

技術論文

高選択性樹脂を用いる固相抽出法による 6 価クロムの分別定量

古庄 義明^{®1}, 小野 正登¹, 山田 政行², 北 出 崇³, 本水 昌二⁴

6 価クロム {Cr(VI)} は、高周波誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) において直接分別定量することが困難であり、JIS K 0102, JIS H 8625, EPA3060A などの各種試験法においてジフェニルカルバジドによる発色後の吸光光度法が指定されている。ICP-AES を採用するには事前に 6 価クロムのみ分離してから導入する必要がある。従来陰イオン交換固相抽出が検討されてきたが、酸性条件や塩濃度が高い条件下での分離操作が煩雑であった。一方、ジフェニルカルバジド法における検出では、実試料が有機物や油分の影響により着色・白濁していることが想定され、正確な測定が困難になる場合がある。本研究では陰イオン交換樹脂と比較して 6 価クロムへの選択性が高い分子認識能のある高選択性樹脂を固相抽出カートリッジとして作製し、複数元素群からの選択分離の検証、最適抽出条件を検討した。本研究で確立した手法を実試料に適用したところ、白濁着色した工業廃液において 89.2～96.2%, 着色した土壌抽出液において 88.5% の良好な回収率が得られた。

1 緒 言

環境中における Cr は、3 価クロム {Cr(III)}、あるいは 6 価クロム {Cr(VI)} の形態として安定に存在している。このうち Cr(III) は主に天然の鉱石由来であり微量では人体に必須とされる。一方、Cr(VI) は広く工業利用されており、人為的な汚染によって環境中への漏洩^{えい}が懸念されており、人体への毒性が極めて高いため、環境動態をはじめリスク管理が重要視されている。

我が国では、土壌汚染対策法施行後、数年が経過し、本法に関連した重金属類の簡易迅速分析法が注目されている。測定対象となる元素には、Pb, Cd, As, Se, F, B, Hg, Cr がある。これらの対象元素は、原則として全量を測定することになっているが、Cr については先に述べた背景から価数別分析が指定されている。土壌汚染対策法で提示されている環境省告示 18 号¹⁾、環境省告示 19 号²⁾ (以下：告示法) では、人への間接リスク及び直接リスク評価のため、純水及びアルカリ溶液による Cr(VI) の溶出試験、含有試験が規定されている。米国における土壌汚染対策では、US EPA 3060A のなかで、水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合溶液による加熱抽出を行い、土壌中の Cr(VI) の評価を行うことが義務付けられている。

工業利用におけるリスク管理では、電気・電子製品に含まれる特定有害物質を規制する RoHS 指令が、EU や中国で施行されている。従来表面処理に利用されてきた Cr(VI) を規制し、より毒性の低い Cr(III) を皮膜処理した電子製品へ移行が進んでいる。日本においても、ネジに代表されるクロムめっき製品の溶出試験として、JIS H 8625³⁾「電気亜鉛めっき及び電気カドミウムめっき上のクロメート皮膜試験法」が実施されている。JIS H 8625 では、ねじの皮膜から水による煮沸抽出により Cr(VI) を測定することが規定されている。

これら各種試験法で規定されている溶出後の重金属類の定量手段としては、多元素同時測定が可能な高周波誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-AES) が便利であるが、ICP-AES では Cr(VI) に対する選択性がないため直接定量することが困難である。このような背景から、溶出操作後の Cr(VI) の定量手段として、EPA 3060A, JIS H 8625, JIS K 0102 及び告示法ではジフェニルカルバジドによる呈色反応後、吸光光度法による測定 (以下ジフェニルカルバジド法) が指定されている。

ジフェニルカルバジド法は、Cr(III) と Cr(VI) が混在していても、直接 Cr(VI) のみを定量できる便利な手法であるが、問題点も指摘されている。川久保らは、土壌汚染対策における現場分析において、実際の土壌試料に告示法を適用したところ、フミン酸を多く含む褐色森林土壌では抽出液が黄色に着色し、ジフェニルカルバジド法による Cr(VI) の定量値が低くなる問題点⁴⁾を報告しており、試料溶液からの Cr(VI) あるいはフミン物質の分離の必要性を指摘している。

¹ ジーエルサイエンス株式会社：163-1130 東京都新宿区西新宿 6-22-1

² エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社：104-0041 東京都中央区新富 2-15-5 RBM 築地ビル

³ エムエス機器株式会社：532-0005 大阪府大阪市淀川区三国本町 2-12-4

⁴ 岡山大学自然科学研究科機能分子化学専攻：700-8530 岡山県岡山市津島中 3-1-1

一方、ICP-AESにおいて、Cr(VI)を選択的に定量することができれば利便性が高く、過去に様々な検討^{5)~11)}がなされている。抽出液中のCr(VI)のみをICP-AESで定量するためには、事前にCr(VI)をCr(III)のマトリックスから分離してから導入する必要がある。ICP-AES及びジフェニルカルバジド法のどちらにおいても、Cr(VI)の選択的分離法の確立は重要である。

著者らは、これまでICP-AESによるCrの価数別定量を試みる手法として、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂を採用した固相抽出法を検討し、環境水、土壌抽出液などの試料に一定の成果¹²⁾¹³⁾を得てきた。しかしながら、1 M 塩酸、アルカリ抽出などの様々なCr抽出条件に適用するためには、試料を一度希釈してからpHを調整する必要がある、操作が煩雑であった。また、陰イオン交換樹脂による分離では、共存するイオンによって、Cr(VI)の陰イオン交換樹脂への吸着が阻害され、十分な成果が得られない危険性があった。したがって、告示法やJIS法におけるCr(VI)の高感度定量を容易に行うには、よりCr(VI)に対して選択性の高い固相前処理法が有効と考えられた。

近年、従来のイオン交換型と機構の異なる分子認識技術を導入した高選択性樹脂が¹⁴⁾ MetaSEP AnaLig[®]として市販^{15)~18)}されるようになった。これらは、シリカゲルを母体とし、ジベンゾ[18]クラウン-6に代表される大環状官能基を各種修飾したものを化学結合させた高選択性樹脂であり、官能基の環状内径と対象イオンの外径径が1:1のとき親和性が高くなり、従来のイオン交換型樹脂と比較して各元素への選択性が高いとされている。そこで、本研究では市販品の中からCr(VI)向けに開発された樹脂を利用した固相抽出法を検討した。各種条件化におけるCr(VI)の抽出条件を評価し、一定の成果が得られた¹⁶⁾ので報告する。

2 実 験

2.1 装 置

Cr及び各元素の測定には、ICP-AESと分光光度計(UV/VIS)を適宜用いた。ICP-AESは、エスアイアイ・ナノテクノロジー製SPS5520を用いた。UV/VISは島津製UV-260(スリット幅: 3 nm, 吸光セル: 10 mm)を使用した。固相抽出の条件検討や再現性確認における評価には、エムエス機器製の自動固相抽出装置(MetaPREP APS-1)を金属分析前処理用に、通液ラインを樹脂配管にし、チップ先端部を高純度グラファイトに改良したものをを使用した。

2.2 試薬・器具

キレート樹脂充填型固相カートリッジは、ジーエルサイエンス製InertSep[®] ME-1(平均粒子径70 µm, 充填量250 mg/6 mL PP製カートリッジ, 組成; イミノ二酢酸基導入ポリメタクリレート共重合体樹脂)を使用した。高選択性

樹脂には、ジーエルサイエンス製MetaSEP AnaLig[®] Cr-02, AN-02(平均粒子径150 µm, 充填量200 mg/3 mL PP製カートリッジ, 組成; 大環状官能基導入化学結合シリカゲル)を適宜使用した。マニュアルの固相抽出操作は、ジーエルサイエンス製無機分析用固相抽出バキュームマニホールドを適宜利用した。マニホールド, ガラス器具, PP試験管など実験に使用する容器は、すべて0.5 M硝酸を用いて洗浄した後、純水を用いて置換したものを使用した。

各溶液のpHの測定には、NAGEL製のpH試験紙及びHORIBA製のtwin pH(B-212)を使用した。

Cr(III)標準溶液は、SCPサイエンス製のPlasmaCAL 1000 ppmを適宜希釈して使用した。Cr(VI)標準溶液は、関東化学製の原子吸光用標準液1000 ppmを適宜希釈して使用した。その他元素は、SPEX製の混合標準試薬を希釈して使用した。リン酸緩衝液は5 mMに調整したものを使用した。ジフェニルカルバジドによるCr(VI)の定量に用いる試薬は、JIS K 0102に準拠したものを使用した。

3 結果及び考察

3.1 固相抽出によるCr(III), Cr(VI)の分離

3.1.1 ICP-AESのための固相前処理の検討 Cr(III)及びCr(VI)を別々に純水に添加し、1 ppm相当になるように調整した。この模擬液をInertSep[®] ME-1及びMetaSEP AnaLig[®] Cr-02に約2 mL通液し、カラム通過液の分画を採取し、Cr濃度をICP-AESで測定した。Crの発光線は、205.560, 206.158, 267.716 nmを利用した。各分画を測定することで、Cr(III)及びCr(VI)の固相カラムへの吸着特性を確認した。次いで、0.1 M塩酸2 mLにより固相カラムを洗浄し、酸性条件化におけるCrの破過特性を確認した。固相カラムからのCrの溶離には、高濃度の硝酸、塩酸、硫酸を検討した。溶離液の分画は各2 mLずつ採取した。

カラムへのCr(VI)吸着検討では、過去の事例¹⁹⁾²⁰⁾を参考に硫酸を用いて液性をpH 0~7まで段階的に変化させた。その結果、ME-1は、いずれのpHにおいてもCr(VI)は保持されず、pH 5~7でCr(III)の保持が良好であった。一方、Cr-02では、pH 0~7の間でCr(VI)の保持が良好であり、Cr(III)は、pH 0~6の間で保持されなかった。

保持されたCrを酸による溶離を試みた結果、硝酸、塩酸、硫酸のいずれにおいても4 M以上の濃度で良好であり、ほぼ90~100%の回収率を得た。したがって、ICP-AESの前処理法としては、4 M硝酸が最適と考えられた。InertSep[®] ME-1におけるpH 6でのCrの保持と2 M硝酸による溶出プロファイルを図1に、MetaSEP AnaLig[®] Cr-02におけるpH 6での保持と4 M硝酸による溶出プロファイルを図2に示した。Cr-02はCr(VI)に対する選択的な保持が確認された。そこでCr-02については、希釈した硫酸溶液のマトリックスのほかに、リン酸溶液、NaCl溶液の影

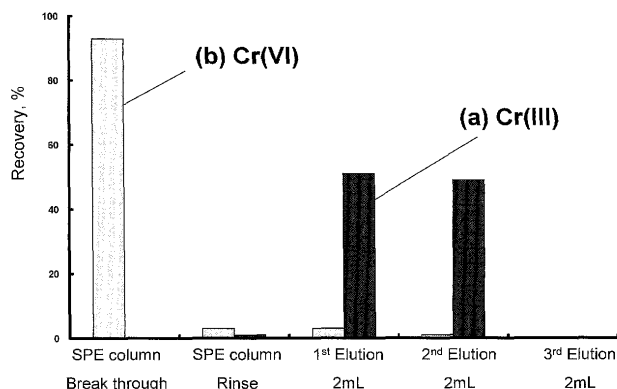


Fig. 1 Fraction profile of Cr with InertSep® ME-1 250 mg/3 mL cartridge

Fraction test of InertSep® ME-1 was done independently for (a) Cr(III) and (b) Cr(VI) speciation. Break through: spiked 1 pm Cr(III) water (a) and spiked Cr(VI) water (b) loading into the separate SPE cartridges at pH 6; rinse: rinsed SPE cartridge with water at pH 6; 1st to 3rd elution solvent: 2 M HNO₃

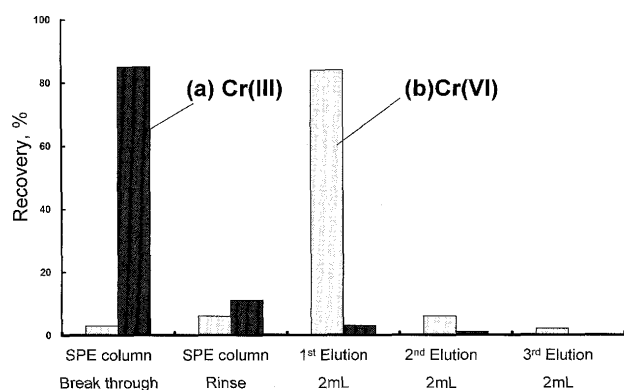


Fig. 2 Fraction profile of Cr with MetaSEP AnaLig® Cr-02 200 mg/3 mL cartridge

Fraction test of MetaSEP AnaLig® was done independently for (a) Cr(III) and (b) Cr(VI) speciation. Break through: spiked 1 pm Cr(III) water (a) and spiked Cr(VI) water (b) loading into the separate SPE cartridges at pH 6; rinse: rinsed SPE cartridge with 0.1 M HCl; 1st to 3rd elution solvent: 4 M HNO₃

響についても検証した。その結果、ナトリウム塩やリン酸濃度を 0.5 M 程度まで上げて、Cr(VI) 保持の低下は確認されなかった。

Cr-02 の Cr(VI) への選択性について、Ba, Be, Cd, Co, Cu, Sr, Ni, Pb, U などを含む 20 元素の混合標準試薬液に Cr(VI) 添加して各濃度を 200 ppb に調製したものを試験溶液とし、Fig. 2 に従い評価した。各元素の回収率を求めた結果を Fig. 3 に示した。Cr-02 では、Cr(VI) に対する選択性が高いことが確認された。同様に、市販されている分

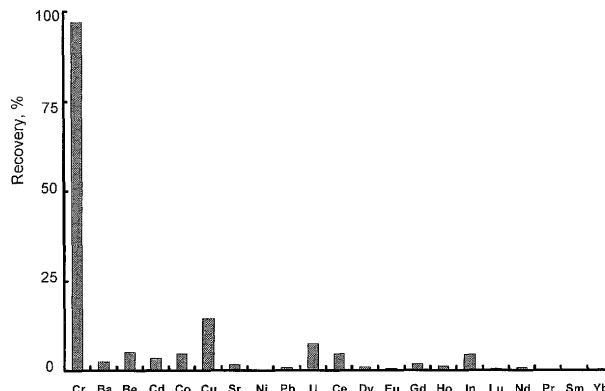


Fig. 3 Recovery of several metal ions in water by SPE using MetaSEP AnaLig® Cr-02

Each metal spiked at 200 ppb; Eluted by 4 M HNO₃; MetaSEP AnaLig® Cr-02 demonstrated by automated SPE workstation MetaPREP APS-1

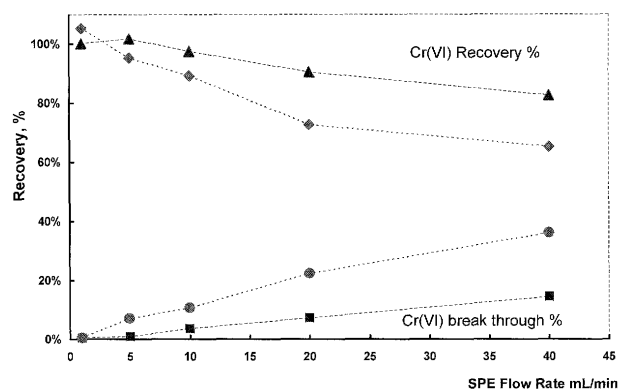


Fig. 4 Evaluation of column flow rate for MetaSEP AnaLig® Cr-02 and AN-02 SPE cartridge prior to ICP-AES analysis

◆: MetaSEP AnaLig Cr-02 Cr(VI) recovery results; ●: MetaSEP AnaLig Cr-02 column breakthrough results; ▲: MetaSEP AnaLig AN-02 Cr(VI) recovery results; ■: MetaSEP AnaLig AN-02 column breakthrough results

子認識技術を導入した他の高選択性樹脂を一律に評価した結果、MetaSEP AnaLig® Cr-02 以外に、MetaSEP AnaLig® AN-02 においても Cr(VI) への選択性が確認された。そこで、Cr-02, AN-02 における試料通液速度と Cr(VI) の吸着特性を調べた。

試料通液速度と Cr(VI) の破過率、及び樹脂からの回収率の関係を Fig. 4 に示した。Cr(VI) に対する選択性樹脂の反応速度は、Cr-02 より AN-02 のほうが速く、通液速度を上げて、大容量を濃縮したい場合は AN-02 のほうが優れていると推察された。そこで、AN-02 においても、塩酸マトリックス、NaCl、及びリン酸マトリックスにおける保持特性

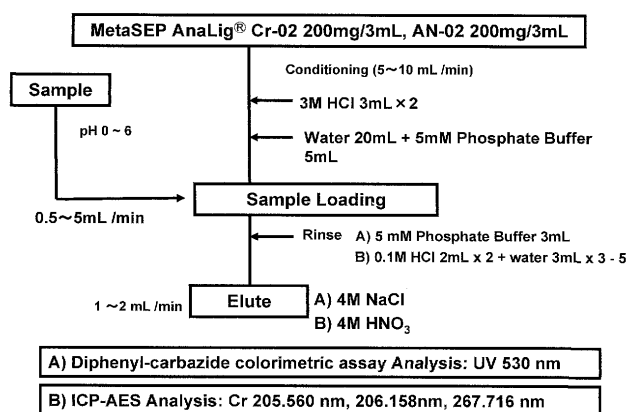


Fig. 5 Sample preparation procedure for separation of Cr(VI) from Cr(III) matrix sample with highly selective resin, MetaSEP AnaLig® Cr-02, AN-02 SPE cartridge

を確認した。その結果、リン酸マトリックスにおいて若干のCr(VI)の回収率低下が確認された。したがって、Cr-02とAN-02の使い分けについては、実試料のマトリックス組成を考慮に入れる必要があると考えられた。

3.1.2 ジフェニルカルバジド法のための固相前処理の検討 ジフェニルカルバジドを用いた発色法²¹⁾²²⁾による定量では溶出液に4 M硝酸のように高濃度の酸を使用すると、Cr(VI)とジフェニルカルバジドの発色効果が低下し、低い定量値となることが判明した。十分な発色効果を得るためには回収液を希釈して酸濃度を下なければならず、固相での濃縮操作が無駄になる。したがって、3.1.1で構築したCr-02のICP-AESのための前処理法は、そのままではジフェニルカルバジド法に適用できず、溶出溶液の変更が求められた。

そこで、選択性樹脂に保持されたCrを高濃度の酸ではなく、塩により溶出する手法を試みた。3.1.1において、NaClがCr(VI)の保持に影響を与えることを確認した結果を踏まえ、NaCl濃度を徐々に上げたときの溶出効果を検討した。ジフェニルカルバジド法はJIS K 0102を基本としたが、JIS法では検液容量が50 mLであり、固相カラムからの溶出容量（通常2~6 mL）に対してあまりに多いため、呈色反応に使用する試薬の量をすべて1/10量にスケールダウンして測定した。また、ジフェニルカルバジド溶液を添加しない溶液の吸光度を測定し、メソッドブランクとした。UV/VISによる定量条件は、波長540 nmを用いた。

試料中のCr(VI)の形態の変化を極力抑えるために、JIS法における記載を参考に、固相カートリッジをコンディショニングした際にエタノールを数ミリ通液した。また、試料通液後におけるpHを安定化させ、妨害元素の影響をできるだけ除去するために、5 mMリン酸緩衝液によりカー

トリッジの洗浄を加えた。

NaClによるCr溶出挙動を評価した結果、4 M以上の濃度で良好であった。また、溶出時のpHの影響について検証した結果、pH 7における溶出が最適であった。したがって、カートリッジの洗浄に用いるリン酸緩衝液のpHは7とした。2 mLごとの溶出分画を調べたところ、Cr-02, AN-02共に最初の2 mLで約80%以上が回収され、合計4 mLでほぼ100%回収された。

本検討の結果、最終的に決定した吸光度測定のための固相抽出の改良法(A)及び、ICP-AES測定のための方法(B)をFig. 5に示した。本手法は、ICP-AESにおける高感度分析のみならず、ジフェニルカルバジド法におけるUV/VIS測定にも応用でき、利便性の高い固相前処理法と言える。

3.2 高選択性樹脂による実試料中Cr(VI)の分離定量

前項3.1で最適化した条件を利用して、水道水(A)、工業排水のプラズマ研磨廃液(B)、同じく工業排水のドリル研磨中の洗浄廃液(C)の実試料に添加したCr(VI)の回収率をジフェニルカルバジド法により検証した。3.1において、Cr(III)標準液、Cr(VI)標準液を個別に水に添加して条件検討を行う場合には、pH調整に酸を使用してもCrの価数変化に影響は観察されなかった。しかし、実試料にCr(VI)を添加する場合、酸溶液中のCr(III)とCr(VI)は相互に酸化還元するリスクが問題となる。また、排水試料中に存在する可能性のあるアルコール、高濃度の有機物は、酸の存在下においてCrに対して酸化剤又は還元剤として働き、正確なCr(VI)の定量に影響を及ぼすことが懸念された。そこで、実試料の検討では5 mMリン酸緩衝液を用いて、極力Crの形態変化が起きにくいと考えられるpH 7付近にて試料通液を行った。

Table 1に各実試料に対する添加回収結果を示した。水道水添加においては、Cr-02, AN-02共に回収率97%以上であり良好な結果を得た。白色に懸濁している(B)試料ではCr-02の脱色効果が高く、結果としてCr-02の回収率が若干高い結果が得られた。一方、油分を含むドリル研磨洗浄液においては、AN-02の回収率が高かった。そこで、着色している工場排水(D)、土壌抽出液(E)に対して、脱色効果の高い、Cr-02によりCr(VI)の添加回収試験を実施した。その結果、着色の程度が強く、そのままの発色反応によるUV/VIS測定が困難であることが予測される。(D)及び(E)液において、およそ90%の回収率が得られた。また、(D)、(E)試料について、ICP-AESによるクロスチェックを行ったところ、UV/VIS定量とICP-AESによる定量値の相関関数は0.974~0.984であり、大きな違いは確認されなかった。

着色排水(D)については実際の発色の違いを比較した

Table 1 Recovery test of Cr(VI) from actual sample with highly selective resin, SPE cartridges

Sample type	AnaLig® AN-02 Recovery, %	AnaLig® Cr-02 Recovery, %
A) Tap water	100.6	97.9
B) Plasma polishing waste water	91.5	96.9
C) Drill polishing waste water	89.2	78.1
D) Colored industrial wasted water	—	90.0
E) Colored soil extracts	—	88.5

(一) Not evaluated; Cr(VI) spiked level 100 ppb at A) sample; Cr(VI) spiked level 1 ppm for B), C), D), and E) samples; Detected by UV/VIS at 540 nm after MetaSEP AnaLig® AN-02, or Cr-02 SPE treatment

ものを Fig. 6 の①, ②, ③ に示した. Cr(VI) の標準試薬をジフェニルカルバジドにより発色させた ③ と, 固相前処理をする前の試料 ①, 及び固相処理後の ② を比較すると, 十分に発色効果が得られなかった ① と比較して, ② ではほぼ標準試薬と同等の発色効果が確認できる. これまで, このような着色試料に対して, そのまま吸光度法により測定することは困難であったが, 本研究で検討した固相前処理により, これらの影響を十分に除去できる可能性が示唆された.

4 結 言

著者らは, 陽イオン交換樹脂やイミノ二酢酸を基材としたキレート樹脂固相抽出カートリッジ, ないしはディスクにより, Cr(III) が捕捉されることを確認¹²⁾¹³⁾してきた. 同時に, Cr(VI) は, 水マトリックス中で $(\text{CrO}_4)^{2-}$ ないしは $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ のアニオンの形態で存在するため, アニオン交換樹脂による分離が可能であることを確認してきた. しかしながら, 土壌抽出液, 工業排水などの試料を想定した場合, 従来のイオン交換樹脂による分離抽出では, 希釈操作, pH 調整など, 操作が煩雑であり, 塩化物イオンを多く含む海水への適用も困難であった.

本研究では, 高マトリックス中から Cr(III) を選択的に抽出するのを目的として, 2 価以上の陽イオンに対して選択性の高いキレート樹脂固相を適用した. Cr(VI) に対しては分子認識技術を導入した高選択性の樹脂をスクリーニングし, そのうち, 最も選択性の高かった 2 種に対して, 各種試料中から Cr(VI) を直接固相カートリッジで分離抽出する方法を開発した.

その結果, 着色している実試料に対しての適用が困難と思われるジフェニルカルバジド法に対して本法における前処理法が有効である可能性が示唆された. また, 同時に本手法は ICP-AES への適用も可能なことから, Cr(III) 及び Cr(VI) の価数別の形態分析に十分に応用可能と思われる.

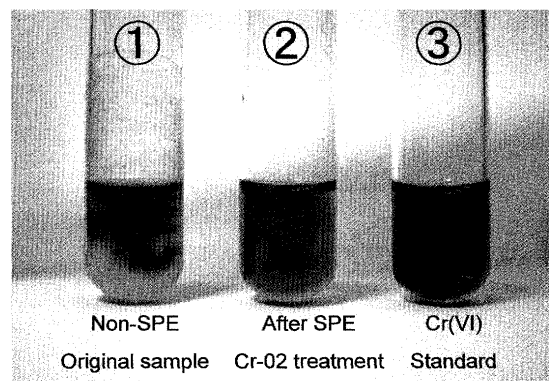


Fig. 6 Comparison of color from diphenyl carbazide reaction after MetaSEP AnaLig® Cr-02 treatment

① Industrial waste water sample, with non-SPE treatment; ② Industrial waste water sample after MetaSEP AnaLig Cr-02 treatment; ③ Cr(VI) standard solution after diphenyl carbazide reaction

本研究における固相前処理が, 各種公的分析手法において, 従来測定困難となっていた難分析試料に対して有効な解決策になることが期待される. 一方, 今回十分に検討できなかった, 海水マトリックス, その他の金属元素の影響などについては今後の検討課題としたい.

(2008 年度分析化学会第 57 年会において一部発表)

文 献

- 1) 土壌溶出量調査に係る測定方法を定める件 (平成 15 年 3 月 6 日, 環境省告示 18 号).
- 2) 土壌含有量調査に関わる測定方法を定める件 (平成 15 年 3 月 6 日, 環境省告示 19 号).
- 3) JIS H 8625, 電気亜鉛めっき及び電気カドミウムめっき上のクロメート皮膜試験法 (1993).
- 4) 川久保 進, 鈴木保任, 山野井 崇, 丸田俊久, 長瀬孝宏: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **56**, 231 (2007).
- 5) 成川知弘, 森田孝節, 大塚剛史, K. W. Riley, D. H. French: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 231 (2003).
- 6) S. Motomizu, K. Jitmanee, M. Oshima: *Anal. Chim. Acta*, **499**, 149 (2003).
- 7) 岩崎祐樹, 狩野直樹, 大森和宏, 今泉 洋, 石塚紀夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 1015 (2004).
- 8) T. Sumida, A. Sabarudin, M. Oshima, S. Motomizu: *Anal. Sci.*, **22**, 161 (2006).
- 9) A. N. Anthemidis, S. V. Koussoroplis: *Talanta*, **71**, 1728 (2007).
- 10) X. Chang, N. Jiang, H. Zheng, Q. He, Z. Hu, Y. Zhai, Y. Cui: *Talanta*, **71**, 38 (2007).
- 11) N. Zhang, J. S. Suleiman, M. He, B. Hu: *Talanta*, **75**, 536 (2008).
- 12) 栗山清治, 太田誠一, 古庄義明: 日本分析化学会第 61 回討論会講演要旨集, p. 151 (2000).
- 13) 栗山清治, 太田誠一, 川田 哲, 土屋恒治, 古庄義明, 今中努志: 日本分析化学会第 64 回討論会講演要旨集, p. 206 (2003).

- 14) R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, M. L. Bruening: *American Laboratory*, December, 28C (1994).
- 15) 古庄義明, 小野壯登, 山田政行, 大橋和夫, 北出崇, 栗山清治, 太田誠一, 井上嘉則, 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki kagaku*), **57**, 969 (2008).
- 16) 古庄義明, 小野壯登, 北出 崇, 本水昌二: 日本分析化学会第 57 年会講演要旨集, p. 253 (2008).
- 17) 古庄義明, 牧田伸行, 小野壯登, 石山 高, 高橋基之, 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **56**, 1165 (2007).
- 18) 服部道成, 高久雄一, 島村 匡: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **57**, 113 (2008).
- 19) 石田浩介, 原田雅章: 分析化学 (*Bunseki kagaku*), **53**, 1061 (2004).
- 20) 山本圭一郎, 中井隆行, 村上良子, 佐々木義明, 田頭昭二: 分析化学 (*Bunseki kagaku*), **53**, 997 (2004).
- 21) H. Sano: *Anal. Chim. Acta*, **27**, 398 (1962).
- 22) JIS K 0102, 工業排水試験法 (2008 改正).

Determination of Cr(VI) by Solid-Phase Extraction with Highly Selective Resin

Yoshiaki FURUSHO¹, Masato ONO¹, Masayuki YAMADA², Takashi KITADE³ and Shoji MOTOMIZU⁴

¹ GL Sciences Inc., 6-22-1, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 163-1130

² SII Nanotechnology Inc., RBM Tsukiji Bldg, 2-15-5, Shintomi, Chuo-ku, Tokyo 104-0041

³ M&S Instrument Inc., 2-12-4, Mikuni Honmachi, Yodogawa-ku, Osaka-shi, Osaka 532-0005

⁴ Chemistry and Biochemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi, Okayama 700-8530

(Received 23 December 2008, Accepted 19 January 2009)

Solid-phase extraction using molecular recognition technology (SPE-MRT) was done by using a chemically modified silica gel with covalently bound ligand polyatomic donor. Its highly selective adsorption behavior towards target elements was examined. The MetaSEP AnaLig[®] Cr-02 and AN-02 resins could adsorb Cr(VI), which contains chromate (CrO_4)²⁻ and dichromate (Cr_2O_7)²⁻ species, from a Cr(III) and Cr(VI) matrix solutions. Further investigation showed that the Cr(VI) species was quantitatively collected in the pH range of 0~6, whereas Cr(III) could not be retained on the resin in an acidic region (pH < 4). On the other hand, the InertSep[®] ME-1 synthesized methacrylate co-polymer resin with chelating function, imino-di-acetate group, could adsorb Cr(III) at a neutral region (pH 5~7), and did not adsorb selectively towards Cr(VI) at acidic to neutral region (pH 0~7). Determinations of Cr(III) and Cr(VI) were carried out by ICP-AES. Cr(VI) was also determined by using a diphenyl-carbazide colorimetric assay analysis with a UV/VIS spectrophotometer at 540 nm. To explore the merit of MRT resin, the speciation of chromium was demonstrated by using an automated SPE workstation, MetaPREP APS-1, whose metal parts were replaced with PEEK and a high-purity graphite tip needle. The SPE-MRT resins were packed in disposable polypropylene (PP) mini-columns and utilized as on-line connector devices with a sealing cap on the SPE cartridges, which were installed serially in the newly laboratory-assembled SPE automation. An Auto Pre-treatment System (APS) with ICP-AES and a UV/VIS spectrophotometer could provide highly sensitive determination for the speciation of Cr(III) and Cr(VI). The proposed system was successfully applied to the determination of Cr(VI) in spiked actual industrial wasted water and soil extract samples.

Keywords : solid-phase extraction ; SPE resin with molecular recognition technology ; chelating resin ; Cr(VI); ICP-AES ; diphenyl-carbazide colorimetric assay.