

微量元素の高速固相抽出分離のための自動フローシステムの開発

加賀谷 重浩, 源明 誠

富山大学学術研究部工学系

概要 キレート樹脂を用いる固相抽出分離技術は、微量元素の分離濃縮に有用である。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 樹脂)は、多種の微量元素を広い pH 範囲で捕捉する一方、海水や塩製品中に大量に含まれるアルカリ金属元素を捕捉せず、しばしば微量元素の定量を妨害するアルカリ土類金属元素も酸性から中性の範囲で捕捉しない。本研究では、この CM-PEI 樹脂の優れた特長を利用し、高速固相抽出分離を可能にする自動フローシステムを開発した。

開発に先立ち、固相抽出分離技術に内標準法を応用することにより、送液体積の厳密な制御を不要にすることができるか検討した。微量元素を含む試料溶液(V_0 L)に一定量の内標準元素 Y(y_0 mg)を添加し、酢酸アンモニウム、酸、塩基を加えて pH を調整した($V_0 + \alpha$ L)。この溶液の大部分(V_1 L)を樹脂充填カートリッジに通液した。樹脂に捕捉された元素を硝酸で溶出し(V_2 L)、この溶液に含まれる元素(x_1 mg)を ICP 発光分光分析により内標準法を用いて定量した。検量線用溶液には微量元素、 y_0 mg の内標準元素 Y、硝酸を加え希釈したものを用い、ブランク溶液のみ定容した(V_{Blank} L)。最初の試料溶液中の微量元素濃度(x_0/V_0 mg/L)は ICP 発光分光分析により内標準法を用いて得られた濃度 C mg/L と V_{Blank}/V_0 の値とのみで求めることが可能であった。すなわち、 α L、 V_1 L および V_2 L の厳密な制御は不要であることを明らかにした。

この結果を踏まえ、自動フローシステムを構築した。システムでは 3 つの流路切換バルブ(1-6 方, 4 方, 6 方)およびペリスタルティックポンプを利用し、これらの制御には安価に入手可能なマイコンボードとリレーモジュールとを用いた。本システムでの固相抽出分離に内標準法を適用することにより、高速送液は可能だが送液体積の正確さに課題が残るペリスタルティックポンプを採用することが可能であった。各バルブの切換え、ポンプの制御に関する各種条件を最適化することにより、ハイスループット処理が可能なシステムを構築することに成功した。

1. 研究目的

塩製品中の微量元素を正確かつ精度よく定量するためには脱塩処理が必須である。この処理には微量元素を主成分から効率よく分離する能力(選択性)と、多くの検体を素早く処理できる能力(迅速性)とが重要となる。樹脂をカラムなどに充填し、これに塩溶液を通液することにより定量を目的とする元素を樹脂に抽出する固相抽出分離技術は、操作が簡便なことから広く用いられる脱塩技術の一つである。しかし、市販樹脂ではマグネシウム、カルシウムなどの分離が不十分である点、また抽出速度が小さく迅速性に

欠けるため多検体の処理に長時間を要する点が大きな課題であった⁽¹⁾。この点について、申請者らは高分子配位子であるカルボキシメチル化ポリエチレンイミンを固定化したアミノカルボン酸型キレート樹脂(CM-PEI 樹脂)を開発し、この樹脂が低分子配位子を固定化した市販樹脂に比べ極めて高い元素捕捉選択性ならびに迅速性を有することを見出すとともに、これらを用いた固相抽出分離技術が塩製品分析に有用であることを明らかにしている⁽²⁾。ここで、一連の固相抽出分離操作を自動化できれば、さらなる簡便化が図られるとともに、これまでにない高速固相抽出分

離が達成できると考える。固相抽出分離操作を自動化するシステムはこれまで多数研究・報告されており、その一部は市販されている³⁾。しかし、市販システムはいずれも高価であり、また市販樹脂の使用を前提とした設計になっているため迅速性には課題が残る。

このような背景を受け、本研究では、CM-PEI 樹脂の優れた元素捕捉選択性・迅速性を生かし、これを適用した高速固相抽出分離を可能にする自動フローシステムを開発することを目的とした。本システムでは、安価に入手可能な市販マイコンボード(Arduino Uno)を用いて流路切換バルブと高速送液を達成可能なペリスタルティックポンプとを制御することとした。なお、ペリスタルティックポンプを用いる場合、送液体積の正確さに課題が残るが、これは固相抽出分離に内標準法を応用することで軽減することとした。

2. 研究方法

2.1 装置

本研究には、日本ミリポア製 Elix-UV3 および Milli-Q® Gradientを使用して精製した水(純水)を使用した。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。微量元素の定量には PerkinElmer 製 Optima7300 DV ICP 発光分光分析(ICP-AES)装置を用いた。

2.2 試薬

固相抽出分離技術への内標準法の応用に関する検討では、市販アミノカルボン酸型キレート樹脂である Presep PolyChelate(富士フィルム和光純薬)、NOBIAS Chelate PA-1(日立ハイテクフィールディング)、InertSep ME-2(GL サイエンス)を使用した。自動フローシステムに使用した CM-PEI 樹脂は既報²⁾に従い、グリシ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(球状、粒子径 53 μm - 90 μm)に導入した分子量約 600 のポリエチレンイミンのアミノ基の一部をモノクロ酢酸ナトリウムにてカルボキシメチル化することにより調製した(窒素含有量 3.90 mmol/g, カルボキシメチル化率 0.12)。元素標準液として、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)および Y 標準液(化学分析用, 関東化学)を使用した。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 固相抽出分離技術への内標準法の応用

1 mol/L $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 5 mL に適量の超純水を加えた後、各元素(21 元素および Y) 100 μg を添加し、超純水で 1,000 mL とした。試料溶液の pH は特に断りがない限り、 HNO_3 , NH_3 aq.を用いて pH 5.5 に調整した。この溶液の一定量を取り、あらかじめコンディショニングした市販キレート樹脂に 10 mL/min で通液した。約 20 mL の超純水で洗浄した後、捕捉された元素を 3 mol/L HNO_3 3 mL で溶出し、超純水で 10 mL に希釈した。この溶液中の元素を ICP-AES にて定量した。21 元素および Y が添加された人工海水⁴⁾、認証標準物質(EnviroMAT Ground Water ES-L-1 および Waste Water EU-L-3, SCP Science)を用い、同様の操作にて固相抽出分離・定量を行った。

2.3.2 自動フローシステムを用いる固相抽出分離

本研究で構築したシステムのフローラインを Fig. 1 に示す。本システムでは、Arduino IDE により記述したプログラムによりマイコンボードから電気信号を出力させ、リレースイッチを介して 3 台の流路切換バルブと 1 台のペリスタルティックポンプを制御する。1-6 方切換バルブ(V1)はカラムへ送液する溶液を切り換える役割を担っており、設定時間経過後に接続ポートが切り替わることで、カラムのコンディショニングや試料溶液の導入、カラムの洗浄を行うことができる。また、4 方切換バルブ(V2)および 6 方切換バルブ(V3)は抽出ラインと溶出ラインを切換え、カラム通過後の溶液の排出方向を制御する役割を担っている。ペリスタルティックポンプは Arduino Uno からの電気信号により、ポンプの RUN/STOP 制御および回転速度制御が可能である。回転速度はポンプの外部制御部に抵抗を負荷することで制御し、可変抵抗器を接続した回路をリレースイッチにより切換えることで負荷抵抗値を変化させた。なお、ペリスタルティックポンプには HF と MP のカセットを取り付けており、ポンプ制御により同回となるが、異なる内径のチューブを取り付けているため流量は異なる。

Table 1 に本システムの動作シーケンスを示す。動作開始前(Home)の流路は、V1 はポート 1, V2 および V3 は共に Load 状態(V2: 1-4, 2-3; V3: 1-6, 2-3, 4-5)となっているが、制御部のボタンの押下により V3 は Injection 状態に切り換わり(V3: 1-2, 3-4, 5-6), Fig. 1 のような接続状態(Step 1)になる。一定時間経過する度に、V1 の接続ポー

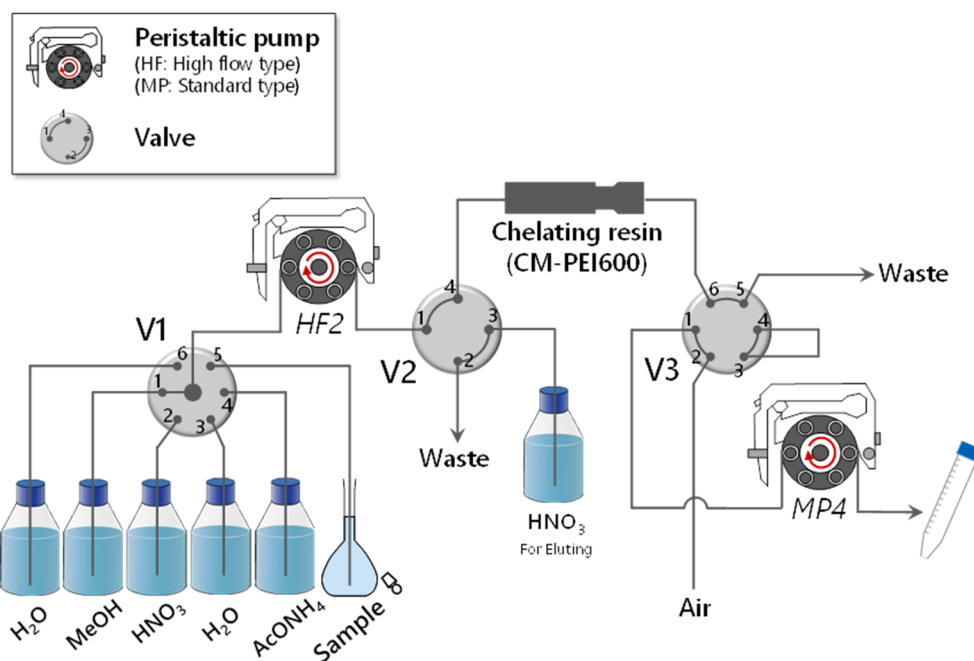


Fig. 1 Schematic diagram of automatic solid-phase extraction system.

Table 1 Sequence used for automatic solid-phase extraction system under the optimum conditions investigated in this study

Step	Operation	Port / Position of Valve			Pump (HF)	Pump (MP)	Flow rate ^[a] / mL/min	Duration / s
		V1	V2	V3				
0	Home	1	L	L				
1	Conditioning	1	L	I	CH ₃ OH	Air	30 (HF), 5 (MP)	10
		2	L	I	3 mol/L HNO ₃	Air	30 (HF), 5 (MP)	20
		3	L	I	Deionized water	Air	50 (HF), 10 (MP)	0
		4	L	I	1 mol/L CH ₃ COONH ₄	Air	50 (HF), 10 (MP)	24
2	Loading sample	5	L	I	Sample solution	Air	50 (HF), 10 (MP)	120
3	Washing	6	L	I	Deionized water	Air	50 (HF), 10 (MP)	23
4	Eluting	6	I	L	Deionized water	3 mol L ⁻¹ HNO ₃	50 (HF), 10 (MP)	70
5	Flushing / Conditioning	4	L	I	1 mol/L CH ₃ COONH ₄	Air	50 (HF), 10 (MP)	24

L: Load. I: Injection.

トが1つずつ順次変化し、Step 2, Step 3 が終了した時点で、V2が Injection 状態、V3が Load 状態へと同時に切り換わることで(V2: 1-2, 3-4; V3: 1-6, 2-3, 4-5), Step 4へと移行する。一定時間経過後、V2とV3を同時に切り換え(V2: 1-4, 2-3; V3: 1-2, 3-4, 5-6), V1を連続で切り換えるこ

とで、Step 5へと移行する。このとき、フローラインに残った溶出液を出し切ると同時に、キレート樹脂にはCH₃COONH₄を通液させることで、次のサンプルのコンデーションニングが行われる。

3. 研究結果と考察

3.1 固相抽出分離技術への内標準法の応用

自動フローシステムにペリスタルティックポンプを採用するためには、送液体積の不正確さを補う技術が必要である。申請者らは、固相抽出分離技術に内標準法を応用することにより、試料溶液量 (V_0 L) および溶出液量 (V_2 L) を一定にする必要がなくなることを明らかにした。まず、以下の要件が満たされると仮定する (Fig. 2)。

- (i) 元々の試料溶液に内標準元素が含まれていないこと、または存在量が十分に無視できる程度であること。
- (ii) 内標準元素が容易に定量でき、それ自身が微量元素の定量を妨げないこと。
- (iii) 微量元素および内標準元素がキレート樹脂に定量的に抽出され溶出されること。
- (iv) キレート樹脂が充填されたカートリッジを通液した試料溶液の体積が微量元素と内標準元素の抽出量に比例すること。

ここで、 x_0 mg の微量元素 (TE) を含む V_0 L の初期試料溶液に y_0 mg の内標準元素 (ISE) を添加し、緩衝液、酸、塩基の添加により pH を調整する。この試料溶液の体積 ($V_0 + \alpha$) L のうち、 V_1 L だけキレート樹脂を充填したカートリッジに通液させる。キレート樹脂に捕捉された微量元素および内標準元素が定量的に回収される場合、各元素の回収量 (TE, x_1 mg; ISE, y_1 mg) はカートリッジを通

液した試料溶液の体積に比例する (Eq. 1)。よって、固相抽出分離前の微量元素の量は、Eq. 2 により求まる。ICP-AES による測定において微量元素と内標準元素との発光強度をそれぞれ I_{TE} , I_{ISE} とする。検量線の作成には、適切な量の微量元素と一定量の内標準元素、酸を添加した後、超純水で希釈した溶液を用いる。 V_{Blank} L の検量線作成用のブランク溶液に y_0 mg の内標準元素が含まれているとき、ブランク溶液中の内標準元素の発光強度 $I_{ISE-Blank}$ は定数 k_{ISE} を用いて Eq. 3 のように表すことができる。

$$\frac{V_1}{V_0 + \alpha} = \frac{x_1}{x_0} = \frac{y_1}{y_0} \quad (1)$$

$$x_0 = y_0 \times \frac{x_1}{y_1} \quad (2)$$

$$I_{ISE-Blank} = \frac{y_0}{V_{Blank}} \times k_{ISE} \quad (3)$$

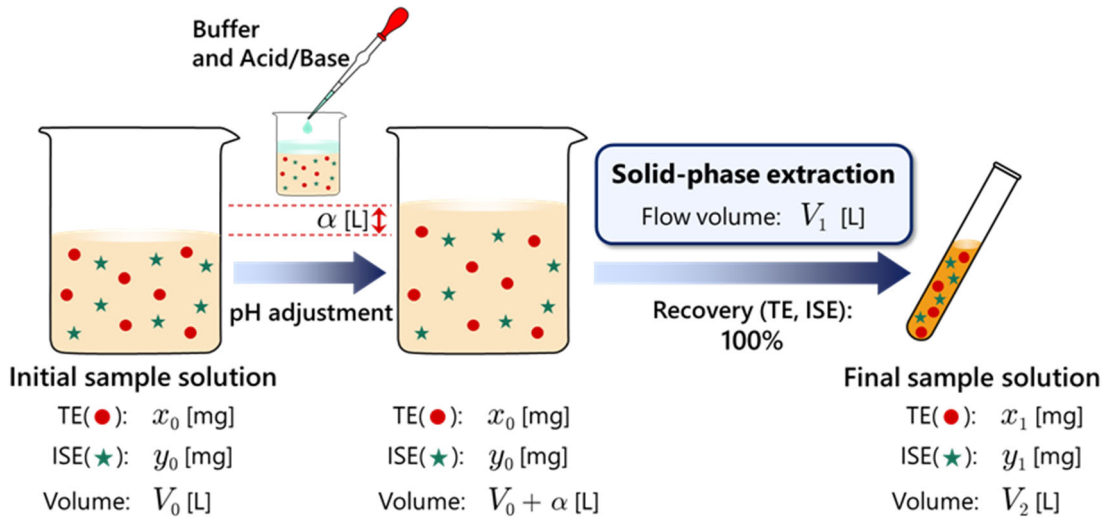


Fig. 2 Schematic diagram of the application of internal standardization to solid-phase extraction.

内標準法により、検量線溶液および固相抽出分離後の溶液に含まれる微量元素の発光強度は、各溶液に含まれる内標準元素の発光強度 I_{ISE} とブランク溶液中の内標準元素の発光強度 $I_{ISE-Blank}$ との比に基づき補正されるため (Eq. 4), 各溶液に含まれる微量元素の補正濃度 $C_{TE(Corr.)}$ mg/L は Eq. 5 のように表すことができる。

Eq. 2 および Eq. 5 より、固相抽出分離前の試料溶液中の微量元素濃度 x_0/V_0 mg/L は Eq. 6 のように表される。

これは、この方法で微量元素の濃度を計算する際、 α L, V_1 L, V_2 L を用いないことを示している。したがって、これらの体積を厳密に把握することは不要となる。

ここで、上記要件(i) - (iv)が成り立つか検証した。ICP-AES を用いる微量元素の定量においては Y が内標準元素として広く用いられている。一般に環境水試料や塩製品に含まれる Y の量は極めて少ない⁵⁾。これらのことから Y の使用は要件(i), (ii)を満たす。次に、市販アミノカルボン酸型キレート樹脂を用い 21 種の元素および Y の回収率を求めたところ、Y はいずれの樹脂においても定量的に回収され、Presep PolyChelate および NOBIAS Chelate PA-1 では Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V, Zn の 11 元素、InertSep ME-2 ではこれらのうち、Mn を除く 10 元素について高回収率を得た。よって、これらの元素について要件(iii)を満たすことが明らかとなった。さらに、調製した試料溶液 20 mL - 100 mL を通液し、通液量と溶出液中の各元素の発光強度との関係を検討した。試料溶液 100 mL の時の Y 発光強度を基準とした Y 相対発光強度と通液量との関係は、原点を通る良好な直線を示した (Fig. 3)。また、Y 相対発光強度と定量的に回収される 11 元素のうち Mo, V を除く 9 元素 (Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, Zn) の相対発光強度との関係においても同様の結果を得た (Fig. 4)。したがって、これら元素については要件(iv)を満たすことが明らかとなった。

なお、Mo, V については、他の 9 元素と比べ僅かに異なる挙動を示すため、定量可能な元素からは除外したが、以降は参考データとして掲載することにする。Mo と V は、溶液中のマトリックス成分が複雑な場合、Y との抽出挙動の差が大きくなり本法が適用できない恐れがあるため、適用を検討する際には試料溶液中のマトリックス成分に注意が必要であろう。

$$I_{TE(Corr.)} = I_{TE} \times \frac{I_{ISE-Blank}}{I_{ISE}} = \frac{x_1}{V_2} \times k_{TE} \times \frac{y_0}{V_{Blank}} \times k_{ISE} = \frac{x_1}{V_{Blank}} \times \frac{y_0}{y_1} \times k_{TE} \quad (4)$$

$$C_{TE(Corr.)} = \frac{x_1 \cdot y_0}{V_{Blank} \cdot y_1} \quad (5)$$

$$\frac{x_0}{V_0} = \frac{y_0 \cdot x_1}{V_0 \cdot y_1} = \frac{x_1 \cdot y_0}{V_{Blank} \cdot y_1} \times \frac{V_{Blank}}{V_0} = C_{TE(Corr.)} \cdot \frac{V_{Blank}}{V_0} \quad (6)$$

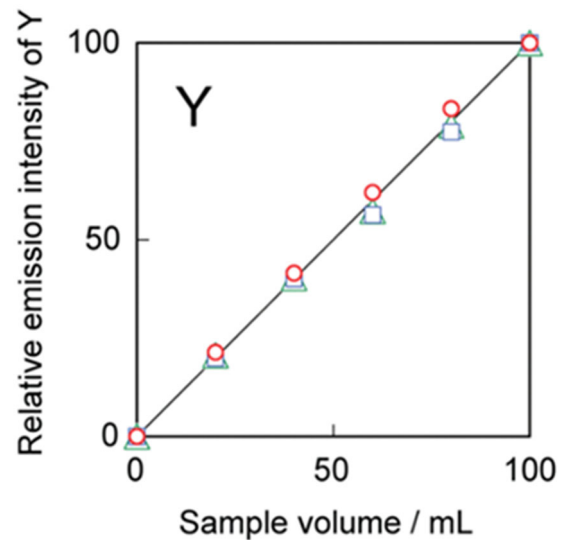


Fig. 3 Relationship between the volume of the sample solution passed through the cartridge and the relative emission intensity of Y.

Extraction: Initial sample volume (V_0), 1000 mL; sample volume after pH adjustment ($V_0 + \alpha$), ca. 1000 mL; Y, 100 μ g; pH, 5.5; flow volume (V_1), 20 mL - 100 mL; flow rate, ca. 10 mL/min. Elution: 3 mol/L HNO_3 , 3 mL; final volume (V_2), 10 mL. The relative emission intensity means the ratio of the emission intensity for each volume of the sample solution to that for 100 mL. ○) Presep PolyChelate. △) NOBIAS Chelate PA-1. □) InertSep ME-2.

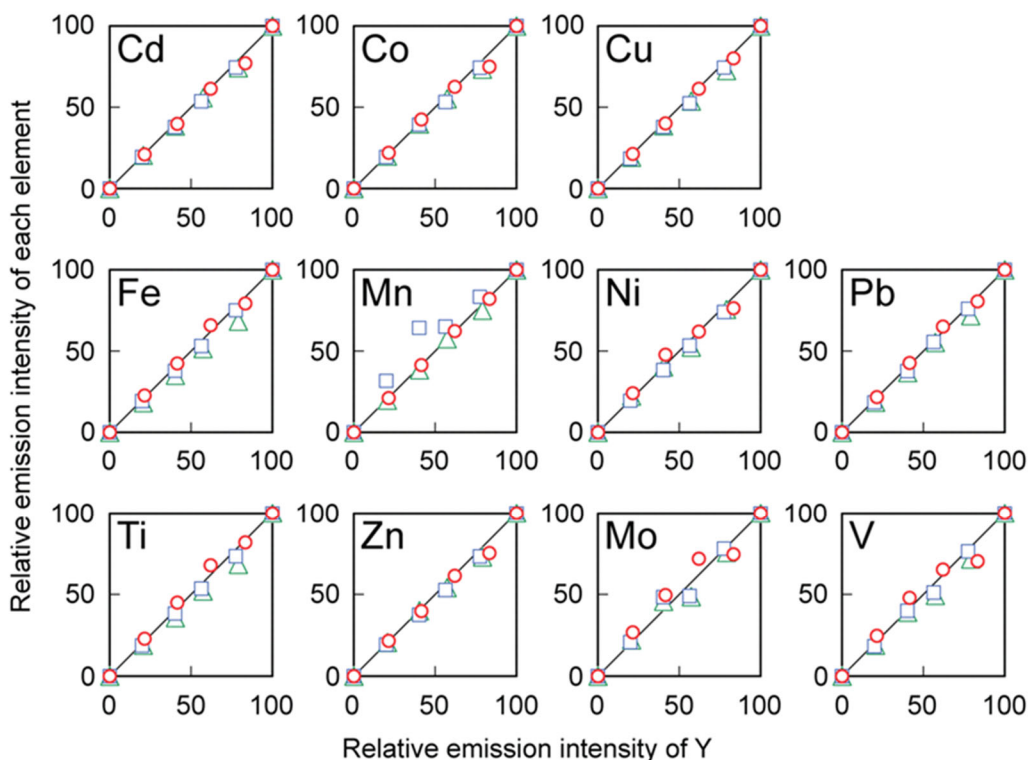


Fig. 4 Relationship between the relative emission intensity of Y and that of each element.

Extraction: Initial sample volume (V_0), 1000 mL; sample volume after pH adjustment ($V_0 + \alpha$), ca. 1000 mL; Y, 100 μg ; each element, 100 μg ; pH, 5.5; flow volume (V_1), 20 mL - 100 mL; flow rate, ca. 10 mL/min. Elution: 3 mol/L HNO_3 , 3 mL; final volume (V_2), 10 mL.

次に pH 調整前の初期試料溶液の体積 V_0 が既知である限り, pH 調整や試薬などの添加により試料溶液の体積が $V_0 + \alpha$ に変化しても問題なく, またキレート樹脂に通液する体積 V_1 , 溶出液の体積 V_2 が分からなくとも, 試料溶液中の微量元素の濃度を求めることができるか検証した。まず, $\alpha \neq 0$ かつ $V_1 = V_0 + \alpha$ とした場合, $\alpha \neq 0$ かつ $V_1 \neq V_0 + \alpha$ かつ $V_2 \neq V_{\text{Blank}}$ とした場合, の 2 つの条件で検討したところ, いずれにおいても各元素の回収率は 90% - 101% の範囲内であった。これらのことから, 本法において α , V_1 , V_2 は濃度を求める際に不要であることが明らかとなった。

最後に, 本法の実用性を評価した。人工海水を用いた添加回収試験の結果を **Table 2** に示す。Presep PolyChelate では 9 元素において 90% - 105% の回収率が得られ, NOBIAS Chelate PA-1 および InertSep ME-2 では Mn を除く 8 元素の回収率がそれぞれ 92% - 110%,

85% - 105%であった。また, 全てのキレート樹脂で得られた値の標準偏差($n=3$)は小さく, 多くの元素で共存元素による影響は認められなかった。

なお, 同様の検討を CM-PEI 樹脂を用いて行なったところ, Presep PolyChelate とほぼ同様の結果が得られた。

3. 2 自動フローシステムを用いる固相抽出分離

次に, 自動フローシステムの各種条件の最適化を行なった。全ての検討実験で, 内標準元素を含めた各元素 100 μg を含む試料溶液 1,000 mL を用い, プログラム上で CM-PEI 樹脂を充填したカラムへの試料溶液の通液時間を 120 s (約 100 mL の送液に相当) に設定し検討した。溶出液に含まれる各元素を ICP-AES により定量し, 回収率を求めた。得られた最適条件を **Table 3** に示す。コンディショニング操作は, 1 サイクル目のみフルコンディショニングで行い, 1 サイクル目のフラッシング時に併行してカートリッジに $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液を通液させ, 2 サイクル目以降

Table 2 Recoveries of 11 elements in artificial seawater-based sample solution using each resin

Element	Recovery ^a , %		
	Presep PolyChelate	NOBIAS Chelate PA-1	InertSep ME-2
Cd	90 ± 1.1	92 ± 0.8	85 ± 1.8
Co	93 ± 2.4	95 ± 0.9	90 ± 3.9
Cu	105 ± 1.7	110 ± 1.1	105 ± 2.4
Fe	97 ± 3.4	96 ± 1.1	93 ± 2.6
Mn	96 ± 1.8	56 ± 1.0	3 ± 0.9
Ni	93 ± 4.7	99 ± 2.6	98 ± 1.6
Pb	97 ± 3.0	96 ± 0.7	95 ± 2.6
Ti	100 ± 4.5	96 ± 5.6	97 ± 1.0
Zn	93 ± 0.5	93 ± 1.4	85 ± 3.3
Mo	16 ± 1.7	22 ± 0.6	58 ± 20
V	89 ± 5.8	103 ± 2.4	98 ± 5.9

Extraction: Initial sample volume (V_0), 100 mL; sample volume after pH adjustment ($V_0 + \alpha$), ca. 100 mL; Y, 10 µg; each element, 10 µg; pH, 5.5; flow volume (V_1), 100 mL; flow rate, ca. 10 mL/min. Elution: 3 mol/L HNO₃, 3 mL; final volume (V_2), ca. 10 mL. a: Mean ± standard deviation (n = 3).

Table 3 Optimum conditions for single flow automatic solid-phase extraction system

Operation	Flow time / s	
	1st cycle	2nd cycle
Conditioning		
CH ₃ OH	10	0
3 mol/L HNO ₃	20	0
Deionized water	0	0
1 mol/L CH ₃ COONH ₄	24	0
Loading sample		
Sample solution	120	120
Washing		
Deionized water	23	23
Eluting		
3 mol/L HNO ₃	70	70
Flushing / Conditioning ^[a]		
Air /	24	24
1 mol/L CH ₃ COONH ₄		

a: 1 mol/L CH₃COONH₄ solution was passed through the cartridge packing the chelating resin for the conditioning of the resin during the flushing of the eluate with air.

は試料溶液の導入から開始した。6 サイクル目が終わるまで固相抽出分離を行い、溶出液中の各元素を ICP-AES により定量した。2 サイクル目から 6 サイクル目までの回収率の平均値と標準偏差を **Table 4** に示す。各元素の回収

率に顕著なばらつきは認められず、2 サイクル目以降はコンディショニングの簡略化が可能であり、固相抽出分離が完了するまでの 1 検体あたりの所要時間は約 1.3 min 短縮された。

得られた結果と固相抽出分離操作を手動で行なった場合の結果とを比較したところ、各元素の回収率には顕著な差は認められなかった (**Fig. 5**)。また、本システムを用いた理論上の 1 時間あたりの処理可能検体数は、手動式操作に比べ約 5 検体多い、約 12 検体 (試料溶液約 100 mL) であった。

共存成分の影響を確認するために、人工海水 1,000 mL に微量元素および Y それぞれ 100 µg を添加し、pH 5.5 に調整した後、約 100 mL の試料溶液を用いて固相抽出分離を行なった。7 サイクル行なった結果を **Table 5** に示す。Mo を除く 10 元素の回収率は 77 % - 114 % であり、共存成分が多く存在する試料溶液中においても高回収率が得られた。また、これらの元素の回収率の標準偏差 (n = 7) は小さく、Mn, Ni, Mo を除く元素で共存成分による影響はほとんど認められなかった。

以上の結果を基に、地下水および廃水の認証標準物質に含まれる 10 元素を本自動フローシステムにより固相抽出分離し、溶出液中の各元素を ICP-AES により定量した。**Table 6** に示したとおり、各元素の定量値と認証値との間には顕著な差は認められなかった。

Table 4 Recoveries of 11 elements in the eluate obtained by simplified conditioning and required time to conduct solid-phase extraction

Element	Recovery *, %	
	1 cycle	2 - 6 cycles
Cd	92	94 ± 1.3
Co	102	102 ± 1.3
Cu	109	107 ± 2.5
Fe	81	86 ± 1.1
Mn	90	93 ± 0.6
Ni	84	90 ± 1.1
Pb	80	82 ± 1.9
Ti	84	89 ± 0.9
Zn	91	96 ± 0.9
Mo	106	104 ± 0.6
V	92	96 ± 0.8
Required time / s	353	275 ± 0.5

Extraction: Initial sample volume, 1000 mL; each element, 100 µg; flow volume, ca. 100 mL; flow rate, ca. 50 mL/min.

Elution: 3 mol/L HNO₃; final volume, ca. 10 mL.

* Mean ± standard deviation (n = 5).

Table 5 Recoveries of 11 elements in artificial seawater-based sample solution using single flow automatic solid-phase extraction system

Element	Recovery *, %
Cd	98 ± 2.2
Co	104 ± 2.2
Cu	114 ± 3.2
Fe	86 ± 2.4
Mn	77 ± 0.4
Ni	79 ± 2.1
Pb	87 ± 2.0
Ti	94 ± 0.8
Zn	101 ± 1.9
Mo	23 ± 1.3
V	91 ± 2.5

Extraction: Initial sample volume, 1000 mL; each element, 100 µg; Y, 100µg; flow volume, ca. 100 mL; flow rate, ca. 50 mL/min.

Elution: 3 mol/L HNO₃; final volume, ca. 10 mL.

* Mean ± standard deviation (n = 7).

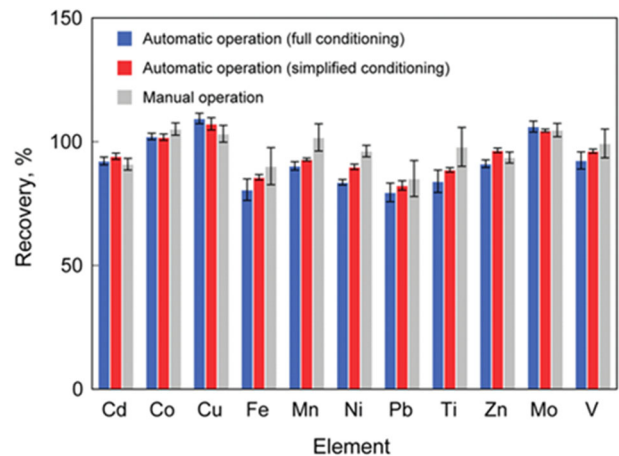


Fig. 5 Recoveries of 11 elements in the eluate obtained by automatic operation (full conditioning or simplified conditioning) or manual operation.

Extraction: Initial sample volume, 1000 mL; each element, 100 µg; Y, 100 µg; flow volume, ca. 100 mL; flow rate, ca. 50 mL min⁻¹.

Elution: 3 mol L⁻¹ HNO₃; final volume, ca. 10 mL.

Error bar shows the standard deviation (n = 10 for full conditioning; n = 7 for simplified conditioning; n = 5 for manual operation).

4. まとめ

以上, CM-PEI 樹脂の優れた元素捕捉選択性・迅速性を生かし, これを適用した高速固相抽出分離を可能にする自動フローシステムを開発した。本システムでは, 高速送液を可能にするペリスタルティックポンプを採用した。Y を用いる内標準法を適用することにより, 抽出時の試料溶液送液量, 溶出時の溶出液送液量を厳密に制御しなくても正確かつ高精度な定量値を得ることができることを明らかにした。また, 市販マイコンボード (Arduino Uno) を用いて流路切換バルブとペリスタルティックポンプとを制御し, 条件を最適化することで, 安価でかつハイスループット処理が可能なシステムを構築することに成功した。

Table 6 Results for the determination of some elements in the certified reference materials using single flow automatic solid-phase extraction system

Element	Ground Water (ES-L-1)		Waste Water (EU-L-3)	
	Found ^[a] / mg/L	Consensus value (Tolerance interval) / mg/L	Found ^[a] / mg/L	Consensus value (Tolerance interval) / mg/L
Cd	0.012 ± 0.000	0.010 (0.007–0.013)	0.023 ± 0.001	0.0228 (0.0186–0.0270)
Co	0.062 ± 0.001	0.051 (0.043–0.059)	0.090 ± 0.003	0.0825 (0.0762–0.0888)
Cu	0.030 ± 0.001	0.020 (0.009–0.031)	0.120 ± 0.003	0.1060 (0.0871–0.1250)
Fe	0.019 ± 0.000	0.021 (0.007–0.035)	0.057 ± 0.001	0.0580 (0.0504–0.0657)
Mn	0.081 ± 0.001	0.096 (0.073–0.119)	0.110 ± 0.001	0.1220 (0.1070–0.1380)
Ni	0.009 ± 0.001	0.010 (0.007–0.013)	0.077 ± 0.002	0.0834 (0.0731–0.0938)
Pb	0.003 ± 0.000	0.002 ^[b]	0.042 ± 0.001	0.0418 (0.0361–0.0475)
Zn	0.024 ± 0.000	0.021 (0.013–0.029)	0.027 ± 0.001	0.0305 (0.0125–0.0484)
Mo	0.014 ± 0.001	0.011 (0.008–0.014)	0.039 ± 0.003	0.0397 (0.0327–0.0467)
V	0.013 ± 0.000	0.010 (0.007–0.013)	0.053 ± 0.002	0.0495 (0.0434–0.0557)

a: Mean ± standard deviation (n = 3).

b: This value is not certified; it is listed for information only.

5. 文 献

- (1) S. Kagaya, Y. Saeki, D. Morishima, R. Shirota, T. Kajiwara, T. Kato, M. Gemmei-Ide, *Anal. Sci.*, 29, 1107-1112 (2013).
- (2) S. Kagaya, T. Kajiwara, M. Gemmei-Ide, W. Kamichatani, Y. Inoue, *Talanta*, 147, 342-350 (2016).
- (3) ジーエルサイエンス, 製品カタログ No.31, 全自動固相抽出装置 AquaTrace® ASPE899 753 .
- (4) 日本工業規格, JIS K 2510, 潤滑油-さび止め性能試験方法, 1998.
- (5) C. Reimann and P.d. Caritat, "Chemical Elements in the Environment", 1998, Springer, Berlin.

(https://www.gls.co.jp/product/sp_devices/water_analysis/01296.html) (最終閲覧日:2021年5月25日)

Development of Automated Flow System for Rapid Solid-Phase Extraction of Trace Elements

Shigehiro Kagaya, Makoto Gemmei-Ide

Faculty of Engineering, University of Toyama

Summary

Solid-phase extraction techniques using chelating resins are useful for the separation of trace elements. The chelating resin immobilizing carboxymethylated polyethyleneimine (CM-PEI resin) can rapidly extract some trace elements over a wide pH range; however, alkali metal elements, which are present in large amounts in seawater and commercially available table salt, are not recovered and alkaline earth metal elements, which often interfere with determination of trace element, are also not collected under acidic and neutral conditions. In this study, we developed an automated flow system for high-speed solid-phase extraction separation by utilizing the CM-PEI resin.

Before the development of the system, we investigated whether the application of the internal standardization to the solid-phase extraction would eliminate the strict control of the flow volume using a pump. A fixed amount of internal standard element Y (y_0 mg) was added to a sample solution (V_0 L) containing trace elements (x_0 mg), and the pH was adjusted to 5.5 by adding sodium acetate solution, acid or base ($V_0 + \alpha$ L). The majority of this solution (V_1 L) was passed through a cartridge packed with CM-PEI resin. After eluting the extracted elements and Y with nitric acid (V_2 L), each element (x_1 mg) containing in this solution was quantified by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) using the internal standardization. The solution for calibration curve was diluted with each element, y_0 mg of Y and nitric acid, and only the blank solution was fixed volume (V_{Blank} L). The concentration of trace elements quantitatively trapped in the resin in the first sample solution (x_0/V_0 mg/L) can be determined from the concentration of trace element, C mg/L, obtained by ICP-AES using the internal standardization and the value, V_{Blank}/V_0 ; that is, α L, V_1 L, and V_2 L do not need to be strictly controlled.

For the development of the system, a system consisting of three switching valves (1-6 way, 4 way, and 6 way) and a peristaltic pump was constructed. A commercially available microcontroller board and relay modules were used to control the valves and pump. By applying the internal standardization to the solid-phase extraction, a peristaltic pump, which is capable of high-speed pumping but has some problems in the accuracy of the flow volume, can be used in the system. By optimizing the valve switching and pumping conditions, we succeeded in constructing a high-throughput system.