

WEEE, RoHS対象物質および、食品原料などの  
難分解性サンプルの前処理のための  
酸分解装置の使いこなし

分析化学討論会

テクノレビュー ダイジェスト版

ジーエルサイエンス株式会社  
販売推進部 環境プロジェクト  
古庄義明

## プログラム昇温による湿式分解メソッドの利点

- 分解時間の短縮化が行える
  - 4時間以内の湿式灰化 vs. 24時間の乾式灰化
- 揮発性元素の回収率が向上する
  - 95°C分解を用いれば魚肉中Hgの回収もOK
- 分解精度があがります。
  - 加温ムラがない、システムで多検体同時処理
  - ヒートブロック vs. ホットプレート
- DigiSET濃縮アプリで検出感度Up
  - WEEE & RoHS 対象試料の前処理にも有効

# DigiPREP本体とコントローラー 最適組み合わせガイダンス

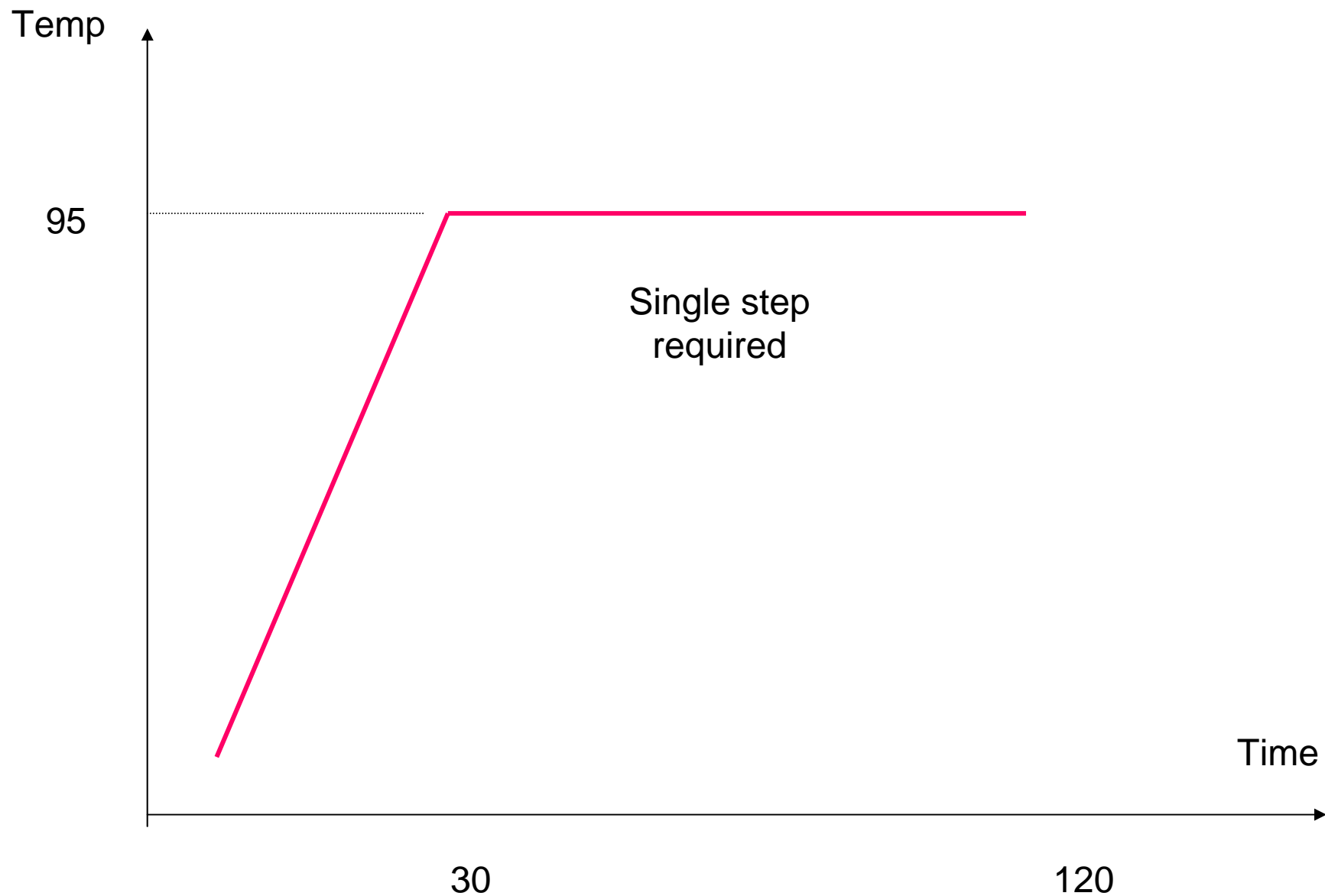
- Method1: 飲料水
  - Keypad + MS or Jr の組み合わせ
- Method2 : 排水 (有機物が多いサンプル)
  - Touch screen (有機物割合5%以上なら) + MS or Jr
  - Keypad (有機物5%未満なら) + MS or Jr
- Method 3: 食品・土壌 (有機物の多い固形物)
  - Touch screen + MS or Jr
- Method 4: プラスチック・ゴム
  - Touch screen + HT250 (250mLタイプ), HT100 (少量)
- Method 5: 全窒素・たんぱく質中窒素 (TKN)
  - Touch screen + HT100 or HT 250

# 分解ステッププログラムのメカニズム

サンプル形状により、省略可能なステップもあります

- 1<sup>st</sup> Step 酸溶液になじませる段階
  - あわ立ちを気泡の発生を最小限に抑える
  - サンプルが容器からあふれないようにする
  - 本格的な分解の前に余分な水分を追い出す
- 2<sup>nd</sup> Step 予備灰化(難分解性試料では非常に重要)
  - 有機物構成物質を酸で攻撃して、壊していきます
  - 大きい粒子を破壊して、細かくし、分解しやすくする
  - 目的元素を完全に溶液に溶解させるステップに入る
- 3<sup>rd</sup> Step Digestion
  - 目的元素の酸化(イオンとして完全溶解化)
  - 必要な目的元素以外のものは場合によっては除去

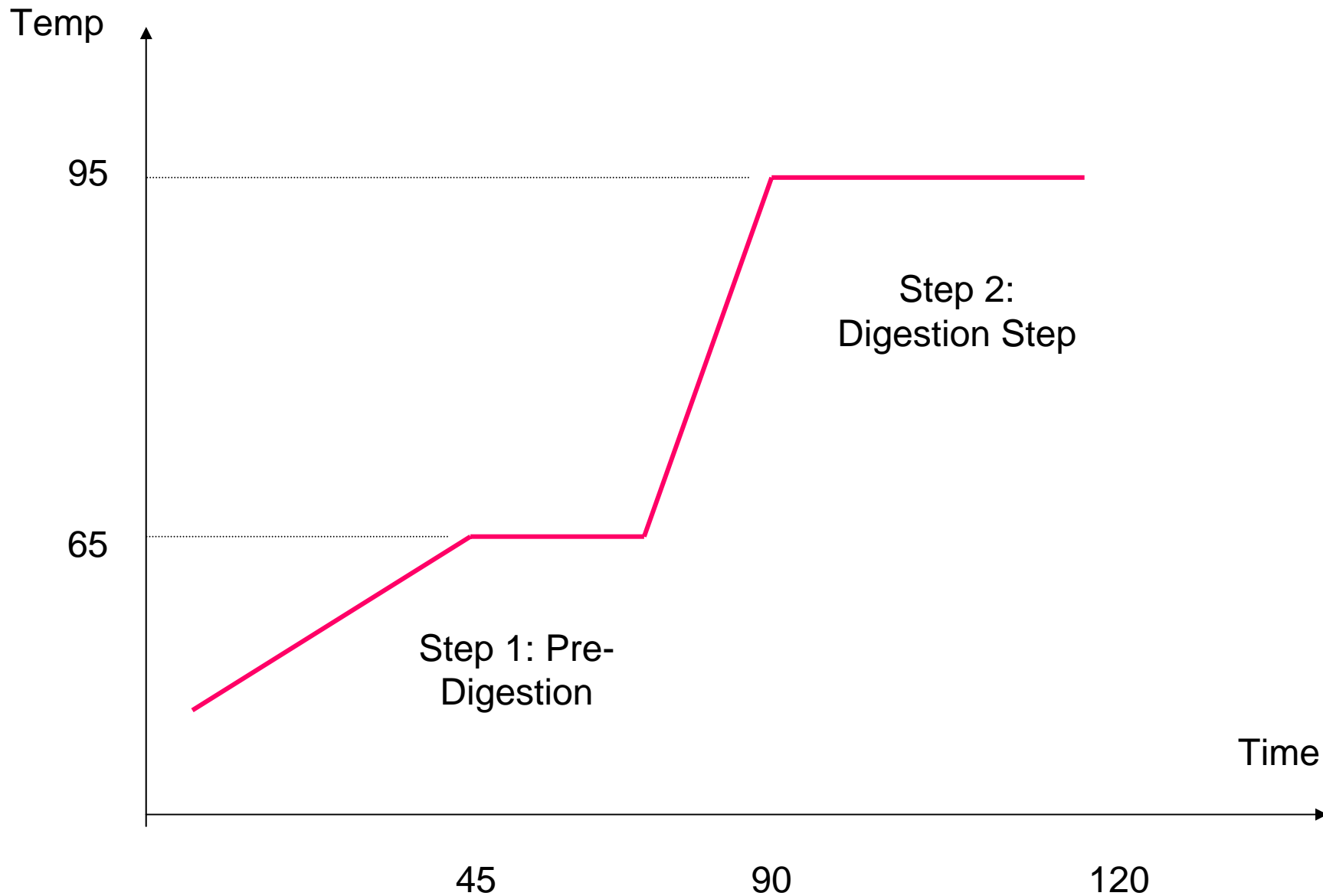
# 典型的な *DigiPREP* Program Method 1.(飲料水系)



# Key Point of Programming Method 1 (飲料水系)

- 主要分野：水道水分析、環境水分析、土壌抽出液分析
- 使用する酸：HNO<sub>3</sub>
- Step 1: 検体50 mL をDigiTUBEで計量
- Step 2: 硝酸 5 mL 添加
- Step 3: ブランク検体にDigiPROBE を一緒にセット
- Step 4: 95°Cにセット, 25mL程度までそのまま濃縮
- Step 5: ラックごと取り外して、空冷後
- Step 6: 50mLに再メスアップして分析試料とする.

# Typical *Digi*PREP Program Method 2.(排水系)

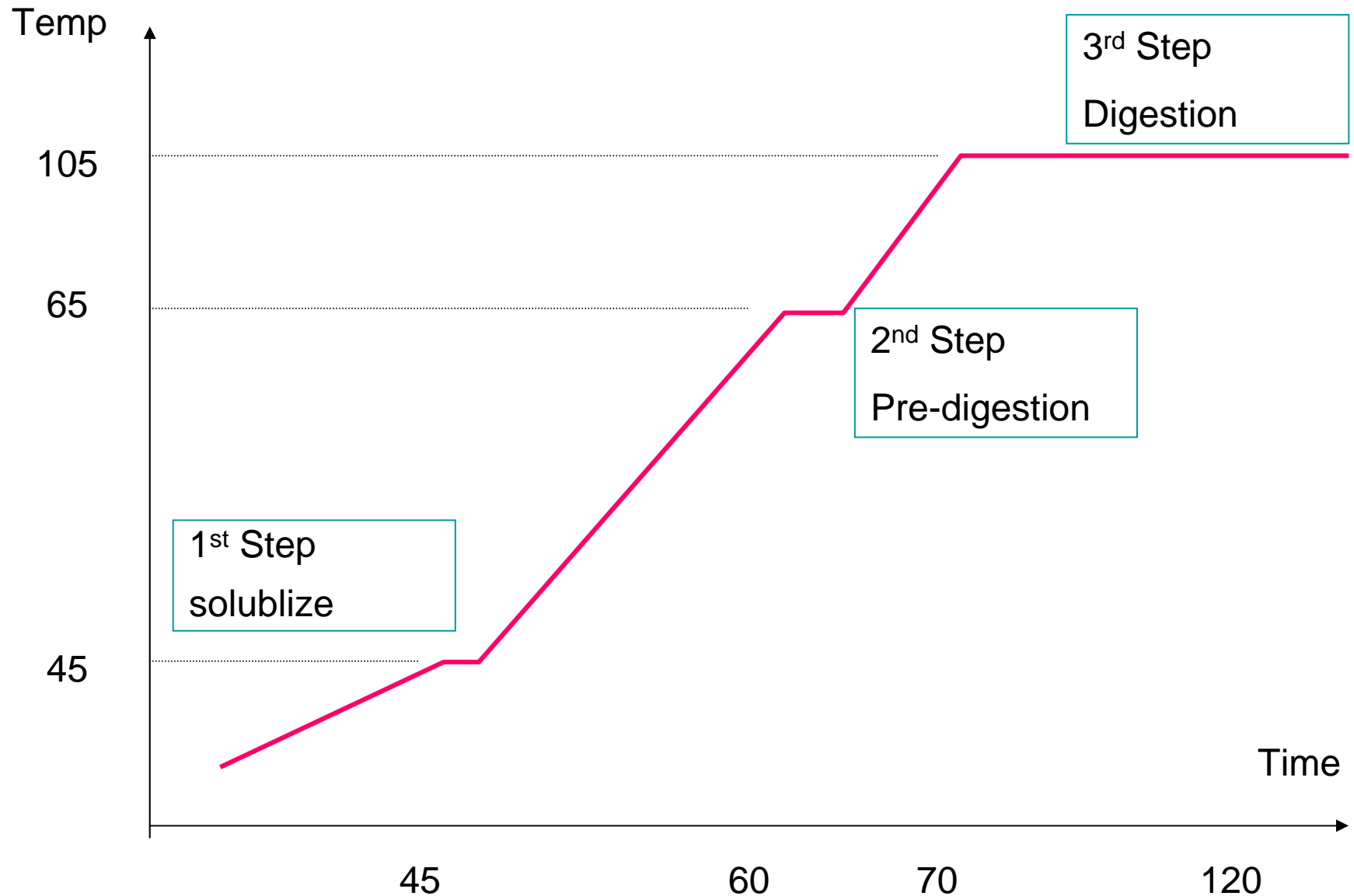


# Key Point of Programming 2(排水・汚水系)

- 主要分野：排水分析、下水道分析、製造業プラント排水
- 使用する酸： $\text{HNO}_3$  :  $\text{HCl}$  系 or  $\text{HNO}_3$  :  $\text{H}_2\text{O}_2$
- Step 1:  $\text{HNO}_3$  添加1stステップ開始（あわ立ち発生）
- Step 2: 気泡、あわ立ちの発生が収まるまで、1stの温度を保持
- Step 3: 徐々に  $95^\circ\text{C}$  まで昇温して、ホールドする
- Step 4: 一度室温冷却後 1 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  添加して微粒子除去
- Step 5: 加温を続けて過剰  $\text{H}_2\text{O}_2$  を除去
- Step 6: 50mLに再メスアップ



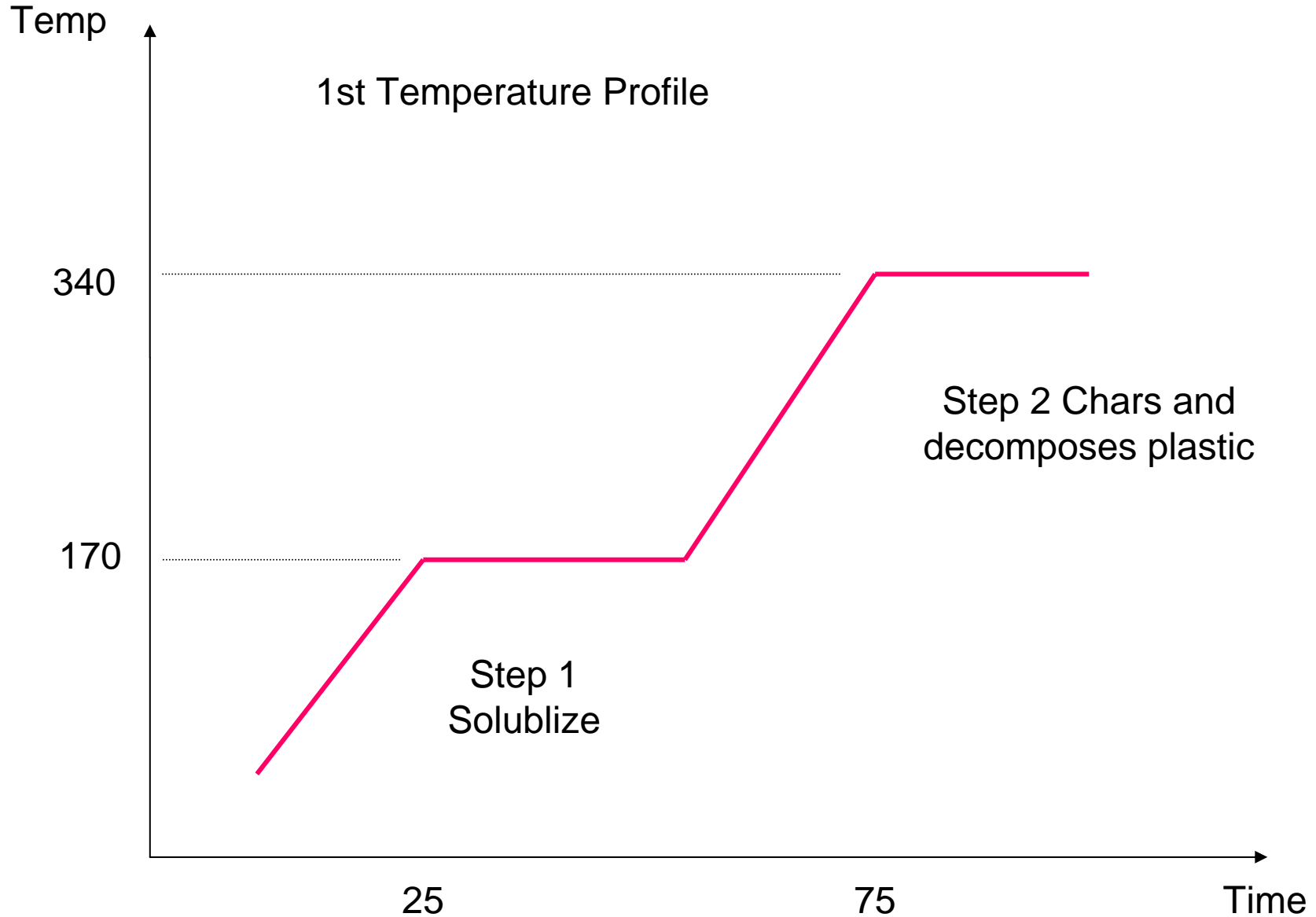
# Typical *Digi*PREP Program Method 3. (動物飼料)



# Key Point of Programming 3(動物飼料)

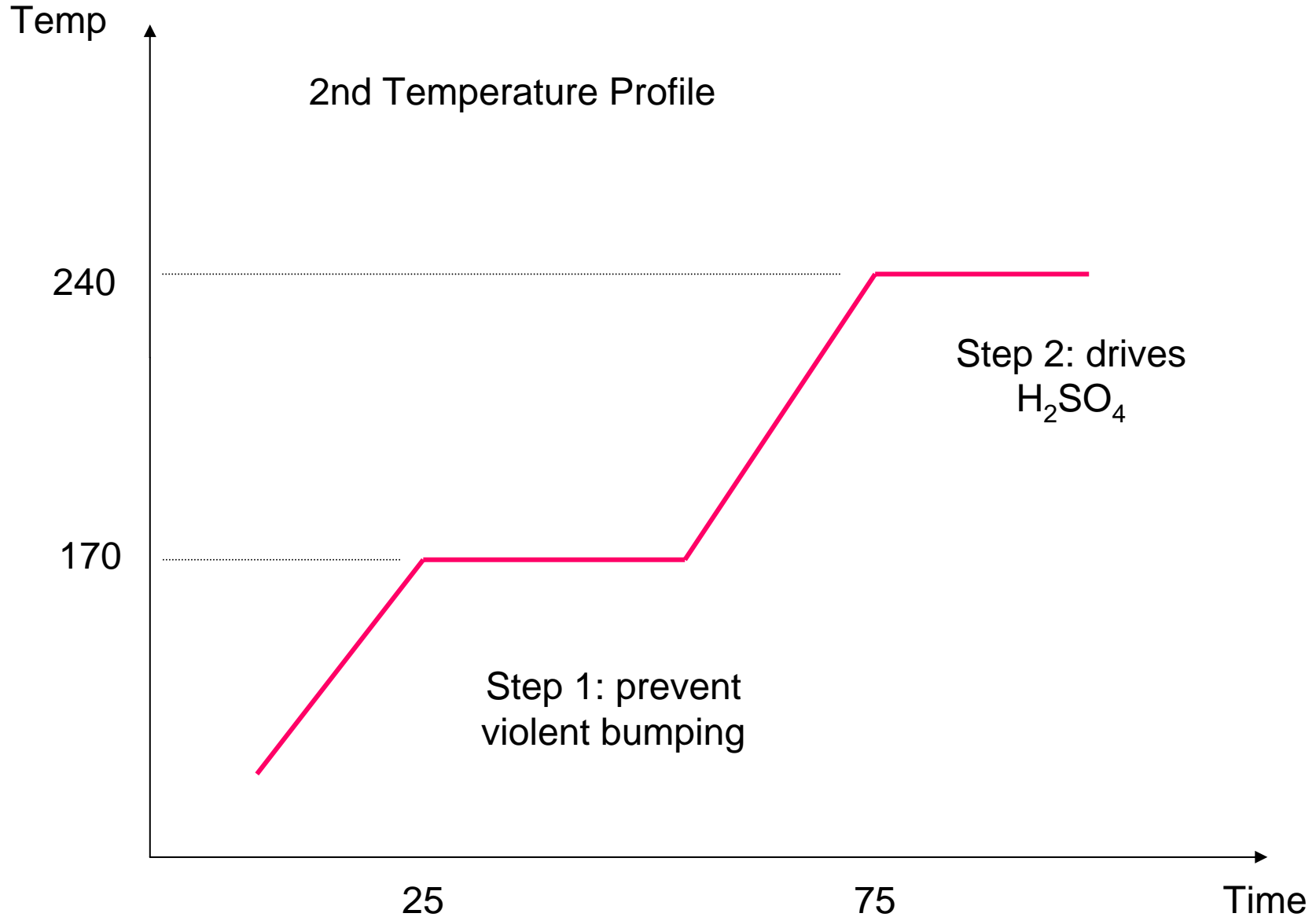
- 主要需要：動物飼料 or 脂質を多く含む食品関連分析ユーザー
- 使用する酸： $\text{HNO}_3$ ： $\text{HCl}$  系 に加えて  $\text{H}_2\text{O}_2$
- Step 1-t to T, サンプルのあわ立ちが発生。時計皿必要な場合あり
  - 大体 45 分程度
- Step 1-t at T, 泡立ちがなくなるまでStep1の加温を維持
  - 10分かからない程度
- Step 2-t to T, 可能性が低いですが、なかなか泡だちが収まらない場合は、
  - 2ndステップの65Cを維持して加温
- Step 2-t at T, DigiTUBE内壁をリンスして、分解液にあわせる工程。
  - およそ 5 から 15 分程度で完了
- Step 3-t to T, 揮発性ターゲット元素のロスを最小限に抑える
  - およそ 20 から 35 分程度でしよるする
- Step 3-t at T, CRMなどを分析してデータの信用性を上げる
  - 添加回収データの検証
  - およそ 30 から 60 分程度

# Typical *Digi*PREP Program Method 4 (Plastic) 硫酸ステップ

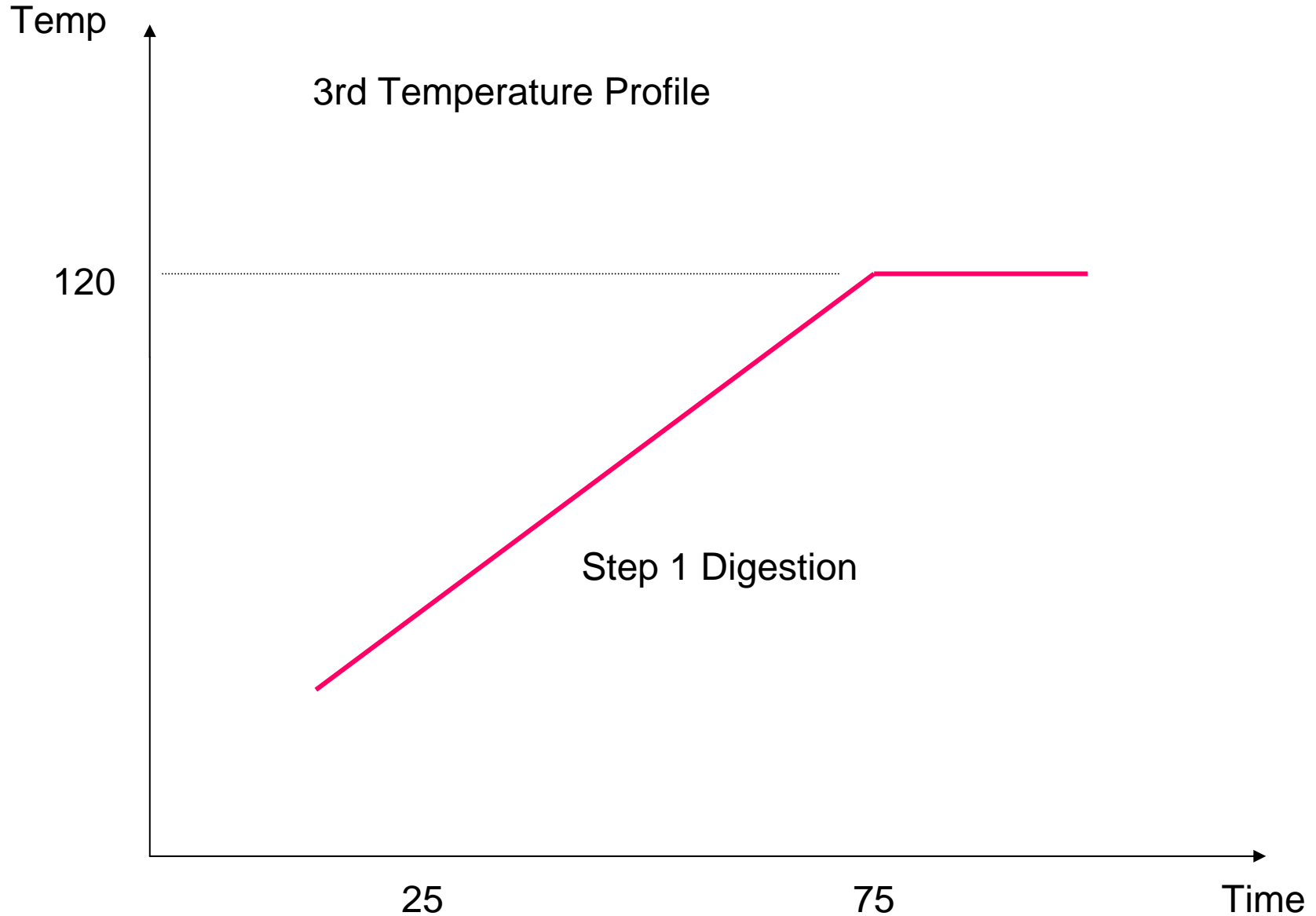


# Typical *Digi*PREP Program

## Method 4 (Plastic) 過酸化水素水ステップ



# Typical *Digi*PREP Program Method 4 (Plastic) 硝酸ステップ



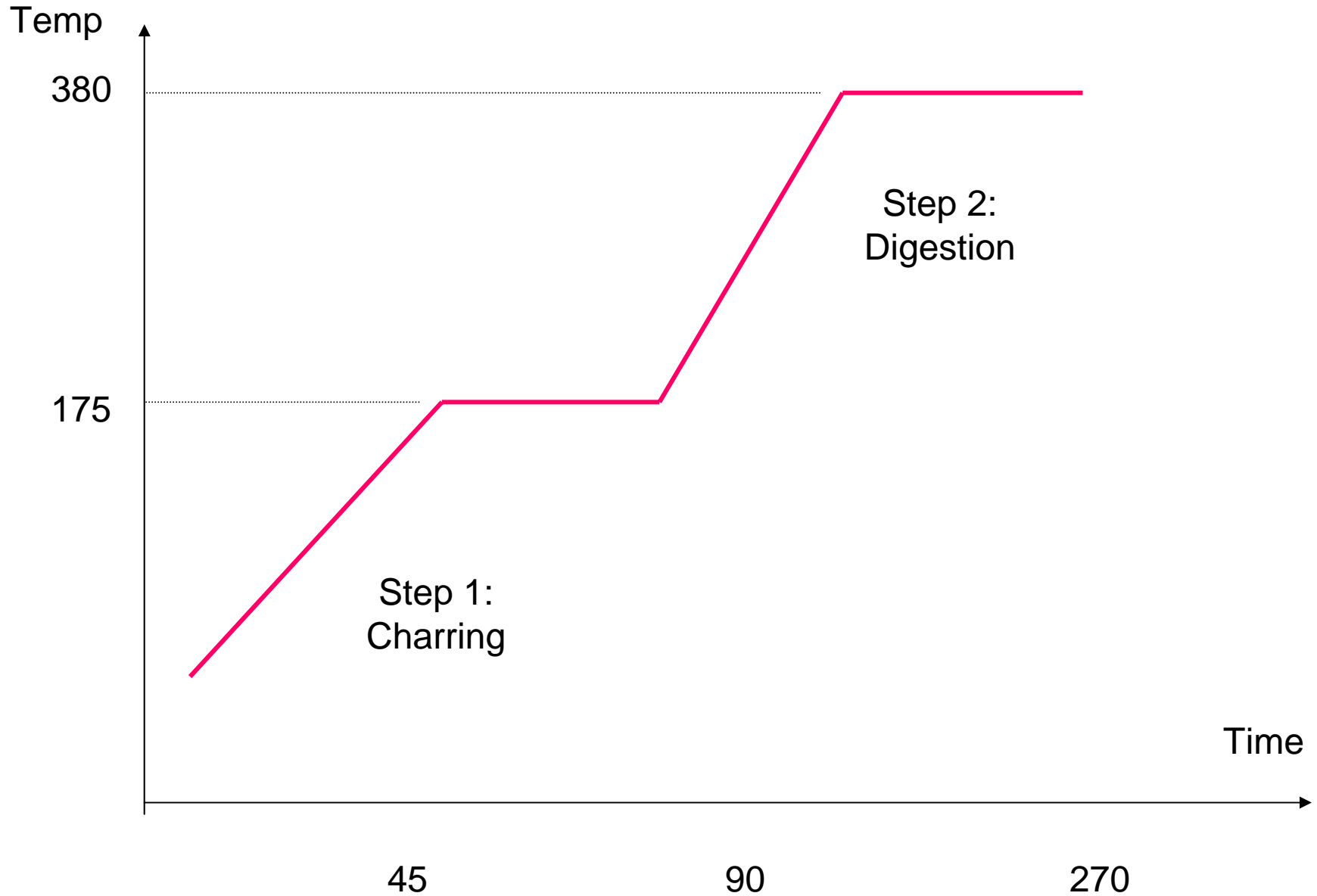
# Key Point of Programming 4(Plastic)

DigiPREP HT100, HT250を使用します。

Pb, Hg, Cd, Cr に適用できます。すべて回収率90%以上

- 主要需要 : WEEE and RoHs Electronic Industry
- 使用する酸 :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$
- Step A
  - 炭化とプラスチック樹脂の破壊
- Step B
  - 過剰硫酸の除去
  - 処理時間短縮
- Step C
  - 完全有機物分解、溶解化

# Typical *Digi*PREP Program Method 5.(TKN) 全窒素



# Key Point of Programming 5(TKN)

- 主要需要：食品製造、動物飼料のタンパク解析、植物
- 使用する酸： $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Step1: 1 g サンプルを秤量
- Step 2: 酸の沸点引き上げるべき触媒で25mL酸を添加
- Step 3: 完全に炭化するまで175°C に加温
- Step 4: 完全に透明になるまで 380 で加熱



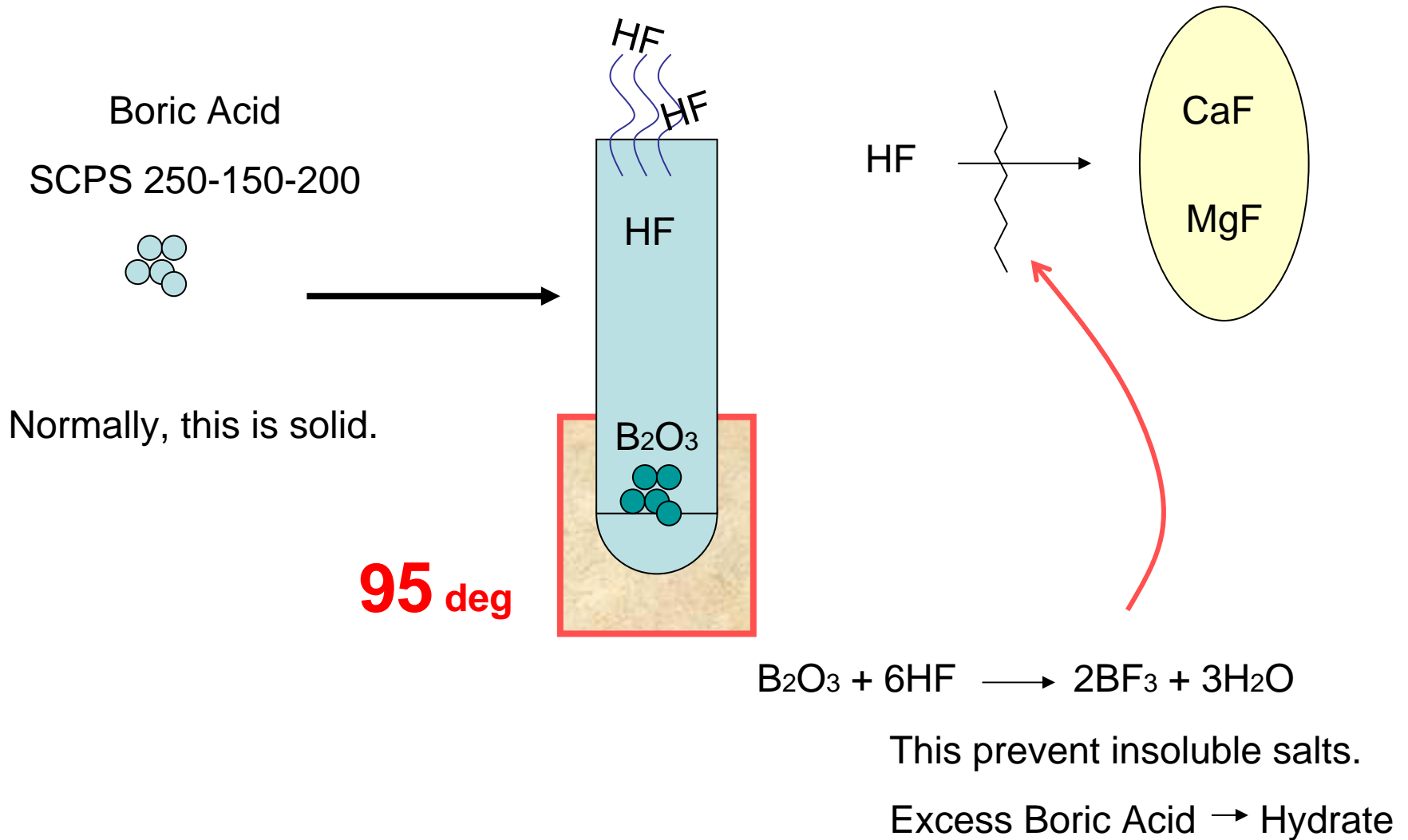
## メソッド開発ガイドのまとめ

- タッチスクリーンコントローラーを使用すれば、容易に多段昇温プログラムを組むことが可能です。
  - 通常2–3ステップで酸分解は完全に終了
  - 10プログラムをセーブできます。
- メソッド開発について
  - 目的に応じて最適な分解システムを選択します。
  - 目的に応じて最適な酸の組み合わせを選択します。
  - 急激な加温を避け、段階的に昇温ステップを調節します。
- 一度メソッドを構築してプログラム化するメリット
  - 再現性、高い回収率を維持することができます。

# How to remove sulfuric acid and hydrogen fluoride from your digestion solution

SCP SCIENCE  
&  
GL SCIENCES

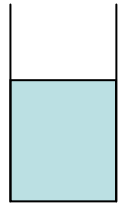
# Mechanism : removal hydrogen fluoride (HF)



# Mechanism : removal sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

$\text{H}_2\text{O}_2$  ( 30 % in Japan )

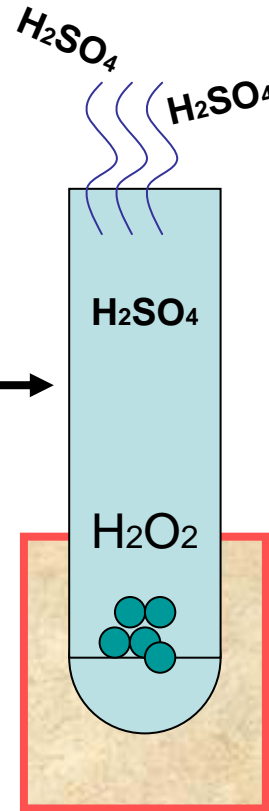
Hydrogen Peroxide



Add it at room temp.

30 – 50 %,

It depends on each country regulation.



Glass Tube **280 deg**

DigiTube **105 deg**

# プラスチック酸分解手順 (Digiprep HT)

## 使用する試薬

- 有害金属測定用 $\text{H}_2\text{SO}_4$  (97%)
- 有害金属測定用 $\text{HNO}_3$  (60%)
- 特級 $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%)
- $\text{NaOH}$  (酸中和用)
- プラスチック標準物質 (CRM: EC680, 681)
- 測定項目STD
- Hgトラップ剤

# 試料調整

実サンプル⇒

- ① サンプル0.5gをガラス管に入れる。
- ②  $\text{H}_2\text{SO}_4$ を10ml計量し、ガラス管に攪拌しながらゆっくり添加する。(\* 1)

ブランク⇒

- ③ ガラス管に10ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$ を入れる。

スパイクサンプル⇒

- ④ ガラス管に10ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$ を入れる。
- ⑤ 測定項目のSTDを添加する。(例 1000ppm Hg 1ml 、1000ppm Cr 1ml)

模擬試料(注2)⇒

- ⑥ CRM0.5gをガラス管に入れる。
- ⑦  $\text{H}_2\text{SO}_4$ を10ml計量し、ガラス管に攪拌しながらゆっくり添加する。(\* 注1)

\* 1) ガラス管の上面、底面を顔に向けないように

\* 2) 同じマトリックスで回収率を確認するため

## Hg回収率の改善について

通常プラスチックの中には有機水銀として存在している。この状態で $H_2SO_4$ を入れると揮発してしまう為、水銀トラップ剤を入れて揮発を抑える。

Hgトラップ剤の添加⇒

前頁で調整した酸溶液に5ppmとなるように、1000ppm Hgトラップ剤 を加える。

$$C_1V_1=C_2V_2$$

$$\langle 1000\text{ppm} \rangle V_1 = \langle 5\text{ppm} \rangle \langle 10\text{ml} \rangle$$

$$V_1 = 0.05 \text{ ml}$$

∴ 0.05ml Hgトラップ剤 1000ppmを各ガラス管に入れる

\* スパイクサンプルについてはSTDの考慮して計算する。

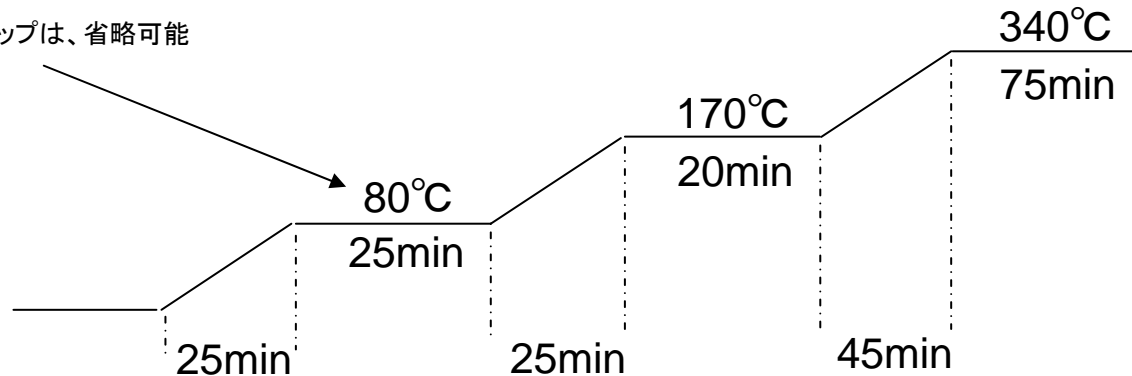
**\* Hgトラップ剤を添加後、各ガラス管に沸石を3つ入れる。**



# DigiPrep HT H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>プログラム

設定時間	25 min	80 °C
到達時間	10 min	
設定時間	25 min	170 °C
到達時間	20 min	
設定時間	45 min	340 °C
到達時間	65 min	

試料により、このステップは、省略可能

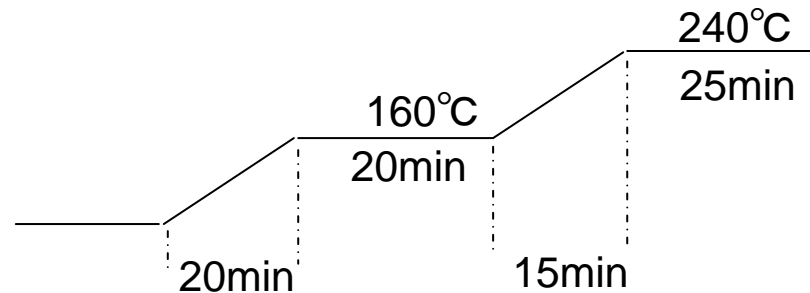


- \* プログラム終了後の液体の色は黒
- \* 還流用テフロンキャップを外す際は、必ずトレーを取り付けること
- \* 室温まで冷却し、次のステップへ

# H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>プログラム

- ①H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>プログラムが終了した後、**室温**まで冷却させます。
- ②上記にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%)を5mlずつゆっくり添加します。  
⇒添加後泡立ち、液体の色は黒→透明になります。
- ③泡立ちが収まり液体の色が透明になっていなければ、さらにH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を5ml加えます。  
⇒③の工程を液体が透明になるまで行います。

設定時間	25 min	80 °C
到達時間	10 min	
設定時間	25 min	170 °C
到達時間	20 min	



- ④上記プログラム終了後、**室温**まで十分冷却します。

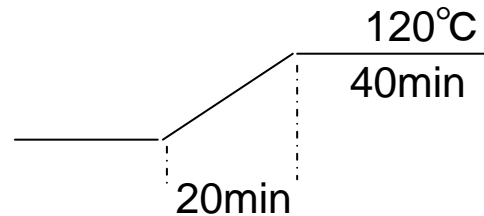
\* プログラム終了後の液体の色は**黄色**です。

液体が茶色、グレーの場合は、再度5mlのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加し 上記プログラムを実行します。

# HNO<sub>3</sub>プログラム

- ① H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>プログラム終了した後、室温まで冷却させます。
- ② 各ガラス管に濃硝酸を10mlずつゆっくり添加します。

設定時間	20 min	120 °C
到達時間	40 min	



- ③ プログラム終了後、室温まで冷却します。
- ④ 液体の色が透明(薄黄色)であればデジチューブに移します。
- ⑤ ガラスチューブをH<sub>2</sub>Oで3回洗い、デジチューブに移します。
- ⑥ H<sub>2</sub>Oで50mlに計量します。

**Table 1. 添加回収試験結果**

	Element (mg/kg)			
	Cd	Cr (Total)	Pb	Hg
% Recovery	97.37	98.45	99.69	93.23

**Table 2. CRM EC 680 の分析結果**

	Element (mg/kg)			
	Cd	Cr (Total)	Pb	Hg
Certified Value	140+/-2.5	114.6+/-2.6	107.6+/-2.8	25.3+/-1
HT Digestion	139.98+/-1.17	113,05+/-2.09	108.3+/-3.23	24,6+/-2.52

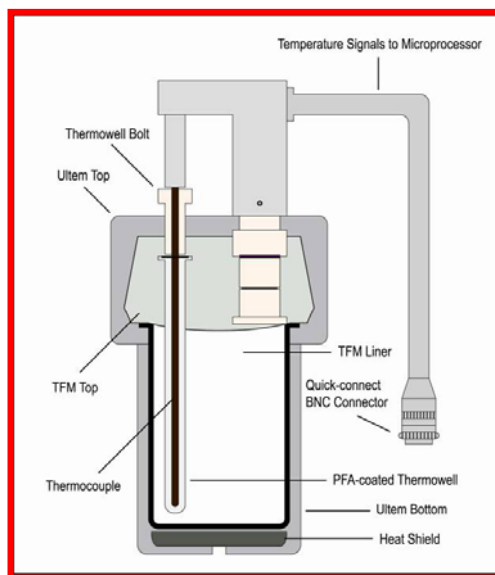
**Table 3. CRM EC 681の分析結果**

	Element (mg/kg)			
	Cd	Cr (Total)	Pb	Hg
Certified Value	21.7+/-0.7	17.7+/-0.6	13.8+/-0.7	4.50+/-0.15
HT Digestion	21.03+/-1.52	17.73+/-1.62	14.20+/-0.98	4.43+/-0.78

# 参考資料 WEEE, RoHs マイクロ波分解

## マイクロ波分解装置及び分解条件

分解条件 : 300W, 20分間で210°Cへ昇温し  
そのまま10分間保持後冷却



試料量は少ないが、硝酸・過酸化水素で完全に分解可能

分解量は、0.1-0.5g程度 (サンプルによっては0.3gまで)

# QLAB 6000によるCRM分解例



Questron Technologies Corp.

5730 COOPERS AVENUE, UNIT 19  
MISSISSAUGA, ONTARIO L4Z 2E9  
TEL: 905-890-6694 FAX: 905-890-9841  
E-Mail: info@qtechcorp.com Web Site: www.qtechcorp.com

Questron Technologies Corp.  
QLAB System Data Report

## APPLICATION NOTE

### CLOSED VESSEL DIGESTION

Number	P-002
Sample	Plastic 680 and 681
Equipment	QLAB 6000 with VHP Vessels and TFM Liners
Number of Vessels	Up to 10
Reagents	10ml HNO <sub>3</sub>

#### Procedure<sup>1</sup>

- Weigh 0.3 grams of sample into each vessel.
- Add 10ml HNO<sub>3</sub> to each vessel inside a fume hood and allow the sample to outgas before sealing the vessels.
- Load the vessels carousel into the microwave digestion oven and run the following one-step digestion program:

#### Digestion Program

Step	Type	Temp. (°C)	Press. (psi)	Power (Watts)	Ramp (min:sec)	Dwell (min:sec)	TLim <sup>2</sup> (°C)	PLim <sup>3</sup> (psi)
1	Time to Temp	210	-	Full	20:00	10:00	240	600

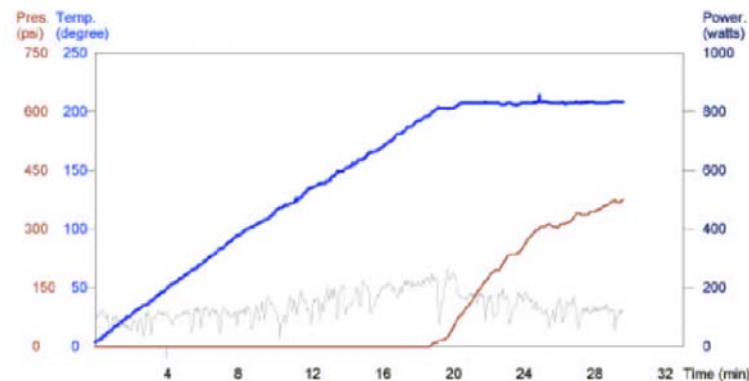
#### Note

For	Please use
10 Vessels (Complete Carousel)	1000 Watts (Full Power)
5 Vessels	500 Watts
Less than 5 Vessels	300 Watts

<sup>1</sup> This procedure is a reference starting point for sample digestion using the QLAB Microwave Digestion System. It may need to be modified or changed to obtain the required results on your sample.

<sup>2</sup> Temperature Limit

<sup>3</sup> Pressure Limit



Data File:	April 20 Japan Plastic 681.dat	Graph No:	1 of 1
Method Name:	Japan Plastic 681.mth	Operator Name:	Daylee Diaz
Date:	April 20, 2004	Time:	14:51:04
Sample Type:	Plastic 681	Sample Size:	0.3 gm
Reagent 1:	HNO <sub>3</sub>	Volume:	10 ml
Reagent 2:		Volume:	
Reagent 3:		Volume:	
Reagent 4:		Volume:	

PCで圧力と温度とマイクロ波出力をモニターしながら安全に分解する。ただし、分解量については、実試料によっては、有機物顔料が入っており、0.1g程度しか分解できないこともある。

# デジプレツプシリーズ分解写真例

1. デジプレツプ HT250
2. デジプレツプ Jr.

# 参考資料:ケルダールシステム 省スペースでの設置例





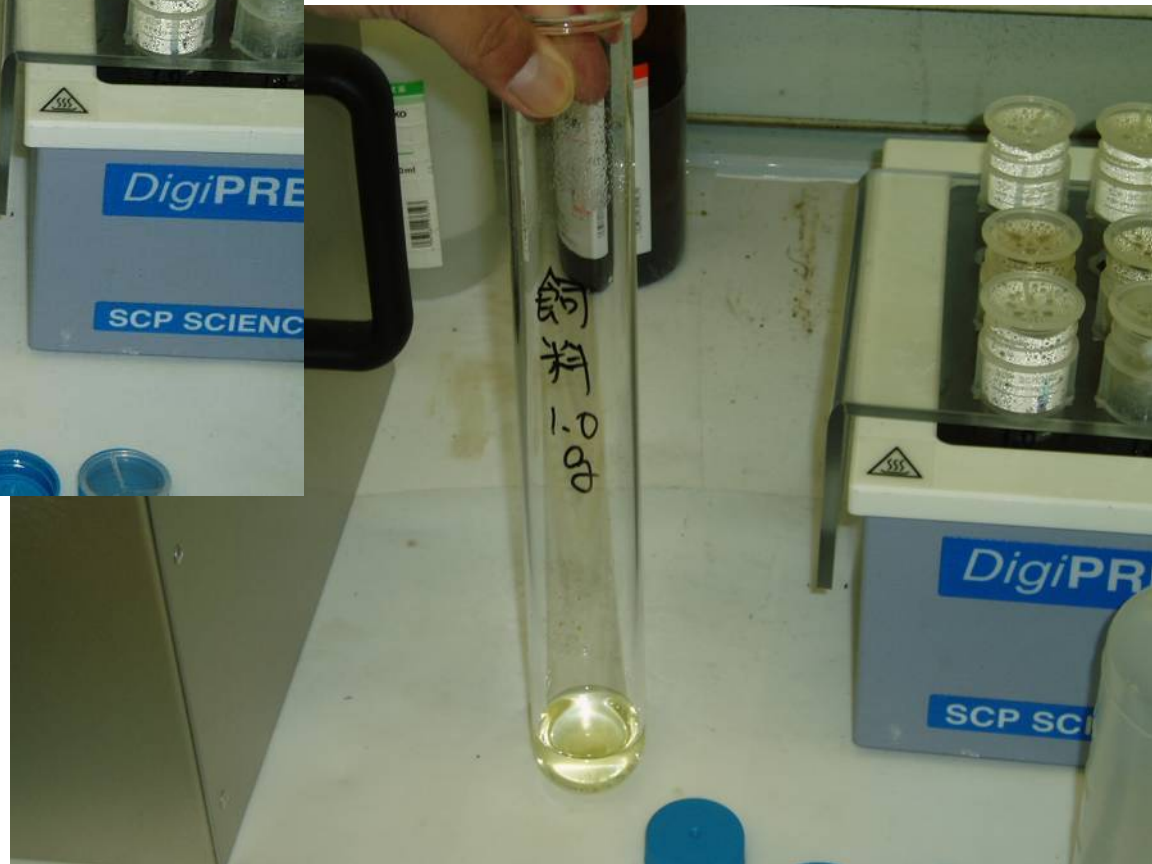
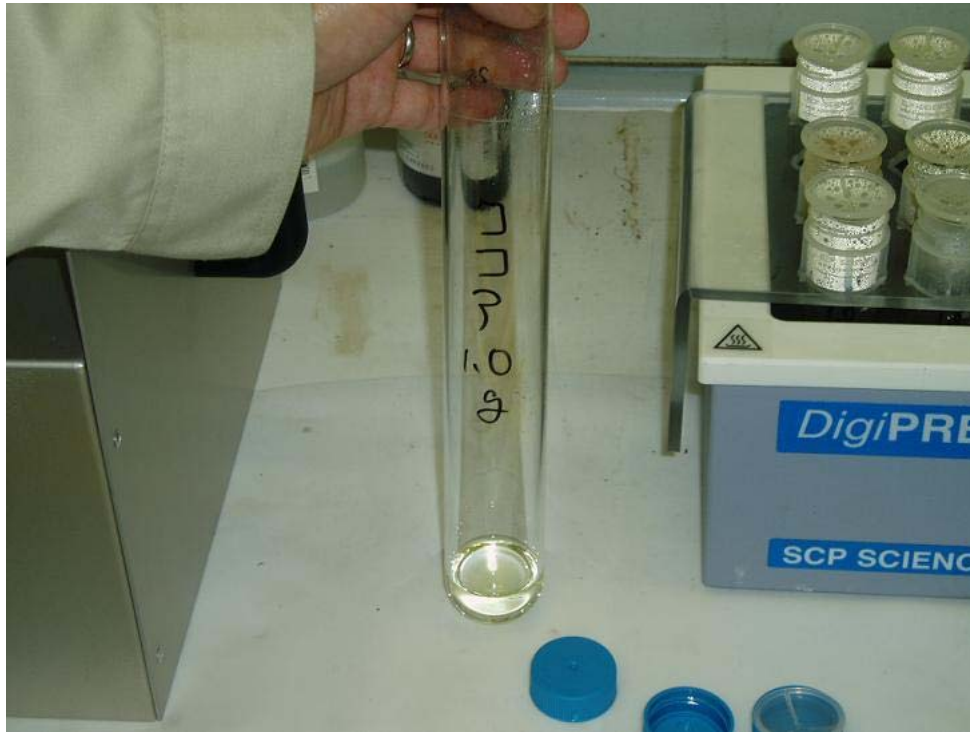
# ケルダール分解による米の硫酸処理



# 硫酸還流分解最終ステップ 350度



# ケルダール食品分析終了例



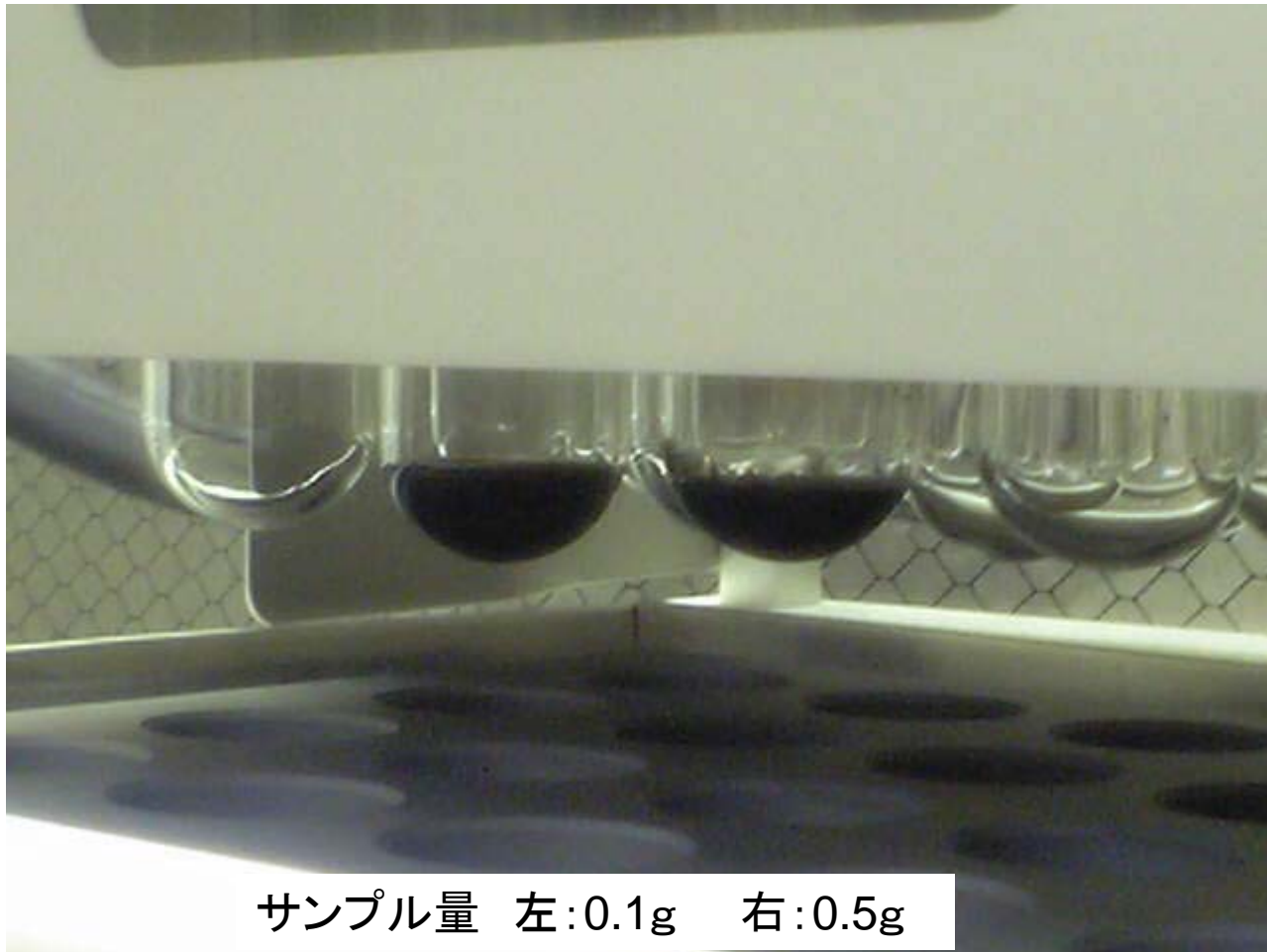
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>プログラム中のサンプル状態  
(サンプルは標準プラスチック、写真の温度は300°C以上)



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>プログラム中の還流部分  
(温度は300°C以上)  
プラスチック試料の例



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>プログラム後のサンプル状態  
サンプル量 左:0.1g 右:0.5g



# H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加後のサンプル状態



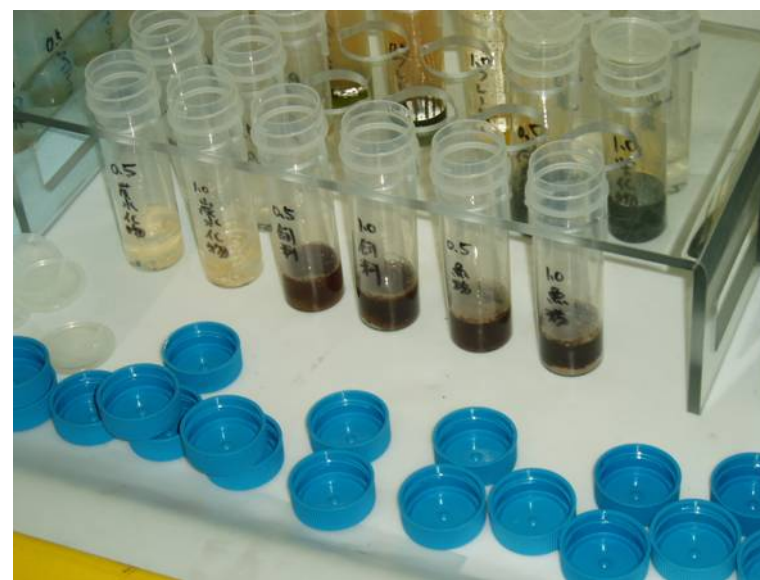
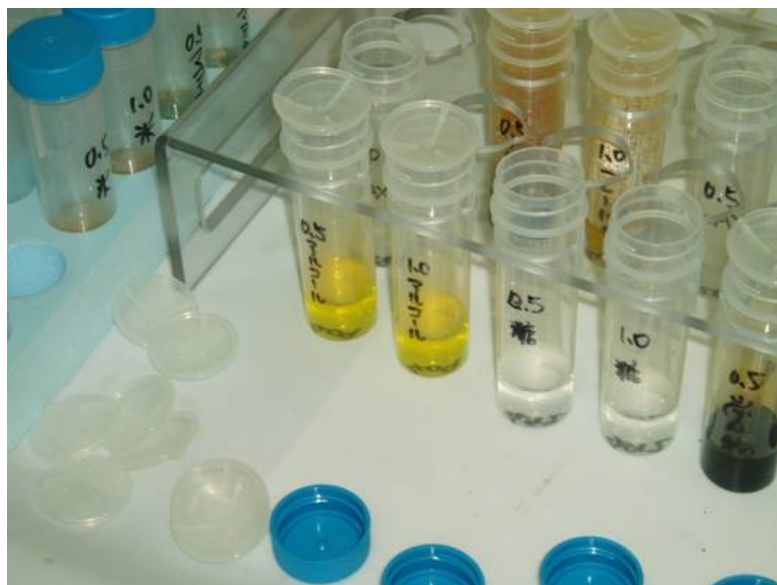
サンプル量 左:0.1g 右:0.5g

# DigiPREP Jr.の食品原料 応用使用例

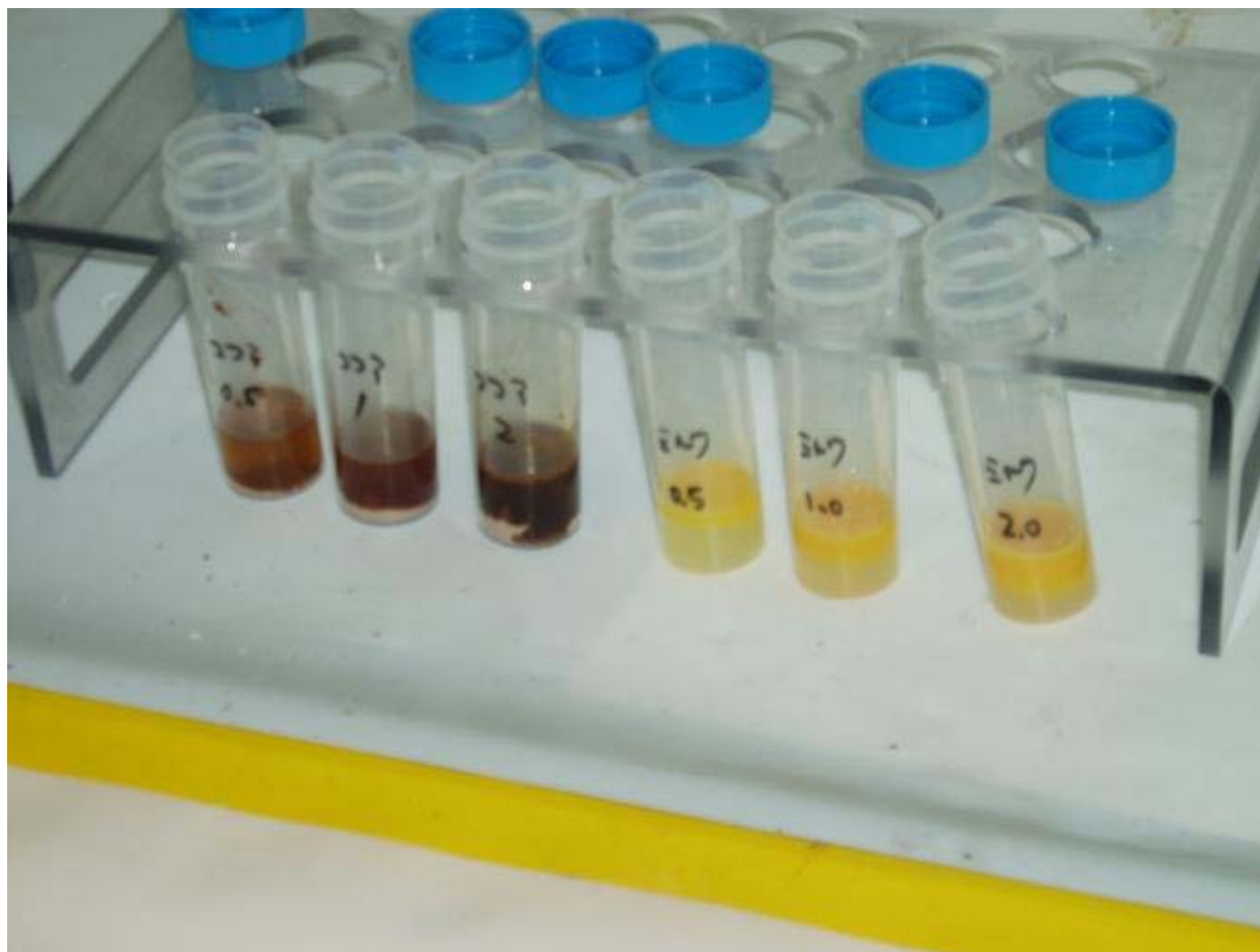




# 検討した食品試料類



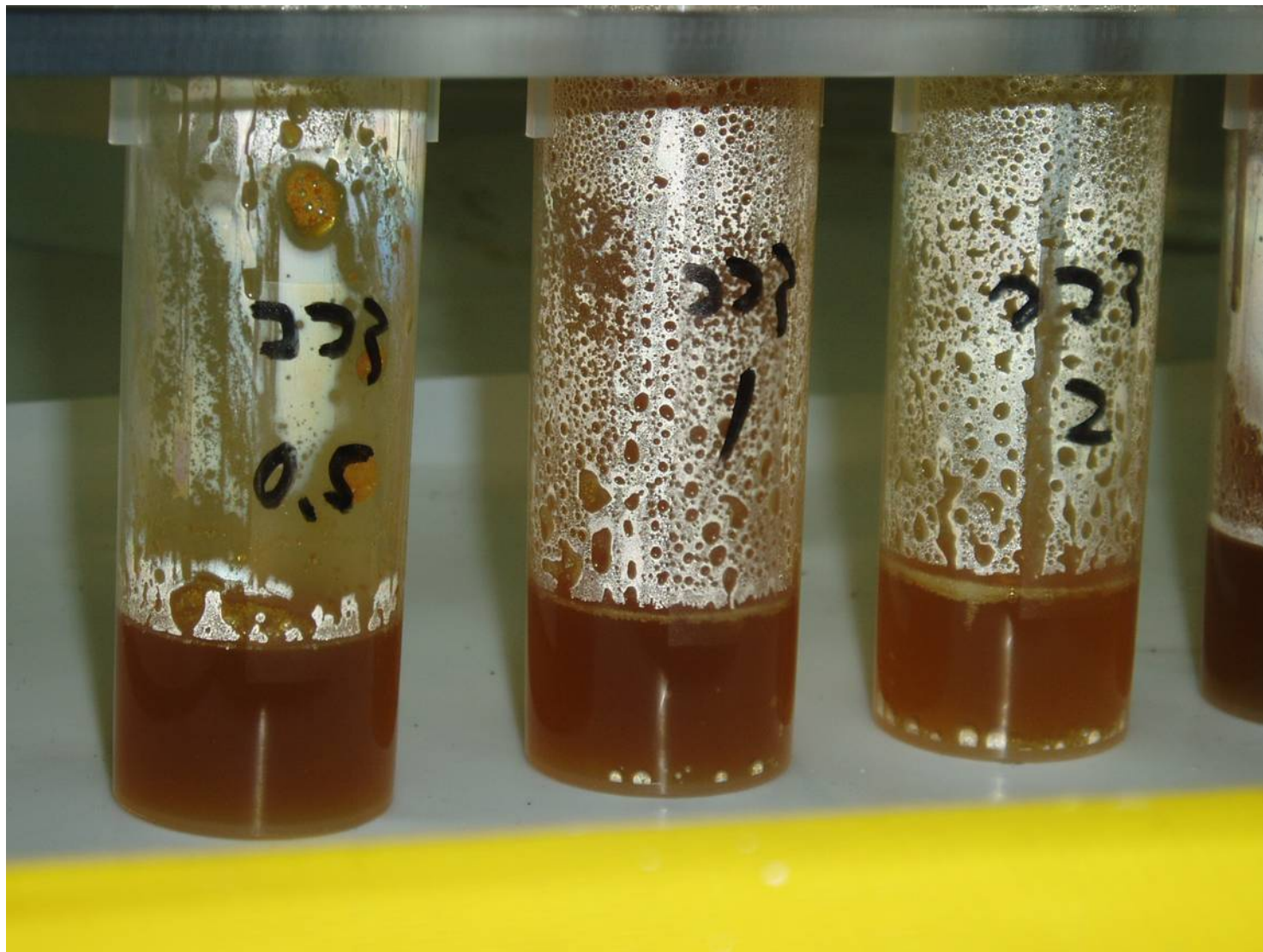
# 硝酸添加直後



# 100度近くで還流分解中



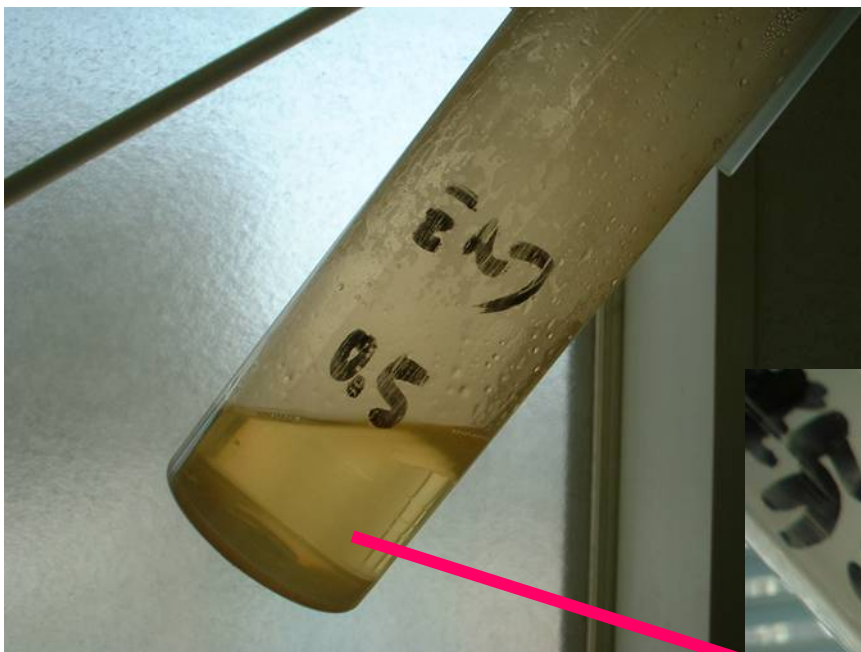
# 硝酸灰化しているときのデジチューブの様子



硝酸処理後、過酸化水素で処理



# 過酸化水素処理にて、簡易分解終了



ここまできれいになります。

