

分析化学総説

水質試験の手法

——水中の微量成分の簡単な濃縮法——

後藤 克己^{®*}, 波多 宣子*

(1994年9月28日受付)

水中の微量成分の定量に当たって前濃縮を必要とすることが多い。ここでは、数ある前濃縮法の中から、ユニークなものを取り上げて紹介しよう。主な内容は、(1) 定量しようとする成分を有色化合物としてフィルター又はフィルムに捕集し、そのまま吸光度や光反射率を測定する方法、(2) 微量成分をフィルターに捕集したあと、フィルターごと適当な溶媒に溶かして分析に供する方法、(3) 均一溶液からの相分離を利用する濃縮法、(4) 微量成分を1滴の水溶性溶媒に濃縮する方法、(5) 溶液から気体として分離し、黒鉛炉に捕集する方法の五つである。

1 緒言

発電用ボイラーは、エネルギー転換効率を上げるため、高温高压で運転される。これはボイラー給水がきれいであってはじめて可能になる。昔前までは、一番きれいな水を要求するのは高压ボイラー給水で、それに対処するための水質試験法が必要になった。その後、原子力発電や半導体工業で更にきれいな水が要求されるようになり、いっそう高感度な水質試験法が要求されるようになった。

一方、各地で廃水による被害が起き、又、多くの物質の毒性が明らかになるにつれて、環境水や排水についても厳しい基準が設けられることになり、このための分析法も必要になった。

最近の分析法の進歩はまことに目覚ましい。ちょっと考えただけでも、イオンクロマトグラフィー、イオン選択性電極、原子吸光、誘導結合プラズマ原子発光、キャピラリー電気泳動、フローインジェクション、高速液体クロマトグラフィー、質量分析 (GC, LC, ICP との組み合わせ) などが思い浮かぶ。

これらの方法は水質試験にも取り入れられているが、いくら機器分析法が進歩しても、まだ感度が足りなかったり、共存成分の影響を受けたりするため、濃縮あるいは分離が必要なことが少なくない。濃縮¹⁾の方法としては、溶媒抽出²⁾、吸着³⁾⁴⁾、共沈、浮選⁵⁾などの方法があるが、それらをいちいち取り上げることはせず、ほかではあまり取り上げられない濃縮定量法の中から実際に水

質試験に使えるものを紹介したい。選択に当たって著者の主観が入っていることをお許し願いたい。

2 固相の吸光度又は反射率測定

2・1 イオン交換樹脂比色

水中の微量成分を発色化合物として微粉末状イオン交換樹脂に吸着させた後、イオン交換樹脂を集めて光路長 1 mm のセルに入れて吸光度を測定しようという試みが Yoshimura らによって提案され⁶⁾、Cr(VI)⁷⁾、Cu⁶⁾、Co⁶⁾、Zn⁸⁾、Ni⁹⁾ 及び U¹⁰⁾ の定量に応用された。

吸光度を測定するとき、目的成分の吸収極大波長と、目的成分の吸収の少ない波長で吸光度を測定し、その差をとる方法 (2 波長測光法) も試みられた⁷⁾⁹⁾。

これらの方法では、光路長わずか 1 mm のセルを使っているが、光は樹脂懸濁液中を屈曲しながら進むので、実効光路長は実際の 1 mm よりもはるかに大きいということである。検量線が直線にならないことがあり、ブランクの吸光度も大きいのが、精度はそれほどは悪くはない。

2・2 フィルターによるイオン交換樹脂の捕集

イオン交換樹脂は微粉末となっているので、デカンテーションで集めようとするとき時間がかかる。そこで、大関らのグループは、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂との間で凝析が起きることを利用して樹脂を速やかにフィルター上に集めることにした¹¹⁾¹²⁾。

このグループは、初めは捕集物をイオン交換樹脂から溶出して定量していたが、汙紙 (東洋濾紙 No. 5A) 上

* 富山大学理学部: 930 富山県富山市五福 3190

に薄層状にイオン交換樹脂を集め、沓紙の吸光度を測定するようになった¹²⁾¹³⁾。沓紙も吸光度が大きいのでは、空白は大きくなるが、精度は素人が考えるほど悪くはない。彼らは最初のうちは捕集に沓紙を使っていたが、沓紙に代わってメンブランフィルターを使うようになった¹⁴⁾。

2・3 フィルターによる直接捕集

大阪工業試験所の日色らのグループは、最初、モリブデン酸を保持させた陰イオン交換樹脂にリンを捕集し、生成した黄色モリブドリン酸を樹脂中で還元して青色にし、樹脂の吸光度を測定していたが¹⁵⁾、そのうちにリンを青色のモリブドリン酸としてメンブランフィルターに捕集し、フィルターの反射率からリンを定量する方法を提案した¹⁶⁾。フィルターに微量成分を集めようという試みは1960年代からあったが¹⁷⁾¹⁸⁾、主として蛍光X線分析のためのものであった。青色モリブドリン酸がフィルターの狭い面積の中に濃縮されるので、感度は非常によい。

日色らの方法では、青色モリブドリン酸は定量的にフィルターに捕集されているわけではなく、使用するフィルターの材質による捕集率の違いも大きい。青色モリブドリン酸は陰イオンなので、捕集率を上げるには、対イオン（反対電荷イオン）として適当な疎水基を持つ陽イオンを加えるとよい¹⁹⁾²⁰⁾。日色らのグループの場合、モリブドリン酸イオンの対イオンが疎水性の小さな H^+ であったために捕集が不完全であったと考えられる。

これらの方法では、検量線は直線にはならず、高濃度領域で傾斜がゆるくなる傾向が認められる。検量線が曲がる理由については Kubelka-Munk²¹⁾²²⁾ の理論があり、検量線を直線化するための式も提案された²²⁾。

反射率測定に当たっては、フィルターの上をジグザグにスキャンしながら、 $-\log(\text{反射率})$ を測定し、その積分値を求めることで、フィルター上の捕集むらの影響を避ける。検量線が曲がる領域を使うときには、検量線を直線にするよう演算を行ってから積分するとよい。クロマトスキャナーと呼ばれる装置には、このためのプログラムが内蔵されている。

目的成分をフィルターに捕集できる形にするにはいろいろな工夫が必要である。この点については次に述べる可溶性フィルター濃縮法と共通するところが多いので、そちらで述べる。

2・4 応用例

日色らの研究以来、目的成分を発色化合物としてメン

ブランフィルター上に捕集し、フィルターの反射率を測定する方法が数多く発表された。又、フィルターの吸光度を測定する試みも多数発表された。

検出法として光音響法も使える。すなわち、内山ら²³⁾はタンパク質をドデシル硫酸イオンを対イオンとしてフィルターに捕集したあと、有色化合物に変え、光音響法で測定している。この方法で水道水中のタンパク質が定量できるという。

イオン交換樹脂に吸着した形での捕集を含め、これらをまとめて Table 1 に示す。この表は大関ら²⁴⁾や、秋葉²⁵⁾の総説と重複するところが多いことをお断わりしておく。

3 透明フィルムへの濃縮

有色化学種を透明なフィルムに捕集しようという試みもある。

金子ら⁴⁵⁾はアルミニウムを 2,2'-ジヒドロキシアゾベンゼン (DHAB) 錯体に変え、クリスタルバイオレットイオン (CV^+) を対イオンとしてポリ塩化ビニル (PVC) の透明なフィルムに吸着させ、目視又はフィルム吸光度法によって定量した。PVC フィルム中に可塑剤として含まれるジオクチルフタレート (DOP) が吸着に重要な働きをしている。アルミニウムの濃度によって色調が変わるので、目視法により $5 \mu\text{g dm}^{-3}$ から 3 mg dm^{-3} という、普通では考えられないような広い濃度範囲にわたるアルミニウムが定量できる。四ツ柳⁴⁶⁾による紹介があるが、もう少し詳しく紹介しておこう。

試料 20 cm^3 を 100 cm^3 のテフロン容器に採り、 1.0 cm^3 の DHAB 溶液 [$5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 0.04% 水酸化トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムと 2 wt% の PONPE-20 (非イオン性界面活性剤) を含む水を用いて調製] と 1.0 cm^3 のトリヒドロキシメチルアミノメタン/HCl 緩衝液 (pH 8), 0.5 cm^3 の CV^+ (塩化物, $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) を加え、PVC フィルム ($13 \times 30 \times 0.15 \text{ mm}$, 30% DOP, テトラヒドロフラン溶液からつくる) を入れて振り混ぜながら 70°C に 30 分放置する。着色したフィルムを取り出し、水洗後目視判定するか、フィルムの吸光度を測定する。

アルミニウムの濃度によって色調が変わるのは次のような理由による。

2,2'-ジヒドロキシアゾベンゼンを H_2L で表す。 H_2L は黄色、 AlL_2^- は赤色、 CV^+ は青紫である。L の全濃度を $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ にしておくと、アルミニウム濃度が $5 \mu\text{g dm}^{-3}$ 以下のときは H_2L と微量の CV^+ の吸着により、PVC フィルムはカーキ色に染まる。5~200 μg

Table 1 Methods based on absorbance and reflectance of filter

Analyte	Collected as	Determined by	Ref
Al	IA of CAS complex with Z^+	Rf	26
Be	IA of CAB complex with $C_{16}TMA^+$	Tr	27
Co	PAN complex	Rf, Tr	28
Cr	Diphenylcarbazide complex/mixed-resin	Tr	12
Cu	Bathocuproine disulfonate complex/anion-exchanger	Tr	29
Fe	Bathophenanthroline disulfonate complex/anion exchanger	Rf	30
Fe(III)	Pyrrolidinedithiocarbamate complex/anion-exchanger	Rf	31
Ge	IA of phenylfluorone complex with Z^+	Tr	32
H_2O_2	IA of Ti-5-Br-PAPS- H_2O_2 complex with $C_{16}TMA^+$	Tr	33
Humate	Humate/anion-exchanger	Tr	31
Mo	Tiron complex/anion-exchanger	Rf	34
Nb	IA of phenylfluorone complex with Z^+	Tr	35
NO_2^-	Azo dye from sulfanilamide and naphthylethylenediamine/mixed resin	Tr	36
P	Blue phosphomolybdic acid	Rf	15
P	Blue molybdophosphate/mixed resin	Tr	37
P	Blue molybdophosphate/anion-exchanger	Tr	38
P	IA of blue molybdophosphate with $C_{12}TMA^+$	Rf	39
P	IA of blue molybdophosphate with Z^+	Vis	40
Protein	IA with $C_{12}OSO_3^-$	PA	23
Quaternary ammonium	IA with $[Co(SCN)_4]^{2-}$ (ppt)	Rf	41
S^{2-}	Methylene Blue/mixed resin	Tr	42
U	IA of 5-Br-PAPS complex with Z^+ + ppt of $Z^+ClO_4^-$	Rf, Tr	43
V	Tiron complex/anion-exchanger	Rf	44

Abbreviations: IA, ion-associate; $C_nTMA^+C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3$; PA, photoacoustic detection (after color reaction); PAPS, 2-pyridylazo-5-(*N*-propyl-*N*-sulfopropylamino) phenol; ppt, precipitate; Rf, reflectance spectrophotometry; Tr, transmission spectrophotometry; Vis, visual method; Z^+ , Zephiramine⁺(benzyl-dimethyltetradecylammonium ion)

dm^{-3} のときは H_2L , $(CV)^+(AIL_2)^-$ というイオン対, それに微量の CV^+ の吸着のためにフィルムはアズキ色に染まる. アルミニウム濃度が $200 \mu g dm^{-3} \sim 3 mg dm^{-3}$ のときは $(CV)^+(AIL_2)^-$ によって青紫に染まる. $3 mg dm^{-3}$ 以上になるとアルミニウムは 1:1 錯体 (AIL^+ , 陽イオン) しかつくりないので, CV^+ の吸着はほとんど起こらずフィルムは無色になる. 同じ試薬を使って鉄の定量もできる⁴⁷⁾.

目的成分の量によって吸収スペクトルが広い波長範囲にわたって変化する場合, 分光光度計では変化があまり鋭敏に検出できなくても, 肉眼でははっきりと変化が捕らえられることがあり, 目視定量法も捨てたものではない.

4 可溶性フィルターを用いる濃縮法

4.1 はじめに

先に述べたように, 日色らのグループはリンを青色のモリブドリン酸としてフィルターに捕集し, 反射率を測

定する方法を提案したが, 使うフィルターによっては捕集が不完全であった. 田口ら¹⁹⁾²⁰⁾は捕集率を上げることがを試みていたが, その過程で硝酸セルロース製メンブランフィルターが *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) のような有機溶媒に簡単に溶けることに気づき, 捕集物をフィルターごと有機溶媒に溶かすことを思いついた. すなわち, 臭化ドデシルトリメチルアンモニウムを加えると, 青色のモリブドリン酸は硝酸セルロース製フィルターに定量的に捕集されるから, フィルターごと DMF に溶かして吸光度を測定すればリンの濃度が分かる. この方法を利用すれば, 精度を犠牲にすることなく感度を 10~100 倍に高めることができる.

田口ら¹⁹⁾の発表の少しあと, 東京薬科大学のグループ⁴⁸⁾が, マラカイトグリーンを加えて黄色のモリブドリン酸をフィルターに捕集し, メチルセロソルブ (2-メトキシエタノール) に溶かしてマラカイトグリーンに基づく吸光度を測定する方法を発表した. それ以後, 可溶性フィルターを用いる濃縮法の応用が数多く発表され

た。それらの多くは著者らの総説で紹介した^{49)~51)}。

4・2 原理

この方法の原理を簡単に示すと Fig. 1 のようになる。まず捕集しようとする成分を、フィルターに捕集される形に変えなければならない。そのためには捕集しようとする成分の疎水性を高めることが必要になる。電気的に中性で大きな分子量を持つ化学種は比較的捕集されやすいが、イオンとして存在する化学種はそのままでは捕集されない。

目的物をフィルターに捕集するまでの操作は反射率や吸光度を測定する場合と共通なので、以下一緒にして解説する。

4・3 イオン性化学種の捕集

イオンとして存在する化学種を捕集するためには、疎水性グループを持つ対イオンを加え、疎水性のイオン会合体に変えるとよい。陰イオン性化学種を捕集するための対イオンとしては、第四級アンモニウムイオン $\{C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3$ ($n=12$ 又はそれ以上)、ゼフィラミンイオン (正式名ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムイオン, あるいは $C_{14}H_{29}N^+(CH_3)_2CH_2-C_6H_5$), $(C_nH_{2n+1})_4N^+$ など} が用いられる。このほか陽イオン色素であるマラカイトグリーンも使われる。陽イオン性化学種を捕集するための陰イオンとしては、陰イオン界面活性剤、テトラフェニルホウ酸などが使われる。ゼフィラミンの過塩素酸塩の沈殿に取り込んで捕集した例⁴³⁾もある。

対イオンを選択する場合、捕集しようとする化学種の疎水性と、目的成分に疎水性を与えるために使用した試薬の疎水性が問題になる。疎水性の小さなイオンを捕集するためには、疎水性の大きな対イオンを選ぶ。あまり疎水性の大きな対イオンを使用すると、使った試薬まで捕集されてしまい、フィルターが目詰まり、フィルターの捕集容量の不足を招いたりする。又、対イオンを必要以上に加えると、対イオンがミセルをつくり、目的成分をミセルの中に取り込んでしまう結果、捕集が不完全になる。

青色モリブドリン酸イオン¹⁹⁾²⁰⁾を捕集するためには n -ドデシルトリメチルアンモニウムイオンが、黄色のヒモリブデン酸⁵²⁾と青色のモリブドケイ酸⁵³⁾の捕集にはテトラ(n -ペンチル)アンモニウムイオンが適していた。アンモニア窒素の定量法の一つにインドチモール法があるが、インドチモール⁵⁴⁾の捕集にはゼフィラミンが適していた。パソクプロイン-銅(I)錯体は陽イオンである

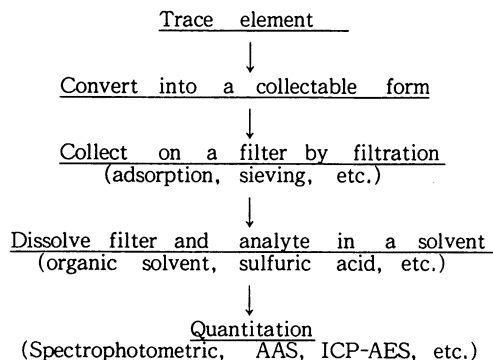


Fig. 1 Scheme for the preconcentration of trace elements by using solvent-soluble filters

が、特別な対イオンを加えることなく捕集された⁵⁵⁾。このときには多量の塩化物イオンや酢酸イオンが共存していたので、これらを対イオンとして捕集されたのであろう。

亜硝酸とトリフルオロメチルアニリン及びナフチルエチレンジアミンとから生成する陽イオン型アゾ色素の捕集にドデシルベンゼンスルホン酸が使える⁵⁶⁾。しかし、適当な疎水性を持つ陰イオンが入手できず困ることがある。

対イオンの選択に当たってまだよく分からない点もある。著者らは最初、青色モリブドケイ酸の捕集にドデシルトリメチルアンモニウムイオン⁵⁷⁾を使ったが、ときどき捕集が不完全になることに気づいた。対イオンをテトラ(n -ペンチル)アンモニウムイオン⁵⁸⁾に変えてこの問題は解消された。

4・4 溶媒抽出との比較

この方法は結果的に溶媒抽出に似ているが、溶媒抽出に比べて

- (1)水溶性の溶媒が使える。
- (2)水と溶媒の相互溶解が問題にならないので濃縮率を大きくできる。
- (3)分液漏斗を使う必要がないので、使用後の容器の洗浄が楽で、使用した溶媒の回収も容易である。
- (4)比較的揮発性の小さな溶媒が使える。

といった長所を持っている。

捕集は吸引ろ過によって行うので、捕集に時間がかかるのではないかと思う人もあるかもしれないが、抽出のための振り混ぜ時間に比べて時間がかかるということは

ない。

欠点として次の2点が挙げられる。

(1) 捕集された対イオンの量から間接的に目的物質の量を求めるのは苦手である。イオン対抽出では、一緒に抽出された対イオンの量から間接的に目的成分の定量を行うことが多いが、同じ原理を可溶性フィルター濃縮法に利用するとブランクが大きくなって困ることが多い。これは、対イオンが目的物質以外の成分とのイオン対として捕集されるからである。フィルターの中でクロマトグラフィーに似た現象が起き、上部には吸着しやすい化学種(対イオンと目的成分とのイオン対)が、下のほうには吸着性の弱い化学種(対イオンと共存イオンとのイオン対)が捕集されるであろう。従って、フィルター相は溶媒抽出における溶媒とは違い、均一相とみなすことはできない。異なるイオンに対する選択性の違いという点でも、フィルターは溶媒に劣る。

(2) 富栄養化した湖水など、目詰まりのため汙過できない水がある。試料水をあらかじめ目の粗いフィルターで汉過しておけば少しは改善されるが、目の粗いフィルターでもすぐに目詰まりすることがある。

4・5 フィルター材質と孔径

有機溶媒に対する溶解性と捕集能の点で硝酸セルロース製フィルターが優れている。しかし、アンモニアの定量に使われるインドチモールは、硝酸セルロースを含む有機溶媒中で急速に分解する⁵⁴⁾。酸性にした溶媒に溶かせば、この点は改善されるが、インドチモールの吸光度が小さくなってしまい、10倍濃縮を行っても感度は3倍にしかならない。ポリエーテルサルホン製フィルターを使えば問題は解決するが⁶¹⁾、捕集容量が不足しがちなので、高濃縮率は望めない。Hataら⁵⁴⁾は捕集媒体としてガラス繊維フィルターを使うことにしたが、ガラス繊維フィルターからの溶出は、静置状態でも十数分で完了するので、それほどの支障にはならない。

フィルターは材質によって捕集能力が異なる。疎水性のイオン対を捕集する能力は次のようになる⁵⁹⁾。

硝酸セルロース>ポリエーテルサルホン>酢酸セルロース
沈殿として捕集する場合を別にすれば、酢酸セルロース(ジアセテートもトリアセテートも)製フィルターの捕集能は極めて小さい。メーカーによってフィルターの溶解性に多少の差があることがある。著者らは主としてアドバンテック東洋製のフィルターを使っている。

フィルターの孔径も問題になることが多い。8 μm という大きな孔径のフィルターが使えるという理想的な場合もあるが、孔径の小さなものを使用しなければなら

いこともある。いまのところ、フィルターの選択に当たっても試行錯誤が必要である。

4・6 溶媒の選択

DMF, メチルセロソルブ, ジメチルスルホキシド(DMSO), アセトンなどが使える。DMSOは低温になると固化するので使いにくい。アセトンは揮発性が大いなので、これ又使いにくい。銅をバクプロイン錯体として濃縮するとき、濃縮率が10以下なら、溶媒は、メチルセロソルブ, DMF, DMSOのいずれでもよい。しかし、DMFやDMSOを使うと、濃縮率を大きくしたときに黄色の化合物が生成し、ブランクが大きくなった⁵⁵⁾。このとき、pH緩衝剤として大量の酢酸塩を使ったが、DMFやDMSO中で、酢酸とフィルターとの反応によって黄色の化合物が生成するらしい。メチルセロソルブを使うとこのような問題を生じなかった。

硝酸セルロース製フィルターは濃硫酸にも溶ける⁵²⁾。直径25mmのフィルターを溶かすには濃硫酸0.2 cm^3 あればよい。フィルターがぬれていると適当に発熱するので、特に加温する必要はない。原子スペクトル法で定量する場合、このままでは粘度が大きいため、水で希釈してから分析に供する。

最終的な定量を吸光度法で行う場合には、発色の安定性を考慮して溶媒を選択しなければならない。又、溶媒の酸性度を調節しなければならないことがある。亜硝酸をアミノベンゼンスルホン酸と1-ナフチルアミンを使ってアゾ色素に変換して定量するとき、捕集は、ゼフィラミンを対イオンとして、色素が陰イオンになるようなpHで行う。しかし、このままでは吸光度が小さいので、溶媒を酸性にしてから吸光度を測定しなければならない⁶⁰⁾。

有機溶媒中で大きな吸光度を示す化学種があるのは興味深い。その例はインドチモール(アンモニア窒素から生成する有色化合物)に見られる⁵⁴⁾。溶媒が水からDMFやDMSOに変わると、インドチモールの吸収ピーク位置が少し長波長側に移動すると同時に、吸収ピークが鋭くなり、吸収極大波長における吸光度が約3倍になる。従って、感度を10倍にするには3倍強の濃縮ですむ。

4・7 フィルターの洗浄

フィルターに捕集された捕集物を洗浄したいことがある。しかし、洗浄すると捕集物がフィルターから脱着してしまうことがある。個々の場合について検討する必要がある。

4・8 周囲からの汚染

濃縮率を大きくすると、周囲からの汚染が大きな問題になる。インドチモール法にフィルター濃縮法を組み合わせることによってアンモニア窒素の高感度定量が可能になったが⁵⁴⁾、濃縮を行わないときには問題にならなかったブランクに悩まされた。そのうちに旭川工業高等専門学校の松久博士に教えられ、ポリプロピレン容器を使うようになり、はじめてこの悩みから解放された。それまではガラス容器を使っていたが、ガラスは大気中のアンモニアを吸収しやすい。

最終的な定量を原子スペクトル法で行うときにはフィルター中の不純物が問題になる。残念ながらフィルターの中にはいろいろな金属元素が含まれているので、この方法で定量できる元素は限られている。

4・9 捕集の機構

目的成分が沈殿して捕集されると考えるのは自然である。しかし、1枚のフィルターに捕集される量には限度があることが多い。従って、沈殿以外の形で捕集されるものがあることは疑いない。例えば、インドチモール法によるアンモニアの定量に際し、生成したインドチモールを、ゼフィラミンとの会合体として捕集する場合、最初の濾液にはインドチモールは含まれていないが、濾過を続けているうちに、インドチモールがフィルターから漏れるようになる⁵⁴⁾。

インドチモールは、アンモニアをインドチモールに変えるために加えたチモールと一緒に油状物質として捕そくされているらしい。水処理の分野で、コロイド状の油が多孔質フィルターを通るうちに合一することが知られているが、フィルターの中で同じようなことが起きているらしい。又、フィルターは、自身の重量の2~3倍の物質を保持することから、合一した油状物質が、ぬれぞうきんの中に含まれる水のような形で保持されているのではないかと推測している。もし、チモールの量を少なくできれば、捕集はもっと容易になると思われるが、チモールの量を少なくすると、インドチモールの生成が不十分になる。

ピリジルアゾフェノール類のコバルト錯イオンとのイオン会合体の捕集されやすさは、フィルターの BET 表面積に依存するらしい⁵⁹⁾。従って、フィルターの細孔表面への吸着によって捕集されることもあるだろう。

4・10 応用

この方法の応用を一覧表にして総説⁵¹⁾に載せたので、その後に発表された研究だけを紹介する。フィル

ターを微量成分の捕集の目的に使用する人の参考になるよう、やや詳しく説明しよう。

Co

伊藤ら⁶²⁾は、pH 8 においてコバルトをニトロソ R(1-ニトロソ-2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸)錯体に変え、ゼフィラミンを対イオンとして硝酸セルロース製メンブランフィルターに捕集し、フィルターごと DMF (2~5 cm³) に溶解、黒鉛炉原子吸光法で定量した。10 ng dm⁻³ 程度の検出限界が得られる。ゼフィラミンの量と捕集率との関係を表す曲線に二つの山ができることは興味深い。最初の山の領域では遊離のニトロソ R は捕集されず、コバルト-ニトロソ R 錯体だけが捕集される。二つ目の山の領域ではニトロソ R とゼフィラミンからなる沈殿の中にコバルト-ニトロソ R 錯体に取り込まれて捕集される。途中でミナマムができるのは、コバルト-ニトロソ R-ゼフィラミン複合体にゼフィラミンが結合し、複合体が正電荷を帯び、凝析が起きにくくなるからである。ゼフィラミンを大量に加えたときに捕集率が減少するのは、ゼフィラミンのミセルによって可溶化が起きるからである。捕集には二つ目の山の領域が利用された。

H₂O₂

松原ら⁶³⁾は、過酸化水素を Ti(IV)-(5-Br-PAPS)-H₂O₂ とし、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオンを対イオンとしてメンブランフィルターに捕集し、メチルセロソルブに溶解して吸光度を測定した。ここで、5-Br-PAPS は 2-(5-ブロモピリジル)アゾ-5-(*N*-プロピル-*N*-スルホプロピルアミノ)フェノールである。0.01~2 μM の過酸化水素を十数分で 100 倍まで濃縮し、定量することができた。

フィルターは硝酸セルロース・酢酸セルロース混合エステル、孔径は 8 μm である。亜硝酸、亜硫酸、チオ硫酸の妨害(負の方向)が大きかった。

NO₂⁻

亜硝酸の定量は、フィルターに捕集するためのいろいろな問題点を含んでいるので、少し詳しく説明しよう。

亜硝酸の定量には、ジアゾカップリング反応によるアゾ色素の発色が利用される。被ジアゾ化試薬とカップリング試薬の組み合わせにより多くの方法がある。

これらの方法を組み立てるときに次のことを知っておくとよい。(1)ジアゾ化反応は pH が低くなるにつれて、カップリング反応は pH が高くなるにつれて速く

なる。その程度は被ジアゾ化試薬とカップリング試薬によって異なる。(2)生成したアゾ色素は強酸性ではピンクで、pHが高くなると橙黄色になる。吸光度はピンク型のほうが大きい。

一昔前までは、被ジアゾ化試薬として4-アミノベンゼンスルホン酸、カップリング試薬として1-ナフチルアミンが用いられていた。波多ら⁶⁴⁾は、酸性でジアゾ化を行った後、酢酸ナトリウムを加えてpHを4.6程度に上げてカップリングを行った。この条件下では、生成したアゾ色素は陰イオンになっているので、ゼフィラミンとのイオン対として硝酸セルロース製メンブランフィルターに捕集できる。捕集したアゾ色素をフィルターごとメチルセロソルブに溶かすが、そのままではアゾ色素は橙黄色で吸光度が小さいので、塩酸を加えてアゾ色素をピンク型に変え、吸光度を測定する。この方法で容易に10倍の濃縮が可能で、 $\mu\text{g dm}^{-3}$ レベルの亜硝酸イオンが定量できる。pHをジアゾ化時、カップリング及び捕集時、吸光度測定時の3段階にわけて調節しているが、どのpHでも緩衝作用は十分大きくなっている。pH調整は容易である。アゾ色素の生成の際に銅イオンが妨害するとされているが、 1 mg dm^{-3} 以下なら全く問題はない。アゾ色素は強固にフィルターに捕集されており、優れた方法である。残念ながら試薬である1-ナフチルアミンが発がん性物質であるうえ、固体のままでも不安定で、ときどき精製しなければならない。

現在の公定法では、カップリング試薬として1-ナフチルエチレンジアミン、被ジアゾ化試薬として4-アミノベンゼンスルホンアミドが採用されている。このとき生成するアゾ色素はアルカリ性にしても陰イオンにはならない。そこで、この色素が陽イオンであるpH領域で、ドデシルベンゼンスルホン酸を対イオンとしてフィルターに捕集しようとしたが失敗した。この条件ではナフチルエチレンジアミンが二価陽イオンとなっており、アゾ色素とともに捕集される。このためフィルターの捕集容量が足りなかった可能性がある。

ジアゾカップリング試薬としてトリフルオロメチルアニリンと1-ナフチルエチレンジアミンの組み合わせを使うと、pH1付近において、ジアゾ化、カップリングともに速やかに進行する。この条件では、生成したアゾ色素は二価陽イオンになっており、ドデシルベンゼンスルホン酸を対イオンとして捕集することができる⁵⁶⁾。色素を捕集したフィルターを水洗すると、いったん捕集された色素がフィルターから漏れてしまう傾向が認められた。pHを上げると、このアゾ色素は無電荷型になるが、無電荷型は容器に吸着しやすく、定量的にフィル

ターに捕集するのは困難であった。

被ジアゾ化試薬としてアミノベンゼンスルホン酸、カップリング試薬として1-ナフチルエチレンジアミンを使うこともできる⁶⁴⁾。この組み合わせのとき、生成するアゾ色素はpH3.3以下では2個の正電荷と1個の負電荷を持つ陽イオン、pH3.3~9では正電荷と負電荷をそれぞれ1個ずつ持つ双性イオン、pH10以上では大部分が一価陰イオンになっている。従って、pH10以上でゼフィラミンを対イオンとしてフィルターに捕集することができる。フィルターを酸性のメチルセロソルブに溶かして吸光度定量するとよい。

Ti

志田ら⁶⁵⁾は、pH5においてチタンをタイロン錯体に変え、ゼフィラミンを対イオンとする沈殿としてポリエーテルサルホン製フィルターに捕集し、フィルターごとDMSOに溶解し、紫外部吸光度定量した。捕集する前に溶液を磁気かき混ぜ機でかき混ぜることによって、沈殿粒子を成長させ、捕集に要する時間を短縮している。100倍までの濃縮が可能である。

4・11 今後の問題

可溶性フィルター濃縮法では、定量しようとする成分をフィルターに吸着させて濃縮し、フィルターごと溶媒に溶かす。普通の目的で使うフィルターとしては吸着能が小さく、耐溶媒性に優れていることが望ましい。従って、可溶性フィルター濃縮法では、フィルターとしては望ましくない性質を利用していることになる。この点でフィルターには改善の余地が残されているように思われる。黒鉛炉原子吸光法の前処理として使う場合、フィルターを硫酸に溶かしたのでは、硫酸の蒸発による発煙に悩まされる。従って、黒鉛炉原子吸光法の試料としては塩酸又は硝酸酸性であることが望ましい。吸着能が大きく、加熱しなくても揮発性の酸に溶け、金属成分を含まないフィルターが得られれば、可溶性フィルター濃縮法の応用が一段と広がるであろう。

5 均一溶液からの相分離を利用する濃縮法

5・1 はじめに

均一相をつくっていた溶液が、温度を変えたときに二相に分離することがある。

加熱して均一相としたナフタレンと水の混合物を冷却するとナフタレンが析出する。このとき、銅-8-キノリノール錯体はナフタレン相に濃縮される。藤永ら⁶⁶⁾

は、これを利用して、銅の高感度吸光光度定量法を組み立てた。ナフタレンはベンゼンに溶けるので、濃縮物をベンゼンに溶かして吸光度を測定すればよい。

村田ら⁶⁷⁾は、温度を上げて均一相にした炭酸プロピレンと水の混合物が、温度を下げると二相に分離することを利用して塩酸酸性溶液からモリブデン(IV)を抽出した。

最近になって、加熱による非イオン界面活性剤溶液の相分離が分離濃縮に利用されるようになった。そのほかにも相分離する系があるので、これらも含めて最近の研究を紹介する。

5・2 非イオン性界面活性剤溶液の相分離

非イオン性界面活性剤の溶液を加熱すると白濁する。これは、ミセルを含まない相と、ミセルリッチ相とに分離するからである。相分離が起き始める点は曇り点 (cloud point) と呼ばれる。曇り点は非イオン性界面活性剤の組成や濃度によって異なる。

疎水性物質はミセルリッチ相に濃縮される。従って、ミセルリッチ相を遠心分離などによって分離し、分離されたミセルリッチ相を、上澄み液や曇り点の異なる界面活性剤溶液などに溶かして均一溶液にすることで疎水性化学種の濃縮ができる。

三浦ら⁶⁸⁾⁶⁹⁾は、非イオン性界面活性剤 Triton X-100 の溶液の相分離を利用して、まず Ni-TAN キレートに濃縮した。

かれらは、初め、これら電氣的に中性の金属キレートを濃縮していたが、適当な対イオンを加えるとイオン性化学種の濃縮にも使えることを示し、Mg-キシリジルブルー錯体をゼフィラミンとのイオン会合体として⁷⁰⁾、又銅- α 、 β 、 γ 、 δ -テトラキス(1-メチルピリジニウム-4-イル)ボルフィン錯体をドデシルベンゼンスルホン酸とのイオン会合体として⁷¹⁾ Triton X-100 のミセルリッチ相に濃縮した。又、亜鉛を PAN 錯体⁷²⁾⁷³⁾、又は 2-(8-キノリノリルアゾ)-4,5-ジフェニルイミダゾール錯体として⁷⁴⁾ PONPE-7.5 のミセルリッチ相に濃縮した。いろいろな金属キレートについての平衡論的な考察も行われた^{75)~79)}。

参考までに PONPE-7.5 溶液の濃度と曇り点の関係⁷³⁾を Fig. 2 に示す。曇り点は他の非イオン性界面活性剤 (例えば PONPE-20) との混合によっても変えられる。

初めのうち、ミセル相を沈降させたあとで上澄みを注意深く捨てることによってミセル相を分離していたが、遠心分離した後 0°C 以下に冷却するとミセル相が固化することを利用して、容器を傾けて上澄みを捨てるように

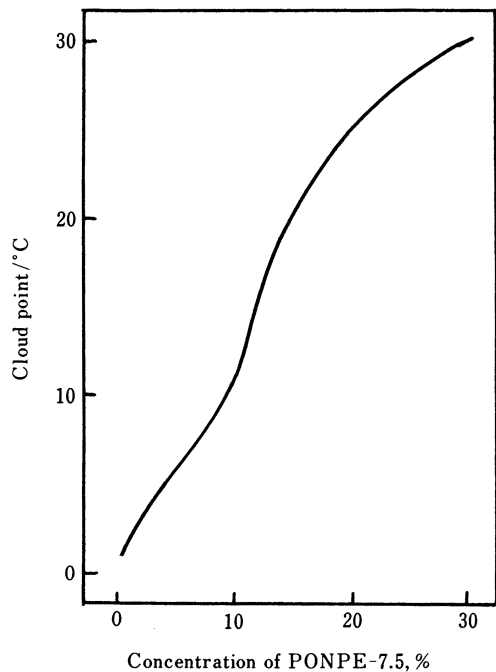


Fig. 2 Cloud point as a function of PONPE-7.5 concentration⁷³⁾

なった。ミセル相を緩衝液、曇り点の異なる非イオン性界面活性剤溶液などに溶解して測定する。

これらの方法も溶媒抽出に似ている。近年、多くの有機溶媒の排出が規制され、溶媒抽出がやりにくくなっている。しかし、非イオン性界面活性剤の相分離を利用する方法では有害な溶媒を使う必要がないので、この方法の応用が期待される。

5・3 感温性高分子溶液の相分離

高分子溶液の中にも加温したとき相分離を起こすものがある。Matsubara ら⁸⁰⁾はポリビニルメチルエーテル (PVME) 溶液を使っている。この高分子溶液を 45°C に加熱すると PVME 相が分離する。黄色モリブドリン酸とマラカイトグリーンの会合体は PVME 相に取り込まれる。分離した PVME 相をメチルセロソルブに溶かして吸光度を測定することでリンが定量できる。

5・4 水溶性ポリマーによる相分離

アルキルグルコピラノシド類 (オクチル- β -D-チオグルコシドなど) の溶液に、ポリエチレングリコールのような水溶性ポリマーを加えると二相に分離する。一つの

相は水溶性高分子を含む水相であり, もう一つの相はミセル相である. そして, この場合は, 非イオン性界面活性剤溶液とは逆に, 温度を上げると均一相になり, 温度を下げると二相に分離する. Saitoh ら⁸¹⁾はピリジルアゾフェノール類の金属錯体のミセルリッチ相への分配平衡を研究している.

相分離温度は水溶性高分子濃度や電解質濃度を変えることによって自由にコントロールすることができ, 0°C 以下にすることもできる. この温度では, タンパクの変性が起きにくいから, 疎水性膜タンパクの分離精製に使える⁸²⁾⁸³⁾.

この種の研究は始まったばかりで, 今後の発展が期待される.

6 1 滴の溶媒への濃縮

HPLC, キャピラリー電気泳動, 黒鉛炉原子吸光等で必要な試料溶液の量は 0.1 cm^3 あるいはそれ以下である. 多くの濃縮法では, 濃縮液の量は数 cm^3 より小さくすることは困難で, 濃縮液の大部分は無駄になる. 従って, 濃縮物の体積を小さくすることが望まれる.

金子ら⁸⁴⁾⁸⁵⁾は, 微量成分を水溶性溶媒 1 滴に濃縮する方法を考案した. その原理は次のようである.

まず, 微量成分をクロロホルムのような揮発性の溶媒に抽出する. 得られた抽出液に DMSO のような, 水溶性で揮発性の小さな溶媒を 1 滴加え, テフロン容器中で蒸発させる. このとき, 揮発性の小さな溶媒だけが残り, その中に抽出された微量成分が集まる. 適宜水で希釈してから分析に供するとよい.

この原理に基づくコバルトの定量法を次に示す.

コバルトを pH 10 (*N*-シクロヘキシル-3-アミノプロパンスルホン酸/水酸化カリウム緩衝液) においてコバルト(III)-2,2-ジヒドロキシアゾベンゼン錯体 (ML_2^-) に変える. 大量の試薬が残っていると 1 滴に濃縮したときに析出して都合が悪いので, 過剰の試薬をクロロホルム抽出して除去する. 幸いコバルト錯体は陰イオンなので疎水性グループを持つ対イオンがなければ抽出されない. 次に, テトラヒルアンモニウムイオンを加えてコバルト錯体をクロロホルムに抽出する. 分離したクロロホルムに 0.1 cm^3 の DMSO を加えて 60°C の水浴上で加熱し, クロロホルムを蒸発させる. DMSO は揮発性が小さいので, 抽出されたコバルト錯体は 1 滴の DMSO の中に集まることになる. 0.1 cm^3 の水を加えて希釈し, その 0.1 cm^3 を使って逆相 HPLC (吸光度検出器) で分析する. 1.8 ng dm^{-3} 程度の検出限界が得られる.

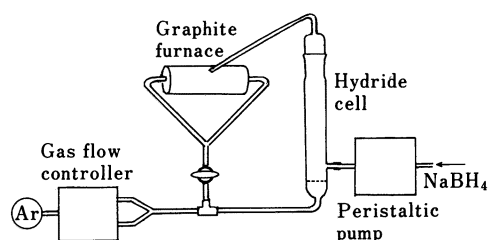


Fig. 3 Schematic diagram of gas distribution system for hydride generation and trapping in graphite furnace, with slight modifications to original drawing⁸⁷⁾

Table 2 *In situ* concentration in graphite furnace

Element	Gas	Reagent for generation	Temp. of graphite/°C
As ⁸⁶⁾⁸⁸⁾	AsH ₃	NaBH ₄	370~600
Bi ⁸⁹⁾	BiH ₃	NaBH ₄	300
Ni ⁹⁰⁾	Ni(CO) ₄	CO+NaBH ₄	?
Sb ⁹¹⁾	SbH ₃	NaBH ₄	187
Se ⁸⁷⁾	SeH ₂	NaBH ₄	600

7 気体発生-黒鉛炉濃縮

ヒ素, ビスマス, ゲルマニウム, 鉛, セレン, アンチモン, スズ及びテルルは揮発性の水素化物をつくる. これらを原子スペクトル法で定量するとき, 試料溶液を直接原子化装置に導入しても実用的な感度は得られないので, 通常は水素化物として導入する. いったんコールドトラップに捕集し, コールドトラップを加熱することによって原子化装置に導入することもある.

黒鉛炉原子吸光法においては, 水素化物気体を適当な温度にした黒鉛炉に直接捕集することにより操作を簡便にできる. この方法は Drasch ら⁸⁶⁾によってヒ素の定量に応用されて以来, 特にカナダの National Research Council において研究されている. この方法の原理を Fig. 3 に示す⁸⁷⁾. 水素化物発生にはテトラヒドロホウ酸ナトリウムが使われている. 幾つかの元素の捕集条件を Table 2 に示す.

金属イオンを金属カルボニルとして同様な手法で黒鉛炉に捕集することができる. 例えば, Sturgeon ら⁹⁰⁾はニッケルイオンを一酸化炭素とテトラヒドロホウ酸ナトリウムによってカルボニル化合物に変えて同様に捕集している.

Table 3 Control sequence for *in situ* preconcentration and determination of As by GF-AAS

	Step	Temp./°C	Time/s	Ar flow rate/cm ³ min ⁻¹	NaBH ₄ /cm ³ min ⁻¹
Generation collection	1	600	10	0	0
	2	600	15	0	4
	3	600	60	100	0
Atomization	4	2600	4	0	0
Cleaning	5	2700	2	300	0

参考のためヒ素の定量操作を次に示す。

2 cm³ の 0.5 M HCl を水素化物発生セルに採り、試料水 (0.5 cm³) を加える。黒鉛炉の前処理として 600°C に 10 秒間前加熱する。600°C に加熱したまま、ぜん動ポンプで 1% テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液を 15 秒間 4 cm³ min⁻¹ の流量で加える。生成したヒ化水素は、発生した水素によって内径 1 mm の石英管で黒鉛炉に導かれる。テトラヒドロホウ酸ナトリウムの添加が終わったら 100 cm³ min⁻¹ の流量でアルゴンを通じ、残っているヒ化水素を追い出す。ついで 4 秒間 2600°C で原子化し 193.7 nm における吸光度 (光源は無電極放電管) を測定する。最後に 2700°C で 2 秒間クリーニングする。この間の温度とアルゴン流量のコントロールプログラムをまとめて Table 3 に示した。

ヒ化水素は器壁に析出しにくいので、この場合には、導管や発生セルをシリル化する必要はなかった。捕集にパイロ化黒鉛を使うと捕集率が悪いので、使い古した黒鉛か内面をサンドペーパーで磨いた黒鉛を使う。再現性は 2~3%, 検出限界は 40 pg である。8 族遷移元素と 1b 族元素, 4a と 5a 族の元素の妨害の程度は, As との比率によって決まるのではなく, 妨害元素の濃度に依存することが知られているが, 黒鉛炉濃縮法では, これらの妨害はほとんどない。Fe 200 µg, Cu 6 µg, Ni 2 µg は妨害しなかった。いったん黒鉛炉にトラップすることにより, AsH₃ の発生速度に影響を与える成分の妨害がなくなったからであろう。又, 水素化物発生フレーム原子吸光法では As(III) に比べて As(V) の感度が悪いが, 黒鉛炉にトラップすることにより, この問題も解消された。ここでは AsH₃ 発生時の酸度を 0.5 M 塩酸性としているが, 塩酸濃度を 5 M にすると妨害は更に減るだろう。

8 む す び

原稿依頼を受けたとき, もっと広い分野をカバーするつもりであったが, これはたいへんな仕事であることを知った。簡単な濃縮定量法という極めて狭い範囲に限ら

せていただいたことをお許しいただきたい。そのかわり, 代表的なものを少し詳しく説明したので, これを手掛かりにして応用を考えていただきたいと願っている。

文 献

- 1) D. E. Leyden, W. Wegschelder: *Anal. Chem.*, **53**, 1059A (1981).
- 2) 川本 博, 赤岩英夫: *ぶんせき*, **1992**, 998.
- 3) K. Terada: *Anal. Sci.*, **7**, 178 (1991).
- 4) 寺田喜久雄: *表面*, **27**, 360 (1989).
- 5) 水池 敦, 平出正孝: *表面*, **19**, 32 (1981).
- 6) K. Yoshimura, H. Waki, S. Ohashi: *Talanta*, **23**, 449 (1976).
- 7) K. Yoshimura, S. Ohashi: *Talanta*, **25**, 103 (1978).
- 8) K. Yoshimura, H. Waki, S. Ohashi: *Talanta*, **25**, 579 (1978).
- 9) K. Yoshimura, Y. Toshimitsu, S. Ohashi: *Talanta*, **27**, 693 (1980).
- 10) H. Waki, J. Korkisch: *Talanta*, **30**, 95 (1983).
- 11) M. Abe, N. Takei, K. Ohzeki, T. Kambara: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 2574 (1979).
- 12) K. Ohzeki, T. Sakuma, T. Kambara: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2878 (1980).
- 13) K. Matsuhisa, K. Ohzeki, T. Kambara: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2675 (1981).
- 14) K. Matsuhisa, K. Ohzeki: *Analyst* (London), **111**, 685 (1986).
- 15) 田中 孝, 日色和夫, 川原昭宣: *分析化学*, **28**, 43 (1979).
- 16) K. Hiroy, T. Tanaka, A. Kawahara, M. Adachi, K. Fukushi: *Bunseki Kagaku*, **31**, E401 (1982).
- 17) C. L. Luke: *Anal. Chim. Acta*, **41**, 237 (1968).
- 18) H. Watanabe, S. S. Berman, D. S. Russell: *Talanta*, **19**, 1363 (1972).
- 19) 田口 茂, 糸岡栄幸, 後藤克己: *分析化学*, **33**, 453 (1984).
- 20) S. Taguchi, E. Ito-oka, I. Masuyama, I. Kasahara, K. Goto: *Talanta*, **32**, 391 (1985).
- 21) P. Kubelka, F. Munk: *Z. Tech. Phys.*, **12**, 593 (1931).
- 22) 山本裕志, 栗田 昂, 鈴木十五男, 平 陸男, 中野清和, 真壁英樹: *分析化学*, **23**, 1016 (1974).
- 23) 内山一美, 藤田 稔, 箕輪潤一, 吉村吉博, 渡辺卓穂, 大沢敬子, 今枝一男: *分析化学*, **43**, 703

- (1994).
- 24) 大関邦夫, 糠塚いそし: *ぶんせき*, **1992**, 264.
- 25) 秋葉健一: *ぶんせき*, **1994**, 381.
- 26) K. Ohzeki, T. Uno, I. Nukatsuka, R. Ishida: *Analyst* (London), **113**, 1545 (1988).
- 27) I. Nukatsuka, T. Ohba, H. Ishida, H. Satoh, K. Ohzeki, R. Ishida: *Analyst* (London), **117**, 1513 (1992).
- 28) K. Ohzeki, C. Toki, R. Ishida, T. Saito: *Analyst* (London), **112**, 1689 (1987).
- 29) K. Ohzeki, M. Minorikawa, F. Yokota, I. Nukatsuka, R. Ishida: *Analyst* (London), **115**, 23 (1990).
- 30) M. M. A. Shriadah, K. Ohzeki: *Analyst* (London), **111**, 555 (1986).
- 31) K. Ohzeki, M. Tatehana, I. Nukatsuka, R. Ishida: *Analyst* (London), **116**, 199 (1991).
- 32) I. Nukatsuka, K. Takahashi, K. Ohzeki, R. Ishida: *Analyst* (London), **114**, 1473 (1989).
- 33) C. Matsubara, K. Sakai, K. Takamura: *Anal. Sci.*, **7**, supplement, 311 (1991).
- 34) M. M. A. Shriadah, M. Kataoka, K. Ohzeki: *Analyst* (London), **110**, 125 (1985).
- 35) I. Nukatsuka, T. Miura, K. Ohzeki, R. Ishida: *Anal. Chim. Acta*, **248**, 529 (1991).
- 36) 松久喜一, 大関邦夫: *日化*, **1983**, 1593.
- 37) K. Matsuhisa, K. Ohzeki, T. Kambara: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 3335 (1982).
- 38) K. Matsuhisa, K. Ohzeki: *Analyst* (London), **111**, 685 (1986).
- 39) 田口 茂, 波多宣子, 島田 香, 菓子由恵, 小宮山敏夫, 笠原一世, 後藤克己: *水処理技術*, **27**, 739 (1986).
- 40) J. Shida, H. Takahashi: *Anal. Sci.*, **7**, supplement, 675 (1991).
- 41) K. Ohzeki, M. Yamagishi: *Analyst* (London), **110**, 1517 (1985).
- 42) K. Matsuhisa, K. Ohzeki, T. Kambara: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3487 (1983).
- 43) K. Ohzeki, K. Ichimura, I. Nukatsuka, R. Ishida: *Anal. Sci.*, **7**, supplement, 1123 (1991).
- 44) M. M. A. Shriadah, K. Ohzeki: *Analyst* (London), **110**, 677 (1985).
- 45) E. Kaneko, H. Tanno, T. Yotsuyanagi: *Mikrochim. Acta*, **1988**, III, 333.
- 46) 四ツ柳隆夫: *ぶんせき*, **1993**, 957.
- 47) E. Kaneko, H. Tanno, T. Yotsuyanagi: *Mikrochim. Acta*, **1991**, I, 37.
- 48) 松原チヨ, 高橋正嘉, 高村喜代子: *薬誌*, **105**, 1155 (1985).
- 49) 田口 茂, 後藤克己: *ぶんせき*, **1989**, 524.
- 50) S. Taguchi, K. Goto: "Preconcentration Techniques for Trace Elements", Edited by Z. B. Alfassi, C. M. Wai, p. 427 (1992), (CRC Press, Boca Raton).
- 51) K. Goto, S. Taguchi: *Anal. Sci.*, **9**, 1 (1994).
- 52) N. Hata, I. Kasahara, S. Taguchi, K. Goto: *Analyst* (London), **114**, 1255 (1989).
- 53) 後藤克己, 田口 茂, 笠原一世, 波多宣子: *水処理技術*, **33**, 355 (1992).
- 54) N. Hata, K. Teraguchi, M. Yamaguchi, I. Kasahara, S. Taguchi, K. Goto: *Mikrochim. Acta*, **106**, 101 (1992).
- 55) I. Kasahara, T. Ogawa, N. Hata, S. Taguchi, K. Goto, M. Ohta, K. Ohzeki: *Water. Res.*, **23**, 933 (1989).
- 56) 波多宣子, 山口京子, 松井政幸, 笠原一世, 田口茂, 後藤克己: *工業用水*, No. 433, 26 (1994).
- 57) I. Kasahara, R. Terai, Y. Murai, N. Hata, S. Taguchi, K. Goto: *Anal. Chem.*, **59**, 787 (1987).
- 58) 後藤克己, 田口 茂, 笠原一世, 波多宣子: *水処理技術*, **33**, 203 (1992).
- 59) S. Taguchi, T. Inaba, M. Nishio, N. Hata, I. Kasahara, K. Goto: *Analyst* (London), **114**, 489 (1989).
- 60) 波多宣子, 路 慶英, 谷 学新, 笠原一世, 田口茂, 後藤克己: *分析化学*, **43**, 461 (1994).
- 61) K. Goto, N. Hata, I. Kasahara, S. Taguchi: Proc. of International Trace Analysis Symposium '90, Sendai and Kiryu, p. 29 (1990).
- 62) 伊藤純一, 小俣雅嗣, 藤吉直明, 対島 仁: *日化*, **1993**, 715.
- 63) 松原チヨ, 佐藤忠頼, 佐藤幸恵, 高村喜代子: *分析化学*, **42**, 773 (1993).
- 64) N. Hata, K. Yamaguchi, I. Kasahara, S. Taguchi, K. Goto: Proc. International Trace Analysis Symposium '94, Hakodate and Sapporo, p. 249 (1994).
- 65) 志田惇一, 堀内千恵, 辻川喜保: *分析化学*, **42**, 569 (1993).
- 66) 藤永太郎, 桑本 融, 米窪達雄, 佐竹正忠: *分析化学*, **18**, 1113 (1969).
- 67) 村田勝夫, 池田重良: *分析化学*, **18**, 1137 (1969).
- 68) 三浦潤一郎, 石井秀樹, 渡辺寛人: *分析化学*, **25**, 808 (1976).
- 69) 石井秀樹, 三浦潤一郎, 渡辺寛人: *分析化学*, **26**, 252 (1977).
- 70) 田中裕晃, 渡辺寛人: *分析化学*, **27**, 189 (1978).
- 71) 渡辺寛人, 立川貢平, 大森秀樹: *分析化学*, **31**, 471 (1982).
- 72) 渡辺寛人, 山口信夫, 田中裕晃: *分析化学*, **28**, 366 (1979).
- 73) H. Watanabe, H. Tanaka: *Talanta*, **25**, 585 (1978).
- 74) H. Watanabe, N. Yamaguchi: *Bunseki Kagaku*, **33**, E211 (1984).
- 75) S. Kawamorita, H. Watanabe, K. Haraguchi: *Anal. Sci.*, **1**, 41 (1985).
- 76) 川守田 茂, 渡辺寛人, 原口謙策, 宮嶋正熙: *日化*, **1986**, 901.
- 77) H. Watanabe, T. Kamidate, S. Kawamorita, K. Haraguchi: *Anal. Sci.*, **3**, 433 (1987).
- 78) T. Saito, Y. Kimura, T. Kamidate, H. Watanabe, K. Haraguchi: *Anal. Sci.*, **5**, 577 (1989).
- 79) H. Watanabe, T. Saito, T. Kamidate, K. Haraguchi: *Mikrochim. Acta*, **106**, 83 (1992).
- 80) C. Matsubara, N. Kikuchi, I. Denpouya, K.

- Takamura: *Chem. Lett.*, **1993**, 849.
- 81) T. Saitoh, M. Ohba, T. Kamidate, H. Watanabe: *Anal. Sci.*, **10**, 379 (1994).
- 82) T. Saitoh, H. Tani, T. Kamidate, T. Kamataki, H. Watanabe: *Anal. Sci.*, **10**, 299 (1994).
- 83) T. Saitoh: Proc. of International Trace Analysis Symposium '94, Hakodate and Sapporo, p. 133 (1994).
- 84) E. Kaneko, H. Hoshino, T. Yotsuyanagi: *Chem. Lett.*, **1992**, 955.
- 85) 金子恵美子, 星野 仁, 四ツ柳隆夫: 分析化学, **42**, 753 (1993).
- 86) G. Drasch, L. V. Meyer, G. Kauert: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **304**, 141 (1980); *Anal. Abstr.*, **40**, 6D32 (1981).
- 87) S. N. Willie, R. E. Sturgeon, S. S. Berman: *Anal. Chem.*, **58**, 1140 (1986).
- 88) R. E. Sturgeon, S. N. Willie, S. S. Berman: *J. Anal. At. Spectrom.*, **1**, 115 (1986); *Anal. Abstr.*, **48**, 11H53 (1986).
- 89) D. S. Lee: *Anal. Chem.*, **54**, 1682 (1982).
- 90) R. E. Sturgeon, S. N. Willie, S. S. Berman: *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 443 (1989); *Anal. Abstr.*, **52**, 2H23 (1990).
- 91) R. E. Sturgeon, S. N. Willie, S. S. Berman: *Anal. Chem.*, **57**, 2311 (1985).



New techniques in water analysis; Simple methods for preconcentration of trace elements in water. Katsumi GOTO and Noriko HATA (Faculty of Science, Toyama University, 3190, Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930)

Simple methods for preconcentration and determination of trace elements in water are reviewed in some detail. The topics selected are

1. Measurement of absorbance or reflectance of a solid phase in which trace analytes are collected as colored species.
2. Visual and photometric determination after enrichment onto a transparent film as colored species.
3. Enrichment with solvent-soluble filters.
4. Enrichment exploiting temperature- and polymer-induced separation of a micelle-rich phase from homogeneous solution.
5. Concentration into one drop of water-miscible solvent.
6. Determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry after separation as a gas and *in-situ* concentration in a graphite furnace.

(Received September 28, 1994)

Keyword phrases

water analysis; preconcentration; solid-phase spectrophotometry; solvent-soluble filters for preconcentration; preconcentration based on phase separation from homogeneous solution; *in-situ* preconcentration for GF-AAS.
