

3D プリンティング技術を活用する 新奇的な固相抽出媒体

井 上 嘉 則

1 はじめに

固相抽出法 (SPE)^{1)~3)}は、微量有機化合物の抽出・濃縮、夾雑成分の除去等に利用されてきた。近年、高性能なキレート型固相抽出剤が市販されてその対象は無機化合物^{4)~7)}にも拡大され、元素分析装置と直結したオンライン SPE システムの構築に関する報告も多い^{8)~10)}。SPE カートリッジを流れ分析に適用させる場合、極端に液性の異なる溶液を逐次通液しなければならないため、充填状態の変化により抽出性能が低下してしまう恐れがある。より安定した抽出媒体を目指して種々の検討がなされているが、その中で 3D プリンティング技術を活用した SPE デバイスが注目される。

2 3D プリンティング技術の分析化学分野への適用

3D プリンティング技術は 1980 年代に実用化されたが、2009 年の基本特許の保護期間終了とともに、多数の機種が市販され急速に普及した。3D プリンティング技術では、切削や射出成型に頼ることなく、精密かつ複雑な構造物を簡便かつ安価に再現性良く作製できる。また、パーツを作るのではなく、接続部分や内部構造までもを一体化した造形が可能である。一般に、ABS、ポリ乳酸、PVA、CPE などの汎用樹脂が利用可能で、光硬化性樹脂やエンジニアプラスチックなども利用可能な機種もある。

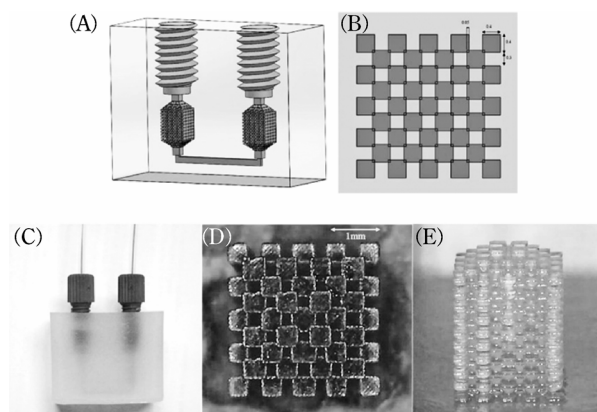
分析化学分野においては、複雑な流路構造が要求されるマイクロfluidics デバイスの作製に利用されており、すでに多くの論文が報告されている¹¹⁾。Gowers ら¹²⁾は、光造形法により作製した光硬化型 ABS 製マイクロfluidics プレートに直径 50 μm の針状バイオセンサーを装着し、マイクロダイアリスと組み合わせてヒト皮下グルコースと乳酸のオンラインモニタリングに利用した。Anciaux ら¹³⁾は、熱溶解積層法により ABS 製の電気泳動デバイスを作製し、ガラス製デバイスとの比較を行っている。流路の平滑性が低くバックグ

ラウンドノイズがガラス製デバイスの 5 倍程度大きいため検出下限が悪いが、十分に使用可能であるとしている。

3 3D プリンティング技術を活用した新奇的な固相抽出媒体

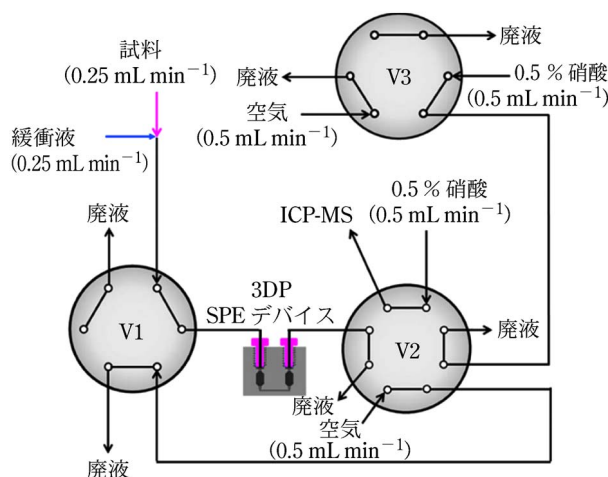
3D プリンティング技術では切削や射出成型では不可能な中空構造を形成させることが可能であり、さらに中空構造内部に複雑な構造体を形成させる一体造形も可能である。

Su ら¹⁴⁾は、低価格の汎用型 3D プリンタを用いて、光造形法によりアクリル樹脂製の金属元素用 SPE デバイスを作製している。図 1A に示すように、配管接続用の継ぎ手部分と、直列に連結された二つの抽出キャビティーを持ち、キャビティー内に 0.4×0.4×0.2 mm ($L \times W \times H$) の直方体の頂点を規則正しく繋いだ抽出チャンネルが形成されている (図 1D, E)。直方体層が抽出濃縮媒体であり、直方体の辺を小さくすることにより抽出効率は向上する。SPE デバイスはバルブシステム (図 2) に組み込まれ、金属元素のオンライン抽出後、0.5 % 硝酸で溶離させて ICP-MS に導入される。試料量 1



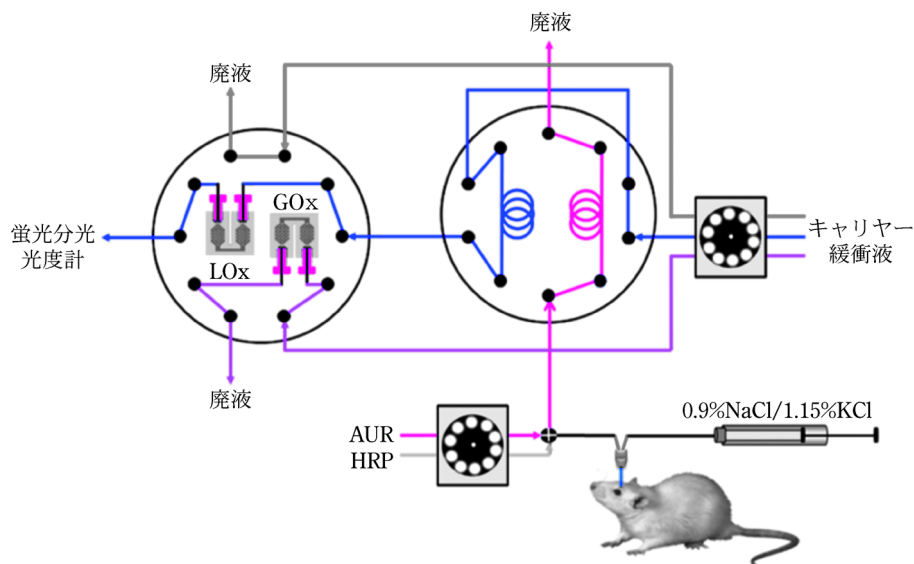
SPE デバイス (A) と抽出チャンネル内の直方体層 (B) の CAD 図面。3D プリンタで作製された SPE デバイスの外観 (C)；抽出チャンネル外部構造部分を除外して 3D 印刷された直方体層 (D：上, E：横)。

図 1 3D プリンティング技術で作製された SPE デバイス¹⁴⁾



V1, V3 : 6 方ロータリバルブ ; V2 : 8 方ロータリバルブ。

図 2 オンライン SPE システムのバルブ構成¹⁴⁾



GOx：グルコースオキシダーゼ，LOx：乳酸オキシダーゼ，AUR：H₂O₂ 検出分子プローブ (Amplex UltraRed)，HRP：ホースラディッシュペルオキシダーゼ

図3 オンライングルコース/乳酸モニタリングシステムの概略図¹⁵⁾

mL，流速 0.5 mL/min とした場合，6 min ごとに分析可能である。金属元素は，母材アクリル樹脂のカルボニル基との相互作用により捕捉されるが，共存塩分の影響も小さく，83～109 % の添加回収率で海水中の遷移金属元素 (Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) の抽出・濃縮が可能である。河口水および河川水の認証標準物質を用いた検証でも良好な結果が得られ，実海水への適用も試みている。

彼らは同一構造のデバイスを，熱溶解積層法により ABS 樹脂で作製し，グルコースと乳酸のオンラインモニタリング用のバイオリアクタに用いている (図3)¹⁵⁾。グルコースオキシダーゼはグルタルアルデヒドを介して直方体 (1×1×0.8 mm) 表面に固定し，乳酸オキシダーゼは直方体表面にコーティングしている。作製したバイオリアクタは，マイクロダイアリスユニットおよび HPLC 用蛍光検出器を結合し，高濃度カリウムイオン導入によるラット脳の細胞外グルコースおよび乳酸の変動をモニタリングしている。

4 おわりに

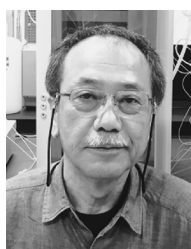
3D プリンティング技術はいまだ発展途上技術であり，現状汎用機では分解能や精度，表面平滑性など必ずしも十分ではない。また，積層樹脂間の剥離などのため機械的強度が低く，樹脂の利用制限のため耐熱性や耐薬品性の点でも課題がある。企業側から見ると，生産コストや製造時間のほか，大量生産への適用，既存技術への移行なども課題である。しかし，煩雑な切削加工や射出成型に，また専門技術者に頼ることなく研究者自らが思い描いたものを容易に造形可能であるため，本技術の導入により新たな研究・開発アプローチが切り開かれるものと思われる。

文 献

- 1) N. Fontanals, R. M. Marce, F. Borrull, P. A. G. Cormack :

Trends Anal. Chem., **29**, 765 (2010).

- 2) B. Buszewski, M. Szultka : *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **42**, 198 (2012).
- 3) F. Augusto, L. W. Hantao, N. G. S. Mogollon, S. C. G. N. Braga : *Trends Anal. Chem.*, **43**, 14 (2013).
- 4) 古庄義明，長谷川浩：ぶんせき，**2011**, 34.
- 5) D. Das, U. Gupta, A. K. Das : *Trends Anal. Chem.*, **38**, 163 (2012).
- 6) W-A. Wan Ibrahim, A. Abd, I. Layth, A. Sulaiman, M. M. Sanagi, H. Y. Aboul-Enein : *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **44**, 233 (2014).
- 7) 小熊幸一，上原伸夫：鉄と鋼，**100**, 818 (2014).
- 8) 南知 晴，肥後衣里，中塚清次，A. P. Cid, T. D. H. Vu, 則末和宏，宗林由樹：分析化学，**59**, 1087 (2010).
- 9) Y. L. Yu, J. H. Wang : *Chin. Sci. Bull.*, **58**, 1992 (2013).
- 10) G. Giakissikli, A. A. Quezada, J. Tanaka, A. N. Anthemidis, H. Murakami, N. Teshima, T. Sakai : *Anal. Sci.*, **31**, 383 (2015).
- 11) S. Waheed, J. M. Cabot, N. P. Macdonald, T. Lewis, R. M. Guijt, B. Paull, M. C. Breadmore : *Lab Chip*, **16**, 1993 (2016).
- 12) S. A. N. Gowers, V. F. Curto, C. A. Seneci, C. Wang, S. Anastasova, P. Vadgama, G-Z. Yang, M. G. Boutelle : *Anal. Chem.*, **87**, 7763 (2015).
- 13) S. K. Anciaux, M. Geiger, M. T. Bowser : *Anal. Chem.*, **88**, 7675 (2016).
- 14) C-K. Su, P-J. Peng, Y-C. Sun : *Anal. Chem.*, **87**, 6945 (2015).
- 15) C-K. Su, S-C. Yen, T-W. Li, Y-C. Sun : *Anal. Chem.*, **88**, 6265 (2016).



井上嘉則 (Yoshinori INOUE)

技術コンサルタント (山梨大学非常勤講師)
(〒181-0013 東京都三鷹市下連雀 4-20-15-403)。山梨大学大学院工学研究科物質工学専攻修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》ポリマー系吸着分離剤の高機能化及びその応用に関する研究。《主な著書》“改訂版『クロマトグラフィーによるイオン性化学種の分離分析—イオンクロマトグラフィーの基礎理論から実践まで—】”(共編) (エヌティーエス)。《趣味》古代史，古美術，旅行，料理，分離剤の開発…。