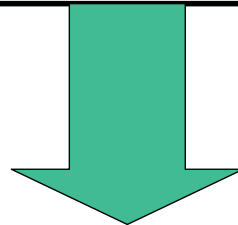


# ジフェニルカルバジド吸光光度法による 6価クロム分析における 固相抽出を用いた前処理手法の検討

○宮林武司・臼井淳・古庄義明(ジーエルサイエンス(株))  
北出崇(エムエス機器(株))  
奥村浩(株)共立理化学研究所)

## 背景

- ・近年、・RoHS(ローズ)指令、WEEE(ウィー)指令、REACH(リーチ)規制など、製品環境規制の強化やアジア地域の工業発達など6価クロム測定を行う機会の増加
- ・IPCが普及してきているが、海外も含め比色法、吸光度法による測定の需要、要求が多い



## 目的

- ・測定器の負荷軽減とオンサイトで処理し測定するため
- ・より安価で効果的な、前処理を行うため

# 固相抽出とは(無機)

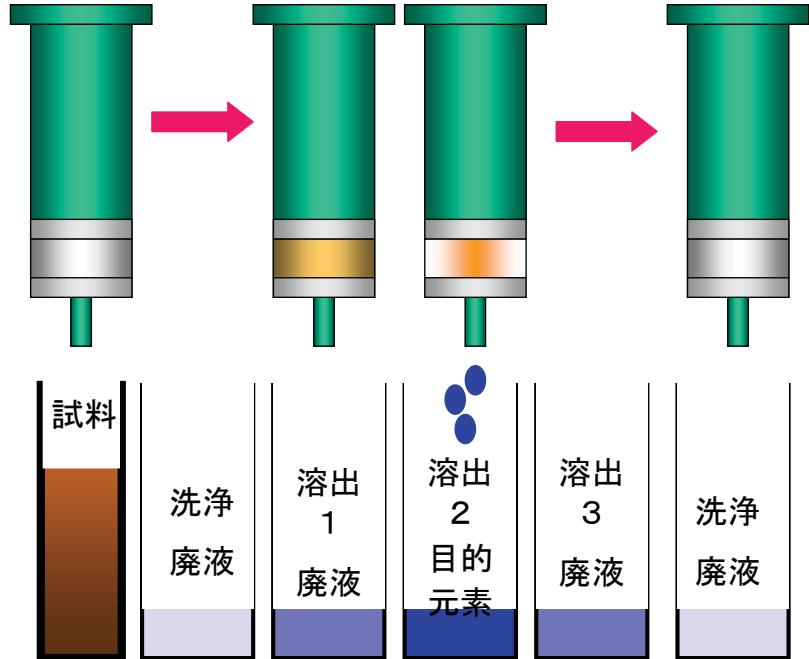


オープンクロマト管



簡便な  
前処理

固相抽出



## 各樹脂ハウジング例



カートリッジ型



ルアーデバイス型



ディスク型



チップ型

# 各樹脂固相抽出による6価クロム測定検討例

## 過去の検討結果

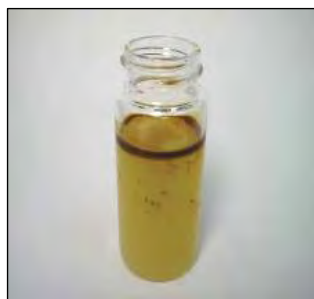
試料	関連メソッド	使用樹脂固相	検出方法
水	水道法	陰イオン交換樹脂	ICP
		分子選択性樹脂	吸光光度
土壌	土壌汚染対策法	陰イオン交換樹脂	ICP
		分子選択性樹脂	XRF
樹脂	EPA3060,RoHS	分子選択性樹脂	吸光光度
			ICP
工場排水	JIS K0102	分子選択性樹脂	吸光光度

\* 住友スリーエム(株)様、矢崎総業(株)様、エムエス機器(株)様の資料参考

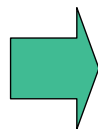
## 今回検討項目

試料	関連メソッド	使用樹脂固相	検出方法
河川水	水道法	無極性 & 陰イオン交換樹脂	吸光光度
インク	EPA3060,RoHS	無極性樹脂(逆相)	吸光光度

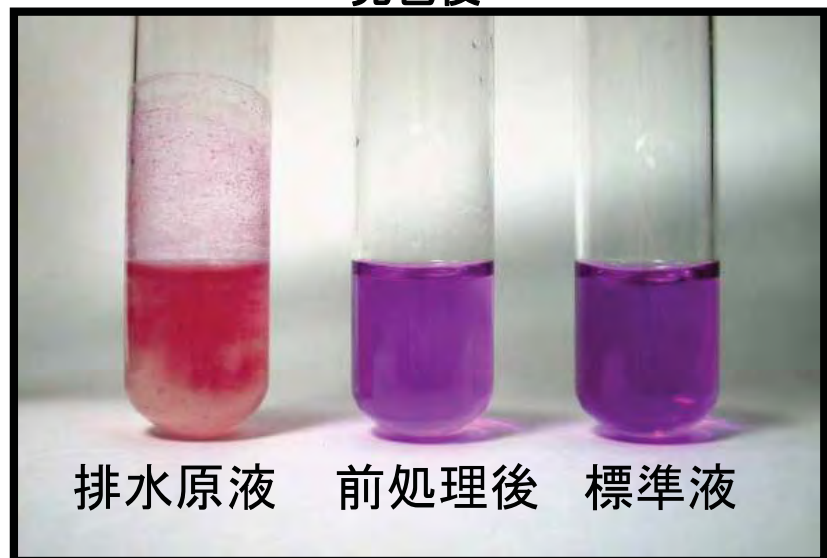
# 分子選択樹脂固相の工場排水への適用事例



排水原液



## 発色後



排水原液 前処理後 標準液

サンプル	回収率
工場排水	91.0 ± 1.0%

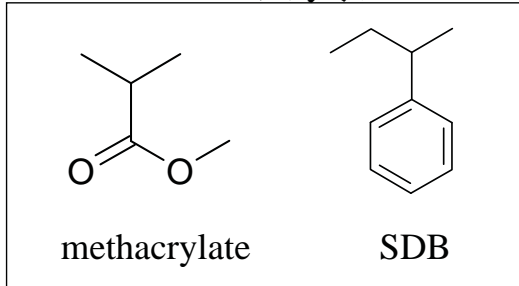
※n=3, 1ppm Cr(VI)添加

# 今回使用固相(樹脂)の構造

## InertSEP RP-1: 逆相

(メタクリレート-スチレンジ  
ビニルベンゼン共重合体)

ベースゲル



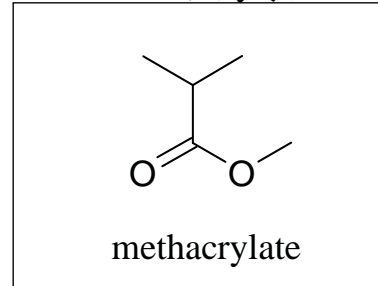
官能基

なし

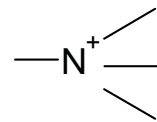
## MetaSEP IC-MA: 陰イオン

(強アニオン交換基導入  
メタクリレート共重合体)

ベースゲル



官能基



## 検討項目

A) 都市近郊の河川水: Cr(VI)100ppb想定 (国内排水基準500ppb)

固相: InertSEP RP-1と固相: MetaSEP IC-MA (前段:  
逆相/後段: 陰イオン)を使用し、2層(タンデム接続)  
での前処理を検討

⇒ 共雑物(有機物)除去、作業効率化

B) 油性マジック: Cr(VI)350ppm想定 (RoHS規制基準1000ppm)

EPAメソッドの3060処理後、固相InertSEP RP-1を使用  
した前処理を検討

⇒ 共雑物(有機物)除去

# A) 都市近郊の河川水

## ・試薬

30%アンモニア、1M NaOH、0.2~1M NaCl、精製水(mQ)  
アセトニトリル、0.1% Cr(VI)標準液、硫酸、ジフェニルカルバジド

## ・パーツ

固相⇒InertSEP RP-1(250mg):カートリッジ型、MetaSEP IC-MA(280mg)  
:ルアーデバイス型(ジーエルサイエン社製)

## ・装置

固相前処理オートサンプラー:GX-ASPECシステム (エムエス機器社製) →

分光光度計:GENOVA(JENWAY社製) →

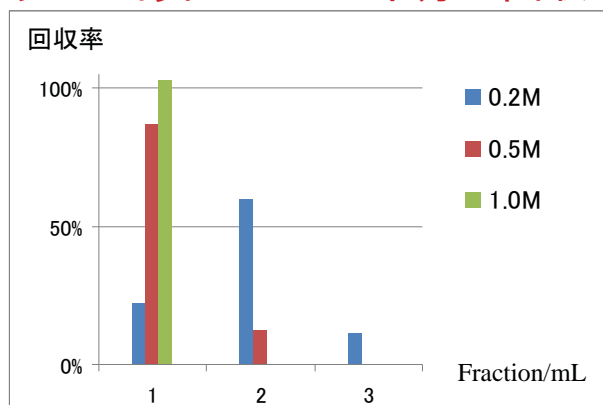


遠心分離機:UV-200(トミー精工社製)

## 事前確認

### ・NaClによるCr(VI)溶出回収試験

1ppmに調整した標準液を固相IC-MAに通液後,0.2~1MのNaClで1ml  
づつ分画回収1M以上であれば1mlで十分に回収可能(下図参照)



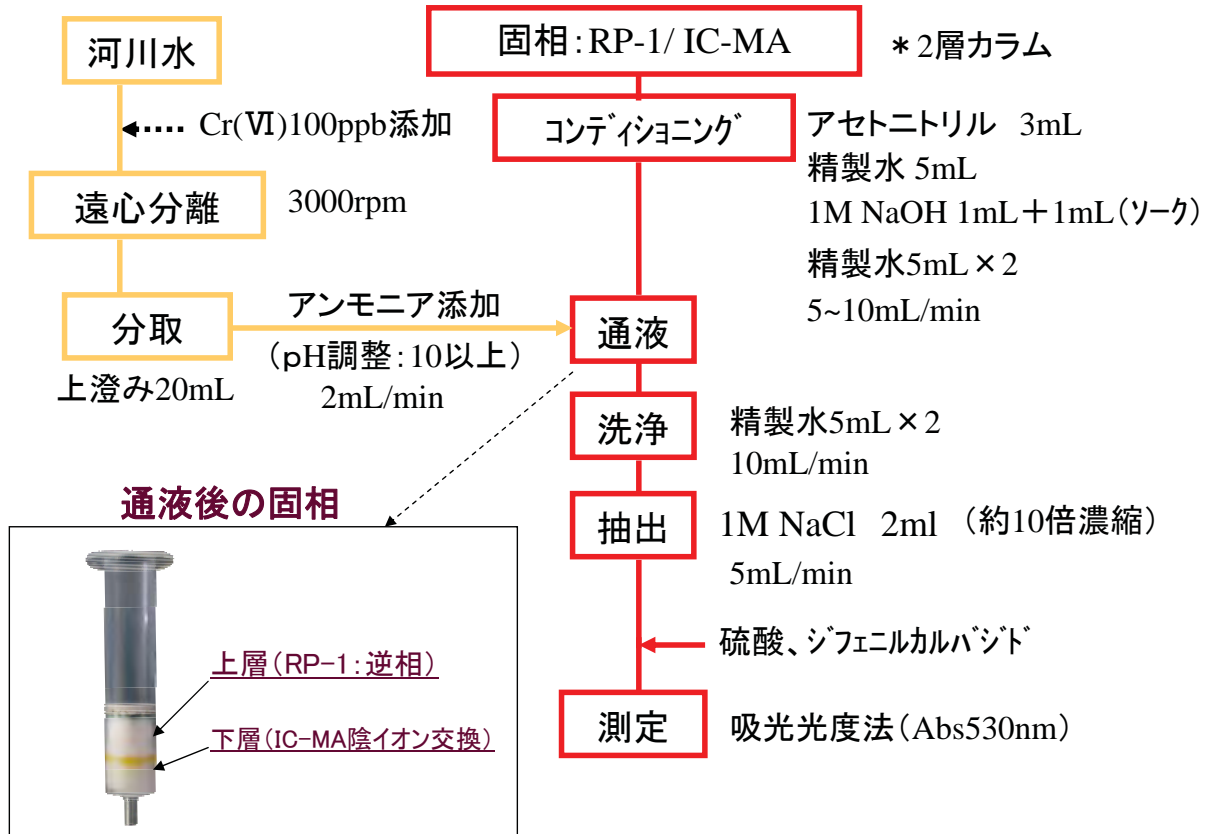
### ・固相タンデム接続による溶出回収試験

1ppmに調整した標準液を固相RP-1(280mg)/MA-1(280mg)に  
通液後,1MのNaClで1ml溶出回収(下表参照)

サンプル	回収率
標準試料	100.3%

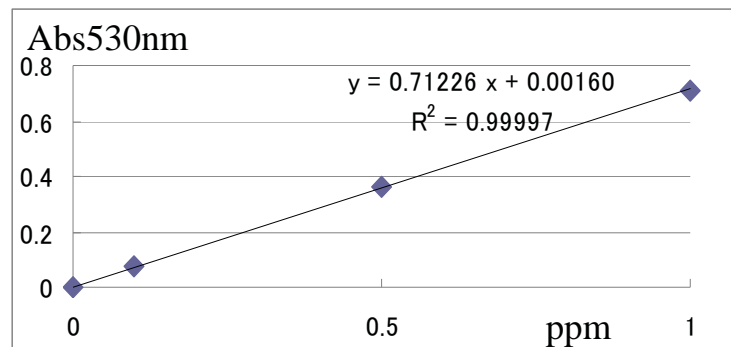
n=3 1ppmCr(VI)添加

# 操作フロー



# 測定結果

## 標準試料によるジフェニルカルバジド吸光光度の件量線



## 河川水Cr(VI)添加回収結果

100ppb Cr(VI)の10倍濃縮(1ppm)での測定

吸光度値  
0.7113 (Abs530nm)  
n=3



サンプル	回収率
河川水	99.6%

n=3 100ppb Cr(VI)添加



## B) 油性マジック

### ・試薬

0.5M  $K_2HPO_4$ /0.5M  $KH_2PO_4$  緩衝液、0.5M NaOH/0.28M  $Na_2CO_3$ 、5M 硝酸、アセトニトリル、MgCl(無水)、精製水(mQ)、0.1% Cr(VI)標準液、硫酸、ジフェニルカルバジド

### ・パーツ

固相⇒InertSEP RP-1(250mg):カートリッジ型(ジーエルサイエン社製)

フリットリザーバー:20  $\mu$  m (ジーエルサイエン社製)

Cr(VI)用パッケテスト<sup>®</sup>キット(共立理化学研究所社製)

### ・装置

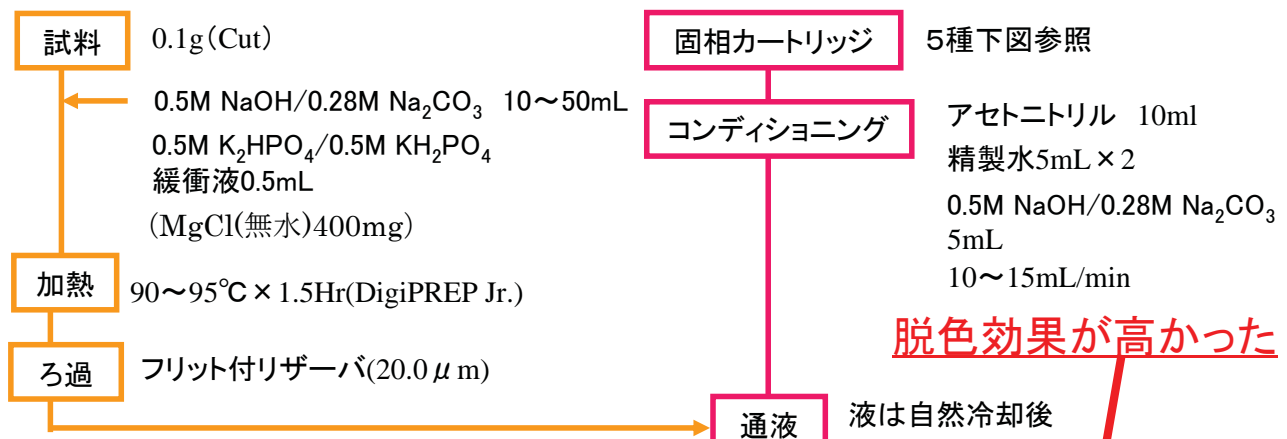
加熱装置:DigiPREP Jr.  
(ジーエルサイエンス社製)

分光光度計:UV-210(島津製作所社製)

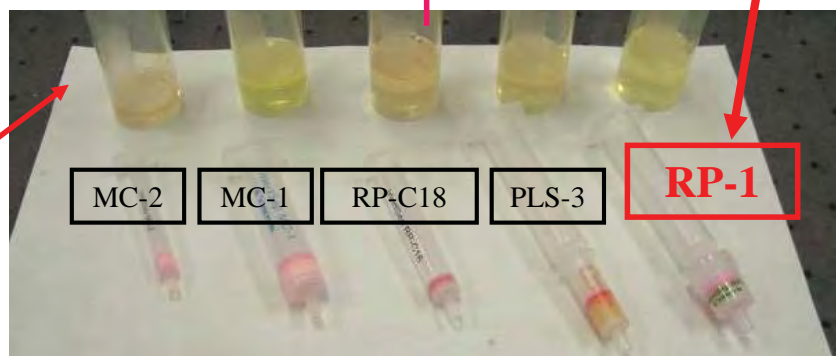


## 事前確認項目1

### 固相の選択



黄色成分未除去



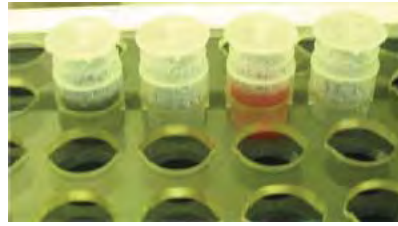




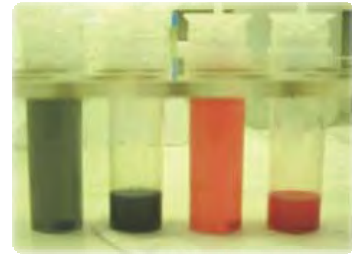
# 操作手順(写真)



Cut,計量



アルカリ抽出



加熱後  
(アルカリ液)



ろ過



ろ過後

酸添加  
pH調整



急に入れると多量の発泡

7<pH<8



固相通液

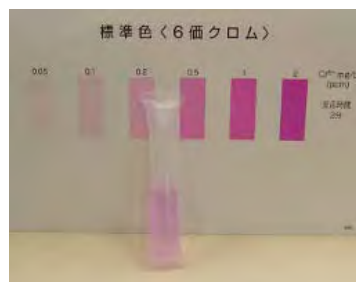


ジフェニルカルバジドによる発色

# 測定結果

・パックテスト®(目視確認)

下記の図は回収液を希釈し、約0.2ppm相当の測定確認



・インク(アルカリ)抽出液Cr(VI)添加回収結果

0.1gインク中に350ppm含有していると想定して50ml抽出液中に0.7ppmCr(VI)になるよう添加し、回収率(測定時は7ml⇒10mlになるので0.5ppm相当の測定)の確認

サンプル	回収率
インク	99.6%

n=2 0.7ppmCr(VI)添加

## まとめ

- ・状況に応じて使用固相を工夫して利用・処理を行うことにより簡便で迅速な現場測定(判定)や効率的で安定した測定・検証が可能
- ・過去の検証と併せて固相による簡便な試料の前処理の利用範囲は広がった。

## 課題

- ・海水、汚水など高マトリックス(特に塩濃度)中の処理の検討
- ・より多くの実試料による処理メソッドの充実