

アナリティカルレポート

ポリアミノポリカルボン酸型キレート樹脂固相抽出
カラムを用いる海水中微量金属分析の前処理方法坂元 秀之^{®1}, 山本 和子¹, 白崎 俊浩¹, 井上 嘉則²Pretreatment Method for Determination of Trace Elements in
Seawater Using Solid Phase Extraction Column Packed with
Polyamino-Polycarboxylic Acid Type Chelating ResinHideyuki SAKAMOTO¹, Kazuko YAMAMOTO¹, Toshihiro SHIRASAKI¹ and Yoshinori INOUE²¹ Naka Application Center, Hitachi High-Technologies Corporation, 11-1, Ishikawa-cho, Hitachinaka-shi, Ibaraki 312-0057² Department of Preventive Medicine and Environmental Health, Osaka City University Medical School, 1-4-3, Asahi-machi, Abeno-ku, Osaka-shi, Osaka 545-8585

(Received 10 August 2005, Accepted 14 November 2005)

A pretreatment method of Al, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Pb, and U in seawater has been investigated using the solid phase extraction column packed with polyamino-polycarboxylic acid type chelating resin. The dependence of pH on the recovery differed in each analytes. However, all analytes were simultaneously extracted at pH 5.5. Hence the optimum condition was decided at pH 5.5. Na, K, Ca, and Mg, which are major components in the seawater were not extracted at pH 7 and below. After the column was cleaned with 10 ml of pure water, the optimum concentration of nitric acid as eluate was 3 M. The analytes concentration in standard reference materials (Seawater NRC-CNRC, CASS-4) pretreated by the presented method was measured with the ion source mass spectrometer and the analytical values were well agreed with the certified values and the reference values without the interference of major components. Moreover, in the analysis of the analytes in the coastal sea water sample, a high recovery of 93 ~ 107% was obtained.

Keywords : polyamino-polycarboxylic acid type resin; matrix removal; seawater; solid phase extraction; heavy metal.

1 緒 言

天然水中の微量元素の分布・挙動に関する知見は、対象水域の現在の水質を理解し、将来の水質について予測する上で極めて重要である。天然水中の微量金属の測定方法としては、グラファイト炉原子吸光光度法、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析法、プラズマイオン源質量分析法

などを挙げることができる。しかし、直接これらの装置を用いて天然水中の微量元素の分析を行う場合、目的元素が Na, Mg, K, Ca などの主成分元素から化学干渉やスペクトル干渉などを受けることがある。また、目的元素が極低濃度の場合、装置の感度が不足し、信頼性の高い分析が行えないことがある¹⁾。このような場合、測定に先立って溶媒抽出法²⁾³⁾やイオン交換樹脂法⁴⁾⁵⁾などの前処理を行い、共存元素との分離や目的元素の濃縮が図られる。しかし、溶媒抽出法は、操作が煩雑で処理操作にも熟練を要するほか、多検体を迅速に処理することは難しい。また、イオン交換樹脂を用いる方法は、天然水中の主成分元素も同様に

¹ 株式会社日立ハイテクノロジーズ那珂アプリケーションセンタ: 312-0057 茨城県ひたちなか市石川町 11-1

² 大阪市立大学大学院医学研究科: 545-8585 大阪市阿倍野区旭町 1-4-3

濃縮される場合があり、これが測定時における目的元素への干渉を増大させて分析を困難にする。また、干渉を防ぐために分析装置のパラメーター設定を詳細に検討する必要がある。近年、イオン交換樹脂法に比べて抽出選択性がより優れていると考えられるキレート樹脂固相抽出法を用いて、マトリックスの除去や目的元素の濃縮を行う前処理法が検討されている。この方法は、元素の選択性が高いほか、コンディショニング以外に有機溶媒を用いないこと、処理を準密封系で行うことができ、実験室雰囲気からの汚染が少ないこと、操作が比較的容易であるといった特長を有する。イミノ二酢酸型 (IDA 型) キレート樹脂固相抽出剤は、溶媒抽出法との比較⁽⁶⁾⁽⁷⁾など基礎検討に関するものから、河川水^{(8)~(10)}や海水⁽⁶⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾などへの適用例も多く、また、フローインジェクション分析に用いられている例もあり^{(13)~(15)}、有用な前処理方法と考えられる。しかし、IDA 型キレート樹脂固相抽出剤は、アルカリ・アルカリ土類金属も固相へ保持濃縮する⁽⁹⁾⁽¹⁶⁾。そのため、これを用いて前処理を行った海水中の微量の Ni, Co, Fe 等をプラズマイオン源質量分析法で分析する場合、Ca に由来する分子イオンのスペクトル干渉により、これらの元素の信号が干渉を受けることがある⁽¹⁾。

著者らは、IDA 型キレート樹脂固相抽出剤と比較して、更に選択性を高めたポリアミノポリカルボン酸 (PAPC) 型キレート樹脂固相抽出カラムを前処理に用いて、海水中の微量元素を濃縮、アルカリ及びアルカリ土類元素と分離し、より精度よく分析する手法について検討した。本報では、環境基準や上水において基準値などが設けられている Al, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Pb, U を取り挙げて、PAPC 型キレート樹脂固相抽出カラムにおける基本保持特性や海水試料分析時の抽出条件をプラズマイオン源質量分析装置を用いて検討し、前処理方法を確立した。また、海水標準物質 (NRC・CNRC CASS-4 Sea Water) を用いて本方法の有用性を検討した。更に本方法を海水試料の分析に用いたところ良好な結果を得たので報告する。

2 実 験

2・1 装置・測定条件

測定には日立ハイテクノロジーズ製 P-5000 形 ICP 質量分析 (ICP/MS) 装置と、同社製 P-6000 形マイクロ波誘導プラズマ質量分析 (MIP/MS) 装置を使用した。なお、これらのプラズマイオン源質量分析装置で目的元素の定量を行う際は、Ga を内標準元素として用いた。測定は装置のマニュアルに示された代表的な条件で行った。

2・2 試薬及び固相抽出カラム

0.1 M 酢酸アンモニウム緩衝溶液: 関東化学製の鉄試験用酢酸アンモニウム緩衝溶液をここで使用したキレート樹

脂固相抽出カラムに通液し、精製⁽¹⁶⁾したものを使用した。

混合標準溶液・検量線溶液: SPEX 製の多元素混合標準溶液を用いた。検量線用溶液の調製は、あらかじめ硝酸で十分に洗浄した検定済みの樹脂製 100 ml メスフラスコに 10 ml の純水と濃硝酸 0.1 ml を添加した。次に使用する溶液の濃度になるように SPEX 製多元素混合標準溶液 XSTC-331 (各元素濃度 10 mg/l) を適宜添加し、100 ml に定容して使用した。なお、必要に応じて Na, K, Mg, Ca の関東化学製原子吸光分析用標準溶液 (1000 mg/l) を添加して標準溶液を調製した。

内標準溶液: 関東化学製原子吸光分析用 Ga 標準溶液 (1000 mg/l) を 0.1% 硝酸溶液で適宜希釈して用いた。

模擬海水試料: NaCl (関東化学製特級試薬) を 127 g, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (関東化学製特級試薬) を 80 g, KNO_3 (関東化学製特級試薬) を 6.7 g, CaCl_2 (関東化学製特級試薬) を 9.3 g ひょう量し、純水にて溶解、硝酸 1 ml を添加した後更に純水を用いて全量を 1 l とした。この溶液の金属不純物を除去するため、酢酸アンモニウム緩衝溶液 20 ml を添加し、pH を 5.5 付近に調整後、ここで使用したキレート樹脂固相抽出カラムに通液して精製を行った。この溶液を模擬海水 5 倍濃縮溶液 (Na; 5%, Mg; 0.5%, K; 0.25%, Ca; 0.25%) とした。使用する際は純水にて 5 倍に希釈して用いた。

純水: Millipore 製の Milli-Q SP VOC (比抵抗 18.2 M Ω cm 以上) で精製した水を用いた。

その他の試薬: 上記以外の試薬は超高純度品相当の不純物元素含有量の少ないものを使用した。

標準溶液の調製はクラス 100 のクリーンベンチ内で行い、器具の洗浄等についても、目的元素の汚染が起こらないように十分配慮した。

固相抽出カラム: 日立ハイテクノロジーズ製の固相充填カラム NOBIAS CHELATE-PA1 を用いた。基材樹脂は親水性の高い多孔質ポリヒドロキシメタクリレート、金属捕捉官能基はイミノ二酢酸とエチレンジアミン三酢酸を有する。樹脂充填量は 240 mg, 交換容量は Cu 換算で 0.25 mmol/g, 樹脂粒子径は 45~90 μm である。

2・3 固相抽出操作手順

キレート樹脂固相抽出カラムを用いた前処理の操作手順を Fig. 1 に示す。キレート樹脂固相抽出カラムにアセトン 10 ml, 3 M 硝酸 10 ml, 純水を 20 ml の順に通液し、キレート樹脂の洗浄を行った。更に通液する試料溶液の pH と同一となるように 0.1 M 酢酸アンモニウムの pH を調整し、この溶液 10 ml を通液して、コンディショニングを行った。次に、pH 調整を行った試料溶液を加圧・減圧することなく PAPC 型キレート樹脂固相抽出カラムに自然通液し、試料中の目的元素の抽出を行った。純水を 10

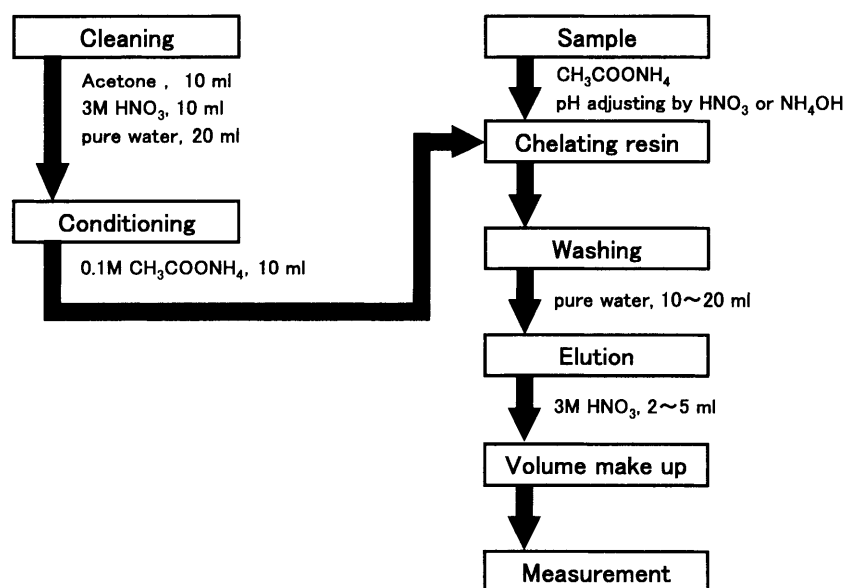


Fig. 1 Pretreatment procedure for extracting metals in water sample

～20 ml 通液し、キレート樹脂の洗浄を行った。その後、3 M 硝酸 2～5 ml で捕捉された金属イオンを溶離させ、溶出液を定容した後、ICP/MS あるいは MIP/MS にて目的元素を測定した。

2・4 分析試料

確立した分析手法を評価するために、海水標準物質 (NRC・CNRC, CASS-4) を分析した。また、実試料として茨城県大洗町の沿岸域の海水を分析した。前処理として濃度が 1% となるように硝酸を添加し、マイクロウェーブ分解装置にて 2 分加熱分解し冷却した後、孔径 0.45 μm のテフロンフィルターで汙過した。固相抽出時には、酢酸アンモニウム緩衝溶液を試料 500 ml に対して 10 ml 添加し、アンモニア水を用いて試料溶液の pH が 5.5 付近になるように調整して固相抽出を行った。

3 結果と考察

3・1 固相抽出時の試料最適 pH の検討

キレート樹脂固相抽出カラムに通液する試料溶液の pH は、金属の捕捉率に影響を与える。そこで、pH を 2 から 10 まで変化させた各元素濃度が 10 μg/l の溶液を調製し、固相抽出を行い、捕捉された元素を硝酸により溶出させ各元素の回収率をプロットし、最適 pH を検討した。なお、pH は酢酸アンモニウムを添加後、硝酸とアンモニアで調整した。ここでは Al, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Pb, U と、天然水を分析する際の主なマトリックス元素である Na, Mg, K, Ca について検討を行った。各元素の捕捉挙動に関する pH 依存性を検討した結果を Fig. 2-1～2-3 に示した。PAPC 型キレート樹脂固相抽出カラムは、

元素によって捕捉する pH 領域が異なっていたが、おおよそ pH 5～7 付近において Al, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Pb, U を同時に捕捉することが明らかとなった。一方、Na, K, Ca, Mg は、pH 7 以下においてほとんど捕捉しないことが分かった。栗山ら⁸⁾や高久ら⁹⁾は、IDA 型キレート樹脂の捕捉挙動について検討を行っている。栗山ら⁸⁾が IDA 型キレート樹脂を用いて検討した重金属の捕捉挙動と、著者らが検討を行った PAPC 型のキレート樹脂固相抽出カラムにおける重金属の捕捉挙動は、多くの元素において同様であることが分かった。しかし、高久ら⁹⁾が Na, K, Ca, Mg の捕捉挙動について IDA 型キレート樹脂を用いて検討した結果と、著者らが検討したそれらの元素の PAPC 型キレート樹脂による捕捉挙動の結果は大きく異なっていた。高久らは、IDA 型キレート樹脂では、Mg, Ca は pH 3 以上、Na などのアルカリ金属に関しては pH 4 以上で樹脂に捕捉されると報告しているが、ここで検討した PAPC 型キレート樹脂固相抽出カラムでは、Na, K, Ca, Mg が pH 7 以下においてほとんど捕捉されなかった。

これらの結果から、PAPC 型キレート樹脂固相カラムは、アルカリ金属、アルカリ土類金属をマトリックス成分として多量に含む海水などの試料も、pH を 5.5 付近に調整することによって、これらのマトリックス成分と十分に分離できるものと考えた。以後の実験では試料の pH を 5.5 付近に調整し固相抽出を行うこととした。

3・2 溶離液濃度の最適化の検討

キレート樹脂固相抽出カラムに捕捉された金属を効率よく溶離させるため、通液する酸の濃度について検討した。ここでは、プラズマイオン源質量分析装置を用いて分析を

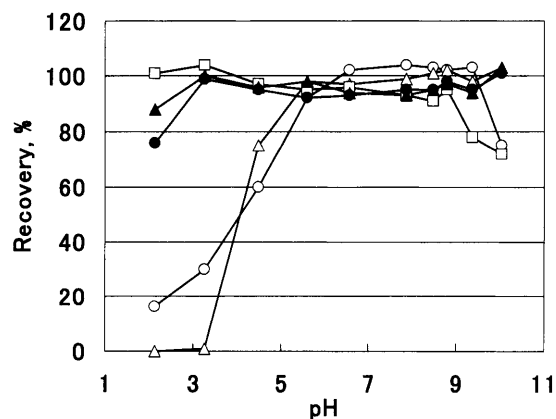


Fig. 2-1 Dependence of recovery for elements on pH of standard solution

○ Al; △ Mn; □ Fe; ● Ni; ▲ Cu

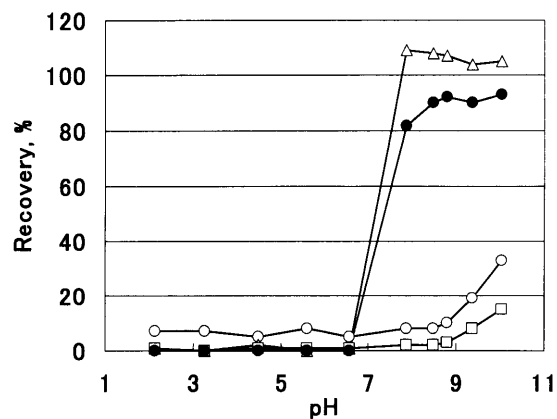


Fig. 2-3 Dependence of recovery for elements on pH of standard solution

○ Na; △ Mg; □ K; ● Ca

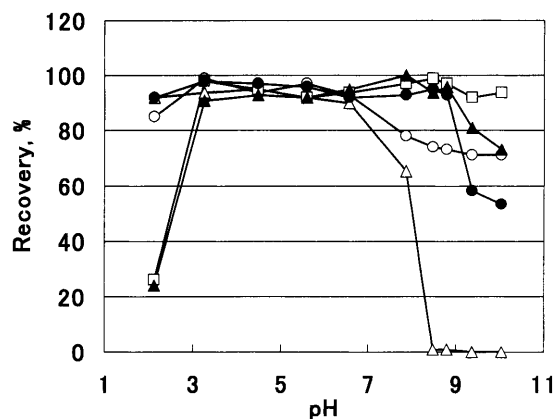


Fig. 2-2 Dependence of recovery for elements on pH of standard solution

○ Zn; △ Mo; □ Cd; ● Pb; ▲ U

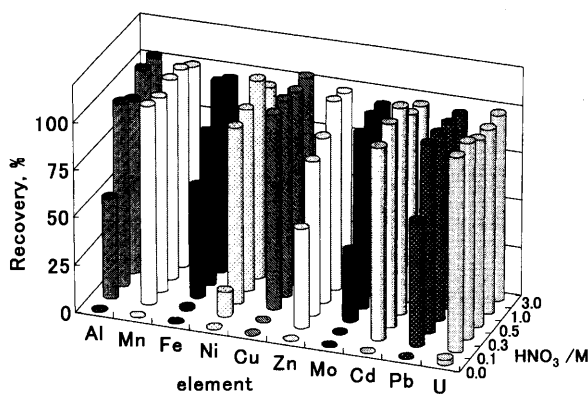


Fig. 3 Dependence of recovery for elements on concentration of nitric acid as eluate

行うことを考慮し、妨害分子イオンの生成が少ない硝酸について検討を行った。すなわち、各元素濃度を $10 \mu\text{g/l}$ とした溶液の pH を 5.5 付近に調整後、キレート樹脂固相抽出カラムに自然落下速度で通液して金属元素を捕捉した。次に、カラムに捕捉された金属の溶出液として用いる硝酸の濃度を 0～3 M と変化させて、溶出液中の目的元素の回収率を求めた。結果を Fig. 3 に示した。なお、目的元素の溶出に用いた硝酸の容量は 2 ml であり、分析時は純水を用いて全量を 10 ml として測定した。硝酸濃度が低い場合は、いずれの元素もキレート樹脂固相抽出カラムからの溶出量が少なく、回収率が低値であった。硝酸濃度を高くすると、回収率は高くなり、3 M ではすべての元素について 90～100% の良好な回収率を得ることができた。この結果から、以後の実験では溶出に用いる硝酸溶液の濃度を 3 M とした。pH を 5.5 に合わせて抽出を行い、本条件に

て目的元素を溶離して得られる回収率の再現性は $\pm 5\%$ 程度であった。なお、捕捉する金属元素の濃度を $100 \mu\text{g/l}$ と増加させた場合も同様の結果を得た。

3.3 固相抽出における共存成分の干渉の検討

3.3.1 Na 及び Ca の影響 海水中の主成分元素である Na, Ca が目的元素の固相抽出に及ぼす影響について検討した。Na の干渉については、塩化ナトリウムと硝酸ナトリウムを用いて検討した。Fig. 4 に塩化ナトリウムを用いて検討した結果を示した。なお、各元素濃度を $10 \mu\text{g/l}$ とした溶液に濃度範囲 0～10% の Na を共存させた。Al, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Pb, U について検討したが、Mn 以外の元素は Na が 10% 共存した場合でも定量的に回収することができた。Mn の場合は、Na 濃度が高くなると、回収率が低下する傾向があることが分かった。一方、硝酸ナトリウムを用いてこれと同様の検討を行ったところ、Mn も他の元素と同様に Na 濃度 10% 共存

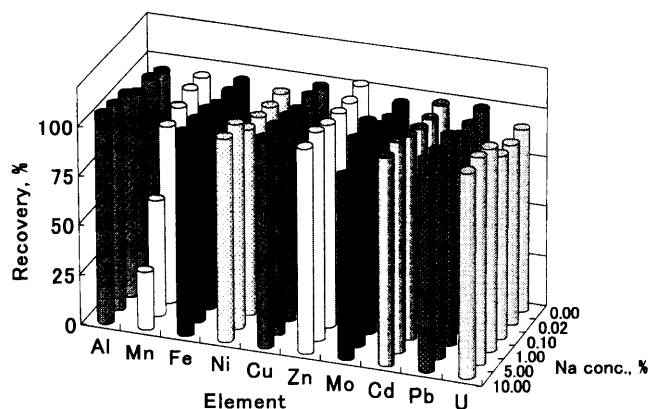


Fig. 4 Dependence of recovery for elements on concentration of sodium

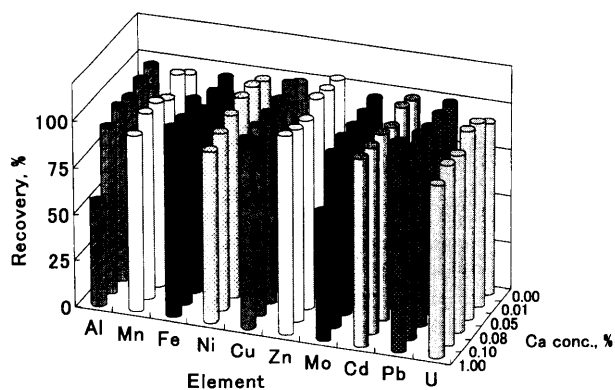


Fig. 5 Dependence of recovery for elements on concentration of calcium

下においても定量的に回収されることが分かった。この原因は、塩化ナトリウムで検討を行った場合は、多量の塩化物イオンが溶液中に共存することから、Mn と塩化物イオンが錯体を形成し、捕捉機構が阻害されるためと考えた。なお、Na の濃度が 1% のとき、塩化物イオン濃度は約 1.5% となるが、この程度の塩化物イオン濃度では Mn の回収率には影響を与えなかった。

次に共存成分として塩化カルシウムを用い、共存塩の濃度を Ca 換算で 0~1% まで変化させたときの各元素の回収率を検討した。なお、検討した元素の濃度は Na のときと同様に 10 $\mu\text{g/l}$ で行った。結果を Fig. 5 に示した。1% の Ca 共存下においても、Al と Mo を除いた多くの元素で 90% 以上の回収率を得ることができた。なお、海水レベルの Ca 濃度 (0.05%) においては、いずれの元素においても 90~100% 程度の良好な回収率を示すことが明らかとなった。

3.3.2 模擬海水試料における回収率の検討 PAPC 型キレート樹脂固相抽出カラムを海水試料の前処理に適用

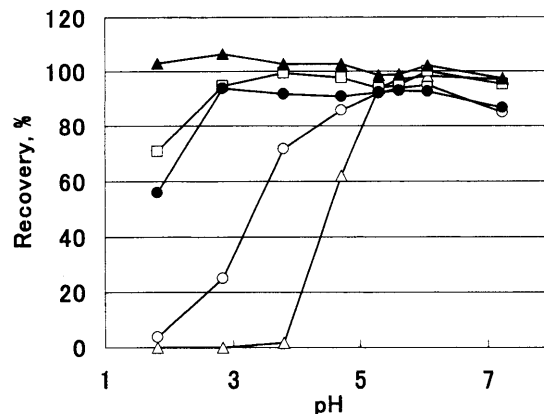


Fig. 6-1 Dependence of recovery for elements on pH of artificial seawater

○ Al; △ Mn; □ Fe; ● Ni; ▲ Cu

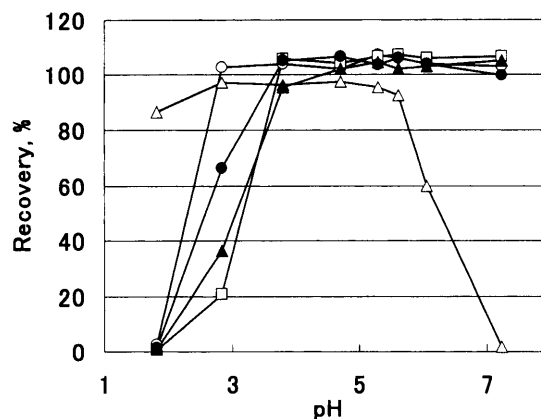


Fig. 6-2 Dependence of recovery for elements on pH of artificial seawater

○ Zn; △ Mo; □ Cd; ● Pb; ▲ U

するに当たって、模擬海水を用いて目的元素の最適抽出 pH を検討した。ここでは Al, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Pb, U を濃度が 10 $\mu\text{g/l}$ となるように模擬海水に添加し、固相抽出を行って回収率を求めることにより検討した。各元素の検討結果を Fig. 6-1, 6-2 に示した。回収率が 100% 程度となる pH 領域は、いずれの元素においても標準溶液の場合と比較して狭くなることが分かったが、pH 5.5 付近では標準液の場合と同様ここで検討した元素のすべてがほぼ 100% の回収率を示した。なお、IDA 型キレート樹脂を用いた場合、海水中的 Mn の回収率が低下することが報告されている⁸⁾¹²⁾¹⁶⁾が、これは海水中的 Ca, Mg と Mn のキレート樹脂に対する保持特性が類似しているため、キレート生成時に競合が起こっていることが原因とされている⁸⁾。一方、PAPC 型キレート樹脂では、Mn の回収率がほぼ 100% となり、Mn の捕捉特性に着目する

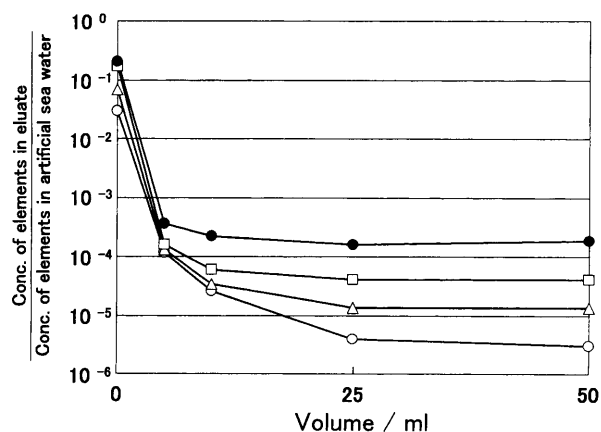


Fig. 7 Effect of washing solution volume on residual ratio of matrix elements

と、IDA 型よりも優れた特長を示した。また、今回の実験では、模擬海水中に塩化物イオンが 1.6% 程度存在するが、Mn の捕捉率に影響を与えなかった。Mo は標準溶液を用いた検討では、pH 8 付近においても回収率が良好であったが、模擬海水では pH 6 付近までしか定量的に回収されなかった。これらの結果より、海水レベルの高いマトリックスを含む実試料の測定においても、pH を 5.5 付近に調整することで良好な抽出が行えると考えた。

次に溶出液中に残るマトリックス元素の濃度に関して検討を行った。すなわち、pH 5.5 に調整した模擬海水試料をカラムに通液した後に、洗浄用として通液する超純水の量を変えてカラムを洗浄した。その後、硝酸にて溶出操作を行い、カラムより溶出した Na, Mg, K, Ca の濃度を測定した。その結果を Fig. 7 に示した。縦軸は溶出液中の Na, Mg, K, Ca の濃度を模擬海水中の各元素の初期濃度を用いて除した値を示したものである。超純水を 5 ml 通液するだけで初期濃度の 1/10000 程度までこれらの元素の濃度を下げることができ、25 ml 以上では Na, Mg, K, Ca とともに数十 $\mu\text{g/l}$ のオーダー（初期濃度の 1/100000 程度）の濃度となり、マトリックス元素と目的元素の分離が効果的に行われていることが分かった。ここでは、測定溶液中へのマトリックス元素の混入濃度を考慮して、固相抽出後は、純水 10~20 ml を用いてキレート樹脂を洗浄することとした。

4 標準物質の分析

NOBIAS CHELATE-PA1 を用いて海水標準物質 NRC・CNRC CASS-4 Sea Water を前処理し、ICP/MS 及び MIP/MS にて微量元素の分析を行った。Table 1 に分析結果を示した。なお、試料はキレート樹脂固相抽出カラムにより 50 倍濃縮を行った。Cd と Pb については認証値からも濃度が希薄であると予想できたため、50 倍濃縮液を測

Table 1 Analytical results of trace elements in standard reference material (NRC CNRC CASS-4) ($n = 3$)

Element	Analytical value/ $\mu\text{g l}^{-1}$	Certified value/ $\mu\text{g l}^{-1}$
Mn	2.68 ± 0.14	2.78 ± 0.19
Fe	0.697 ± 0.018	0.713 ± 0.058
Ni	0.319 ± 0.012	0.314 ± 0.030
Cu	0.550 ± 0.023	0.592 ± 0.055
Zn	0.377 ± 0.037	0.381 ± 0.057
Mo	8.42 ± 0.49	8.78 ± 0.86
Cd ^{a)}	0.023 ± 0.006	0.026 ± 0.003
Pb ^{a)}	0.007 ± 0.001	0.0098 ± 0.0036
U	2.83 ± 0.005	$(3.0)^{\text{b)}}$

a) These elements were measured at a 50-fold concentration factor. The others were measured at a 10-fold concentration factor. b) Reference value

Table 2 Analytical results of trace elements in seawater (Oharai) ($n = 3$)

Element	Analytical value/ $\mu\text{g l}^{-1}$	Reference ¹⁷⁾ / ng kg^{-1}	Recovery ^{a)} , %
Al	2.79 ± 0.09	30	96.7
Mn	0.117 ± 0.034	20	94.6
Fe	0.761 ± 0.123	30	105.5
Ni	0.216 ± 0.015	480	100.6
Cu	0.245 ± 0.019	150	100.3
Zn	3.849 ± 0.428	350	107.3
Mo	9.71 ± 0.40	10000	94.6
Cd	0.050 ± 0.021	70	95.7
Pb	0.081 ± 0.008	2.7	98.4
U	2.98 ± 0.09	3200	93.4

All elements were measured at a 10-fold concentration factor. a) Recoverys were calculated from the solution which added 1 $\mu\text{g/l}$ standard solution in samples.

定し、その他の元素については 50 倍濃縮液を 5 倍に希釈して分析を行った。いずれの元素の分析値も認証値とよく一致していることから、マトリックス成分が非常に高い海水試料においても、夾雑成分によるスペクトル干渉などを受けることなく分析することが可能であった。

5 実試料の分析

茨城県大洗町沿岸の海水を本方法を用いて前処理し分析した。また、既知量の標準溶液をこの海水に添加して回収率を求めた。結果を Table 2 に示した。試料は 100 ml に対して硝酸 1 ml を加えて、マイクロウェーブ分解装置中で 2 分間加熱分解し、孔径 0.45 μm のテフロンフィルターで汙過した。pH を 5.5 付近に調整し、50 ml をキレート樹脂固相抽出カラムに通液した。金属を捕捉後、硝酸にて溶出させて全量を 5 ml とし、10 倍濃縮を行った。得られた結果を北太平洋の元素濃度¹⁷⁾と比較したところ、Mo, U はほぼ同様の濃度であったが、その他の元素は文献に

比べて高い分析値が得られた。これは、分析を行った海水試料が沿岸域のものであり、陸地からの影響によって分析値が高くなったと考えた。なお、このときの操作空試験値の平均は、Mo, Cd, U においては本測定において算出した検出下限値 (3σ) の $0.01 \mu\text{g/l}$ 以下であった。また、Pb の操作空試験値については、まれに得られた分析値の 50% を超える場合があった。これは前処理から測定までの分析室の環境由来の不確定な汚染と判断し、定量分析時には異常値として棄却して操作空試験値の平均を算出し、分析値を補正した。その他の元素は分析値の 5~10% 程度であった。したがって、検出下限値を低減するためには操作時や使用する器具、試薬からの汚染を十分に抑える必要があることが示唆された。なお、試料の分析値は実測値から操作空試験値を差し引くことによって求めた。

海水試料に対して各元素を $1 \mu\text{g/l}$ になるように添加して添加回収実験を行った。いずれの元素においても回収率は $100 \pm 10\%$ となり、得られた結果は良好であった。

これらの結果から、ここで検討した PAPC 型キレート樹脂固相抽出カラムは、試料に多量に含まれるアルカリ金属、アルカリ土類金属の除去効果に優れており、プラズマイオン源質量分析装置や ICP 発光分光分析装置、原子吸光度計などの機器分析装置の前処理に対して応用可能であることが明らかとなった。

文 献

- 1) C. K. Sekhar, S. N. Chart, K. C. Tirumala, V. Aparna: *Acta Chim. Slov.*, **50**, 409 (2003).
- 2) C. W. McLeod, A. Otsuki, K. Okamoto, H. Haraguchi, K. Fuwa: *Analyst*, **106**, 419 (1981).
- 3) 中野嘉徳, 豊口敏之, 丸山潤子, 欧陽 通, 岩島清: 環境と測定技術, **25**, 33 (1998).
- 4) P. Figura, B. McDuffie: *Anal. Chem.*, **52**, 1433 (1980).
- 5) E. M. Heithmar, T. A. Hinners: *Anal. Chem.*, **62**, 857 (1990).
- 6) 欧陽 通, 王 寧, 岩島 清, 栗山清治, 古庄義明: 環境化学, **9**, 347 (1999).
- 7) P. Ivanova, I. Havezov, M. Katayama: *Bulgarian Chemistry and Industry*, **74**, 30 (2003).
- 8) 栗山清治, 欧陽 通, 王 寧, 古庄義明: 工業用水, **481**, 29 (1998).
- 9) 高久雄一, 工藤友華, 木村盛兄, 林 匠馬, 太田郁子, 長谷川英尚, 植田真司: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 539 (2002).
- 10) 伊藤英彰, 岩田浩介, 紀 杉, 藪谷智規, 木全千泉, 猿渡英之, 原口紘矢: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 109 (1998).
- 11) 三浦 勉, 森本隆夫, 早野和彦, 岸本武士: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 245 (2000).
- 12) 三富潤一, 近藤博義, 桑原 豊: 環境と測定技術, **25**, 28 (1998).
- 13) H. Kumagai, M. Yamanaka, T. Sakai, T. Yokoyama, T. M. Suzuki, T. Suzuki: *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 579 (1998).
- 14) M. Oshima, K. Lee, Y. Gao, S. Motomizu: *Chem. Lett.*, **2000**, 1338.
- 15) K. H. Lee, M. Oshima, S. Motomizu: *Analyst*, **127**, 769 (2002).
- 16) 栗山清治: 環境と測定技術, **31**, 37 (2004).
- 17) Y. Nozaki: *American Geophysical Union*, **78**, 221 (1997).