

2006年 第15回環境化学討論会(仙台)

オンラインSPE-ICP/OESによる 高マトリックス中Pbの分析

○古庄義明、牧田伸明、小野壮登(ジーエルサイエンス)
山田政行、並木健二(SII ナノテクノロジー)
北出崇(エムエス機器)



背景と目的



ICP発光分析法におけるPbの高感度定量

共存元素による測定阻害要因の除去



従来のキレート樹脂から分子認識ゲルを用いた手法へ

分子認識ゲルの特長

従来のイオン交換、キレート樹脂

同じ陽イオン同士の分離
がきわめて困難

主成分元素高濃度で存在するとき
微量の目的元素を選択的に濃縮する
ことがきわめて困難

オイルマトリックスなど非水系溶媒
中から目的元素を選択的に濃縮する
ことがきわめて困難

分子認識ゲル

陽イオン同士の分離が可能

妨害元素高濃度で存在するとき
微量の目的元素を選択的に濃縮しな
がら主成分を除去することが可能

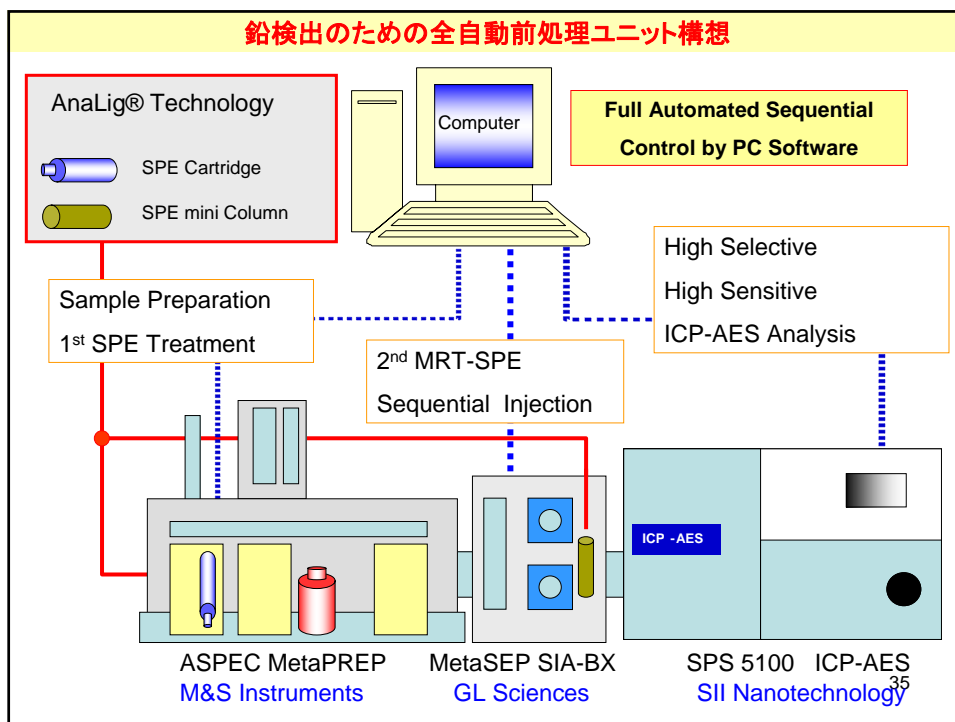
オイルマトリックスなど非水系溶媒
中から目的元素を選択的に濃縮する
ことが容易

33



自動固相抽出ユニットとICP/OESへのオンライン接続

34



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

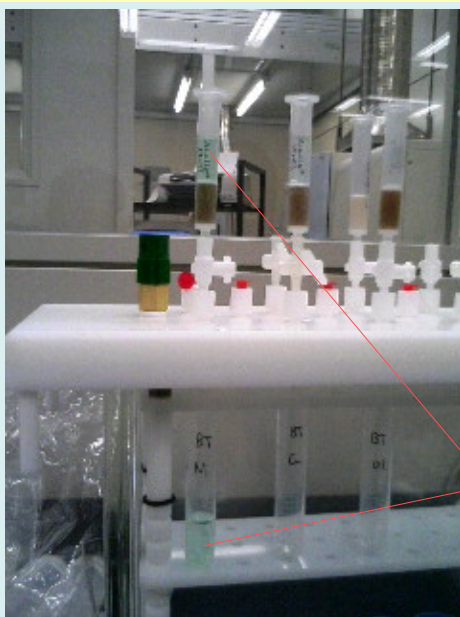
ASPEC XLi Injection Rloop Size = 2mL

Flow Rate : 1.0 mL/min

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

Illustration of the MRT-SPE Cartridge in Use

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

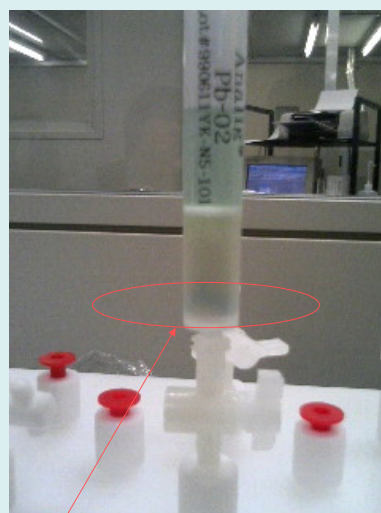
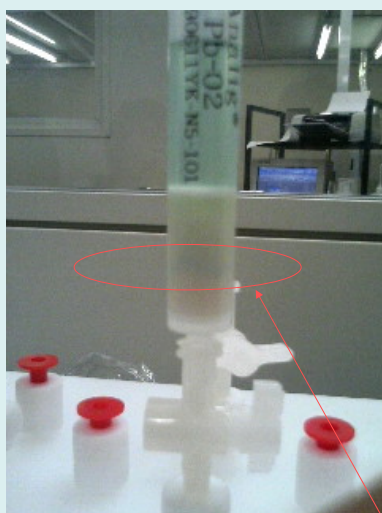
Elution : 0.03M EDTA

Quantitative removal of Ni from sample

37

Pbを濃縮しながら、妨害元素であるNiを素通りさせている様子

使用固相 AnaLig® Pb-02



Pb was retained and removed of Ni from plating solution.

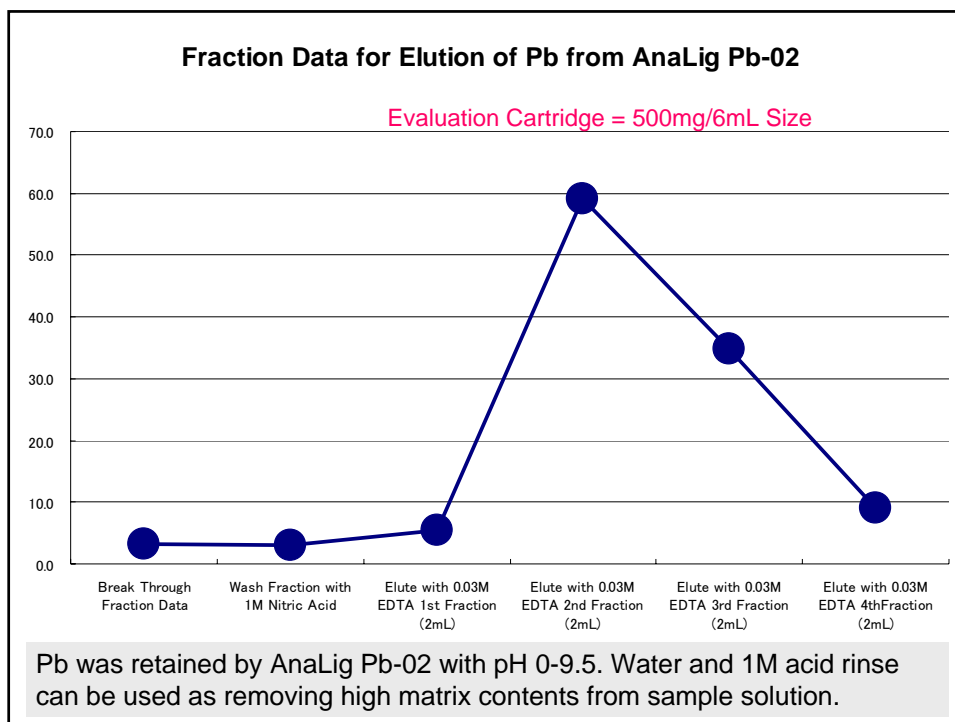


Table.1. ICP Intensity of Blank Solution

Intensity (count)		
ID	Sample Name	Pb 220.353 nm
1	Blank Solution	10.0
2	Pb Standard	755.7
3	Ni Solution Blank	29.9
4	Ni Solution Blank	20.9
5	Ni Solution Blank	32.9
6	Ni Solution Blank	23.3
7	Ni Solution Blank	11.4
8	Ni Solution Blank	17.6
9	Ni Solution Blank	17.3
10	Ni Solution Blank	20.8
11	Ni Solution Blank	18.0
12	Ni Solution Blank	26.7
	Average	21.88
	S.D.	6.47

3σ DL = 2.6 ppb

Detection Limit of Lead = 3.0 ppb

Pb Recovery in Ni Solution (%) = 88.5 ± 1.4

Table. 2. Pb Determination of Spiked Sample

Concentration (ppb)		
ID	Sample Name	Pb 220.353 nm
1	Blank Solution	0
2	Pb Standard	100
3	Ni Solution Blank	2.7
4	Ni Solution Blank	1.5
5	Ni Solution Blank	3.1
6	Ni Solution Blank	1.8
7	Ni Solution Blank	0.2
8	Ni Solution Blank	1.0
9	Ni Solution Blank	1.0
10	Ni Solution Blank	1.4
11	Ni Solution Blank	1.1
12	Ni Solution Blank	2.2
13	0.03M-EDTA NH4 Blank	0.2
14	0.03M-EDTA NH4 Blank	0.6
15	Pb Detection after MRT-SPE 1	44.25
16	Pb Detection after MRT-SPE 2	45.44
17	Pb Detection after MRT-SPE 3	43.62
18	Pb Detection after MRT-SPE 4	44.05
19	Pb Detection after MRT-SPE 5	43.84
	Average (ppb)	44.24
	S.D. (ppb)	0.71
	CV (%)	1.60

MetaSEP MRT AnaLig® Pb-02 の元素選択性

Element	Pb 220.353
Recovery %	97

Element	Sr 421.552	Ca 422.673	Ti 337.280	Mg 279.553	Ba 233.527	Bi 223.061
Recovery %	82	76	41	38	24	21

Element	Fe 259.940	Zn 202.548	Al 396.152	Cu 213.598	Ni 216.555	Cd 228.802
Recovery %	12	4	4	0	0	0

Element	Ga 287.423	In 230.606	Sc 335.372	Co 228.615	Be 234.861	Mn 260.568	V 292.401
Recovery %	0	0	0	0	0	0	0

41

Analysis Results of Pb in High Matrix Solution

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 (%)"

Evaluation of the demonstrated method using Automated SPE system

Determination of Pb (Spiked 100 ppb)	Pb = 220.353 nm Recovery %
Recovery from MIX STD	97
Recovery from Sea Water	87
Recovery from Ni Plating Solution	88
Recovery from Cu Plating Solution	100



SPE-ICP/AES System for the Determination of Lead

Yoshiaki Furusho

GL SCIENCES Inc., JAPAN

Kenji Namiki, Masayuki Yamada

SII Nanotechnology Inc., JAPAN

Takashi Kitade

M&S Instruments Inc., JAPAN

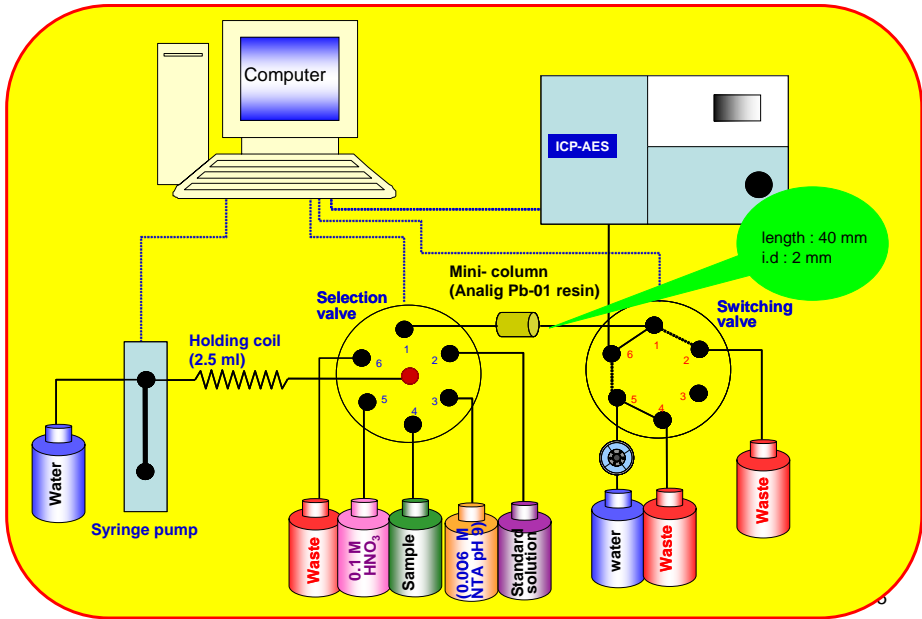
Neil Izatt

IBC Advanced Technologies, USA

**Prof. Shoji Motomizu,
Narong Lenghor, Akhmad Sabarudin, Yu Liping**

Okayama University, JAPAN

Manifold of SIA-ICP/AES system for the determination of lead



Instruments pictures





ICP-AES operating conditions

Spectrometer	VISTA-PRO
RF generator	40 MHz , 1.2 kW
Plasma gas flow (l min ⁻¹)	Ar 15.0
Auxiliary gas flow (l min ⁻¹)	Ar 1.50
Nebulizer gas flow (l min ⁻¹)	Ar 0.90 or 0.75
Spray chamber	Glass cyclonic spray chamber
Nebulizer	K-style concentric glass nebulizer
Torch	One-piece low flow extended torch in the axial view mode
Measurement mode	Time scan mode

49

Procedure

Sequential Injection Analysis

STOP Please put command

Exit

Conditioning a column with 0.1 M HNO₃ (1000 µl)

Collection of Pb²⁺ soln. (pH:1, 5000 µl)

Washing a column with water (500 µl)

Elution of Pb²⁺ with 0.06M NTA, and transportation to ICP-AES

2475 of µl water 25 µl of NTA

Graph 1

Intensity

Time (sec)

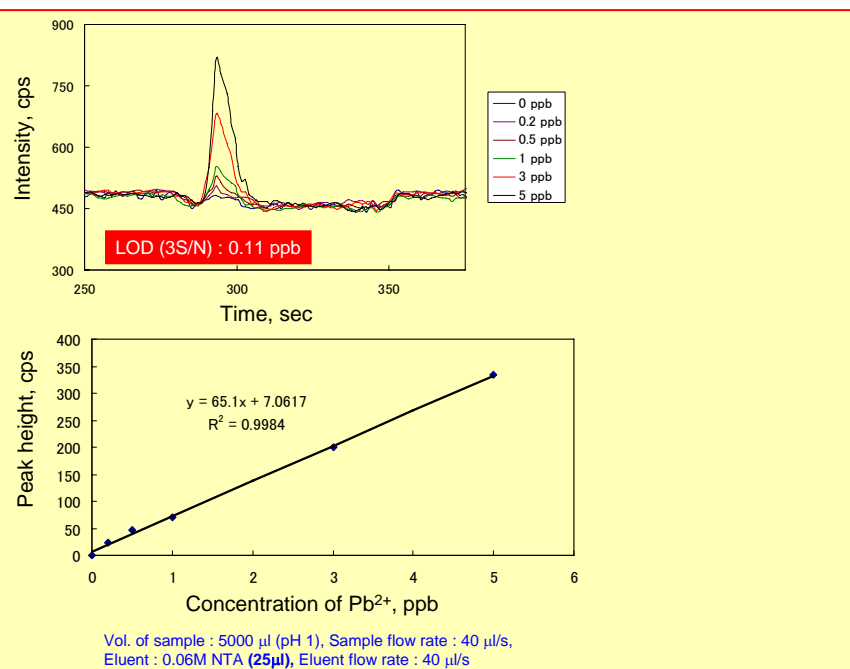
19:44

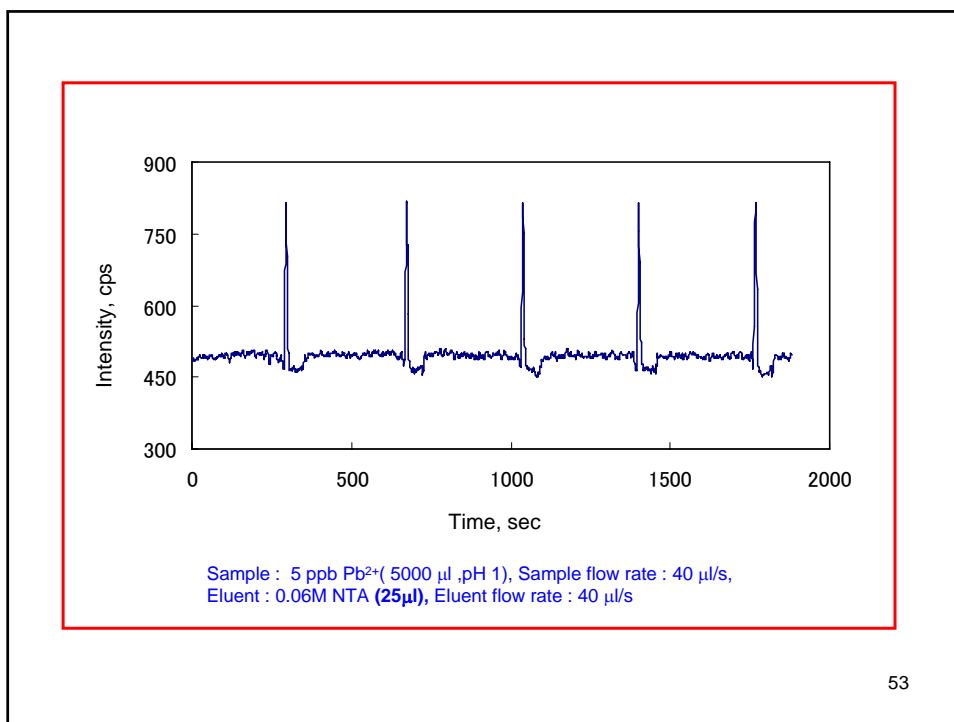
Parameters optimization

Parameter	Range examined	selected
pH of sample	1 – 9	1
Sample flow rate	10 – 50 $\mu\text{l/s}$	40 $\mu\text{l/s}$
Eluent flow rate	10 – 50 $\mu\text{l/s}$	40 $\mu\text{l/s}$
Eluent concentration (NTA; pH 9)	0.01 – 0.1 M	0.06 M
Eluent volume (0.06M NTA, pH 9)	10 – 2000 μl	25 μl

51

Calibration graph





53

Analytical results for the determination of lead in river water

Sample	Proposed method, ppb	ICP-MS, ppb	Certified value, ppb
Asahi river water ^{1,2}	1.42 ±0.06	1.31±0.03	
Zasu river water ^{1,3}	0.084 ±0.009	0.074 ±0.002	
Nishi river water ^{1,3}	0.055 ±0.006	0.050 ±0.002	
SLRS-4 ^{3,4}	0.091 ±0.008	-	0.086 ±0.007

¹ the samples were taken on March 1, 2006

² the volume used for analysis using the proposed method was **5 ml**

³ the volume used for analysis using the proposed method was **10 ml**

⁴ standard reference material of river water (National Research Council Canada)

54

Recoveries of Pb²⁺ and other elements at pH 1 (selectivity of Analig Pb-01 resin)

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

55

まとめ

- 分子認識ゲルを利用することにより選択的Pbの捕捉が可能
- 分子認識ゲルに捕捉後のPbは低濃度EDTAを用いて回収
- Pb捕捉性能は、MetaSEP Pb-01 > MetaSEP Pb-02
- Niマトリックス、Cuマトリックスにおける主成分除去可能
- オイル中Pbを溶媒中から固相抽出ゲルにより抽出可能
- 本手法によりppbレベルのPb検出を自動処理可能

56

MRT-SPE によるHgの抽出行程

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	0.1M Tiourea in 0.1M HNO ₃	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	0.1M Tiourea in 0.1M HNO ₃	2ml	0.5ml/min
10	Elute 2	0.1M Tiourea in 0.1M HNO ₃	2ml × 3	2ml/min

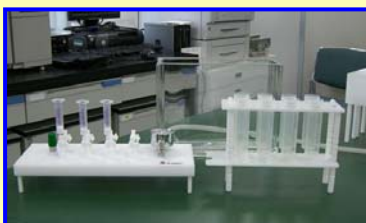
ASPEC XLi Injection Rloop Size = 2mL

Flow Rate : 1.0 mL/min

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

MetaSEP Hg-01, 02による海水添加Hgの回収

ID	試料ラベル	Hg測定波長		
		184.887nm	194.164nm	253.652nm
1	チオ尿素ブランク	0	0	0
2	Hg標準溶液 50ppb	50	50	50
3	Hg標準溶液 100ppb	100	100	100
4	Hg-01-100ppb 回収率	42 %	46 %	37 %
5	Hg-02-100ppb 回収率	100 %	103 %	95 %
6	Empore キレート 回収率	-	-	-
7	InertSep キレート 回収率	-	-	-



まとめ

- 分子認識ゲルを利用することにより選択的Hgの捕捉が可能
- 分子認識ゲルに捕捉後のHgはチオ尿素を用いて回収
- 水銀捕捉性能は、MetaSEP Hg-01 > MetaSEP Hg-02
- 微量濃度の大量濃縮については今後の検討課題
- オンライン自動化については今後の検討課題
- 本手法によりppbレベルの海水マトリックス中Hgは検出可能

59

分子認識の今後の可能性

- 有機化合物
 - すでにいくつか技術が商品化
 - モレキュラーインプリンティング技術の向上
 - 医薬品探索化合物
 - 環境中極微量汚染物質など

この項目は、要旨集では、印刷配布しませんが、
スライド状でいくつかの例を紹介します。

- 光学異性体の分離
 - すでにいくつかの技術が商品化
 - 従来分離の難しかった化合物への応用

60

本日の講演内容

1. 前処理方法の種類を知る
 - a. 前処理方法とは？ 前処理方法の種類を知る。
 - b. 固相抽出とは？ 固相抽出の種類を把握する。
2. 分子認識固相抽出の導入事例
 - a. 分子認識固相抽出の分離剤の特性を知る。
 - b. 金属元素分析
 - c. 有機物分析への可能性

3. まとめ

61

分子認識固相抽出法 まとめ

