	PP, テフロン ガラス、石英	王水(塩酸3:硝酸1)は強い酸分解が可能
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub>	1 <sup>st</sup> 200以上 2 <sup>nd</sup> 80-120	ガラス、石英	硫酸硝酸処理を200℃以上で行ってから、硝酸を 追加し、120℃以下で硝酸処理を行う。
HNO <sub>3</sub> /HClO <sub>4</sub>	145 - 200	ガラス、石英	最も強力な酸の組み合わせ。必ず硝酸存在下 で使用する。単独使用は爆発性があり危険。

参考資料: ぶんせき p213, (5) 2006, SCP SCIENCE Application Guide, SII Nanotechnology 無機分析セミナー要旨

## 濃酸の取り扱い 注意点

ドラフトの耐酸性、実験者の安全性確保が重要

	塩酸	硝酸	硫酸	フッ酸	過塩素酸
濃度(%)	38	70(60)	97	50	60
規定度(N)	12	16(14)	36	27	9
およその沸点 (℃)	110	120	320	70	200
酸化・還元	弱い還元力	酸化力	高温で酸化力	なし	高温で 強い酸化力
発ガス性	高	高	低	高	低
皮膚障害	あり	あり	あり 加熱時強力	あり 希釈しても強力	あり 加熱時強力
沈殿元素	Ag, Hg など	Cr, Ti など	Ba, Pb, Cr など	Y, Al など	Nb, W, Mn など
揮発元素	As, Sn, Se など			Ge, Si など	
備考	金属酸化物や過酸化物の溶解性に優れる	金属の溶解に優れるが、金属酸化物や過酸化物には向かない	水と混和で発熱 粘度高い 低沸点の酸の除去に	ガラス、W、Moの溶解に優れる。金属と酸化塩を形成	有機物の分解に優れるが単独使用は危険

参考資料: ぶんせき p213, (5) 2006, SCP SCIENCE Application Guide, SII Nanotechnology 無機分析セミナー要旨

## 分解容器の特徴と注意点

	ほう珪酸ガラス	石英	PP(DigiTUBEs)	PFA, PTFE, TFM	白金ルツボ
分解液の視認性	◎	◎	○	×	×
分解温度	~ 450	~ 450	~ 130	~ 250	~ 1000
硫酸乾固	○	○	×	×	○
熱伝導性	◎	◎	○	△	◎◎
強い浸食薬品	HF	HF	一部溶剤、臭素	-	王水
弱い浸食薬品	強アルカリ	強アルカリ	高温での濃硝酸、王水	-	S
長期保管不可	pH10以上	pH10以上	エーテル	-	-
メソッドブランク	Si, Na, K, B	Si	-	-	Pt などの貴金属
汚れやすさ	○	○	△	-	-
洗いやささ	◎	◎	△	△	×
表面処理	○	○	△	×	×
撥水性	△	△	○	◎	○
価格	安価	非常に高価	非常に安価	高価	非常に高価
備考	突沸しやすい 破損しやすい	突沸しやすい 破損しやすい	高温使用時 120℃以上で変形	250℃以上で変形 300℃以上で有毒ガス	汚れ汚染時は 再生処理必要

分解容器の材質により、対薬品性、および、耐熱性が異なるので、これらの特性を理解して上手に利用する。  
参考資料: ぶんせき p213, (5) 2006, SCP SCIENCE Application Guide, SII Nanotechnology 無機分析セミナー要旨

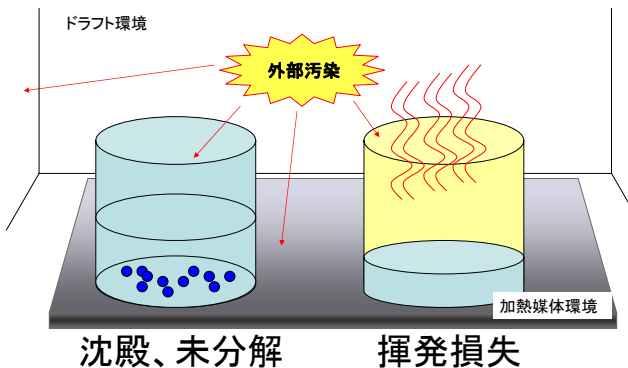
## DigiTUBEsを用いた塩酸、硝酸の規定度調製

市販 HCl 12Nの場合		市販 HNO <sub>3</sub> 14Nの場合		市販 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 36Nの場合	
0.1N	0.42	0.1N	0.32	0.1N	0.14
0.2N	0.83	0.2N	0.71	0.2N	0.28
0.5N	2.1	0.5N	2.78	0.5N	0.69
1N	4.2	1N	3.5	1N	1.4
2N	8.4	2N	7.2	2N	2.8
4N	16.7	4N	24.3	4N	5.6
6N	25	6N	21.4	6N	8.3

DigiTUBEs に市販の酸を ( ) mL 計量して 50mL にメスアップすればよい

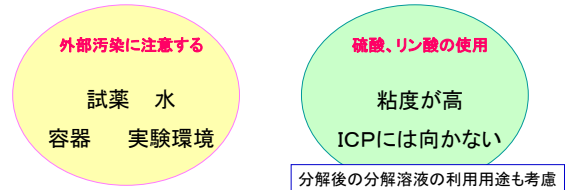
参考資料: ぶんせき p213, (5) 2006, SCP SCIENCE Application Guide, SII Nanotechnology 無機分析セミナー要旨

## 酸分解時の注意点



## 酸分解時の注意事項

酸分解時、未溶解物が確認されるときは	
分析目的元素が未溶解になっている可能性あり	未溶解等はフィルターなどで別する。 再溶解処理の検討や融解法を用いて完全分解する。
目的元素が吸着、共沈、包含されている可能性あり	目的元素の混入を確認し、無視できる物かどうか検証する。



参考資料: ぶんせき p213, (5) 2006, SCP SCIENCE Application Guide, SII Nanotechnology 無機分析セミナー要旨

### 分解時の元素の揮発について

酸の種類	揮発のおそれのある元素
塩酸-硫酸	P, S, As, Bi, B, Ge, Te, Tl, Se, Sb, Sn, Re, Mo, Zn
フッ酸-過塩素酸	Si, B, Ge, As, Sb, Cr, Se, Os, Ru, Re
塩酸-過塩素酸	Bi, B, Zn, No, Te, Tl, Sb, As, Cr, Ge, Os, Re, Ru, Sn

As(III) 塩酸酸性、硫酸乾固時に揮発損失しやすい  
 As(V) 過マンガン酸カリウムなどの酸化剤存在下で揮散しにくい  
 Asを揮発させずに処理するには酸化剤と一緒に処理すると有効

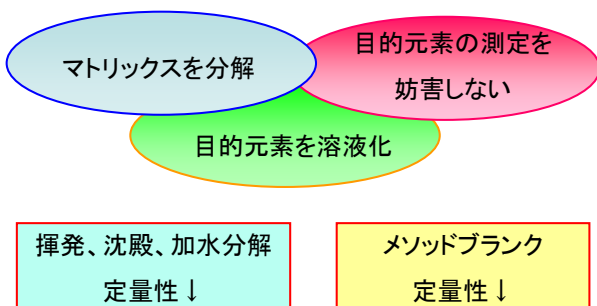
参考資料: ぶんせき p213, (5) 2006, SCP SCIENCE Application Guide, SII Nanotechnology 無機分析セミナー要旨

### 分解時の難溶性化合物沈殿

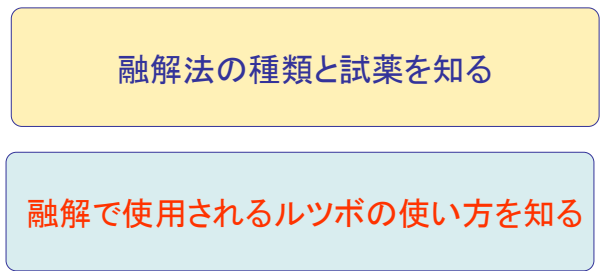
酸の種類	沈殿のおそれのある元素
硫酸	Ba, Pb, Sr, Cr
塩酸	Ag, Pb
硝酸	Sb, Sn, W, Mo, Zr, Ti 不動態皮膜生成: Be, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W
フッ酸	Al, Ca, Mg, 希土類元素

参考資料: ぶんせき p213, (5) 2006, SCP SCIENCE Application Guide, SII Nanotechnology 無機分析セミナー要旨

### 酸分解のポイント

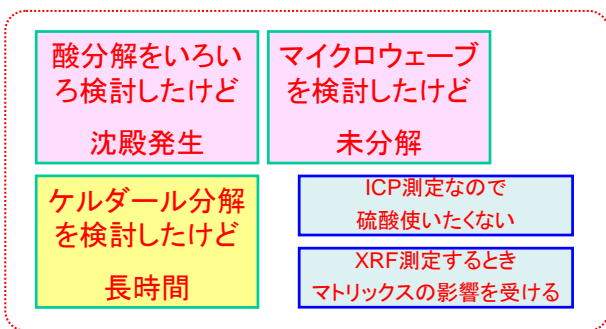


### 1-c. 融解法の基礎



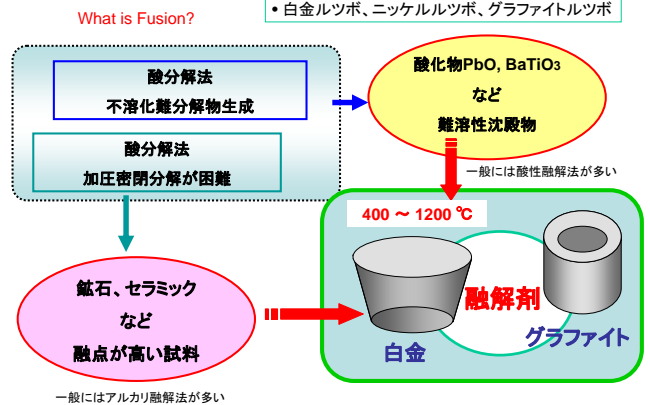
### こんな経験はありませんか？

こんな時、ガラスビードやアルカリ融解は便利



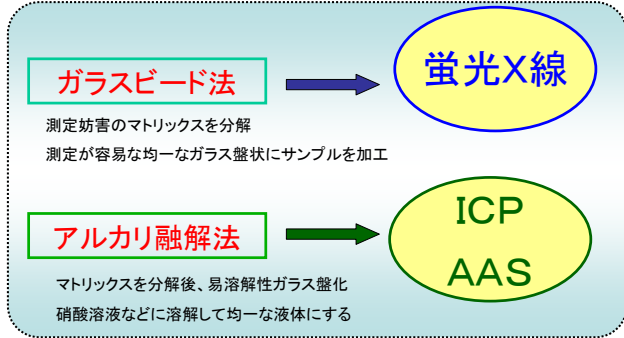
### 融解法とは？

- ルツボと融解剤を組み合わせた高温分解法
- アルカリ性融解剤、酸性融解剤
- 白金ルツボ、ニッケルルツボ、グラファイトルツボ



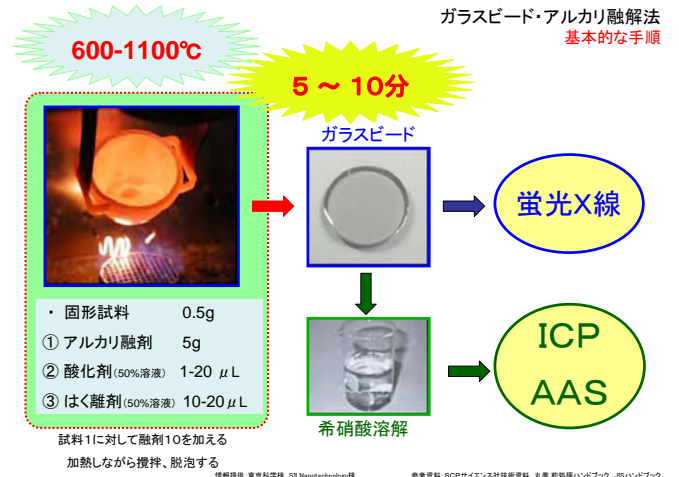
## 一般的な融解法

測定装置により使い分け → 均一な固形化処理と、均一な溶液化処理がある

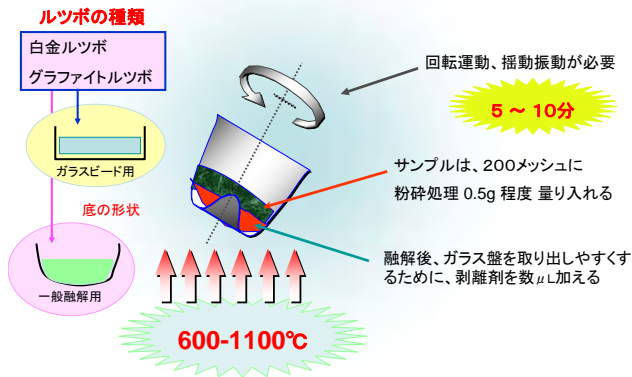


情報提供: 東京科学社, SE Nanotechnology 様

参考資料: 丸善 前処理ハンドブック, JISハンドブック



## アルカリ融解のポイント



## 代表的な融解の種類

サンプル	融解メソッド(JIS等)
1. 有機ケイ素化合物	1st Step 硫酸、硝酸で有機物処理 2nd Step 炭酸Naで融解処理
2. ケイ酸塩類(岩石など)	試料0.5gに過酸化Na 4g + 炭酸Na 1g 電気加熱炉等で1100°Cで融解処理
3. アルミナ系	試料0.5gに炭酸Na 3g + 四ホウ酸リチウム 2g 電気加熱炉等で1000°Cで融解処理
4. 窒化ケイ素	試料0.3gに炭酸Na 2g + 四ホウ酸リチウム 3g 電気加熱炉等で1000~1150°Cで融解処理

酸化剤 :  $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$

はく離剤 :  $\text{LiBr}$  (Lithium Bromide 高純度試薬 Cat. 8500-11935)、 $\text{LiI}$  (ヨウ化リチウム)

融解剤 :  $\text{LiT}$  (四ホウ酸リチウム: Lithium Tetraborate Pure Cat. 8500-11925)

$\text{LiT}$  (Lithium Tetraborate Ultra Pure Cat. 8500-11936)

情報提供: 東京科学社, SE Nanotechnology 様

参考資料: 丸善 前処理ハンドブック, JISハンドブック

## 代表的な融解の種類 - 補足 -

融解の種類	融解剤	対象試料例	よく使うルツボ
炭酸Na	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$	ガラス、石灰石 珪酸塩岩塩	Pt Ni
水酸化アルカリ	$\text{NaOH}$ $\text{KOH}$	酸化チタン、酸化スズ 炭化ケイ素、Ru、Ir	Ni Zr
過酸化ソーダ	$\text{Na}_2\text{O}_2$ $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	酸化クロム、酸化スズ フェロシリコン、鉄鉱石 フェロクロム、Ru、Ir	Ni Zr
ホウ酸塩	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	高シリカ含有試料、アルミナ	Pt
酸性融解	$\text{K}_2\text{SO}_7$	金属酸化物	Pt

情報提供: 東京科学社, SE Nanotechnology 様

参考資料: 丸善 前処理ハンドブック, JISハンドブック

## 代表的な融解剤

	融剤種類	利用頻度	保存性	市販高純度	備考
1	四ホウ酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )	○	○	○	融点915°C ISIJ基準
2	メタホウ酸リチウム ( $\text{LiBO}_2$ )	△	△	○	
3	四ホウ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )	○	×		融点878°C ISIJ基準
4	無水ホウ酸 ( $\text{B}_2\text{O}_3$ )		○		
5	炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )	○	○		融点 618°C
6	炭酸リチウム + 四ホウ酸リチウム				
7	炭酸リチウム + ホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )				
8	四ホウ酸リチウム + メタホウ酸リチウム	△	△	○	混合比 8:2 または 2:8
9	四ホウ酸リチウム + 炭酸ナトリウム				
10	ホウ酸バリウム ( $\text{BaB}_4\text{O}_7$ )		○		

注) ISU = 日本鉄鋼協会

情報提供: 東京科学社, SE Nanotechnology 様

参考資料: 丸善 前処理ハンドブック, JISハンドブック

ジーエルサイエンス提供 高純度融解剤  
SCP SCIENCE XRF Fusion Fluxes Series

品名	グレード	数量	型式	Cat.No.
Lithium Tetraborate (LiT)	Pure	1Kg	040-060-200	8500-11925
Lithium Tetraborate (LiT)	Ultra Pure	1Kg	040-060-205	8500-11936
Lithium Metaborate (LiM)	Pure	1Kg	040-060-100	8500-11926
Lithium Metaborate (LiM)	Ultra Pure	1Kg	040-060-102	8500-11927
LiT / LiM = 50/50	Pure	1Kg	040-060-250	8500-11928
LiT / LiM / LiBr = 49.75 / 49.75 / 0.5	Pure	1Kg	040-060-249	8500-11929
LiT / LiM = 67 / 33	Pure	1Kg	040-060-267	8500-11930
LiT / LiM / LiBr = 66.67 / 32.83 / 0.5	Pure	1Kg	040-060-266	8500-11931
LiT / LiM / LiI = 66.67 / 32.83 / 0.5	Pure	1Kg	040-060-268	8500-11934
Lithium Bromide (LiBr)	はく離剤	15mL	040-060-330	8500-11935

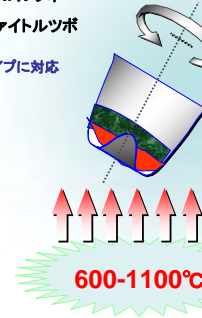
Lithium Tetraborate (LiT) : 四ホウ酸リチウム  
Lithium MetaBorate (LiM) : メタホウ酸リチウム

LiI : ヨウ化リチウム  
LiBr : 臭化リチウム

アルカリ融解の効率化=自動化のポイント

ルツボの種類

Pt, Ni ルツボ  
グラファイトルツボ  
両タイプに対応



回転運動  
揺動振動が重要

多段昇温で  
酸化処理と融解処理を自動処理

600-1100°C

ガラスビード・アルカリ融解の自動化

- ステップ昇温タイムプログラム
- 自動攪拌(揺動&回転)機能
- JIS Pt, Niルツボ対応
- グラファイトルツボ対応
- 冷却機能
- 自動排気機能



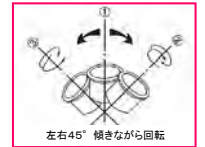
情報提供: 東京科学株

参考資料: 丸島 新編ハンドブック、55ハンドブック

高周波自動溶融装置の紹介



- XRF測定、AAS・ICP測定の前処理として便利
- 理想的な加熱構造→溶融効率化+抜群のはく離性
- 高周波加熱方式採用→短時間多数試料調製
- 揺動回転加熱方式採用→完璧な攪拌と脱泡。
- 二段加熱構造、多段加熱方式→溶融促進
- コンパクト構造、易操作性、容易なメンテナンス
- 溶融条件は全て目視可能
- 最適条件を設定し自動操作により安全性を確保



詳細情報 東京科学株式会社 [www.tokyo-kagaku.co.jp](http://www.tokyo-kagaku.co.jp)

情報提供: 東京科学株

アルカリ融解法の手順 その1

導入事例 融解法



試料を0.5g計量してルツボへ  
10倍量の融剤を計量して合わせる  
最後にはく離剤をピペッターで数μL加える

実験協力: 東京科学株、海事検定協会株

アルカリ融解法の手順 その2

写真は、マイクロ波融解装置TK-4100



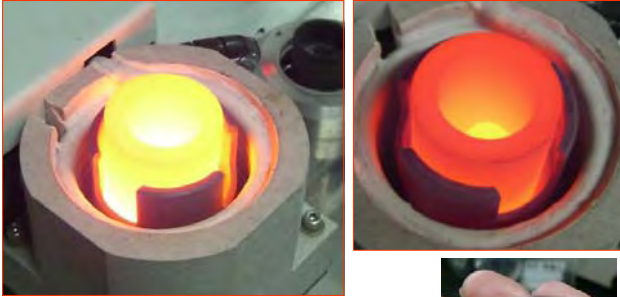
写真は、グラファイトルツボ



徐々に500°C付近まで昇温  
ホールドしてから1000°C付近へ昇温  
適宜、回転動作、揺動動作を加える

実験協力: 東京科学株、海事検定協会株

### アルカリ融解法の手順 その3



1000°C付近まで昇温し、完全融解する  
 放冷して、室温になればガラスビードとして取り出せる  
 ガラスビード → XRF解析へ（解析後は、保管が可能）  
 ガラスビードは1M硝酸で溶解してICP解析などで再解析可



実験協力: 東京科学株、海事検定協会株

### 試料分解法の基本要素

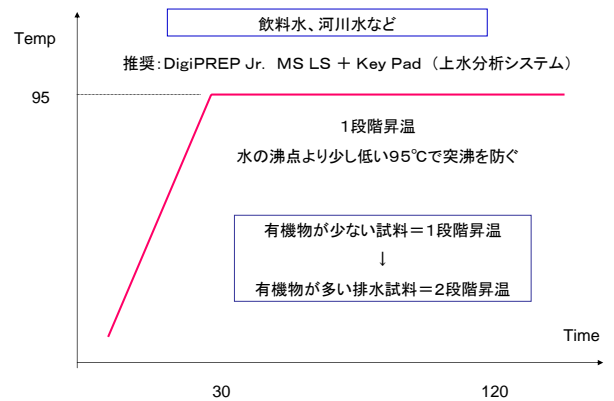
1. 無機分析のための前処理方法の種類を知る
  - a. 乾式分解(乾式灰化)の基礎
  - b. 湿式分解(湿式灰化)の基礎
  - c. 融解法(アルカリ融解)の基礎
2. 分析対象試料別アプローチを知る
  - a. 水系試料(上水、環境水、排水、汚水)
  - b. 固形試料(食品、生体試料、環境試料)
  - c. 原料試料(セメント、セラミック、樹脂)
3. 三種法を組み合わせた必勝法を理解する
  - a. 乾式+湿式を組み合わせで安価に前処理を構築する
  - b. 開放形湿式分解+密閉系湿式分解の併用で時間短縮
  - c. 融解法で難酸分解試料、再沈殿試料を攻略する
  - d. 「湿式分解法+融解法」×「固相抽出法」=脱塩濃縮クリーンアップ
4. まとめ

### 2-a. 水系試料の攻略法

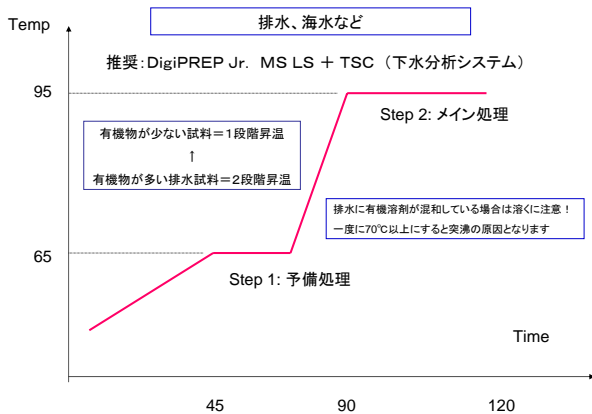
#### 設定温度とタイムプログラミング

試薬、器具からのブランクを減らす  
 容器数、移し替え回数を極力減らす

### 典型的な上水系試料におけるメソッド

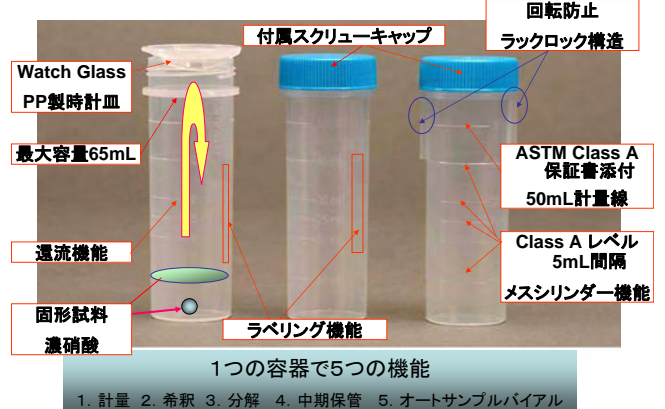


### 典型的な排水系試料の温度プログラム例



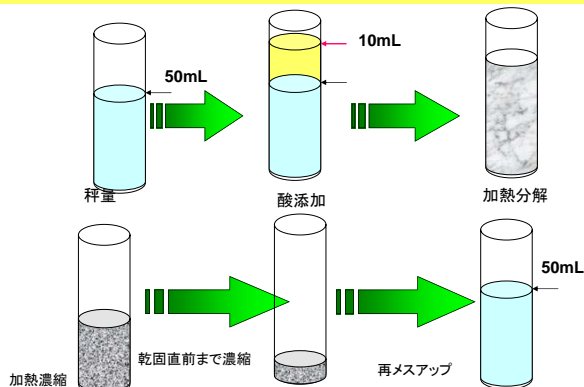
### ノンメタルPP製 酸分解用試験管

デジチューブの紹介





各種公的試験方における金属試験法に、デジチューブを適用すると



50mL試料計量 → 酸添加 → 再メスアップまで、一連の処理を1つの容器で。  
Na, Bを含めたメソッドプランクの大體な低下につながる

2-b. 固形試料の攻略法

油脂系とそうでない物で分ける  
融点を知っておく

試料の性状によって  
硝酸分解と硫酸分解を使い分ける

開放形と密閉系分解システムを使い分け

固形試料分解に便利な酸と最適分解温度

初心者にも使いやすい、酸の組み合わせ

硫酸 樹脂、油系に

- ・酸化・水和・スルホン化
- ・強酸
- ・最適分解温度 230°C以上
- ・ガラス・石英の還流分解
- Ba, Pb 注意

硝酸 粉状食品原料、生体試料系に

- ・強い酸化
- ・強酸
- ・最適分解温度 80-120°C
- ・PPの還流分解
- Ti, Cr 注意

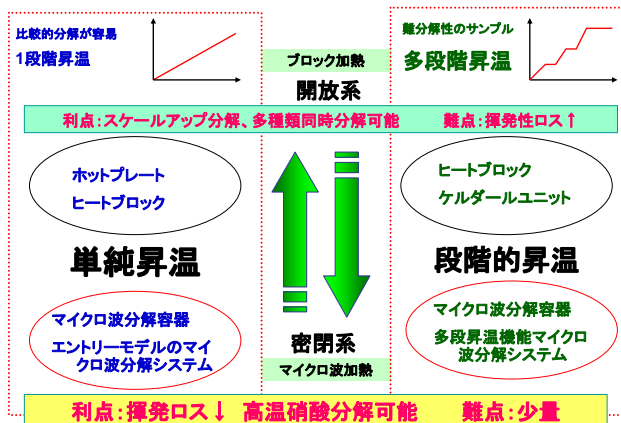


30%過酸化水素

分解補助  
硫酸や硝酸分解に併用  
冷まして、余熱で少量ずつ添加

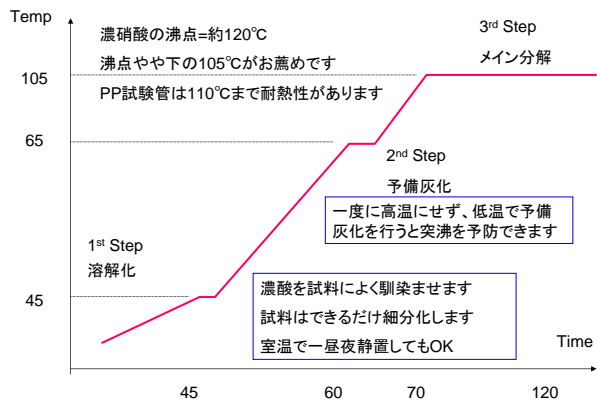


開放系と密閉系をどのように使い分けるのか？



固形試料の典型的な分解例 (粉状食品原料、動物飼料など)

推奨: DigiPREP Jr. MS LS + Key Pad (食品分析システム)



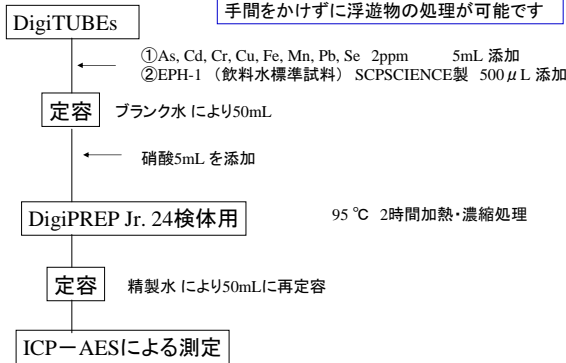
プログラム加熱方式ヒートブロックを用いた実際の分解事例の紹介

DigiPREPシリーズ導入事例

### ヒートブロック DigiPREP Jr.による導入事例①

水道水・環境水試料の加熱処理の検討

DigiPREP Jrを用いた酸処理工程は  
手間をかけずに浮遊物の処理が可能です



### 標準溶液 ICP-OES測定結果 測定結果①

標準溶液	ICP-OES測定結果	測定結果①
		測定値 n=3
As 188.99nm	0.214±0.005	
Cd 214.440nm	0.224±0.002	
Cr 267.716nm	0.219±0.002	
Cu 324.752nm	0.229±0.002	← 標準試薬添加回収
Fe 259.939nm	0.223±0.002	補正後の回収率はほぼ100%
Mn 257.610nm	0.224±0.002	
Pb 220.353nm	0.236±0.002	
Se 196.026nm	0.228±0.006	

EPH1	ICP-OES測定結果	測定結果②
		測定値 認証値
As 188.99nm	0.425±0.010	0.400
Cd 214.440nm	0.198±0.003	0.200
Cr 267.716nm	0.659±0.007	0.680
Cu 324.752nm	0.503±0.004	0.580
Fe 259.939nm	1.459±0.014	1.480
Mn 257.610nm	0.342±0.004	0.340
Pb 220.353nm	0.662±0.006	0.630
Se 196.026nm	0.327±0.006	0.320

認証標準試料 →  
測定値は認証値とほぼ一致

### DigiPREP Jr 導入事例② 食用色素分解

- ① 食品添加物色素0.5g
- ② 硝酸10ml添加後
- ③ DigiPREP Jr

分解試薬

- ・硝酸60%
- ・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%

### DigiPREP Jr 導入事例③

魚介類ペースト試料  
PP分解チューブ <DigiTUBEs> による低温加熱

試料0.5gへ硝酸添加直後

**加熱プログラム**

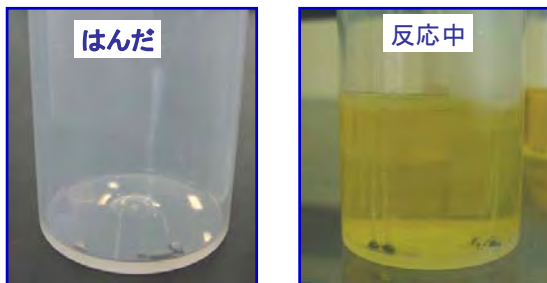
試薬

- ・HNO<sub>3</sub> 70% 5ml Plasma Pure
- ・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% 1ml

器具

- ・DigiPREP Jr 24検体用
- ・DigiTUBEs PP製
- ・Watch Glass PP製

### DigiPREP Jr 導入事例④ ハンダの簡易溶解



		HCl	HNO3	H2O	酸の量	沈殿	浮遊物
1	Pbフリーはんだ分析用 混酸	8.5ml	1ml	0.5ml	10ml	無	有
2	はんだ用 逆王水	3ml	5ml	2ml	10ml	有(Sn)	有
3	王水	7.5ml	2.5ml	-	10ml	無	有
4	逆王水	2.5ml	7.5ml	-	10ml	有(Sn)	有

### 導入事例⑤ 廃棄物中貴金属、電子デバイスなどへの適用

溶解に用いた酸

- 塩酸30% 2ml
- 硝酸60% 2ml
- 精製水 2ml の混合

使用器具など

- DigiTUBEs ×3
- DigiPREP Jr+Touch Screen Controller

加熱条件

以下のプログラムにより加熱

固形試料を王水希釈液で溶解中

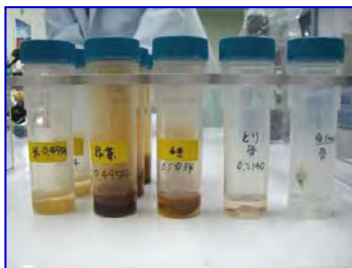
固形物溶解後 10mL に定容

## ⑥食品CRM試料のDigiPREPによる湿式分解



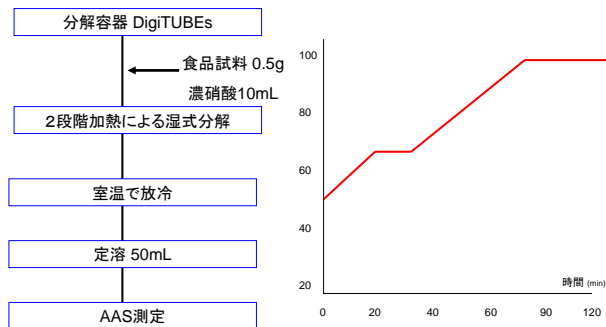
米、茶、カキ、鳥骨、魚骨への適用

同様に、植物、葉などの粉末や  
食品原料粉末(片栗粉、脱脂粉乳等)に適用可能です



試料各 0.5g 計量  
濃硝酸 10mL 添加  
45°C→95°Cでプログラム昇温分解

## DigiPREP Jr. 原子吸光前処理例



## DigiPREP Jr.による湿式分解

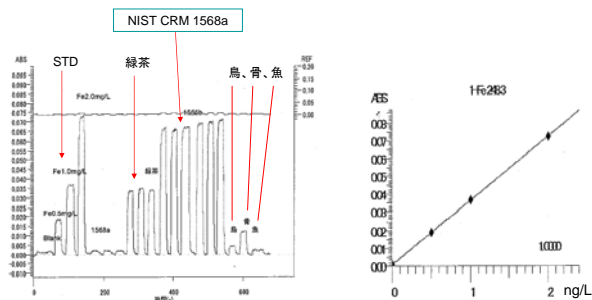


電子レンジ分解容器用PFA小バイアル  
ノンメタルPP分解容器 DigiTUBEs

湿式分解中は、時計皿を利用するか、栓をゆるめたキャップを利用すると回収率が向上します

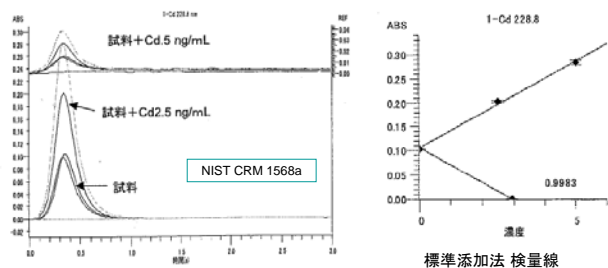
実験協力: 日立ハイテック/ロジック

## 食品中Fe 原子吸光データ



日立ハイテック様 食品分析セミナー要旨集より引用

## 食品中Cd 原子吸光データ



標準添加法 測定データ

日立ハイテック様 食品分析セミナー要旨集より引用

## DigiPREP Jr.による 認証標準物質 NIST CRM 1568a の分析例

元素	分析値 ( $\mu\text{g/g}$ )	認証値 ( $\mu\text{g/g}$ )
Mn	20.5 $\pm$ 0.64	20.0 $\pm$ 1.6
Fe	6.9 $\pm$ 0.40	7.4 $\pm$ 0.9
Cd	0.021 $\pm$ 0.007	0.022 $\pm$ 0.002
Cu	2.67 $\pm$ 0.20	2.4 $\pm$ 0.5
Zn	18.9 $\pm$ 0.22	19.4 $\pm$ 0.5
Mg	0.055 % $\pm$ 0.005	0.056 % $\pm$ 0.005
K	0.127 % $\pm$ 0.001	0.127 % $\pm$ 0.0008

NIST CRM 1568a Rice Flour 0.5g 湿式分解 (N = 3)

日立ハイテック様 食品分析セミナー要旨集より引用

## ⑥ ケルダールシステム

### DigiPREP HT250による前処理例

油分の多い試料、食肉、有機ヒ素の分解、  
プラスチック樹脂の分解に有効です

### DigiPREP HT + Universal Scrubber



ケルダール分解装置と酸ミスト・トラップ装置

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>プログラム中のサンプル状態  
(サンプルは標準プラスチック、お米)  
<写真の温度は170℃>



もみがら付き米を硫酸で炭化している様子

第一ステップ 試料0.5gに対して濃硝酸10~15mL添加  
室温で馴染ませたあと、170℃へ（脱水、炭化処理）



BCR樹脂を炭化している様子

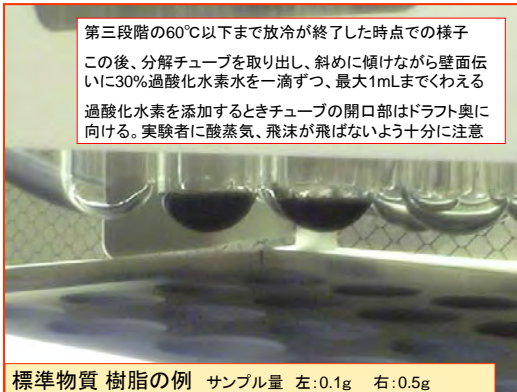
硫酸還流分解最終ステップ 380度



還流・炭化処理 → 硫酸除去へ

第二ステップ 170℃の予備処理から 硫酸の酸化力が高まる240℃で還流分解  
第三ステップ 240℃から380℃まで昇温し、余分な硫酸を除去する  
硫酸除去後、60℃以下まで放冷する

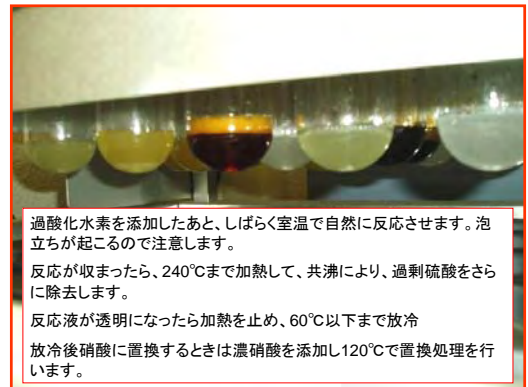
## H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>処理後のサンプル状態



第三段階の60℃以下まで放冷が終了した時点での様子  
この後、分解チューブを取り出し、斜めに傾けながら壁面伝いに30%過酸化水素水を一滴ずつ、最大1mLまでくわえる  
過酸化水素を添加するときチューブの開口部はドラフト奥に向ける。実験者に酸蒸気、飛沫が飛ばないように十分に注意

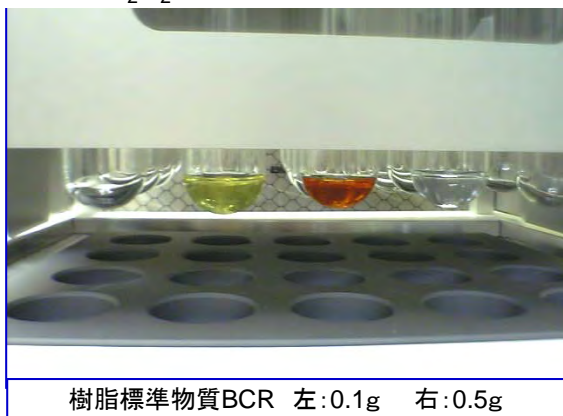
標準物質 樹脂の例 サンプル量 左:0.1g 右:0.5g

硫酸処理後、空冷し  
過酸化水素を徐々に添加する



過酸化水素を添加したあと、しばらく室温で自然に反応させます。泡立ちが起これるので注意します。  
反応が収まったら、240℃まで加熱して、共沸により、過剰硫酸をさらに除去します。  
反応液が透明になったら加熱を止め、60℃以下まで放冷  
放冷後硝酸に置換するときは濃硝酸を添加し120℃で置換処理を行います。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加後のサンプル状態



2-C

分野別攻略  
材料系試料導入事例

融解法と固相抽出を組み合わせた  
材料中の重金属分析

2006年度 分析化学会年会  
ポスター P1035

検討に用いた装置など

- 融解試薬 Lithium Tetraborate (SCP SCIENCE)
- 高純度グラファイトるつぼ 20ml (SCP SCIENCE)
- 高周波加熱装置 TK4100 (東京科学)
- ノンメタル加熱ブロック Digi PREP Jr. (SCP SCIENCE)
- ノンメタル使い捨て容器 DigiTUBEs (SCP SCIENCE)
- ボルタンメリー装置 NanoBand Explorer (Trace Detect)
- 原子吸光度計 Z-2000 (日立HT)
- 分子認識固相 MetaSEP AnaLig® Pb-02 (GLS)



DigiTUBEs



グラファイトるつぼ

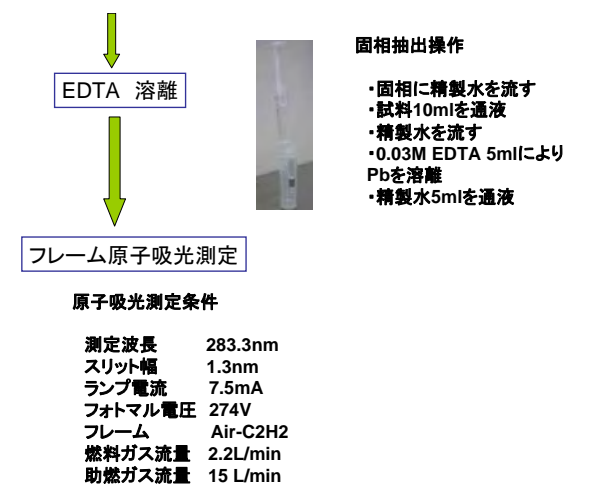
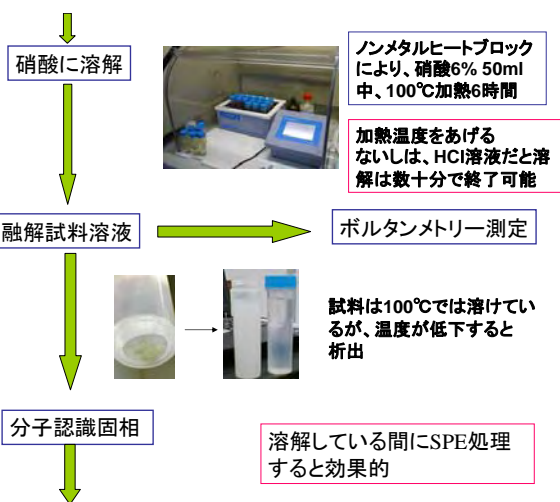
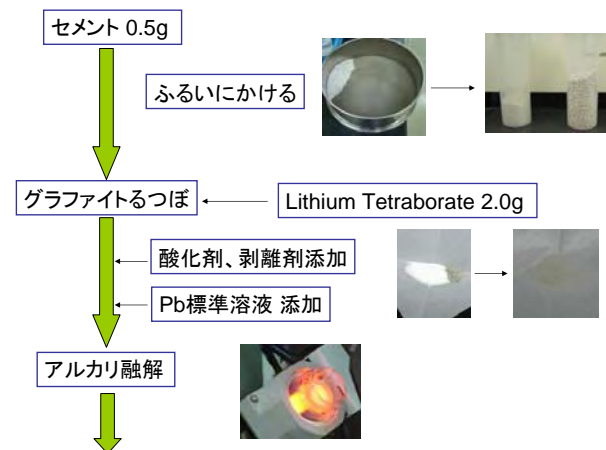


Digi PREP Jr. +コントローラー

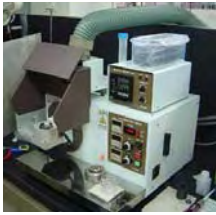


分子認識固相

融解の手順



## アルカリ融解



融解自動装置  
TK-4100(東京科学)

### 溶融条件

初段加熱 設定400℃ 180秒  
溶融加熱 設定800℃ 210秒  
加熱揺動 設定800℃ 150秒

### 試薬

試料 0.5g (普通セメント、耐火セメント)  
Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 2g  
LiNO<sub>3</sub> (50%) 25 μl 添加 酸化剤  
LiBr (10%) 25 μl 添加 剥離剤  
Pb 標準溶液 1000ppm 50, 100 μl



加熱揺動



放冷

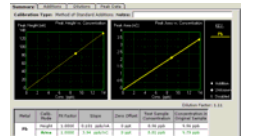
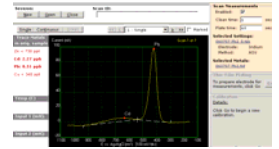


ガラスビード化

## ポルタンメトリー測定



作用電極 Ir  
補助電極 Pt  
参照電極 Ag/AgCl



### 操作

- ・Ir電極にHgメッキ
- ・1M酢酸・酢酸Na溶液5ml、試料500 μlをDigi TUBEに採取し、精製水により50mlに定容
- ・析出時間30~60秒で測定
- ・標準添加法による半定量

## 測定結果

表1 融解試料溶液分析結果

サンプル名	原子吸光 Pb濃度 ppm	回収率 %	添加Pb濃度 ppm	ポルタンメトリー Pb濃度ppm
四ホウ酸リチウム	0.01±0.01	—	0.00	0.15±0.05
普通セメント	0.525±0.015	—	0.00	6.45±3.05
普通セメント50 μ 添加	1.54±0.04	101 <sup>*1</sup>	1.00	5.2±3.9
普通セメント100 μ 添加	2.36±0	93.5 <sup>*2</sup>	2.00	21.1±8.5
耐火セメント	0.47±0.03	—	0.00	0.95±0.55
耐火セメント50 μ 添加	1.21±0.08	82.3 <sup>*1</sup>	1.00	1.9±0.1
耐火セメント100 μ 添加	2.05±0.20	83 <sup>*2</sup>	2.00	2.9±0.8

\*1 回収率=添加Pb 1ppm相当のとき 1.525ppmを100%と仮定

\*2 回収率=添加Pb 2ppm相当のとき 2.525ppmを100%と仮定

## 試料前処理における基礎要素

1. 無機分析のための前処理方法の種類を知る
  - a. 乾式分解(乾式灰化)の基礎
  - b. 湿式分解(湿式灰化)の基礎
  - c. 融解法(アルカリ融解)の基礎
2. 分析対象試料別アプローチを知る
  - a. 水系試料(上水、環境水、排水、汚水)
  - b. 固形試料(食品、生体試料、環境試料)
  - c. 原料試料(セメント、セラミック、樹脂)

### 3. 三種法を組み合わせた必勝法を理解する

- a. 乾式+湿式を組み合わせ安価に前処理を構築する
- b. 開放系湿式分解+密閉系湿式分解の併用で時間短縮
- c. 融解法で難酸分解試料、再沈殿試料を攻略する
- d. 「湿式分解法+融解法」x「固相抽出法」=脱塩濃縮クリーンアップ

### 4. まとめ

### 3-a. 乾式+湿式を組み合わせ安価に前処理を構築する

乾式で揮発する元素を確認  
乾式分解の弱点は、湿式でカバー

密度が低く、かさ比率が高い試料は一度  
乾式分解処理してから湿式分解へ

マイクロ波照射技術で時間短縮

### 3-b. 開放系湿式分解+密閉系湿式分解の併用で時間短縮

開放系分解で褐色が分解終点が遅い  
開放系処理+密閉マイクロ波で時間短縮

マイクロ波密閉分解で暴発する試料  
開放系で溶剤除去、発泡処理

マイクロ波密閉分解でスケールアップ  
予備処理を開放系で液化化してから

3-c. 融解法で難酸分解試料、再沈殿試料を攻略する

酸分解時、沈殿物が目的元素の測定に影響していないかどうかの確認が大事

酸分解が困難な試料は融解法をはじめから検討する戦略も

融解法で処理後の塩濃度上昇の問題  
処理液を固相抽出処理して脱塩

3-d. 湿式分解法+融解法)×(固相抽出法)  
=脱塩濃縮クリーンアップ

酸分解終了後に求められる事項

固相抽出とは？  
無機分析に利用される固相抽出とは？

詳しくは、JAIMA2008 無機分離剤の三種の神器編を参照ください。

(湿式分解法+融解法)×(固相抽出法)=脱塩濃縮クリーンアップ

酸分解後に求められる事項

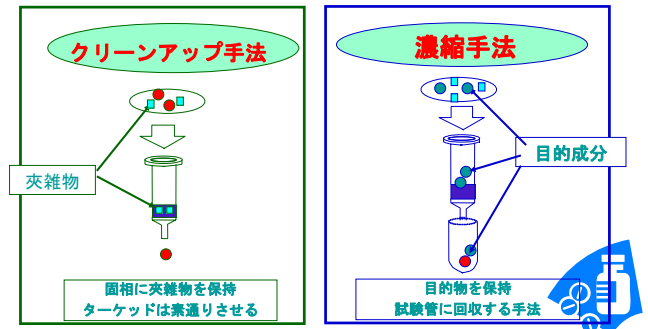
1. 分解溶液の濃縮
2. 酸濃度を下げる操作=希釈操作
3. 脱塩操作 (Na、K、Ca、Mg)
4. 共存元素から、目的元素を選択する

固相抽出  
テクニック

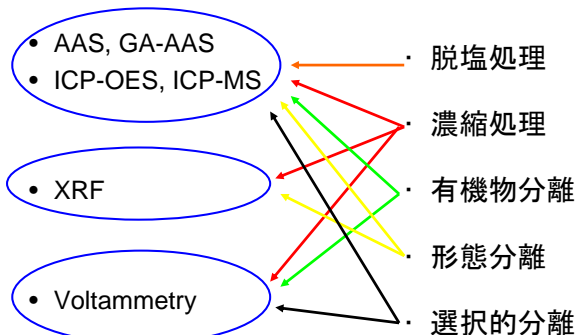
3-d. (湿式分解法+融解法)×(固相抽出法)=脱塩濃縮クリーンアップ

固相抽出法とは？

イオン交換樹脂、ポリマー、化学結合型シリカゲル、アルミナなどの固相担体を充填したミニカラムを用いてサンプル中の目的成分を抽出、精製する手法



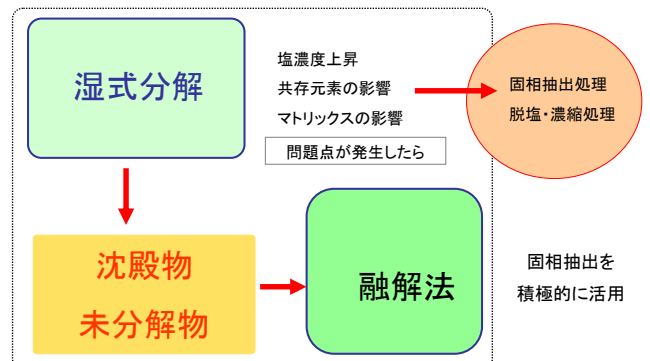
各種元素分析法と固相抽出法の連携



詳しくは、JAIMA2008 無機分離剤の三種の神器編を参照ください。

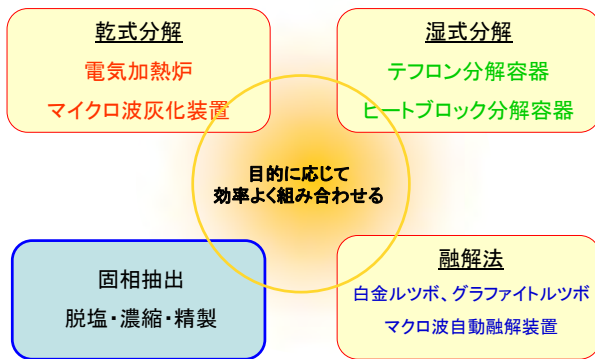
3-d. (湿式分解法+融解法)×(固相抽出法)=脱塩濃縮クリーンアップ

3-d. (湿式分解法+融解法)×(固相抽出法)  
=脱塩濃縮クリーンアップ



詳しくは、JAIMA2008 無機分離剤の三種の神器編を参照ください。

## 無機分析前処理法 まとめ



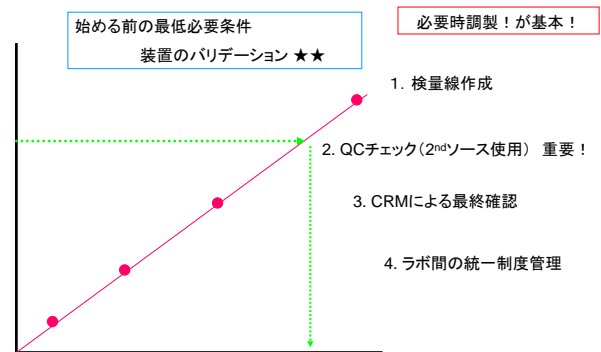
## 無機分析前処理捕捉資料

- 標準試薬の上手な使い方
  - 標準試薬、標準物質の種類と使いこなし
  - 制度管理用の便利な試薬関連製品紹介
- オンラインアプリケーションの紹介
  - SPE/GFAAS、HPLC/DRC-ICP-MS
- イオンクロマトグラフィーアプリケーション

## 標準試薬の上手な使い方

- 標準試薬の種類
  - AAS測定用、ICP-AES, ICP-MS測定用の違い
    - Single STD, Mix STD, カスタムMulti STD
    - PlasmaCALシリーズ, Metallo-Organicシリーズ
- 認証標準試薬 CRMとは？
  - EnviroMAT, AgroMATシリーズ
  - NMIJシリーズ
- 装置管理のための新製品
  - PlasmaTEST シリーズ

## 検量線作成と確認方法のポイント



GLサイエンス提供のSCPサイエンス社標準試薬は、これらをサポート

## Calibration Standards (ICP/ICP-MS) PlasmaCALシリーズ

- SCPS社 標準試薬製造方法の特徴
  - NISTIにダイレクトレーサブル
  - Starting Material 99.999% クラスを使用
  - 塩や酸化物ではなくピュアメタルより製造
  - High-Purity Acids 使用
    - impurities at ppb or ppt levels
  - 18 megohm/cm Deionized Water 使用
  - Teflon Beakers 使用
  - Pre-cleaned Bottles 使用
  - 1000ppm 未開封で21ヶ月保証
  - 1000ppm 開封後で15ヶ月保証



無機分析総合カタログ 参照

## ICP-AES, ICP-MS 分析用 STD AAS分析用STD

## ICP分析、AAS分析の違いは？

求められる標準試薬のスペックの違い？

ICP-AES, ICP-MSは多元素同時分析

AASは、単元素ごとの分析

AAS 標準試薬を 混ぜて、

マルチICP発光分析用の混合標準液を作成して良いか？

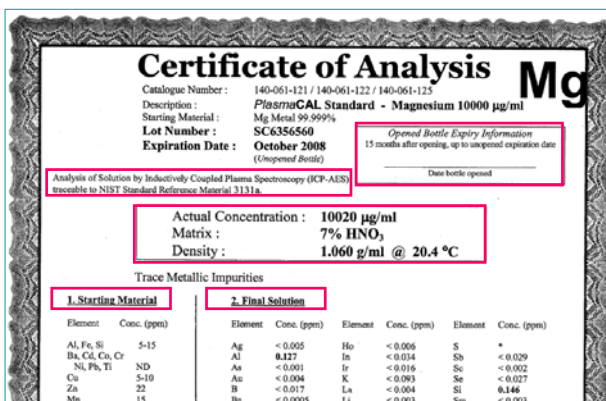
ICP-AES における波長干渉の影響





サーティフィケーションシートの例

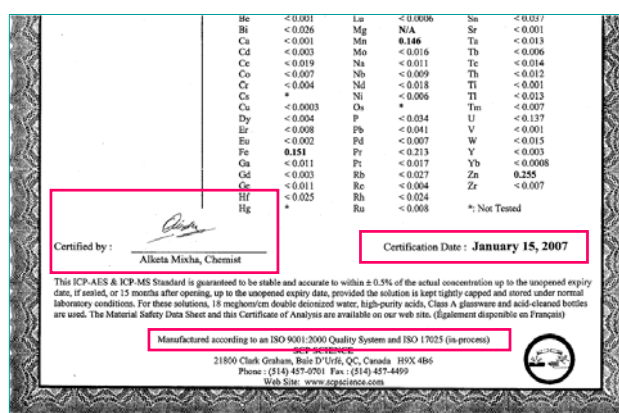
高純度ICP分析用標準試薬 Mg 10000ppm Plasma CALシリーズ



99.99-99.9999% Starting Material も販売中 [無機総合カタログ参照](#)

サーティフィケーションシートの例

高純度ICP分析用標準試薬 Mg 10000ppm Plasma CALシリーズ



Multi-Element Standards  
PlasmaCAL Multi-STD

- 混合標準試薬コンセプト:
  - 検量線作成用カスタムSTD
  - QC評価用カスタムSTD
- 配合禁忌
  - 別ボトル発送
  - 見積もり時にコメント
- 保証期限
  - 未開封時 12ヶ月 (10ppm)

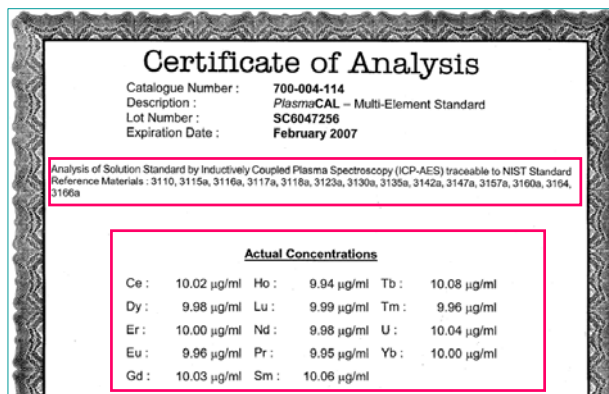


カスタム混合標準試薬の便利な使い方

- セカンドソースとして活用する
  - 検量線作成後のQCチェック用として利用する
- 複数元素の検量線を作成している場合
  - 元素濃度比率を合わせたカスタムSTDを3レベル持つ
  - 使用する直前に10倍、100倍希釈して利用する
  - 内標入り、内標無しモデルを使い分ける
- 単品で全種類準備 vs Multi-STD準備
  - 5元素以上なら、
- 混合液の状態でのNISTダイレクトトレーサブル
- 500mL以上から作成、Cat.No.作成、2本目がお得
  - 125mLx4本、250mLx2本の小分け出荷対応
- 未開封 12ヶ月保証

サーティフィケーションシートの例

高純度ICP分析用 混合標準試薬 カスタムメイド ID700-004-114 の例



Metal-Organic Standards and the Analysis of Wear Metals, Contaminants and Additives in New and Used Lubricating Oil

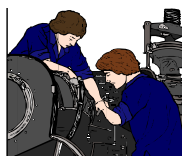
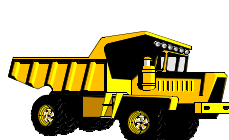
オイルマトリックススタンダード



[無機分析総合カタログ参照](#)

### オイルマトリックス標準試薬の必要性

- 常に駆動し続けるメカには、高性能オイルが必要
- オイルの成分分析、オイルの不純物分析
- 添加剤注入のタイミング
- オイルの劣化状況、フィルターの交換時期
- 脂質の多い食品サンプルの添加回収に便利



### SCPS提供オイルスタンダード Metallo-Organic Calibration STD

無機分析総合カタログ 参照

- 標準混合元素タイプ 21元素
  - Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Fe, Mg, Mn, MO, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn
- 単元素タイプ
  - Na, Mn, Si, P, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sn, Ba, Pb
- オイルマトリックス
  - 希釈などの用途に便利



### Performance Evaluation peCHECKシリーズ

#### 制度管理用の標準試薬関連製品の紹介

- 統一精度管理用のパフォーマンスチェックスタンダード
- 食品分析、環境水分析ユーザーに最適
- 人工的に標準試薬を添加して作成
  - 低、中、高濃度設定
- 3製品を来アップ
  - ミネラル元素 : 3 levels
  - 栄養素N, P: 3 levels
  - 濁度 SS, TDS: 3 levels



無機分析総合カタログ 参照

### 標準物質とは

- 標準物質 (Reference Material)
  - 国際標準化機構・標準物質委員会(SIO/REMCO)
  - ISO Guide 30 (JIS Q 0030)
  - 測定装置の校正、測定方法の評価、材料の値付け
  - 一つ以上の特性が均一、適切に確定された材料か物質
  - 証明書記載内容＝標準値、参考値、表示値
- 認証標準物質 (Certified reference Material)
  - 認証値のついた標準物質 (信頼水準での不確かさ)
  - トレーサビリティが確立された手順による値付け

### 認証標準物質 CRM とは 以下の3条件を満たすもの

1. 標準物質認証書添付
2. トレーサビリティが確立された手法による値付け
3. 認証値 (Certified Value) に不確かさが添付

信頼性のある分析値を得るためには、認証標準物質による分析手法、測定機器の評価が極めて重要  
マトリックスによる干渉を補正して誤差を少なくする

### Certified Reference Materials (CRM) 認証標準物質

- 前処理の妥当性を評価
- 装置のバリデーション
- 検量線の妥当性
- 分析オペレーター評価
- ブランク、標準添加、CRMでワンセット評価



産業技術総合研究所 NMIJ CRM  
SCPサイエンス EnviroMAT, AgroMAT

無機分析総合カタログ 参照

CRM EnviroMAT シリーズ

- 汚染土壌(2種)
- 破棄物スラッジ
- 地下水 (Low & High)
- 飲料水 (Low & High)
- 排水 (Low & High)
- 廃油



CRM AgroMAT シリーズ

- Clay Soil
- Sandy Soil, Compost

低ブランク測定のために

- 低ブランクの水
- 低ブランクの試薬
- 低ブランクの酸
  - 不純物データが添付された試薬シリーズ
    - PlasmaPURE ppbレベル
    - PlasmaPURE PLUS pptレベル
  - 濃硝酸、濃塩酸、濃硫酸、フッ酸
  - 2M酢酸アンモニウム、2M硝酸などをラインアップ

高純度酸  
PlasmaPURE、PlasmaPURE Plus

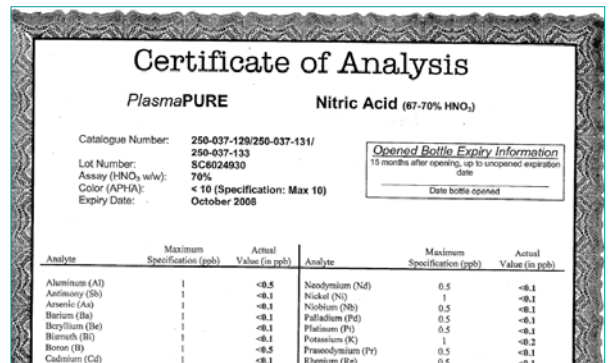
無機分析総合カタログ p70

品名	P/N	Cat.No.
PlasmaPURE HNO <sub>3</sub> (高純度硝酸)500mL 1本入り	-	8500-11943
PlasmaPURE HNO <sub>3</sub> (高純度硝酸)500mL 6本入り	250-037-129	8500-11921
PlasmaPURE Plus HNO <sub>3</sub> (超高純度硝酸)500mL	250-036-131	8500-11909
Plasma PURE Plus 専用 PTFE製ディスペンサー	250-036-501	8500-11977

高濃度硝酸以外にも、高濃度硫酸、高濃度塩酸、高濃度フッ酸リリース  
分離剤洗浄や、試薬の希釈に便利な2M硝酸、2M酢酸アンモニウムもリリース

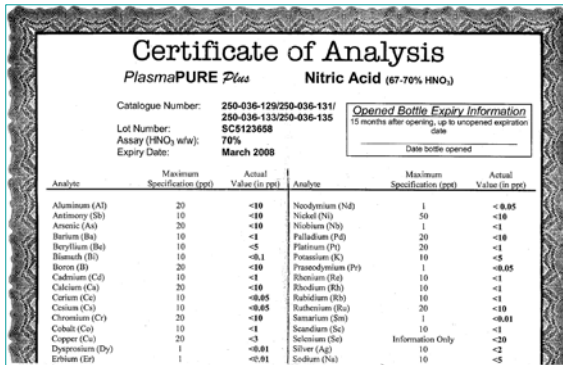
サーティフィケーションシートの例

高純度硝酸 PlasmaPURE シリーズ サブppb レベル保証



サーティフィケーションシートの例

高純度硝酸 PlasmaPURE Plusシリーズ サブppt レベル保証



装置の日々の管理と  
バリデーションのためのお助けツール



PlasmaTEST for ICP-AES  
PlasmaTEST for ICP-MS

### PlasmaTESTを導入すると

- 毎日の装置のコンディショニングをチェック
- オーバーホール後から導入
  - 具体的な装置パラメーターの把握が可能
  - ログを取ることで、具体的な症状を把握
  - ユーザーで校正できることは、ユーザーで
  - サービスメンテナンスが必要な時期が視覚化できる
- 検量線作成のまえにやっておく
  - データの信頼性がアップ
  - 使用装置における正確なウォームアップタイムは？
  - 中長期安定性試験が重要

### オンライン分離分析への応用 形態別分離分析への応用

### オンライン分離分析へのアプローチ

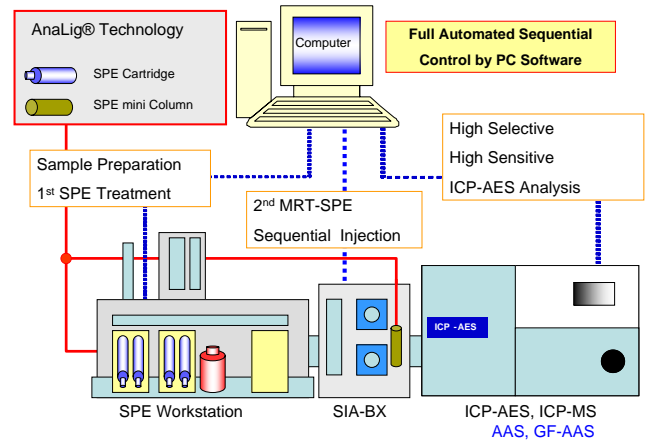
#### • オンラインSPE-ICP

- シーケンシャルフローインジェクションを応用
- ワークステーション+SFI-BOX

#### • オンラインHPLC-ICP

- 既存のイオンクロマトグラフィー、HPLCを応用
- ワークステーション+IC or HPLC

### 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



### シーケンシャルインジェクション自動化ユニット



### On-Line SPE+GF-AASの組み合わせ例

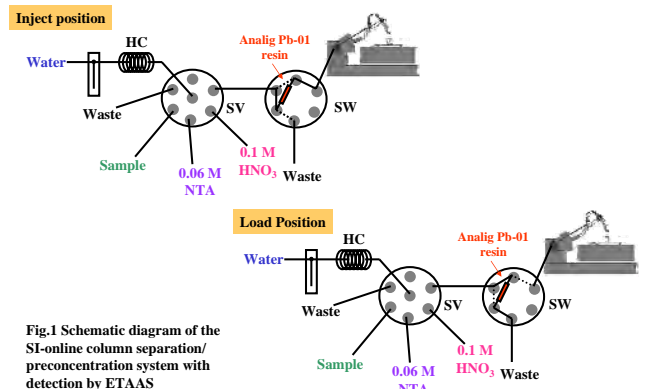
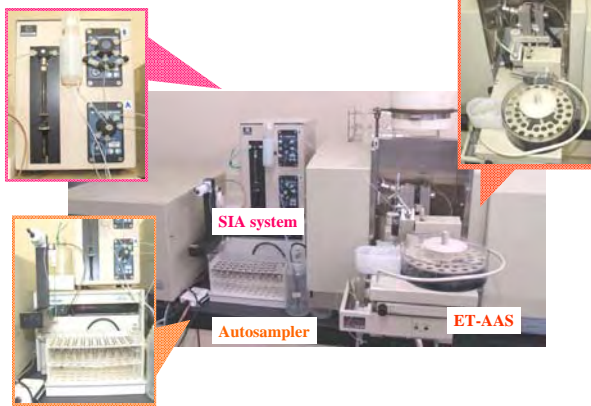


Fig.1 Schematic diagram of the SI-online column separation/ preconcentration system with detection by ETAAS

## SPE+GF-AASの組み合わせ例



## SPE導入例 (Pb専用樹脂Pb-01)

Table 3 Recoveries of Pb<sup>2+</sup> and other elements at pH 1 by ICP-AES

Elements	Recovery (%)
Pb	97.7
Ag	88.4
Al, Mg, Tl, Sc, Hf	>20 - 40
K, Fe, Hg, Sn	>10 - 20
Li, Be, Na, V, Cr, Ca, Mn, Ni, Co, Zn, Cu, Ga, As, Se, Rb, Sr, Ag, Cd, In, Cs, Ba, Bi, Th, U, B, Ge, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, Sb, Te, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ta, W, Pt	< 10

Sample : 5 ppb of each element

## オンラインSPE-GA-AAS 測定例

Table. Analytical results for the determination of lead in river water

Sample	Proposed method, ppb	ICP-MS, ppb	Certified value, ppb
Asahi river <sup>1</sup>	1.52 ± 0.06	1.43 ± 0.03	
Zasu river <sup>2</sup>	0.087 ± 0.009	0.074 ± 0.002	
SLRS-4 <sup>2,3</sup>	0.093 ± 0.008	-	0.086 ± 0.007

<sup>1</sup> the volume used for analysis using the proposed method was 1 ml

<sup>2</sup> the volume used for analysis using the proposed method was 10 ml

<sup>3</sup> standard reference material of river water (National Research Council Canada)

## HPLC/DRC/ICP-MS 最新技術

環境試料、生体試料 ヒ素のスペシエーション分析の紹介  
 原材料、土壌試料 クロムのスペシエーション分析の紹介

### セミクロHPLCを利用した有機ヒ素、価数別クロムの形態別分離

#### 形態別分離向けカラムの選択のポイント

- ★ 分析対象と目的元素に応じて、各種カラムを選択する
- ★ 生体試料中の成分分析はセミクロを用いて微量インジェクションを行う

#### イオン交換系 : 汎用される分離モード 価数別分離に適している

3価、6価Crの分離、3価、5価Asと有機ヒ素の分離など

★ GL-Pack IC シリーズ

臭素酸、クロム、ヒ素、セレン分離 各種用意

#### 逆相系 : 迅速分析に利用される 有機形態のヒ素の分離に適している

ジフェニルアルシリン酸を含めた有機ヒ素と無機ヒ素の分離など

★ Inertsil AS シリーズ

汎用、セミクロファーストなど各種サイズを用意

### セミクロHPLCをICP-AES、ICP-MSに接続するときのポイント

#### セミクロカラム対応ノンメタルHPLCを選択する

- ★ ポンプ駆動系、配管関係はすべてピーク樹脂などのノンメタル素材を採用
- ★ 微量成分を分析するためのセミクロ配管(ノンデッドボリューム)対応製品を採用
- ★ セミクロ分離+純水希釈ライン追加システムにより、ほとんどの移動相を利用可能に
- ★ 分離カラム出口から、ネプライザーまでは、最細・最短・ノンデッドスペースで



GLS non-Metal Pump PU 701シリーズ

ピーク製分離カラム

接液部はすべてピーク配管

ノンメタルダブルプランジャーポンプ

ピーク製インジェクションバルブ

セミマイクロHPLCをICP-AES、ICP-MSに接続するときのポイント

HPLCカラム出口とネプライザーを接続する

- ★ テフロン樹脂などのノンメタル素材を採用
- ★ 市販のネプライザーとHPLC配管接続用アダプターを利用するとワンタッチ式で便利
- ★ 接続部のデッドボリュームには注意する。分離ピークが損失する可能性がある
- ★ 分離カラム出口から、ネプライザーまでは、最細・最短・ノンデッドスペースで

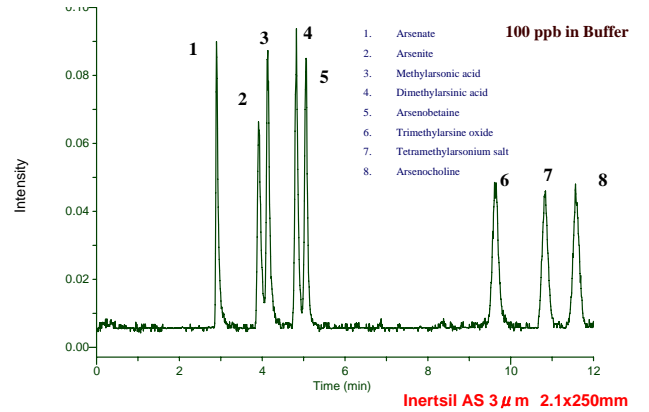


接液部はすべてノンメタル配管

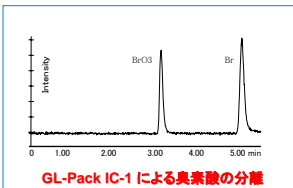
HPLCカラム出口へ接続

GLS ネプライザー/HPLC接続ユニット

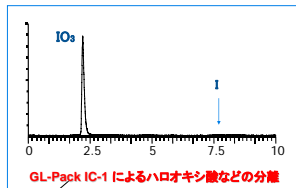
HPLC/DRC/ICP-MS によるヒ素化合物8成分の分離分析例



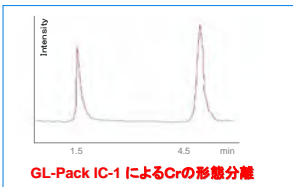
HPLC/DRC/ICP-MS による形態別元素分析例



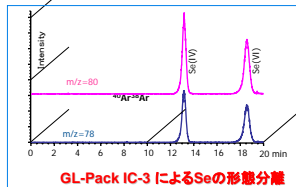
GL-Pack IC-1 による臭素酸の分離



GL-Pack IC-1 によるハロオキシ酸などの分離



GL-Pack IC-1 によるCrの形態分離



GL-Pack IC-3 によるSeの形態分離

イオンクロマトグラフィーにおける  
固相抽出を利用したクリーンアップ前処理方法

第24回イオンクロマトグラフィー討論会 発表内容 抜粋

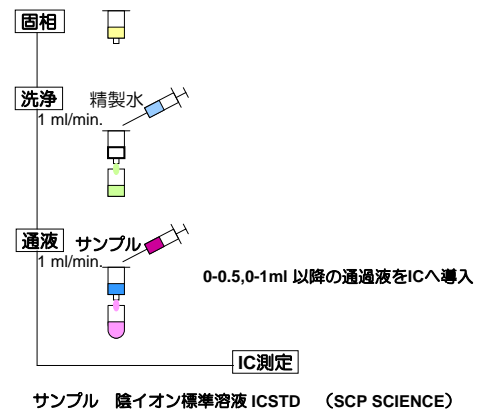
目的

陰イオン分析の前処理における  
クリーンアップ方法について検証

対象イオン (阻害イオン)

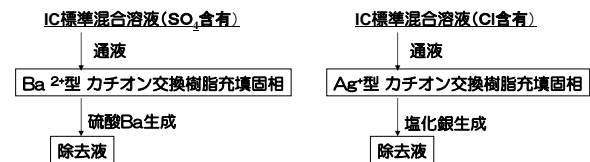
- SO<sub>4</sub>, Cl → 除去比較について  
カチオン交換樹脂充填固相
- F → 除去効果について  
分子認識技術を用いたゲル充填型固相
- PO<sub>4</sub> → 除去効果について  
分子認識技術を用いたゲル充填型固相

クリーンアップ効果検討方法



## SO<sub>4</sub>、Clの除去比較

### \*クリーンアップ方法

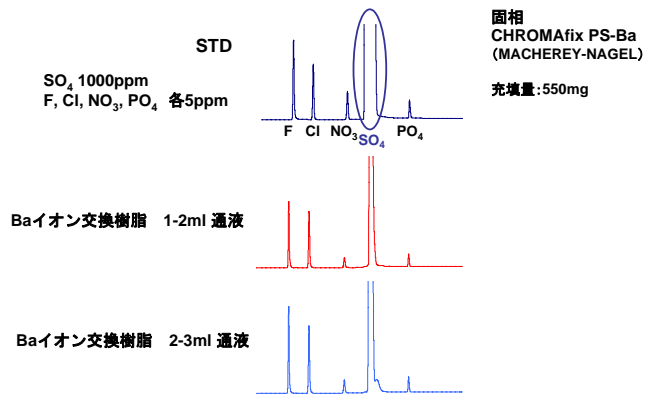


### \*比較固相

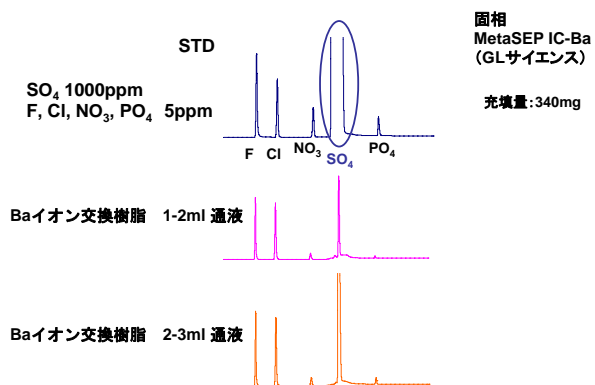
- CHROMAfix PS-Ba, PS-Ag (MACHERY-NAGEL)
- MetaSEP IC-Ba, IC-Ag (GLサイエンス)

品名	充填量(mg)	吸着容量	用途	価数	Cat.No.
MetaSEP IC-Ba	300±5	135mg/L (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	硫酸イオン除去	25	8500-25000
MetaSEP IC-Ag	300±5	135mg/L (Cl <sup>-</sup> )	塩素イオン除去	25	8500-25010
MetaSEP IC-ME	280±5	0.2-0.3 mmol/g (Cu <sup>2+</sup> )	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

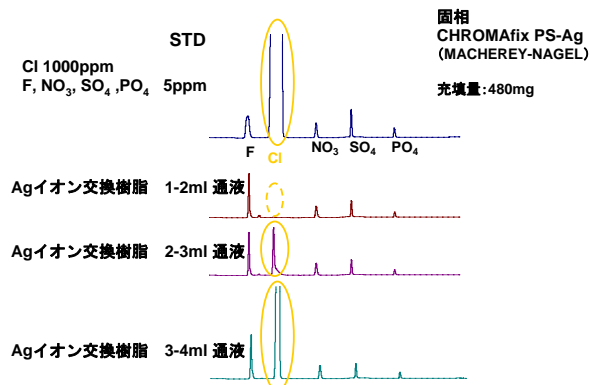
## Baイオン交換樹脂によるSO<sub>4</sub>イオン除去



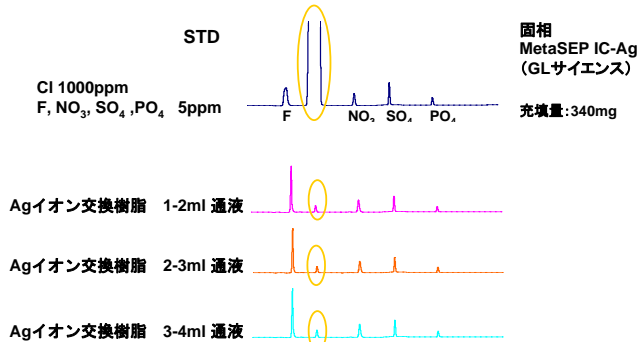
## Baイオン交換樹脂によるSO<sub>4</sub>イオン除去



## Agイオン交換樹脂によるClイオン除去



## Agイオン交換樹脂によるClイオン除去



## 分離分析、形態別分析 まとめ

