

## 固相マイクロ抽出法を用いたメッキ液中サッカリンの濃度評価

熊谷知哉\*

### Determination of Saccharin in Plating solution using Solid-Phase Microextraction

KUMAGAI Tomoya\*

抄録

固相マイクロ抽出法と液体クロマトグラフを用い、メッキ液中に含まれる光沢剤の濃度を評価する方法について検討した。純水で希釈した後、リン酸酸性とした試料より、ポリアクリレート製の抽出ファイバーを用いてサッカリン酸を抽出し、アセトニトリル中に脱離させた検液を液体クロマトグラフで分析した。その結果、サッカリン酸のみを含む水溶液及びニッケルメッキのモデル液どちらも同様にサッカリン酸濃度の評価が可能となった。

キーワード：固相マイクロ抽出、液体クロマトグラフ、メッキ液、サッカリン濃度

## 1 はじめに

メッキ業において、製品の品質を維持しながらメッキ液を無駄なく使い続けるうえで、メッキ液の組成管理は重要である。

メッキ液組成には、主成分である金属イオン源、緩衝剤、界面活性剤の他、例えばサッカリン酸等の光沢剤がメッキの種類に応じ含まれるが、金属イオン源と比べ著しく濃度の低い光沢剤を正確に定量するには、検出感度の高い測定器を、装置を傷めない方法で活用することが求められる。

サッカリン酸等の特定の光沢剤について特有の吸収波長が認められれば、試料を適宜希釈するのみで吸光度測定する方法が考えられるが、複数種の光沢剤を含む等により他成分の吸収波長と重なった場合には適用が難しい。

ガスクロマトグラフにより測定しようとする場合には、トリメチルシリルジアゾメタンによる誘導体化等の作業を要し操作が煩雑となる<sup>1)</sup>。

適切なカラムと紫外吸光度検出器を備えた液体クロマトグラフ（以下、LC）であれば、成分ごとに分離すると同時に、紫外線に対し吸光度を有

する成分を直接検出できる<sup>2)</sup>。

しかしその場合であっても、金属塩類が高濃度に含まれたままの試料を直接LC装置に打ち込むことは、正確な測定を妨害するばかりでなく装置の破損にもつながる恐れがあり、目的成分のみを分離抽出する前処理が求められる。

一方、煩雑な操作や消耗資材を比較的に必要なとしない分離抽出の方法として、固相マイクロ抽出法（以下、SPME）が知られており、水中の農薬やカビ臭の分析など広範囲に適用された事例が数多く報告されている<sup>3), 4)</sup>。

そこで、安価で容易にメッキ液中のサッカリン酸を分離抽出し濃度評価する手段として、SPMEとLCの組み合わせによる分析方法を検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 試薬の調整

分析対象試薬として、サッカリン酸のみを含む水溶液（以下、サッカリン水溶液）、及び表1の組成でのワット浴ニッケルメッキモデル液（以下、モデル液）を調整した<sup>5)</sup>。

所定のサッカリン酸濃度に調整した分析対象試薬を必要に応じて pH 調整や希釈などの前処理操

\*技術支援室 化学技術担当

作を行い SPME-LC 分析に供した。

表 1 調整したモデル液の組成

成分	濃度
硫酸ニッケル 6 水和物	240g/L
塩化ニッケル 6 水和物	45g/L
ホウ酸	35g/L
サッカリン酸	本文中に記載
界面活性剤	なし

## 2.2 固相抽出操作

図 1 に SPME を用いた試験装置を示す。

SPME ファイバーは、細い針芯を覆うように抽出剤の膜の施された形態をし、SUPELCO 社製のアッセンブリーとして市販されている<sup>6)</sup>。マニュアルホルダーに取り付けた SPME ファイバーをバイアル瓶内の検体に浸漬し、SPME ファイバーにサッカリンを抽出した。抽出時間、液量、SPME ファイバーの種類を試験内容に応じ適宜調整した。温度は室温とした。抽出操作中は、バイアル瓶内をスターラにより攪拌した。

## 2.3 脱離操作

抽出操作を終えた SPME ファイバーをバイアル瓶内の溶媒に浸漬することにより脱離操作を行った。脱離操作中は、バイアル瓶の底部をホットプレートにより加温した。液量は 1mL、脱離時間は 30min とした。一回目の脱離操作を行った後のファイバーについて二回目の脱離操作を同様に行い、一回目の脱離操作でサッカリン酸が全量回収されていることを確認した。

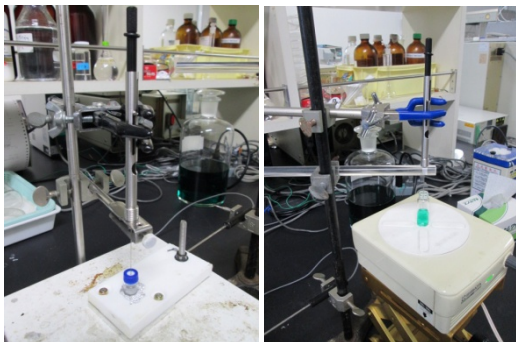


図 1 試験装置 (左: 固相抽出、右: 脱離)

## 2.4 LC 分析

表 2 に LC 装置の設定条件を示す。SPME ファイ

バーより溶媒中に回収したサッカリン酸が測定対象であることから、ODS カラムを固定相に用いた逆相モードとし、移動相はリン酸水溶液とアセトニトリルの混合液とした。検出器における測定波長は、サッカリン酸水溶液の吸光度スペクトルを測定し、最も大きな極大吸収の認められた 202nm とした。

サッカリン酸アセトニトリル溶液を別途に調整し、LC 分析することにより、保持時間 10min 付近でサッカリン酸のピークの得られることを確認した。

脱離操作で得られたサッカリン酸含有溶媒を LC 分析し、サッカリン酸由来ピークの面積値を比較することにより、SPME 操作に関する最適条件の検討を行った。

表 2 LC 設定条件

移動相	溶離液組成: A 液:B 液 (9:1) 流量: 0.8L/min A 液: 2mM リン酸水溶液 B 液: アセトニトリル: 水 (4:1)
固定相	カラム: 信和化工(株)製 STR ODS-II 150L×4.0mmI.D カラムオープン温度: 40℃、
検出器	紫外-可視検出器 波長: 202nm
注入量	サンプルループにより 20μL

## 3 結果及び考察

### 3.1 LC 分析の適用

モデル液に対する SPME-LC 分析により得られたクロマトグラムを図 2 に示す。

保持時間 2.7min、4.6min、6.6min における各ピークは、打ち込み試料のアセトニトリル又はアセトニトリルに含まれる不純物に由来する。保持時間 10.4min におけるピークがサッカリン酸に由来するピークである。サッカリン酸由来のピークが明瞭に現れたことから、SPME と LC の組み合わせにより、モデル液に含まれたサッカリン酸を分離分析することが可能と認められた。

### 3.2 SPME ファイバーの選定

分析対象に応じ種々の素材や膜厚のアッセンブリーが市販される中で、サッカリン酸に対し親和性が高いと予想された表 3 の 3 種類について比較

検討を行った。

1g/L サッカリン水溶液に対して、使用した SPME ファイバー種類による LC 分析でのピーク面積値の違いを比較した結果を図 3 に示す。

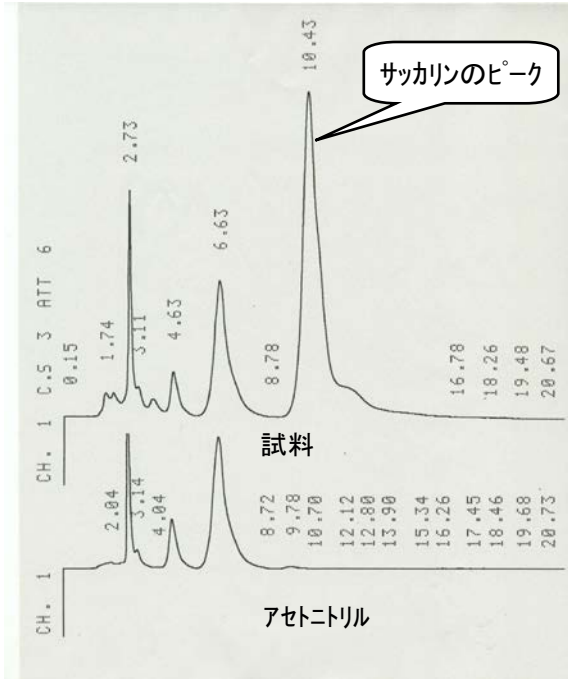


図 2 クロマトグラム

表 3 検討した SPME ファイバーの種類

識別色	素材	膜圧
白	ポリアクリレート	80 $\mu$ m
黄	ポリジメチルシロキサン	30 $\mu$ m
青	ジビニルベンゼン分散ポリジメチルシロキサン	65 $\mu$ m

識別色はメーカーによる指定

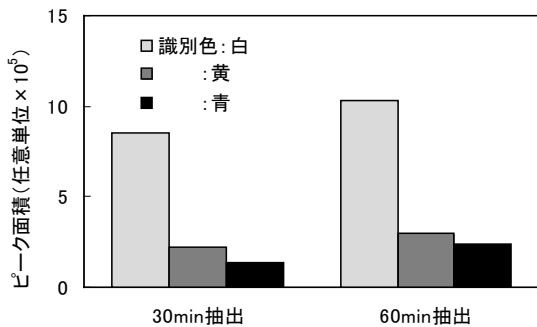


図 3 ファイバー種類によるピーク面積値の違い

試薬 希釈なし、3.5Mリン酸添加 (10:1)  
 抽出 液量: 11mL 抽出時間: 30min、60min  
 脱離 溶媒: アセトニトリル:水 (1:1)  
 底面: 60°C加温

図 3 より、ポリアクリレート製の SPME ファイバー (識別色: 白) を用いた場合にピーク面積値が最も大きく得られ、サッカリン酸の抽出に適すると考えられた。

### 3.3 試料 pH の調整

弱酸性であるサッカリン酸は、水溶液中において一部が解離しイオン化することにより、ポリアクリレート製の SPME ファイバーに対する親和性が損なわれると予想された。そこで、試料に酸を加えイオン化の抑制を検討した。サッカリン酸濃度 1g/L のモデル液または水溶液について、表 4 に従い pH 調整した結果を図 4 に示す。

表 4 pH 調整条件

pH 調整剤	添加割合	pH	
		モデル液	水溶液
3.5Mリン酸水溶液	容量比 10:1	1.2	1.4
純水		2.3	2.5
0.05M水酸化ナトリウム水溶液		2.5	3.5

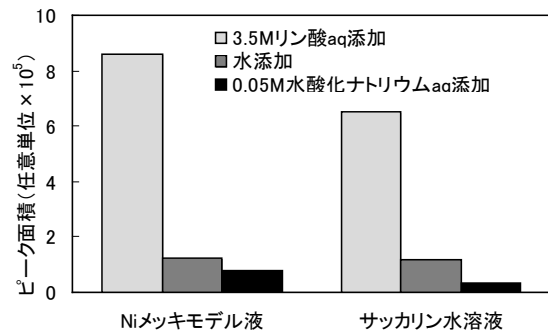


図 4 試料 pH によるピーク面積値の違い

試薬 希釈なし  
 抽出 SPMEファイバー: 白  
 液量: 2.2mL 抽出時間: 60min  
 脱離 溶媒: アセトニトリル 底面: 50°C加温

図 4 より、リン酸を添加した場合にピーク面積値が最も大きく得られ、サッカリン抽出量を増やすため酸を添加することの有効性が認められた。

### 3.4 抽出時間

SPME 操作を再現性よく効果的に行うためには、抽出量が横ばいとなるまで十分な抽出時間を設定することが望ましい。そこで、サッカリン酸濃度 1g/L のモデル液について、抽出時間とピーク面積値の関係を検討した。結果を図 5 に示す。

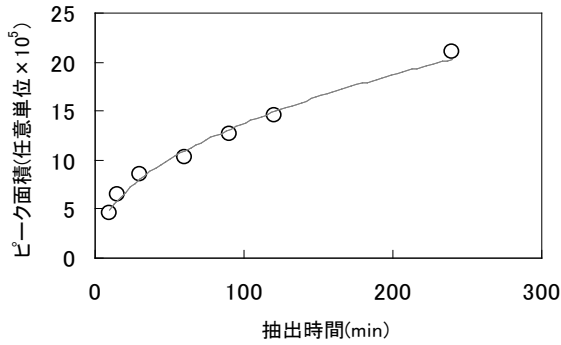


図5 抽出時間とピーク面積値の関係

試薬 希釈なし 3.5Mリン酸添加 (10:1)  
 抽出 SPMEファイバー：白 液量：2.2mL  
 脱離 溶媒：アセトニトリル 底面：50℃加温

図5より、抽出時間の長いほど得られるピーク面積値は大きくなり、抽出時間 240min でもなおその傾向が認められた。本研究においてさらに抽出時間を長くしようとしたところ、ニッケル塩の析出が肉眼で認められ、組成の変化等の障害が生じたため、抽出時間 240min までとして以後の検討を行った。

### 3.5 サッカリン水溶液とモデル液との違い

試料中に共存するサッカリン酸以外の成分により、サッカリン酸濃度の定量値が影響されることのない配慮が必要である。そこで、サッカリン酸濃度 1g/L のサッカリン水溶液とモデル液について比較し、更にそれらの液を純水で2倍に希釈した液同士についても比較を行った。図6および図7に結果を示す。

図6の結果では、抽出時間 240min でのモデル液についてのピーク面積値 1995866(-)に対し、水溶液については 1431926(-)となり、モデル液のほうが約4割程度大きな値となった。一方、図7の結果では、抽出時間 240min でモデル液に対して 801140(-)、水溶液に対して 796581(-)となり概ね同等の値が得られた。

図6でのモデル液と水溶液でのピーク面積値の違いは、モデル液中に高濃度に含まれるニッケル塩による塩析効果が働いたためと予想され、図7において同等の値であったことは、純水で希釈したことにより塩析効果が軽減されたためと考えられた。

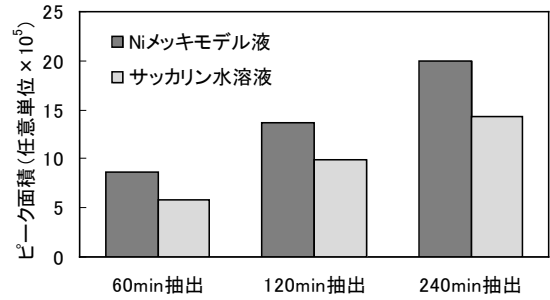


図6 モデル液と水溶液でのピーク面積値の違い (希釈なし)

試薬 希釈なし 3.5Mリン酸添加 (10:1)  
 抽出 SPMEファイバー：白 液量：2.2mL  
 抽出時間：60min、120min、240min  
 脱離 溶媒：アセトニトリル 底面：50℃加温

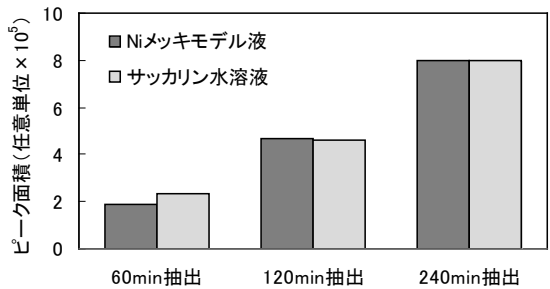


図7 モデル液と水溶液でのピーク面積値の違い (純水で2倍に希釈)

試薬 純水で2倍に希釈の後、3.5Mリン酸添加 (10:1)  
 抽出 SPMEファイバー：白 液量：2.2mL  
 抽出時間：60min、120min、240min  
 脱離 溶媒：アセトニトリル 底面：50℃加温

### 3.6 分析フローモデル

以上の結果から、ニッケルメッキ液中のサッカリン酸の濃度評価について、分析フローモデルを図8のように検討した。図8に従い、サッカリン酸濃度 0、0.25、0.50、0.75、1.00g/L の各モデル液により作成した検量線を図9に示す。

それぞれのサッカリン酸濃度について3回測定を行ったところ、濃度 0.25 g/L において±7%、濃度 1.00g/L において±2%程度のばらつきに収まる検量線を描くことができた。また、サッカリン酸濃度 1.00g/L の水溶液についても、図8に従いモデル液と同等の値を得た。

今回描かれた検量線は直線ではなく上向きの曲線であった。ファイバーへの抽出に伴う液中のサッカリン酸濃度の減少が微小となるよう、固相抽

出に供する液量を 2mL よりも多くすることや、抽出が飽和に達するまで固相抽出時間を十分に長くできる条件を検討することにより、検量線の直線性の向上が図れると考えられた。

また脱離時の溶媒液量 1mL は、手作業で脱離操作の可能な最小の値として決めたが、より少量とできれば高感度化が図れる。それには専用のインターフェースを LC 装置に取り付け、ファイバーから移動相へサッカリン酸を直接取り込む方法も有効と考えられた。

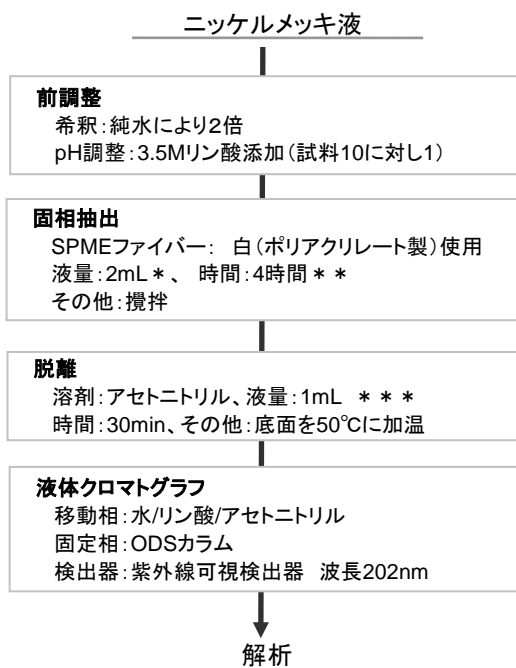


図8 分析フローモデル

- \* より多量が望ましい。
- \*\* より長時間にできることが望ましい。
- \*\*\*少量とできれば、より高感度に分析可。

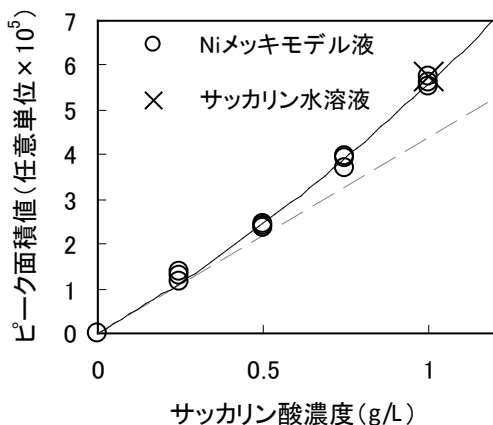


図9 上記分析フローによる検量線

## 4 まとめ

### 4.1 分析フロー

SPME と LC の組み合わせによるニッケルメッキ液中サッカリン酸濃度評価の分析フローを提案し、検量線を描くことが出来た。

一方、当該検量線には直線性が無く、モデル液中のサッカリン酸濃度以外に LC ピーク面積値を大きく支配する要因があると推察された。提案の分析フローによりニッケルメッキ液中のサッカリン酸の濃度評価が可能であるが、精度や再現性を高めるため更なる最適条件の探索が必要である。

### 4.2 産業支援業務への活用

未知の試料についての分析の相談に対し、LC 装置を損傷せずに大まかなスクリーニングを行う手段として、SPME は有効である。

### 参考文献

- 1) 桃園裕子, 衛藤修一, 一色堅司: トリメチルシリルジアゾメタンを用いた食品中のサッカリンのガスクロマトグラフィー, 衛生化学, **36**, 1(1990)56
- 2) 矢野元章, 柴早苗, 横山庸子, 田川優子, 増井武, 小沢知之, 蕨由美, 佐賀順子, 兵頭直子, 松本朝子, 東尚子: 高速液体クロマトグラフィーによる食品中のサッカリンの分析, 衛生化学, **38**, 2(1992)196
- 3) 高垣敬司, 大和田千香子, 新田祐子, 青野眞, 武智拓郎, 井上博雄: SPME-GC/MS による水中のジチオカーバメート系農薬の分析, 愛媛衛生環境研究所年報, **11**, (2008)9
- 4) 林貴寛, 岩本安未, 石村勝之, 末田義博: 固相マイクロ抽出 (SPME) 法を用いた異臭物質のスクリーニング法の検討, 広島市衛生研究所年報, **29**, (2010)91
- 5) 電気鍍金研究会: めっき教本, 日刊工業新聞社, (1986)275
- 6) [http://www.sigma-aldrich.co.jp/up\\_catalog/SAJ1179.pdf](http://www.sigma-aldrich.co.jp/up_catalog/SAJ1179.pdf) (2009.12)