

## 高速液体クロマトグラフィーおよび誘導結合プラズマ発光分光法を用いた 多機能分離分析システムの開発

### Development of Multi-Functional Chromatographic System

#### with High Performance Liquid Chromatography and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry.

○松岡正大<sup>1</sup>, 森田孝節<sup>2</sup>

\*Masahiro Matsuoka<sup>1</sup>, Yukitoki Morita<sup>2</sup>

Abstract: A simultaneous speciation method of inorganic arsenic, inorganic selenium and inorganic chromium species in high sodium concentration sample by a high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma optical emission spectrometry (HPLC-ICP-OES) equipped with two columns was developed. The separation of sodium ion from the analyte species were achieved by a cation exchange column (1st column) with a mobile phase containing diammonium tartrate, then the analyte species are injected into 2nd column. The analyte species are separated by an anion exchange column (2nd column) with diammonium phthalate. Those different systems were build up to be on-line system, and the proposed system was successfully applied to sea water sample.

### 1. 緒言

化学分野における分析対象には、無機、有機といった分類のほか、分析対象物が総含有量や化学形態、さらには試料の成分組成などによって、選択すべき前処理法および分析法が異なる。化学分析に課せられる目的としては、法令や規制への対応、製品などの品質管理があり、多くの場合には公定法などが利用されている。しかし公定法に従ったとしても、得られる測定値は、前処理や機器分析、さらには実験者に依存する。

特に、高マトリックス中微量成分の分析では、機器分析時に様々な干渉や装置負荷があるため、正確な測定は困難であり、その一つとして海水が挙げられる[1]。海水には、微量成分として、無機ヒ素 (As(III, V)), 無機セレン (Se(IV, VI)), 無機クロム (Cr(III, VI)) など様々な化学形態物質が含まれており、これらは化学形態によって毒性が異なるため、化学形態別濃度を知ることが重要とされている。しかし、高濃度に存在する塩化ナトリウムによる干渉があるため、一般的には希釈のほか、固相抽出による脱塩といった前処理が必要となる。しかしながら、この場合には試料汚染のリスクがあるほか、目的成分の希釈による感度低下、回収率依存性なども起こる。

そこで本研究では、異なる機能を有する2つのカラムを組み合わせた高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いることで、マトリックス除去と化学形態分離を同時に行うシステムの開発を目指した。誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-OES) を検出器に用いることで、HPLC-ICP-OES オンライン分析について検討し

た。本法で構築した2つの異なる機能を有するカラムによるオンラインシステムでは、そのカラム機能の組み合わせを選択することで、化学種の分離度の向上や目的成分の捕集濃縮による高感度測定、より多形態の成分分離、高マトリックス中微量成分の分析、難溶成分の短時間測定などが可能となる。これにより多元素同時スペシエーションのほか、海水や生体といった複雑な組成の試料における前処理の簡略化、オンラインでの自動分析への応用が期待された。そこで、本法における新規システムを“多機能性オンライン分析技術 (Multi-Functional On-line Analysis Technique (M-FOAT))”とし、高濃度 NaCl 溶液中の As(III, V), Se(IV, VI), Cr(III, VI) のスペシエーションについて検討した。

### 2. 実験

**2.1 試薬** As(III, V), Se(IV), Cr(III, VI) の各溶液は、市販の標準液 (1000 mg L<sup>-1</sup>) を用いた。Se(VI) は、市販のセレン酸ナトリウムを用いて調製した。酸は有害金属測定用を使用し、その他の試薬は特級試薬を用いた。水は Milli Q-Academi で精製した超純水を用いた。

**2.2 機器** HPLC 用ポンプにはジーエルサイエンス社製 PU714 および GL7410 を用いた。本システムにおける 1st カラムには陽イオン交換カラム Inertsil CX (5 μm, 4.6×250 mm) を用い、2nd カラムには陰イオン交換カラム PRP-X 100 (HAMILTON 社製, 10 μm, 4.1×150 mm) を用いた。検出器には Thermo Fisher Scientific 社製 ICP-OES iCAP7400Duo を用いた。また、流路切替部にはメタルフリー六方バルブを用い、試料導入には PEEK 製マイクロシリンジを用いた。装置構成を Fig 1.

1 : 日大理工・院(前)・応化 2 : 日大理工・教員・応化

に示す。

**2.3 装置条件** ICP-OES 測定条件は, RF Power: 1.3 kW, ネブライザーガス流量:  $1.00 \text{ L min}^{-1}$ , 補助ガス流量:  $0.50 \text{ L min}^{-1}$ , クーラントガス流量:  $12 \text{ L min}^{-1}$ , 測光方式: アキシヤル, 測定波長: As; 189.042 nm, Se; 196.090 nm, Cr; 205.560 および 357.869 nm, Na; 330.237 とした。また, HPLC 部は, 送液ポンプ流量  $1.00 \text{ mL min}^{-1}$ , 試料導入量:  $100 \mu\text{L}$  とした。

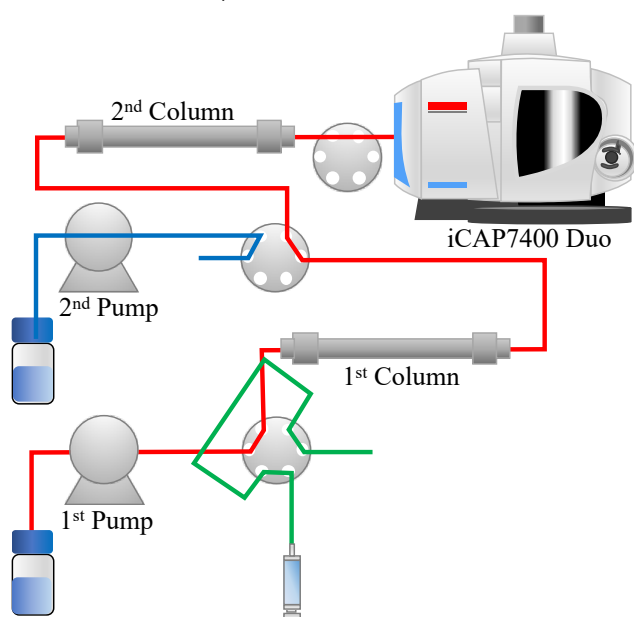


Fig 1. System Configuration

### 3. 結果および考察

**3.1 1<sup>st</sup> カラムにおける各成分の挙動** 高濃度 Na と微量目的成分との分離を目的とし, Na の捕集挙動について検討した。Na もしくは目的成分を含む試料溶液をカラムに導入した場合,  $4 \text{ mmol L}^{-1}$  酒石酸ジアンモニウム溶液を溶離液として用いることで, Na および Cr(III) はカラム内に捕集され, As(III, V), Se(IV, VI) および Cr(VI) と分離可能であった。また Na は, NaCl として 3 (w/v)% まで溶出することなく, 捕集可能であった。

**3.2 2<sup>nd</sup> カラムにおける各成分の挙動** As(III, V), Se(IV, VI), Cr(VI) の化学形態分別を目的に, 分離条件を検討した。その結果,  $4 \text{ mmol L}^{-1}$  フタル酸ジアンモニウムを溶離液として用いることで, As(III, V), Se(IV, VI), Cr(VI) を 10 min 程度で完全に分離し, 検出することが可能であった。得られたクロマトグラムを Fig 2. に示す。

**3.3 システム全体における各成分の挙動** 3.1 および 3.2 に記載した溶離液条件のもと, 1<sup>st</sup> カラムおよび 2<sup>nd</sup> カラムを Fig 1. の通り直列に接続し, Na, As(III, V), Se(IV, VI), Cr(III, VI) の 7 種混合溶液を用いたオンライ

ンでのマトリクス除去と化学形態分析を検討した。その結果, Na および Cr(III) は検出されず 2<sup>nd</sup> カラムにおける分離によって As(III, V), Se(IV, VI), Cr(VI) を分別して検出可能であった。また, この時, 1<sup>st</sup> カラムによって高濃度の Na 成分が除去されるため, 同混合溶液を 2<sup>nd</sup> カラムのみだけで測定した際と比べて, 観測シグナルの繰返し安定性, 長時間測定における装置への負荷の改善が認められた。

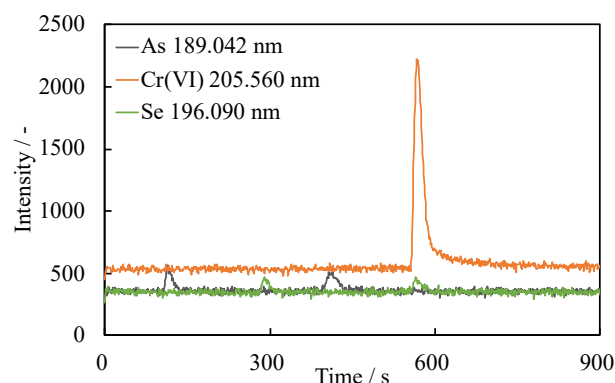


Fig 2. Elution Behavior of Oxoacid (1 mg L<sup>-1</sup>, Each Element) on 2nd Column

### 4. 結言

本研究では, 多機能性オンライン分析技術となる M-FOAT システムを開発し, 提案した。その利活用の一例として, 本内容では試料中の高濃度マトリクスの除去と微量陰イオンの化学形態分析への適用を行った。その結果, 海水に含まれる Na 濃度を模した資料への適用が可能であり, 海水実試料中 As(III, V), Se(IV, VI), Cr(VI) の同時スペシエーションの可能性が示唆された。また, 目的元素もしくは化学種を変えることで, 海水試料における栄養成分, 他の金属成分などの観測にも利用できるため, 環境計測やモニタリング調査などへの適用も期待された。さらに, M-FOAT システムはカラム機能を組み替えることが可能であり, 今回検討した高マトリクス中微量成分スペシエーション以外にも様々な分析シーンへの活用が期待できる発展的内容である。

### 5. 参考文献

[1] 高野祥太郎:「海水(微量金属)」, ぶんせき, Vol.547, No.7, pp.244, 2020