

## キレート樹脂焼結多孔体を用いる微量元素の固相抽出技術

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、Cd, Cu, Pb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～中性で捕捉しない。しかし、一般にキレート樹脂は微粒子状であるためカートリッジなどに充填して使用するが、多様な形状に成型することができれば様々な用途への応用が期待される。微粒子状物質の成型加工技術として、熱により固め、連続気孔構造を持つ焼結多孔体を生成させる技術があるが、キレート樹脂を用いた焼結体を調製し、微量元素の固相抽出に適用した例はこれまで見当たらない。

そこで今回、市販の微粒子状CM-PEI型樹脂(Presep PolyChelate, 和光純薬工業)と微粒子状ポリエチレンとを混合し、加熱焼結することにより円板形のキレート樹脂焼結多孔体を調製し、これらの元素捕捉選択性、迅速性について詳細に評価し、塩製品分析への適用性を明らかにすることを目的とし、検討を行った。

**【実験】** Presep PolyChelate と微粒子状ポリエチレン(フローセン, 住友精化)とを等量混合し、板型焼結用金型に充填して130℃で20min加熱した。空冷の後、金型から取り出し、板形(厚さ3mm)キレート樹脂焼結多孔体を得た。板形焼結多孔体は直径47mmにくりぬき(円板形)、これを市販ろ過装置に装着した。円板形キレート樹脂焼結体をコンディショニングした後、微量元素を含む試料溶液を50 mL/minで通液した。純水で洗浄後、3 mol/L 硝酸10 mLを5 mL/minで通液し、捕捉された元素を溶出した。この溶液に含まれる元素をICP発光分光分析にて定量した。

**【結果と考察】** 元素捕捉に及ぼすpHの影響について検討したところ、微粒子状キレート樹脂と円板形キレート樹脂焼結多孔体との間に大きな差異は認められなかった。このことから、焼結操作によるキレート樹脂の能力低下はほとんどないと考えられる。流量の影響について検討した結果、少なくとも70 mL/minまではCd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V, Znを90%以上の回収率で捕捉可能であった。捕捉されたこれらの元素は、3 mol/L 硝酸10 mLで定量的に溶出された。円板形キレート樹脂焼結多孔体を用いる固相抽出技術を塩製品中微量元素の分離に応用したところ、添加回収率はMoを除き90-98%であり、塩製品に含まれるCu, Fe, Mn, Niを検出することが可能であった。

### 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。数ある脱塩操作の中で、キレート樹脂を用いる固相抽出法は、操作が簡便であり、有用な方法の一つである。最も利用されているキレート樹脂は、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である。IDA型樹脂は、数多く市販されて

おり、多元素同時捕集が可能であるため便利であるが<sup>(1-4)</sup>、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言い難い。この問題を解決するために、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)が近年開発されている<sup>(5-8)</sup>。この樹脂は、Cd, Cu, Pb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>(6-8)</sup>。しかしながら、微粒子状であるこの樹脂は、カラム充填など、取り扱いに若干の難がある。この樹脂の能力を維持したまま様々な形に成型することができれば、取り扱いやすさが改善され、また形によっては通液面積を拡大できるため検体処理効率の向上も期待できると考える。

微粒子状物質を成型加工する方法の一つに、熱により固め、連続気孔構造を有する焼結体を生成させる技術がある<sup>(9)</sup>。これまでにイオン交換樹脂を微粒子状ポリエチレンと混合して焼結し、円柱形の多孔体を調製した報告がある<sup>(10)</sup>。しかしながら、キレート樹脂を用いた焼結多孔体を調製した報告はこれまで見当たらない。

そこで本研究では、微粒子状 CM-PEI 型キレート樹脂を微粒子状ポリエチレンと混合し、加熱焼結することにより、円柱形および円板形のキレート樹脂焼結多孔体を調製し、これらの元素捕捉選択性、迅速性について詳細に評価して塩製品分析への適用性を明らかにすることを目的とし、検討を行った。今回、キレート樹脂には市販品を用いることとし、CM-PEI 型キレート樹脂である Presep PolyChelate (和光純薬工業)、類似構造を有する Nobias Chelate PA-1 (日立ハイテックフィールドディング)、また比較のために IDA 型キレート樹脂である InertSep ME-1, ME-2 (GL サイエンス) について元素捕捉能力を比較検討し、焼結多孔体調製に適した樹脂を選定した。

## 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。

日立ハイテクノロジー製卓上顕微鏡 TM3030 Miniscope (走査型電子顕微鏡, SEM) はキレート樹脂焼結多孔体の観察に使用した。キレート樹脂およびキレート樹脂焼結多孔体の元素捕捉特性の評価には、日立ハイテクノロジー製 Z-5000 形偏光ゼーマン原子吸光度計 (フレーム形, FAAS) および PerkinElmer 製 Optima7300 DV ICP 発光分光分析 (ICP-AES) 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

キレート樹脂は、Presep PolyChelate (和光純薬工業)、

Nobias Chelate PA-1 (日立ハイテックフィールドディング)、InertSep ME-1 および ME-2 (GL サイエンス) の中から選定した。キレート樹脂焼結多孔体の調製には、選定したキレート樹脂および微粒子状ポリエチレン (フローセン, 中位粒度 85 mesh, 住友精化)<sup>(10)</sup> 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 Y 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 キレート樹脂の選定

キレート樹脂 4 種を充填した市販カートリッジを用い、21 種の元素の捕捉に及ぼす pH の影響ならびに流量の影響について検討した。カートリッジに、メタノール 3 mL, 3 mol/L 硝酸 10 mL, 純水 20 mL, 0.1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 10 mL を順に通液し、樹脂をコンディショニングした。続いて 21 種の元素を含む 5 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液 (各元素濃度 0.1 mg/L) 100 mL を通液し、微量元素を捕捉させた。純水 20 mL をカートリッジに通液して洗浄後、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-AES にて定量した。

### 2.3.2 キレート樹脂焼結多孔体の調製

既報<sup>(10)</sup>に従って調製した。Presep PolyChelate と微粒子状ポリエチレンとを等量混合し、円柱型または板型焼結用金型のキャビティに振動させながら充填した。金型に蓋をした後、130°C に設定した恒温槽中で 20 min 加熱した。その後、金型を空冷し、円柱形 (直径 9 mm, 高さ 10 mm) または板形 (厚さ 3 mm) キレート樹脂焼結多孔体を得た。板形キレート樹脂焼結多孔体は直径 47 mm にくり抜いて使用した。

### 2.3.3 元素分離・定量操作

#### (1) Cu 捕捉容量

円板形キレート樹脂焼結多孔体について、回分式操作において検討した。円板形キレート樹脂焼結多孔体を一晩真空乾燥させた。これを 5 mmol/L 硫酸銅(II)溶液 (pH 5) に浸漬し、24 h 放置した。上澄み液中の Cu を FAAS にて

定量した。

また、流れ式操作においても検討した。真空乾燥した円板形キレート樹脂焼結多孔体を PTFE ガasket に装着し、ろ過装置に組み込んだ (Fig. 1)。0.5 mol/L 硫酸銅(II) 溶液 200 mL を 24 h 循環させた。この溶液を希釈し、これに含まれる Cu を FAAS にて定量した。

## (2) 微量元素分離

円柱形キレート樹脂焼結多孔体においては、下フリットを挿入した固相抽出カートリッジ (6 mL, GL サイエンス) に挿入して使用した。カートリッジにメタノールを加え、一晩含浸させた。このカートリッジに、メタノール 3 mL, 3 mol/L 硝酸 10 mL, 純水 20 mL, 0.1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 10 mL を順に通液し、樹脂をコンディショニングした。続いて 21 種の元素を含む 5 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液 (各元素濃度 0.1 mg/L) 100 mL を通液し、微量元素を捕捉させた。純水 20 mL をカートリッジに通液して洗浄後、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-AES にて定量した。なお、溶液の pH および流量を変化させ、それぞれの影響について検討した。

円板形キレート樹脂焼結多孔体においては、あらかじめメタノールに一晩含浸させたものを Fig. 1 のろ過装置に装着し、同様の手順により元素を捕捉させた。純水 80 mL を通液して洗浄後、3 mol/L 硝酸 10 mL を約 7 mL/min で通液して捕捉された元素を溶出した。この溶液に内標準元素である Y を 10  $\mu$ g 添加し、溶液に含まれる各元素を

ICP-AES にて定量した。なお、この検討においても溶液の pH および流量ならびに溶出時の液量および流量を変化させ、それぞれの影響について検討した。

## (3) 実試料分析への応用

円板形キレート樹脂焼結多孔体を用い、認証標準物質および塩製品に含まれる微量元素の分離に適用した。

検量線は、各元素を種々の濃度になるよう添加した 5 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液 100 mL (pH 5.5) を用いて円板形キレート樹脂焼結多孔体を用いた固相抽出を行い、3 mol/L 硝酸 10 mL で溶出した溶液 (Y 10  $\mu$ g 添加) を用いて作成した。検出限界は、各元素を添加していない 5 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液 300 mL を用い、固相抽出後の溶液を ICP-AES に供し、各元素を定量して (n = 10) 得られた値の標準偏差の 3 倍に相当する濃度とした。

認証標準物質 (EnviroMAT<sup>TM</sup> Ground Water ES-L-1, Waste Water EU-L-3, SCP Science) の分析においては、それぞれの認証標準物質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、(2) と同様の操作により微量元素を分離、定量した。

塩製品の分析においては、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、0.1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 15 mL を加えた後、純水で 300 mL に希釈した。この溶液を、メンブレンフィルター (Merck Millipore, オムニポアメンブレン, 直径 47 mm, 孔径 0.45  $\mu$ m) を用いてろ過した後、pH を 5.5 に調整し、(2) 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  $\mu$ g を添加し、添加回収試験を行った。

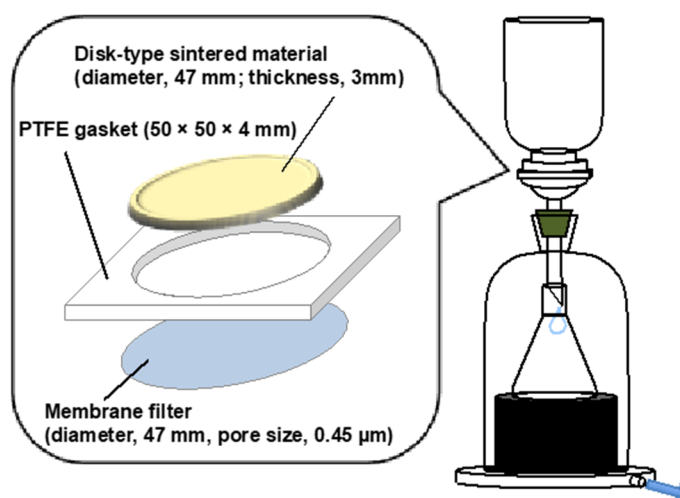


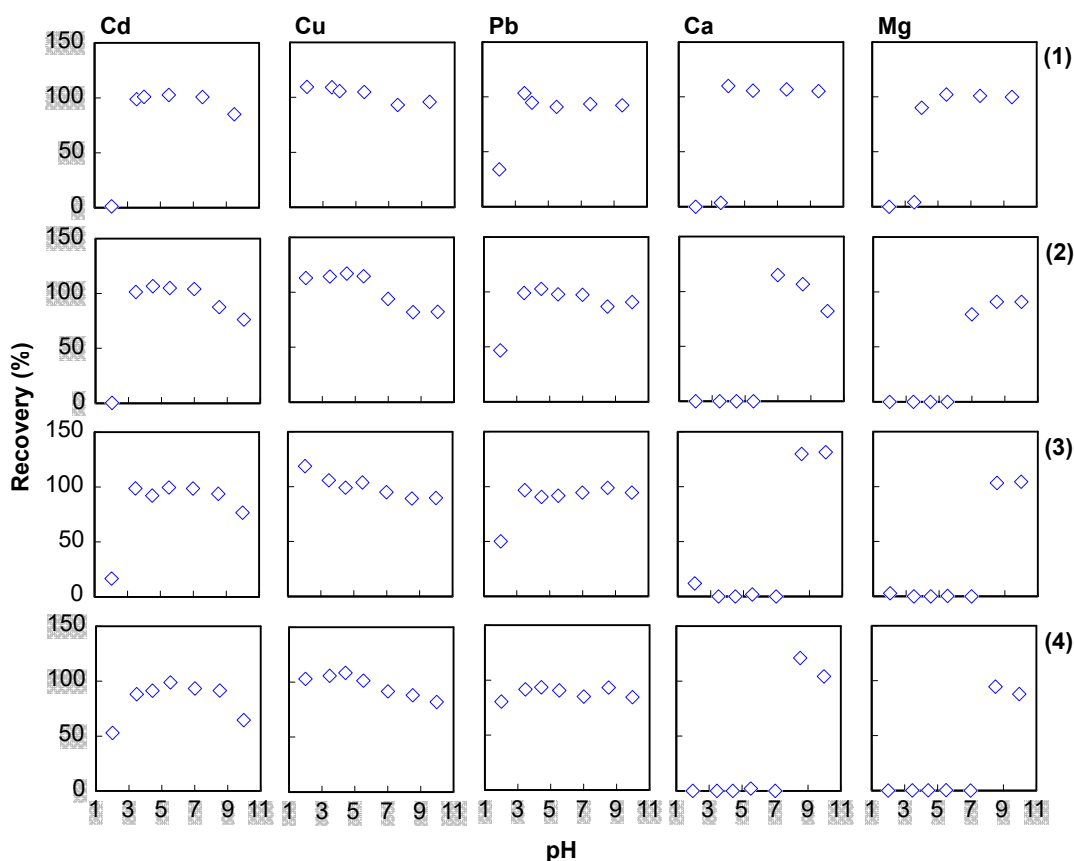
Fig. 1. Apparatus for solid-phase extraction of trace elements using a disk-type sintered material containing chelating resin.

### 3. 研究結果

#### 3.1 キレート樹脂の選定

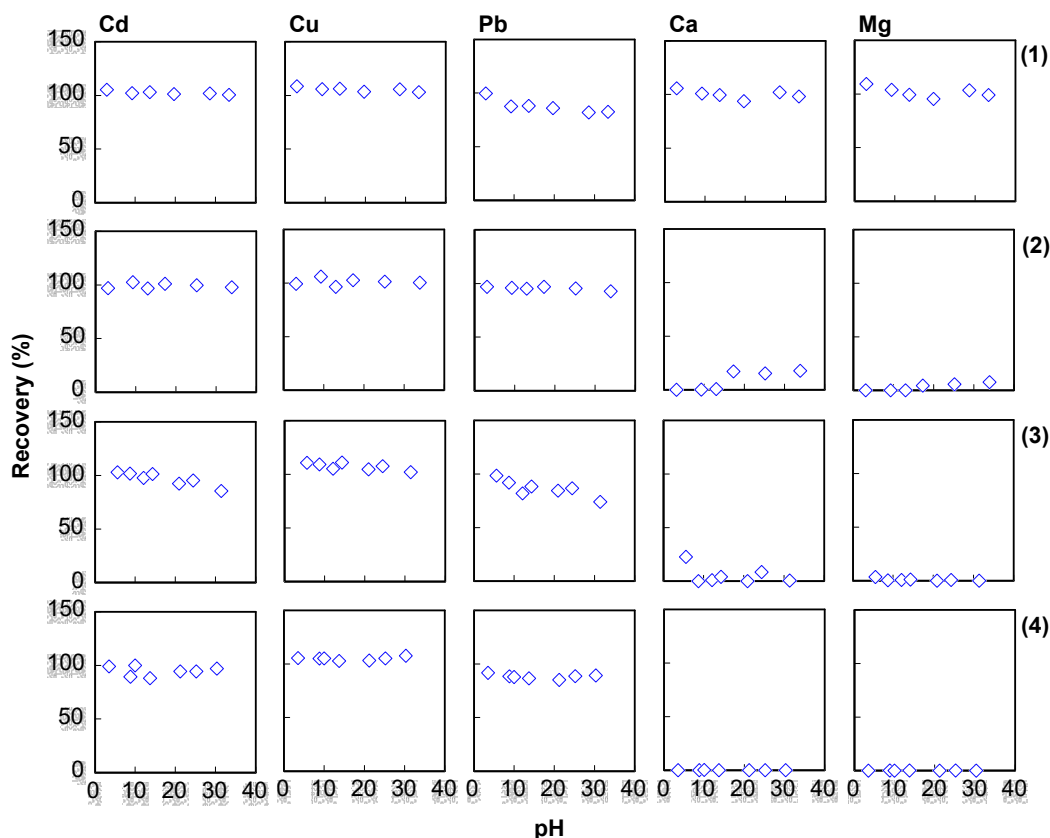
キレート樹脂焼結多孔体の調製に先立ち、キレート樹脂の選定を行った。焼結多孔体の調製においては疎水性ポリエチレンを用いることから、キレート樹脂には親水性メタクリレート樹脂を基材とする4種の市販品を選び、微量元素の固相抽出に及ぼすpHの影響ならびに流量の影響について検討した。得られた結果の一部を **Fig. 2**, **Fig. 3** に示す。**Fig. 2** より、いずれのキレート樹脂も Cd, Cu, Pb など多くの元素を広い pH 範囲で定量的に捕捉可能であり、元素捕捉基としてイミノ二酢酸基を導入した InertSep ME-1 は弱酸性領域から Ca, Mg を捕捉し、その他の樹脂は少なくとも酸性～中性領域までこれら元素を捕捉しなかった。InertSep ME-1 以外の樹脂には、元素捕捉に寄与するアミノカルボン酸基に加え、元素反発に寄与するアミ

ノ基が存在しており、これらが Ca, Mg の捕捉を阻害したものと考えられる<sup>(8)</sup>。Ca, Mg は塩製品に多量に含まれる主要元素であり、これらの共存は微量元素の定量をしばしば妨害することから、微量元素を捕捉する pH において捕捉されないことが望ましい。したがって、InertSep ME-1 以外のキレート樹脂が焼結多孔体用には適していると考えられる。また、**Fig. 3** には pH 5.5 で定量的に捕捉された幾つかの元素の結果を示しているが、いずれの樹脂においても少なくとも 30 mL/min までの流量では元素の捕捉は顕著に影響を受けなかった。中でも分子量の大きい元素捕捉基を導入した Presep PolyChelate が最も優れていた。以上の結果から、分子量の最も大きなカルボキシメチル化ポリエチレンイミンを元素捕捉基として導入した Presep PolyChelate を焼結多孔体用のキレート樹脂として選定した。



**Fig. 2.** Effect of pH on the recoveries of some elements using 4 kinds of commercially available chelating resins.

Extraction: Sample volume, 100 mL; each element, 10  $\mu$ g; flow rate, 3 mL/min. Elution: 3 mol/L HNO<sub>3</sub>, 3 mL; final volume, 10 mL. (1) InertSep ME-1. (2) InertSep ME-2. (3) Nobias Chelate PA-1. (4) Presep PolyChelate



**Fig. 3.** Effect of flow rate on the recoveries of some elements using 4 kinds of commercially available chelating resins. Extraction: Sample volume, 100 mL; each element, 10  $\mu\text{g}$ ; pH, 5.5. Elution: 3 mol/L  $\text{HNO}_3$ , 3 mL; final volume, 10 mL. (1) InertSep ME-1. (2) InertSep ME-2. (3) Nobias Chelate PA-1. (4) Presep PolyChelate.

### 3. 2 キレート樹脂焼結多孔体の特徴

キレート樹脂焼結多孔体の外観ならびに表面、側面および断面の SEM 画像を Fig. 4 に示す。SEM 画像より、溶融したポリエチレン微粒子が、キレート樹脂を覆い隠すことなく、連続気孔構造を保ちながら、樹脂を保持していることがわかる。表面、側面、断面の様子がほとんど変わらないことから、焼結多孔体の中にキレート樹脂が満遍なく存在していると考えられる。

続いて、円板形キレート樹脂焼結多孔体(1.99 g)を用い、Cu 捕捉容量について検討した。回分式操作での Cu 捕捉容量は 0.031 mmol/g であった。ここで、キレート樹脂多孔体はキレート樹脂とポリエチレン微粒子とを等量混合して調製していることから、焼結多孔体中のキレート樹脂の Cu 捕捉容量に換算すると 0.061 mmol/g となる。これは、Presep PolyChelate の Cu 捕捉容量 0.30 mmol/g<sup>(5)</sup> に比べ約 1/5 の値であった。円板形キレート樹脂焼結多孔体の断面を観察したところ、表面は Cu 捕捉により青色を呈して

いたが、内部はほぼ白色のままであった。焼結に用いたポリエチレンの疎水性により、Cu 溶液が内部まで浸透しなかったと考えられる。したがって、キレート樹脂焼結多孔体を元素捕捉に用いる際には、減圧、加圧など、強制的に試料溶液を内部に浸透させることが重要であることが明らかとなった。

以上を踏まえ、流れ式操作により Cu 捕捉容量について検討したところ、0.11 mmol/g となった。キレート樹脂あたりに換算すると 0.22 mmol/g となり、樹脂のみに比べ若干低い値となった。この時、キレート樹脂焼結多孔体の表面部、内部ともに青色を呈していたが、底面部の色が薄かった。キレート樹脂焼結多孔体の下にはメンブレンフィルターを敷いており、これが影響した可能性も考えられるが、この点については現在検討中である。

### 3. 3 キレート樹脂焼結多孔体の元素捕捉特性

#### 3. 3. 1 pH の影響

円柱形キレート樹脂焼結多孔体および微粒子状 Presep

PolyChelateを用い、元素捕捉に及ぼす pH の影響について検討した結果を Fig. 5 に示す。いずれの元素において

もキレート樹脂焼結多孔体と微粒子状キレート樹脂との間に顕著な差は認められなかった。このことから、焼結するこ

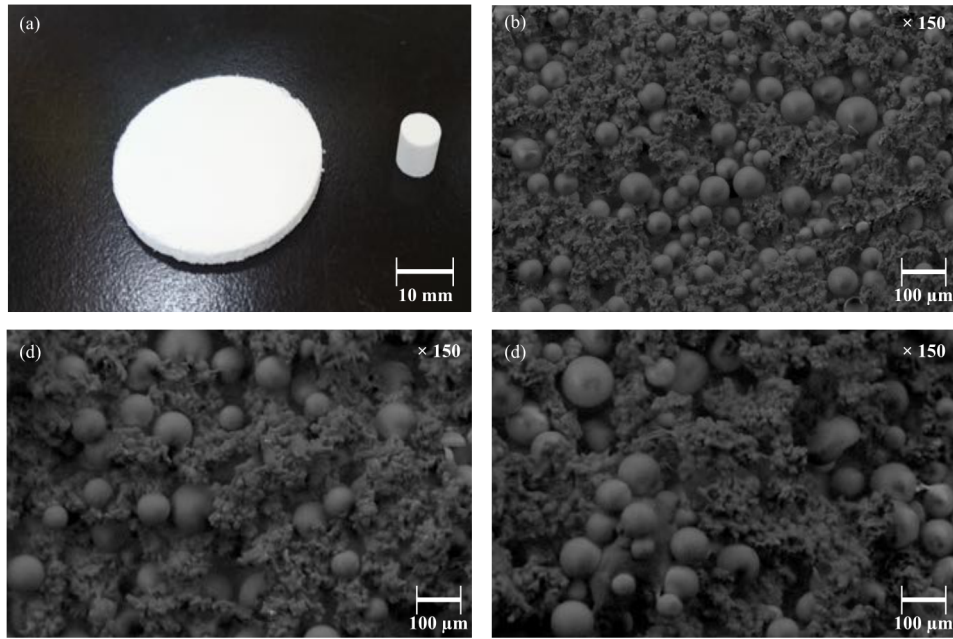


Fig. 4. Photograph and SEM images of sintered materials containing Presep PolyChelate.

(a) Appearance. (b) Surface. (c) Side. (d) Cross-section.

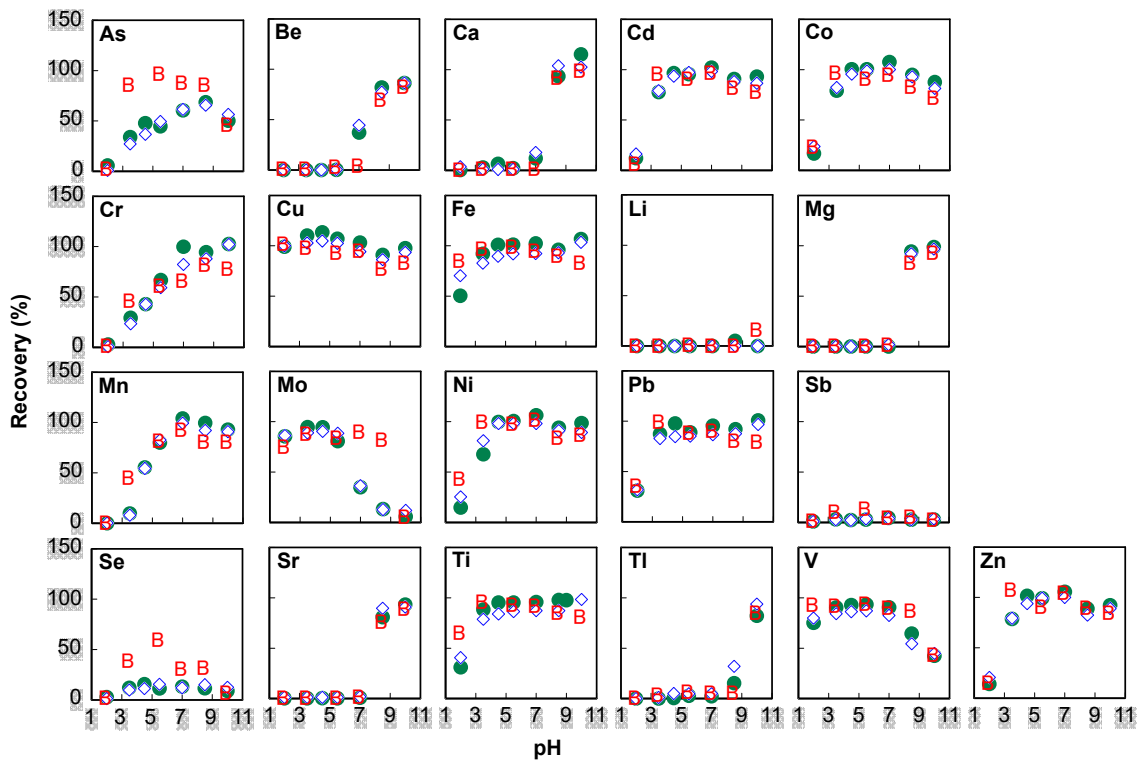


Fig. 5. Effect of pH on the recoveries of some elements using powdery Presep PolyChelate (◇) and cylinder-type (●) and disk-type (■) sintered materials containing Presep PolyChelate.

Extraction: Solution volume, 100 mL; each element, 10 μg; flow rate, 10 mL/min. Elution: 3 mol/L HNO<sub>3</sub>, 10 mL.



とによるキレート樹脂の元素捕捉選択性への影響はほとんどないと考えられる。

この結果を踏まえ、円板形キレート樹脂焼結多孔体を用い、元素捕捉に及ぼす pH の影響について検討した。その結果を Fig. 5 に併せて示す。ほとんどの元素で、微粒子状キレート樹脂、円柱形キレート樹脂焼結多孔体とほぼ同様の結果が得られた。なお、As および Se において、円板形キレート樹脂焼結多孔体の回収率が他のものに比べ高くなっていた。微粒子状キレート樹脂を用いた検討では 0.25 g の樹脂を、円柱形キレート樹脂焼結多孔体を用いた検討では 0.21 g の焼結多孔体をカートリッジに充填しており、それぞれキレート樹脂充填量は 0.25 g, 0.11 g となる。円板形キレート樹脂焼結多孔体は 1.99 g であり、含有するキレート樹脂量は 0.99 g である。これらキレート樹脂量の差が As, Se の捕捉挙動に影響を及ぼした可能性が考えられるが、詳細については現在検討中である。

以上の結果から、今後の検討では、Presep PolyChelate による元素の捕捉に適した pH である 5.5<sup>(5)</sup> で元素を捕捉することにした。なお、この条件では、11 元素 (Cd, Co, Cu,

Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V, Zn) の定量的捕捉が可能である。

### 3. 3. 2 流量の影響

円板形キレート樹脂焼結多孔体を用い、元素捕捉に及ぼす試料溶液の流量の影響について検討した結果を Fig. 6 に示す。Fig. 5 において pH 5.5 で定量的な回収が達成された 11 元素の回収率は、いずれも少なくとも流量 70 mL/min までは 90% 以上であった。このことから、円板形キレート樹脂焼結多孔体は高流量条件下でも元素捕捉を達成できることが明らかとなった。微粒子状キレート樹脂をカートリッジに充填して使用する場合に比べ、円板形キレート樹脂焼結多孔体を用いる場合は通液面積が大きいいため、同じ流量でも試料溶液の線速度は円板形キレート樹脂焼結多孔体の方が小さくなり、これは元素捕捉に有利に働くと予想される。以上のことから、円板形キレート樹脂焼結多孔体は、試料溶液を大量に通液する場合に有用であると考えられる。今後の検討では、流量を 50 mL/min で試料溶液を通液することにした。

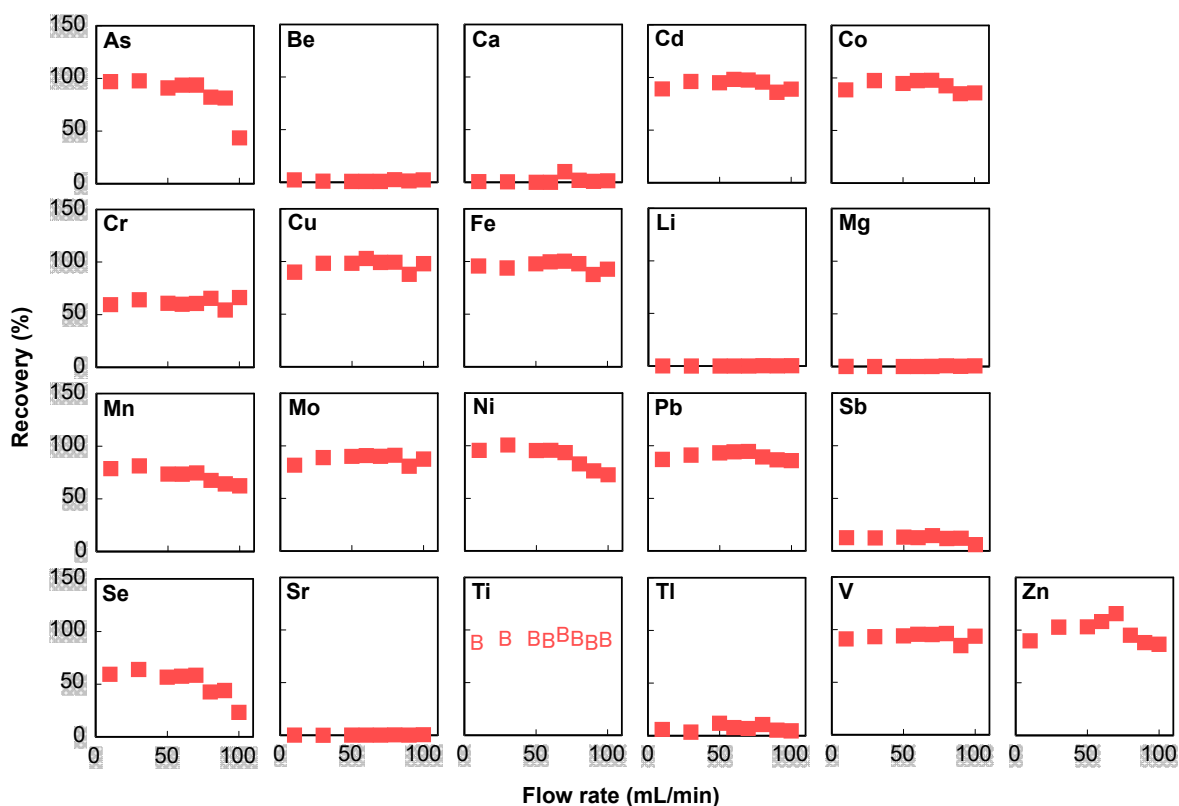


Fig. 6. Effect of flow rate on the extraction of some elements using disk-type sintered material containing Presep PolyChelate. Extraction: Solution volume, 100 mL; each element, 10 µg; pH, 5.5. Elution: 3 mol/L HNO<sub>3</sub>, 10 mL.

### 3. 3. 3 溶出条件

元素捕捉後の円板形キレート樹脂焼結多孔体を用い、定量的に捕捉された 11 元素の溶出条件について検討した。なお、硝酸濃度を小さくした場合、溶出が不十分になる可能性があることから<sup>6)</sup>、今回は 3 mol/L 硝酸を用いて検討した。まず、円板形キレート樹脂焼結多孔体を 10-50 mL の 3 mol/L 硝酸に浸し、10 min 放置したところ、いくつかの元素においては 50 mL の溶液に浸した場合にのみ定量的な溶出が達成されたが、それ以外の元素では溶出率は低かった。これは、円板形キレート樹脂焼結多孔体中に溶液が侵入しにくいためではないかと推測される。続いて、元素捕捉後、ろ過装置に 3 mol/L 硝酸 10 mL を添加し、流量 1-7 mL/min で通液して溶出を試みた。その結果、いずれの流量においても定量的な溶出が可能であった。以上のことから、溶出は 3 mol/L 硝酸 10 mL を用い、流量 5 mL/min で通液することにした。

### 3. 4 実試料分析への応用

円板形キレート樹脂焼結多孔体を用いる固相抽出技術と ICP-AES とを組み合わせた方法を用い、塩製品中の 11 種の微量元素 (Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V, Zn) の定量に適用した。

#### 3. 4. 1 検量線および検出限界

検量線は、0.01-10 µg の範囲で各元素を添加した 5 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液 100 mL を円板形キレート

樹脂焼結多孔体に通液し、3 mol/L 硝酸 10 mL にて溶出した溶液を ICP-AES に供して作成した。いずれの元素においても良好な直線関係が得られた。

検出限界、定量下限値は、5 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液 300 mL、10 検体に含まれる微量元素を固相抽出後、ICP-AES にて定量し、それぞれ得られた定量値の標準偏差の 3 倍の値、10 倍の値、と定義した。定量値、検出限界、定量下限を **Table 1** に示す。定量値、すなわちブランク値はいずれも ICP-AES の検出限界を下回っていた。

#### 3. 4. 2 認証標準物質の分析

本法における実試料への適用性について検討するため、認証標準物質に含まれるこれら元素を分離し、定量した。地下水 (EnviroMAT™ Ground Water ES-L-1)、廃水 (Waste Water EU-L-3) の結果を **Table 2**, **Table 3** にそれぞれ示す。なお、これらには Ti の認証値が示されていないため、Ti 定量は行わなかった。多くの元素で認証値とほぼ同様な値となったことから、本法は地下水、廃水などの試料に含まれる微量元素の分離に適用できることが明らかとなった。

#### 3. 4. 3 塩製品の分析

以上の結果を踏まえ、市販塩製品に含まれる微量元素を分離し、定量した。また、市販塩製品を溶解した溶液に微量元素を添加し、回収試験を行った。得られた結果を **Table 4** に示す。Mo は共存成分の影響を顕著に受け、添

**Table 1.** Limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) for each element with solid-phase extraction using disk-type sintered material containing Presep PolyChelate

Element	Blank, µg	LOD, µg	LOQ, µg
Cd	N.D.	0.002	0.008
Co	N.D.	0.002	0.006
Cu	N.D.	0.015	0.051
Fe	N.D.	0.004	0.015
Mn	N.D.	0.001	0.005
Mo	N.D.	0.014	0.046
Ni	N.D.	0.003	0.009
Pb	N.D.	0.034	0.112
Ti	N.D.	0.002	0.007
V	N.D.	0.013	0.042
Zn	N.D.	0.048	0.159

N.D.: Not detected (The obtained value was less than the LOD in ICP-AES)



**Table 2.** Result for the determination of some elements in certified reference material (Ground Water ES-L-1) after the solid-phase extraction using disk-type sintered material containing Presep PolyChelate

Element	Found <sup>a</sup> (mg/L)	Certified value (mg/L)
Cd	0.009 ± 0.0002	0.010
Co	0.047 ± 0.0017	0.051
Cu	0.019 ± 0.0003	0.020
Fe	0.017 ± 0.0011	0.021
Mn	0.076 ± 0.0023	0.098
Mo	0.009 ± 0.0004	0.011
Ni	0.009 ± 0.0005	0.010
Pb	0.002 ± 0.0001	0.002
V	0.009 ± 0.0005	0.010
Zn	0.019 ± 0.0008	0.021

a. Mean ± standard deviation (n = 3)

**Table 3.** Result for the determination of some elements in certified reference material (Waste Water EU-L-3) after the solid-phase extraction using disk-type sintered material containing Presep PolyChelate

Element	Found <sup>a</sup> (mg/L)	Certified value (mg/L)
Cd	0.0225 ± 0.0004	0.0228
Co	0.0812 ± 0.0015	0.0825
Cu	0.1058 ± 0.0016	0.1060
Fe	0.0554 ± 0.0013	0.0580
Mn	0.1192 ± 0.0018	0.122
Mo	0.0387 ± 0.0012	0.0397
Ni	0.0821 ± 0.0019	0.0834
Pb	0.0401 ± 0.0010	0.0418
V	0.0475 ± 0.0005	0.0495
Zn	0.0265 ± 0.0008	0.0305

a. Mean ± standard deviation (n = 5)

**Table 4.** Result for the analysis of commercially available table salt

Element	Found <sup>a</sup> (μg/g)	Recovery (%)
Cd	N.D.	95 ± 1.8
Co	N.D.	92 ± 3.0
Cu	0.0195 ± 0.0042	98 ± 1.2
Fe	0.0196 ± 0.0015	98 ± 1.2
Mn	0.0494 ± 0.0009	107 ± 6.0
Mo	N.D.	15 ± 1.3
Ni	0.0714 ± 0.0011	92 ± 3.5
Pb	N.D.	92 ± 2.1
Ti	N.D.	96 ± 1.1
V	N.D.	90 ± 0.6
Zn	N.D.	92 ± 1.5

a. Mean ± standard deviation (n = 5). N.D.: Not detected

加回収試験による回収率が極めて低下したことから、定量は断念した。Cu, Fe, Mn, Ni が検出されたが、それ以外の元素は不検出であった。しかし、添加回収試験の結果、各元素の回収率は 90-98%と良好であった。

以上より、円板形キレート樹脂焼結多孔体を用いる固相抽出技術は、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、Moを除く10元素を分離することができることが明らかとなった。なお、MoはpH4付近で固相抽出を行うことにより捕捉できるとの報告があるが、この場合Mnの回収率が顕著に低下するため注意が必要である<sup>(6-8)</sup>。

#### 4. まとめ

以上、微粒子状キレート樹脂 Presep PolyChelate と微粒子状ポリエチレンイミンとを等量混合して焼結したキレート樹脂焼結多孔体を用いた微量元素の固相抽出分離について検討した。焼結することによりキレート樹脂の能力が損なわれることはなく、多孔体を調製できることが明らかとなった。また、大量に共存する主要元素の影響を受けることなく、高流量条件下でも11種の微量元素を定量的に捕捉可能であることも明らかとなった。キレート樹脂焼結多孔体は、大容量の試料溶液を用いて固相抽出を行う場合には有用であると考えられ、金型を変えることにより様々な形

状とすることも可能であることから、今後多方面への応用が期待される。

#### 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. Saeiki, 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.
- (9) フィルタレン株式会社, "焼結体とは" (<http://www.filteren.co.jp/about.html>).

(10) 加藤敏文, 井上嘉則, 上茶谷若, 齊藤満, 加賀谷重 浩, 山本敦, 分析化学, **2012**, *61*, 335-340.

## Solid-Phase Extraction of Trace Elements Using a Macroporous Sintered Material Containing Chelating Resin

Shigehiro Kagaya

Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama

### Summary

A solid-phase extraction (SPE) using chelating resin is one of the most useful techniques for separation of trace elements because the operation is simple. A particulate 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 Cd, Cu, and Pb, over the wide pH range; however, alkali and alkaline earth elements are not collected under acidic and neutral conditions. The SPE using CM-PEI resin is generally conducted using a cartridge packed with the particulate resin. If the other shape of SPE material can be prepared, it will be conveniently utilized in various fields. In this study, we tried to apply the sintering technique to prepare various shapes of SPE materials containing CM-PEI resin.

A sintered material was prepared as follows: The equal amounts of CM-PEI resin (Presep PolyChelate, Wako Pure Chemical Industries) and powdery polyethylene (Flo-Thene, Sumitomo Seika Chemicals) were mixed, and then the mixture was added to a mold. The mold was heated at 130 °C for 20 min. After cooling, plate-type sintered material (thickness, 3 mm) was obtained. The sintered material was cut into a disk shape (diameter, 47 mm); it was used to set on a commercially available filtering apparatus with a handmade PTFE gasket.

When the SPE of 21 kinds of elements were conducted using the disk-type sintered material, almost the same results were obtained compared to that using the powdery chelating resin used for the preparation. This result indicates that the ability of the chelating resin in the sintered material for separation of trace elements is not changed after the sintering process. The disk-type sintered material was able to quantitatively extract 11 kinds of elements (Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V, and Zn) at pH 5.5 at the flow rate of at least 70 mL/min. The SPE was applied to separating trace element prior to their inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination. The combined method was useful for the analyses of certified reference materials (EnviroMAT™ Ground Water ES-L-1 and Waste Water EU-L-3, SCP Science). The method was also applicable to the analysis of a commercially available table salt.