

## ハイスループット元素分離を可能にするキレート樹脂の開発

加賀谷 重浩

富山大学大学院理工学研究部(工学)

### 概要

【緒言】 キレート樹脂を用いた固相抽出法は、操作が簡便であり、微量元素の分離に有用な方法である。カルボキシメチル化ポリエチレンイミン型キレート樹脂 (CM-PEI 型樹脂) は、Ni, Cu, Mo などを広い pH 範囲で捕捉する一方、塩製品に大量に含まれるアルカリ金属元素を捕集せず、微量元素定量をしばしば妨害するアルカリ土類金属元素も酸性から中性領域にかけて捕捉しない。この元素捕捉選択性に優れたキレート樹脂が元素捕捉迅速性にも優れていれば、樹脂を充填したカラムなどに試料溶液を高流量で通液しても確実な元素捕捉が達成でき、塩製品分析における検体処理効率を改善することができる。しかし、その評価は現状では十分とはいえない。そこで今回、この CM-PEI 型樹脂の元素捕捉基構造をさらにチューニングし、元素捕捉選択性に加え元素捕捉迅速性も備えたキレート樹脂について検討した。得られた樹脂を用い、ハイスループット元素分離能力について検討するとともに、塩製品中の微量元素の高速固相抽出分離の可能性についても検討した。

【実験】 基材樹脂(グリンジルメタクリレート/エチレングリコールジメタクリレート共重合体)に分子量の異なる PEI (分子量 600, 1200, 10000)を導入し PEI 型樹脂を得た。次いで導入した PEI を種々の量のモノクロ酢酸ナトリウムを用いて CM 化し、CM-PEI 型樹脂を調製した。得られた樹脂 0.25 g を固相抽出カートリッジに充填し、21 種の元素捕捉能力 (pH および流量の影響) を評価した。また、本固相抽出法を塩製品中の微量元素の分離に適用した。

【結果と考察】 各分子量の PEI を導入した CM-PEI 型樹脂において、各元素の抽出に及ぼす pH の影響に顕著な差は見られず、いずれも元素捕捉選択性を有していた。定量的に捕捉可能な元素の捕捉率は、いずれの樹脂においても少なくとも流量 100 mL/min まではほぼ一定であったが、119 - 154 mL/min では PEI10000 を導入し、これを CM 化した樹脂が最も多くの元素を定量的に回収可能であった。このことより、分子量の大きい PEI を導入して CM 化した樹脂が元素捕捉迅速性に最も優れていることが明らかとなった。この樹脂を用いる固相抽出法と ICP 発光分光分析とを組み合わせた方法は市販塩製品中の微量元素定量に適用可能な能力を有していた。

### 1. 研究目的

塩製品に含まれる微量元素を正確かつ精度よく定量するためには、定量目的となる元素を主要成分から分離する操作(脱塩操作)が必要である。キレート樹脂を用いた固相抽出法は、操作が簡便であり、有用な元素分離法の一つである。現在、多種多様なキレート樹脂が国内外のメーカーから市販されているが、中でもイミノ二酢酸 (IDA) などを導入したアミノカルボン酸型キレート樹脂は、多元素同時捕集が可能であることから、最も利用されるキレ

ート樹脂の一つである<sup>(1-4)</sup>。しかし、IDA 型樹脂は塩製品に大量に含まれる Ca, Mg なども捕捉してしまうことから<sup>(5)</sup>、脱塩操作に適しているとはいえない。

カルボキシメチル化ポリエチレンイミン型キレート樹脂 (CM-PEI 型樹脂) は、Ni, Cu, Mo などを広い pH 範囲で捕捉する一方、塩製品に大量に含まれるアルカリ金属元素を捕集せず、微量元素定量をしばしば妨害するアルカリ土類金属元素も酸性から中性領域にかけて捕捉しない<sup>(6,7)</sup>。この元素捕捉選択性に優れたキレート樹脂が元素

捕捉迅速性にも優れていれば、樹脂を充填したカラムなどに試料溶液を高流量で通液しても確実な元素捕捉が達成でき、塩製品分析における検体処理効率を改善することができる。しかしながら、その評価は現状では十分とは言えない。

そこで今回、この CM-PEI 型樹脂の元素捕捉基構造をさらにチューニングし、元素捕捉選択性に加え元素捕捉迅速性も備えたキレート樹脂の開発を目指し、検討を進めた。得られた樹脂を用い、ハイスループット元素分離能力について検討するとともに、塩製品中の微量元素の迅速な分離の可能性について検討した。

## 2. 研究方法

### 2.1 装置

本研究には、日本ミリポア製 Elix-UX3 および Milli-Q® Gradient を使用して精製した水(純水)を使用した。

基材となる樹脂の平均粒径、比表面積、細孔容量、平均細孔径は Beckmann Coulter 社製 Multisizer3™ Coulter Counter および SA3100 比表面積装置を用いて測定した。また、調製したキレート樹脂の窒素含有量は Elementar 社製 vario EL を用いて測定した。

キレート樹脂の元素捕捉特性の評価には、日立ハイテックテクノロジー製 U-1800 形レシオビーム分光光度計、Z-5000 形偏光ゼーマン原子吸光光度計および PerkinElmer 製 Optima7300 DV ICP 発光分光分析装置を用いた。溶液の pH 調整は、堀場製作所製 F-22 型 pH メーターを用いて行われた。

### 2.2 試薬

キレート樹脂の調製には、Polyethyleneimine 600 (PEI600, 分子量約 600, 日本触媒エポミン SP-006, 純正化学), PEI1200 (分子量約 1200, SP-012) および PEI10000 (SP-200) を用いた。2-プロパノール, メタノール, 水酸化ナトリウムおよび硝酸は、特級または有害金属測定用のものを使用した。

元素捕捉特性の評価において、ICP Multi-element Standard Solution XVI (As, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn, 各 100 mg/L, Merck) を元素標準液として用いた。また、Cu 標準液および Mo 標準液(いずれも化学分析用, 関東化学)も使用した。それ以外の試薬については、特級または有害

金属測定用のものを使用した。

### 2.3 操作

#### 2.3.1 キレート樹脂の調製

文献に従い、基材となる樹脂をグリシジルメタクリレートとエチレングリコールジメタクリレートとを共重合させることで調製した<sup>(6)</sup>。この基材樹脂 10 g を 300 mL セパラブルフラスコに取り、その基材樹脂のエポキシ基に対して PEI600 を 5 当量 (63.39 g)、PEI1200 および PEI10000 についてはその PEI600 量中の窒素原子の数 (mol) を合わせた量 (それぞれ 65.71 g および 68.53 g) をはかり取り、2-プロパノール 75 mL とともにそれぞれ加え、50 °C、200 rpm で 20 h 攪拌した。ここでの反応を Fig. 1 に示す。樹脂を吸引ろ過によりろ別した後、純水、次いでメタノールにそれぞれ数回分散させ、超音波洗浄した。洗浄後の樹脂を一晩真空乾燥し、得られた樹脂を PEI 型樹脂とした。

続いて、得られた各 PEI 樹脂 2 g をセパラブルフラスコにはかり取り、モノクロロ酢酸ナトリウム (MCA) を溶解させた 1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 20 mL を加えた。このとき、MCA 量は、PEI 樹脂上に導入された窒素量に対してほぼ等しい割合になるようにした (PEI600, 2.73 g; PEI1200, 2.71 g; PEI10000, 3.01 g)。この溶液を 50 °C、200 rpm で 6 h 攪拌した。ここでの反応を Fig. 2 に示す。得られた樹脂を純水、次いで 3 mol/L 硝酸、さらに純水にそれぞれ数回分散させ、超音波洗浄した。洗浄後の樹脂をメタノールに分散させて吸引ろ過した後、一晩真空乾燥し、得られた樹脂を CM-PEI 型樹脂とした。

#### 2.3.2 元素分離・定量操作

##### (1) イオン交換容量

CM-PEI 型樹脂 0.5 g を遠沈管に取り、0.5 mol/L 塩酸 10 mL を加え、振盪機にて 200 rpm で 24 h 振盪した。メンブレンフィルターを用いて樹脂をろ別、純水、メタノールで洗浄し、一晩真空乾燥させた。この樹脂 0.1 g を遠沈管に取り、0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 5 mL を加え、120 rpm で 2 h 振盪させた。上澄み液を希釈し、この溶液に含まれる Na をフレイム原子吸光分析 (FAAS) にて定量した。

##### (2) Cu 捕捉容量

回分式操作においては、CM-PEI 型樹脂 0.05 g を遠沈管に取り、5 mmol/L 硫酸銅(II)溶液 (pH 5) 20 mL を加え、120 rpm で 24 h 振盪した後、遠心分離した。上澄み液を希釈し、この溶液に含まれる Cu を FAAS にて定量した。

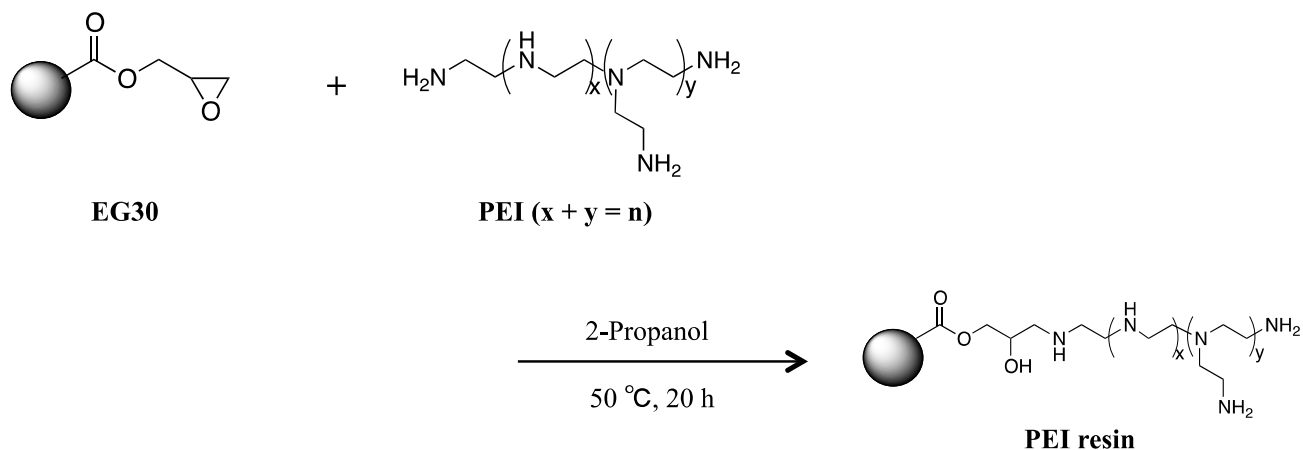


Fig. 1. Preparation of PEI resin

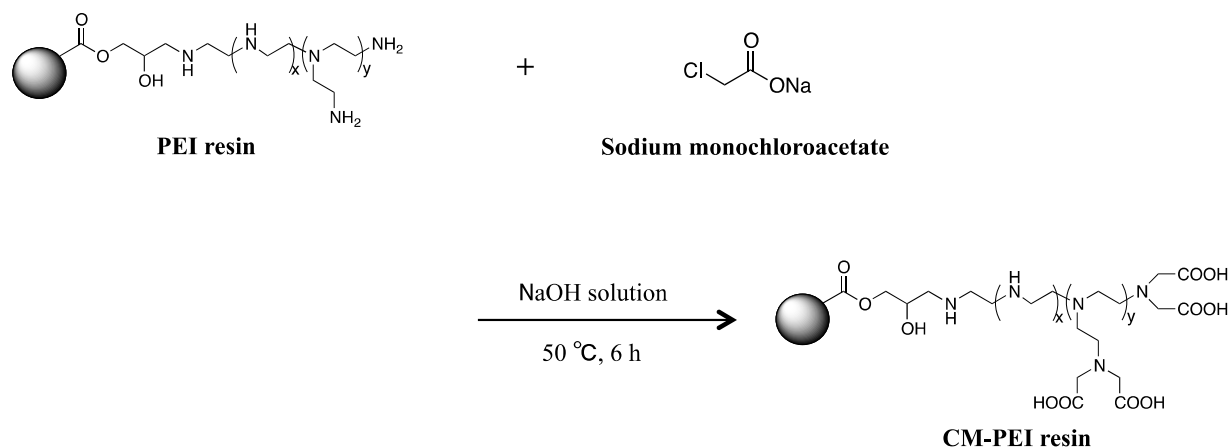


Fig. 2. Preparation of CM-PEI resin

流れ式操作においては、樹脂 0.25 g を固相抽出カートリッジ (6 mL 容量, GL Science) に充填し、メタノールを加え一晩放置した。アセトニトリル, 純水, 3 mol/L 硝酸, 純水, 0.1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液を順に通液して樹脂をコンディショニングした後, 0.5 mol/L 硫酸銅(II)溶液 2 mL を流速約 3 mL/min で通液した。純水 3 mL で樹脂を洗浄した後, 3 mol/L 硝酸 3 mL を加え 10 min 放置した。この溶液を 10 mL メスフラスコに受け, 引き続き純水 3 mL で洗浄してこの洗液もメスフラスコに受け, 最終的に純水でメスアップした。この溶液に含まれる Cu を吸光光度分析にて定量した。

### (3) 微量元素分離

CM-PEI 型樹脂 0.25 g を固相抽出カートリッジに充填し, メタノールに一晩浸した後, メタノール, 3 mol/L 硝酸, 純水, 0.1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液を順に通液して樹脂

をコンディショニングした。このカートリッジに, 各元素濃度が 0.1 mg/L になるよう添加した 5 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液 100 mL を通液した。純水 20 mL で樹脂を洗浄した後, 3 mol/L 硝酸 3 mL で捕捉された元素を溶出し, 純水 3 mL で洗浄し, 最終的に 10 mL に希釈した。この溶液に含まれる各元素を ICP 発光分光分析にて定量した。なお, 溶液の pH および通液速度を変化させ, それぞれの影響について検討した。

### (4) 塩製品中微量元素の定量

認証標準物質 (EnviroMAT™ Ground Water ES-L-1, Waste Water EU-L-1, SCP Science) に酢酸アンモニウムを 5 mmol/L になるように加え, pH を 5.5 に調整した。これらを用い, (3) と同様の操作により微量元素を分離, 定量した。

また, 市販の塩製品 15 g を取り, 2 mol/L 硝酸 15 mL

および純水を加えて溶解した。酢酸アンモニウムを 5 mmol/L になるように加え、純水で 300 mL に希釈した。この溶液の pH を 5.5 に調整し、(3)と同様の操作により微量元素を分離、定量した。また、溶液に各元素 5  $\mu\text{g}$  を添加し、添加回収試験を行った。

### 3. 研究結果と考察

#### 3.1 CM-PEI 型キレート樹脂の特性評価

本研究に用いた基材樹脂の平均粒径、比表面積、細孔容量および平均細孔径はそれぞれ 78.20  $\mu\text{m}$ , 141.9  $\text{m}^2/\text{g}$ , 0.533  $\text{mL}/\text{g}$  および 10.3  $\text{nm}$  であった。また PEI600 型樹脂, PEI1200 型樹脂および PEI10000 型樹脂の元素分析による窒素含有量はそれぞれ 5.99%, 5.95% および 7.29% となり、これらの値をもとに計算した窒素および PEI 含有量を **Table 1** に示す。

PEI の分子量が大きくなるにつれて導入される PEI 量 (mmol/g) は減少した。これは PEI 導入時に加えた PEI 量を分子に含まれる窒素の量で揃えたため分子量の大きな

ものほど加えた分子数が少ないため PEI 量 (mmol/g) は減少したと考えられる。一方、窒素含有量 (mmol/g) は、分子量が大きい PEI10000 が最も大きな値を示した。これは、導入される分子数は減少するが一分子あたりの窒素数が大きいためこのような結果になったと考えられる。

**Table 2** に CM-PEI 型樹脂のイオン交換容量とそれをもとに計算されたカルボキシメチル (CM) 化率とを示す。いずれの樹脂においても CM 化時に添加したほぼ同じ CM 化率になるよう MCA を加えていたため、CM 化率は同等の値となった。

続いて、CM-PEI 型樹脂の Cu 捕捉容量を **Table 3** に示す。回分式操作、流れ式操作に関わらず、分子量の大きな PEI を導入することにより Cu 捕捉容量は増大した。ここで、Cu 捕捉量 (mmol/g) を **Table 1** の窒素含有量 (mmol/g) で規格化した結果 (Cu/N) を **Table 3** に併せて示す。この結果を見る限り、今回用いた分子量の異なる PEI においては、回分式操作、流れ式操作ともに元素捕捉基の働きに大きな差は認められない。

**Table 1.** N contents and PEI contents in PEI resins

Resin	N content (mmol/g)	PEI content (mmol/g)
PEI600	4.28	0.285
PEI1200	4.25	0.146
PEI10000	5.21	0.022

**Table 2.**  $\text{Na}^+$  exchange capacities and carboxymethylation rate (CM/N)

Resin	$\text{Na}^+$ exchange capacity (mmol/g)	CM/N
CM-PEI600	0.47	0.11
CM-PEI1200	0.50	0.12
CM-PEI10000	0.53	0.10

**Table 3.** Cu adsorption capacities

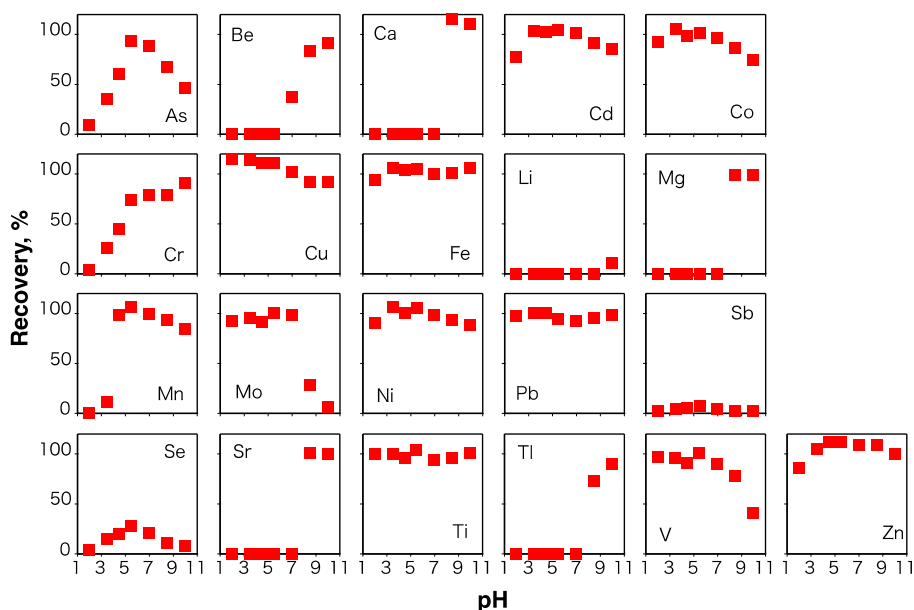
Resin	Adsorption capacity (mmol/g)		Cu/N	
	Batch	Flow	Batch	Flow
CM-PEI600	0.60	0.46	0.14	0.11
CM-PEI1200	0.70	0.50	0.16	0.12
CM-PEI10000	0.80	0.55	0.15	0.11

### 3. 2 CM-PEI 型樹脂の元素捕捉特性

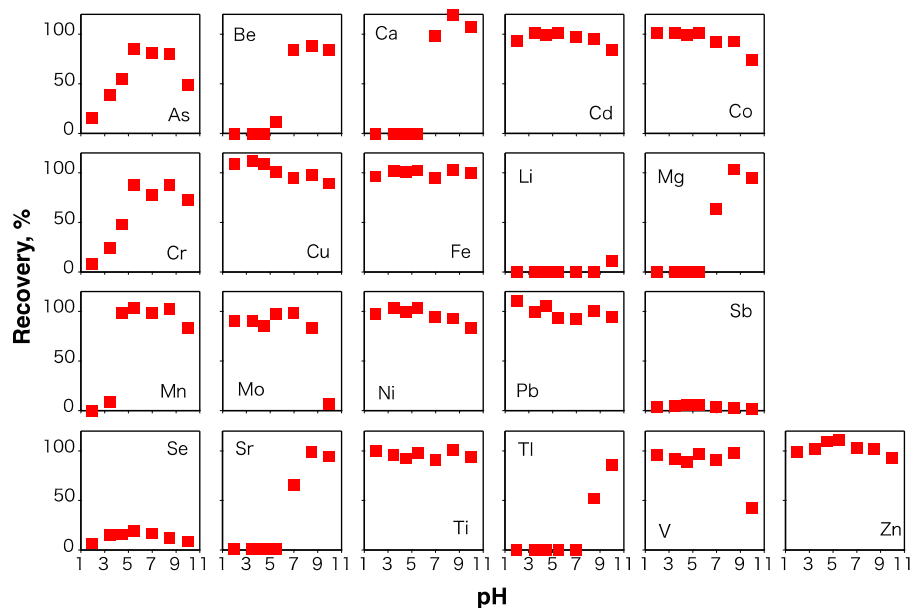
#### (1) pH の影響

各樹脂を用い、pH 2.0 - 10.0 において微量元素の分離を行った。その結果を Fig. 3 - Fig. 5 に示す。いずれの樹脂においても pH 2.0 - 7.0 まで Ca, Mg は捕捉されておらず、PEI 分子量による顕著な差は見られなかった。重金属

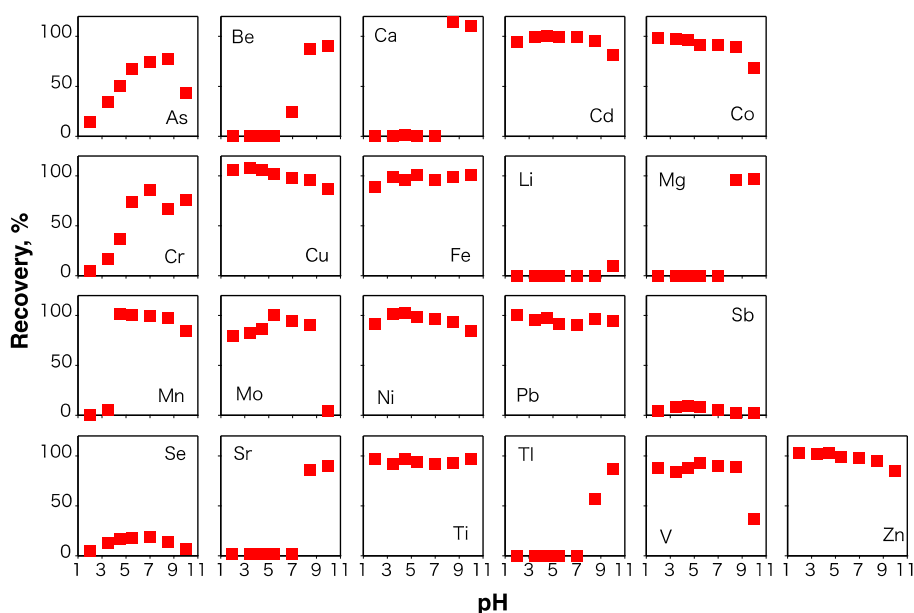
元素においては、例えば Cd の強酸性での回収率が PEI 分子量の増大とともにわずかに改善される傾向にあったが、他の元素においてはほぼ同等の挙動となった。水溶液中でオキソ酸イオンとして存在する Mo, V は、PEI 分子量の大きなものでより広い pH 範囲で捕捉される傾向にあったが、それも顕著とは言い難い程度であった。



**Fig. 3.** Effect of pH on the recovery of trace elements using CM-PEI600 resin. Extraction: Solution volume, 100 mL; each element, 10 µg; flow rate, 3 mL/min. Elution: 3 mol/L HNO<sub>3</sub>, final volume, 10 mL.



**Fig. 4.** Effect of pH on the recovery of trace elements using CM-PEI1200 resin. Extraction: Solution volume, 100 mL; each element, 10 µg; flow rate, 3 mL/min. Elution: 3 mol/L HNO<sub>3</sub>, final volume, 10 mL.



**Fig. 5.** Effect of pH on the recovery of trace elements using CM-PEI10000 resin. Extraction: sample volume, 100 mL; each element, 10 µg; flow rate, 3 mL/min. Elution: 3 mol/L HNO<sub>3</sub>, final volume, 10 mL.

以上のことから、今回の検討した範囲においては、PEI分子量は元素捕捉選択性に大きな影響を及ぼさないと考えられる。元素捕捉選択性は、導入したPEIのCM化率に大きく影響されることが明らかになっている<sup>(8)</sup>。

## (2) 流量の影響

各樹脂を用い、pH 5.5 に調整した各元素 0.1 mg/L を含む溶液を流量 3 - 100 mL/min に変化させて微量元素の分離を行ったところ、いずれの樹脂においても Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn の回収率がほぼ一定かつ定量的であった。そこで、プラスチックシリンジを用い、さらに高流量でこの溶液を通液し、かつ液量を 20 - 100 mL に変化させてこれら元素の捕捉について検討した。得られた結果を Fig. 6 に示す。ここで、図中の破線は通液した液量に含まれる各元素量を示しており、この破線と捕捉量とが一致した場合、捕捉率 100%であることを示している。PEI600 を導入した樹脂を用いた場合、Cd, Fe, Mo, Ni, Pb, V の 6 元素で、捕捉量が破線から下に外れており、捕捉量が低下したことがわかる。しかし手動で通液操作を行っていることによって高流量かつ不安定な流量となっていたにもかかわらず、PEI200, PEI10000 を導入した樹脂ではほぼ定量的な元素捕捉が可能であった。これは、分子量の大きい PEI が基材樹脂表面に導入されそれを CM 化することで細孔内への元素拡散が律速となることな

く元素を捕捉することが可能になっていること、分子量の大きい PEI がスパーサーの働きをし、その結果自由度が大きくなり多座配位能力が向上すること、などによるものと考えられる。以上より、元素捕捉迅速性の観点からは、分子量の大きい PEI の導入が有利であると考えられる。今回は、最も流量の影響を受けにくかった CM-PEI10000 型樹脂を最適樹脂と判断した。

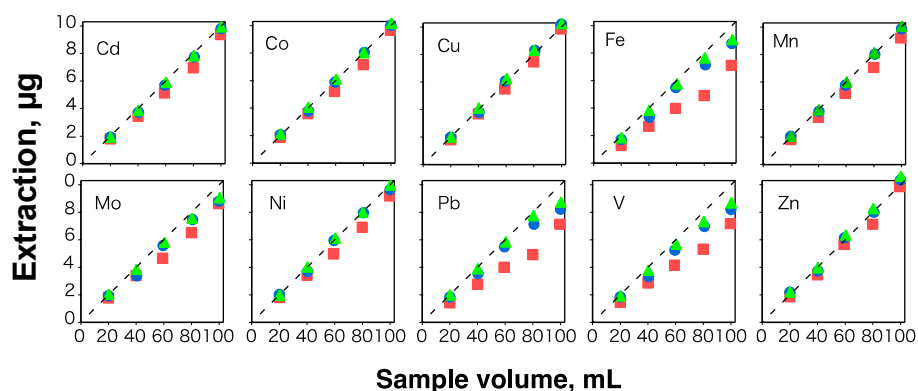
## 3. 3 塩製品中微量元素定量への応用

CM-PEI10000 型樹脂を用いる固相抽出法と ICP-AES とを組み合わせた方法を用い、塩製品中の 10 種の微量元素 (Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn) の定量に適用した。

### (1) 検量線および認証標準物質の分析

試料溶液 100 mL に添加する元素量を 0.01 µg ~ 10 µg の範囲で変化させたところ、いずれの元素においても良好な直線関係が得られた。

続いて、シリンジを用い、認証標準物質に含まれるこれら元素を分離した。地下水 (EnviroMAT™ Ground Water ES-L-1) および廃水 (Waste Water EU-L-1) の結果を Table 4 および Table 5 にそれぞれ示す。全ての元素で認証値とほぼ同様な値となったことから、シリンジを用いて高流量 (119 - 142 mL/min) で通液しても定量的な捕捉が達成されることが明らかとなった。



**Fig. 6.** Effect of sample volume on the extraction of elements with CM-PEI600 (■), CM-PEI1200 (●), or CM-PEI10000 (▲) resin under high flow rate condition. Extraction: Solution volume, 20 - 100 mL; each element, 2 - 10 µg; flow rate, 92 - 213 mL/min (using syringe). Elution: 3 mol/L HNO<sub>3</sub>, final volume, 10 mL.

**Table 4.** Result for the determination of some elements in certified reference material (Ground Water ES-L-1) after the solid-phase extraction using syringe

Element	Found <sup>a</sup> (mg/L)	Certified value (mg/L)
Cd	0.008 ± 0.0001	0.010
Co	0.051 ± 0.0005	0.051
Cu	0.020 ± 0.0002	0.020
Fe	0.016 ± 0.0010	0.021
Mn	0.102 ± 0.0019	0.098
Mo	0.008 ± 0.0003	0.011
Ni	0.008 ± 0.0002	0.010
Pb	0.001 ± 0.0018	0.002
V	0.007 ± 0.0009	0.010
Zn	0.019 ± 0.0002	0.021

Sample volume, 50 mL; flow rate, 136 - 142 mL/min. a. Mean ± standard deviation (n = 5).

**Table 5.** Result for the determination of some elements in certified reference material (Waste Water EU-L-1) after the solid-phase extraction using syringe

Element	Found <sup>a</sup> (mg/L)	Certified value (mg/L)
Cd	0.064 ± 0.0002	0.06
Co	0.220 ± 0.0032	0.20
Cu	0.292 ± 0.0022	0.26
Fe	0.111 ± 0.0029	0.11
Mn	0.318 ± 0.0022	0.30
Mo	0.103 ± 0.0057	0.10
Ni	0.220 ± 0.0104	0.20
Pb	0.109 ± 0.0015	0.10
V	0.115 ± 0.0039	0.12
Zn	0.061 ± 0.00253	0.06

Sample volume, 50 mL; flow rate, 119 - 130 mL/min. a. Mean ± standard deviation (n = 5).

**Table 6.** Result for the analysis of commercially available table salt using peristaltic pump

Element	Found <sup>a</sup> (mg/L)	Recovery (%)
Cd	ND	100 ± 1.8
Co	ND	98 ± 1.4
Cu	ND	105 ± 4.0
Fe	ND	88 ± 6.3
Mo	ND	84 ± 4.6
Ni	(0.047 ± 0.0033)	101 ± 7.0
Pb	ND	97 ± 3.4
V	ND	92 ± 1.1
Zn	ND	102 ± 0.7

Sample volume, 300 mL; flow rate, 10 mL/min. a. Mean ± standard deviation (n = 5). ND: Not detected.

## (2) 塩製品の分析

市販塩製品に含まれる微量元素の定量に適用した。得られた結果を **Table 6** に示す。ここではペリスタルティックポンプを用い、市販塩製品を溶解した試料溶液を通液した。なお、Mn については共存成分の影響を顕著に受け、回収率が極めて低下したことから、定量は断念した。ほとんどの元素は不検出であり、Ni においても検量線範囲を下回っていた。しかし、添加回収試験の結果、各元素の回収率は 84 - 105%と良好であった。また、シリンジを用い 100 - 125 mL/min で通液して添加回収試験を行ったところ、Fe, Mo, V の回収率はそれぞれ 41%, 28%, 64%に低下したが、それ以外の元素においては 81 -119%の回収率を得た。

以上より、CM-PEI10000 型樹脂を用いる固相抽出法は、Na, K, Ca, Mg などを大量に含む市販塩製品を溶解した試料溶液から、Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn を迅速に分離することができる優れた方法であることが明らかとなった。

## 4. まとめ

以上の結果より、分子量の大きな PEI を導入し、そのアミノ基の一部を CM 化したキレート樹脂は、元素捕捉選択性に加え、元素捕捉迅速性も有することが明らかとなった。市販キレート樹脂を用い、流れ式操作により元素を捕捉する場合、定量的な元素捕捉のために流量は数 mL/min

程度とするのが一般的であったが、本研究により開発した CM-PEI10000 型樹脂は 100 mL/min 以上の流量でも多種の元素を定量的に捕捉することができる。この樹脂は市販塩製品中の微量元素の迅速な分離に適用可能な能力を有しており、今後その適用が期待される。

## 文 献

- [1] 伊藤彰英, 岩田浩介, 紀杉, 藪谷智規, 木全千泉, 猿渡英之, 原口紘丞, *分析化学*, **1998**, *47*, 109.
- [2] 山田浩, 紀杉, 伊藤彰英, 千葉光一, 原口紘丞, *分析化学*, **2001**, *50*, 433.
- [3] 水戸誠哉, 大畑昌輝, 古田直紀, *分析化学*, **2003**, *52*, 575.
- [4] 野口修, 赤坂睦子, 大島光子, 本水昌二, *分析化学*, **2009**, *58*, 127.
- [5] S. Kagaya, Y. Saeki, D. Morishima, R. Shirota, T. Kajiwara, T. Kato, M. Gemmei-Ide, *Anal. Sci.*, **2013**, *29*, 1107-1112.
- [6] S. Kagaya, E. Maeba, Y. Inoue, W. Kamichatani, T. Kajiwara, H. Yanai, M. Saito, K. Tohda, *Talanta*, **2009**, *79*, 146.
- [7] S. Kagaya, Y. Inoue, *Anal. Sci.*, **2014**, *30*, 35-42.
- [8] S. Kagaya, T. Kajiwara, M. Gemmei-Ide, W. Kamichatani, Y. Inoue, *Talanta*, **2016**, *147*, 342-350.



## Development of Chelating Resin for High-Throughput Separation of Trace Elements

Shigehiro Kagaya

University of Toyama

### Summary

A chelating resin immobilizing carboxymethylated polyethyleneimine (CM-PEI) has excellent ability for separation of trace elements. The CM-PEI resin can extract some trace elements, such as Ni, Cu, and Mo, over the wide pH range; however, alkali and alkaline earth elements are not collected under acidic and neutral conditions. In this study, it was found that the molecular weight of CM-PEI on the resin affects the rapidity for the extraction of the elements.

The PEIs, which have different molecular weights (ca. 600, ca. 1200, and ca. 10000), were immobilized on a resin, which was prepared by suspended polymerization using glycidyl methacrylate as a monomer and ethylene glycol dimethacrylate as a cross-linking agent. The amino group in the PEI immobilized on the resin was then carboxymethylated using sodium monochloroacetate in the alkaline solution.

The obtained resins had the ability for the selective extraction of the elements described above; almost the same tendencies for the effect of pH on the extraction of the elements were observed in all of the resins. In the effect of flow rate on the extraction of the elements, these resins were able to quantitatively extract Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, and Zn at the flow rate of ca.100 mL/min. Especially, the CM-PEI10000 resin could extract these element quantitatively even in the range of 119 - 154 mL/min. These results indicate that the resin immobilizing CM-PEI, which has large molecular weight, is effective for the rapid extraction of the elements.

The solid-phase extraction (SPE) technique using the CM-PEI10000 resin was applied to separating trace element prior to their inductively coupled plasma atomic emission spectrometric (ICP-AES) determination. The combined method with the SPE and ICP-AES was useful for the analyses of certified reference materials (EnviroMAT<sup>TM</sup> Ground Water ES-L-1, Waste Water EU-L-1, SCP Science). The method was also applicable to the analysis of a commercially available table salt.