

新 制
理
510
京大附図

学 位 申 請 論 文

杉 山 雅 人

水圏試料水中の微量元素の  
濃縮分離と原子スペクトル  
分析に関する研究

杉 山 雅 人

## 目 次

1 緒 言	1
2 実 験	13
2・1 装置	13
2・2 試薬	14
2・3 水圏試料	16
2・4 操作	17
3 結 果 と 考 察	22
3・1 黒鉛炉原子吸光分析法による	22
バリウムの定量	
3・2 誘導結合プラズマ発光分析法による	29
バリウムの定量	
3・3 ジチオカルバメート抽出による	37
多元素同時高濃縮分離	

4 結 言	.....	53
謝 辞	.....	56
参 考 文 献	.....	57
表 と 図	.....	64

## 1 緒 言

海洋や湖沼あるいは河川などの水圏に含まれる微量元素に関する研究は、地球化学だけでなく環境化学の面からも極めて重要な課題である。水圏中の微量元素は、その存在する種類、量、形態などが変化することにより水圏全体の環境に大きく影響を及ぼす可能性を有しており、それは換言すれば微量元素の水圏中における動向を観察することにより周辺の水圏の化学的環境だけにとどまらず、場合によれば生物学的あるいは物理的環境までもが推察できることを意味している。このことから微量元素の水圏における分布状態や地球化学的循環などの解明は、水圏環境を理解するうえでの基礎知識として非常に重要であり、また環境化学の面からも汚濁の度合や人間活動への影響の程度を知り、将来の予測や対策をたてるうえで微量元素の動態や存在量についての知識は必要不可欠のものであろう。

これらの観点から、水圏中での微量元素についての研究は分析法の開発に関するものから、実際の水圏での分布状態や地球化学的循環についてのものまで数多くの報告がなされており、海洋において

は、現在ではほとんどすべての元素について平均存在量などの値が得られている。しかし、それらの中には、非常に煩雑な操作や特殊な装置を要する分析法であるものや、分析値のばらつきが大きく精度の点で劣るものが少なからず見受けられるのが現状である。これは、対象とする微量元素の濃度が極めて低く一般には直接定量が困難であり、何らかの前濃縮操作や分析機器の感度を向上させる特別の工夫が必要とされることに根ざしている。また、極低濃度であることから、試料の分析操作中や保存中における目的元素の試薬や容器などからの汚染あるいは大気中への飛散や容器壁への吸着などによる損失が無視できず、そのことに対する十分な注意が必要とされることも一因となっている。

本申請論文では、これらの諸問題を踏まえ、水圏試料水中の微量元素の迅速・簡便かつ高精度・高感度な定量法の確立を試みた。

バリウムは海洋での挙動がラジウムとよく似ていることから、海水の循環速度の研究に用いられるラジウムの”Chemical analogue”として有用である[1,2] などその挙動が極めて興味深い元素の一つ



である。また、ある海域では、ケイ酸やアルカリ度との関連も指摘されており[3]、水圏における栄養塩の一つであるケイ酸との相関があることや、懸濁物質にある程度バリウムが取り込まれやすいことなどとも関連して、海底堆積物中のバリウム濃度が、その上層の海洋表層における生物的活動度の指標になることも報告されている[4]。さらには、海水中のバリウム濃度が硫酸バリウムの溶解度から規制される[5,6]という点から、特に深層水におけるバリウムの飽和度についても重要な問題であり、これまでも多くの海域において、バリウムの分布状態が報告されている[1-11]。しかしながら、それらの分析は特殊な装置を要し、しかも同位体の入手が高価である同位体希釈質量分析法によるものがほとんどであり、他の方法によるものはあまり報告されていない。そこで、環境試料中の微量成分の高感度分析法として有用であり、また操作も簡便な原子スペクトル分析法による定量を試み、黒鉛炉原子吸光分析法（GF AAS）及び誘導結合プラズマ（ICP）発光分析法の適用を検討した。

G F A A S は分析に要する試料量が少なく、多量の入手が困難な試料や分離濃縮が必要とされる元素の分析などにも適しており、今日では簡便かつ高精度・高感度な微量金属元素の定量法として広く一般に利用されている。バリウムの G F A A S による定量についてもこれまでいくつか報告がなされているが[12-16]、いまだ多くの問題が残されており、精度の良い測定が困難である。

すなわち、バリウムはそのイオン化ポテンシャルが 5.21 eV と他の元素に比べかなり低く、原子化段階において容易にイオン化されてしまう。Capacho-Delgado ら[17]によれば 3230 K の亜酸化窒素-アセチレンフレイム中において 50  $\mu$ g/ml のバリウム溶液を噴霧すると 90 % 以上がイオン化しているとされている。このことから、バリウムはイオン化干渉を受けやすく、カリウムやセシウムなどさらにイオン化ポテンシャルの低い元素が共存すると、バリウムのイオン化が抑制され、原子状態のバリウムが増加し、吸光度が上昇する現象が見られる[13,18]。また、CaOH の吸収帯が 553-555 nm に存在し、553.5 nm のバリウムの吸収線に重なるため、カルシウムが多量



に共存すると、特にフレイム原子吸光分析法においては吸光度が大きく増大し妨害を引き起こす[19]。GF A A Sにおいては、フレイム法に比べこの妨害は少ないと予想されるが、その影響は無視できないものと思われる[12]。さらにバリウムは黒鉛炉中において分解しにくい炭化物などを生成し、一回の原子化操作では完全に原子化されえず一部が残存し、以後の測定の際に原子化され妨害となるメモリー効果の問題がある[15,16]。近年、黒鉛炉を炭化水素気流中で加熱し、熱分解した炭素成分を内表面に被覆するパイロリティックグラファイト被覆(PGC)処理がメモリー効果の除去だけでなく感度の上昇や再現性の向上に効果的であることが報告された[14, 15,18,20-22]。これらのことから、海水中バリウムの定量への適用を前提として、GF A A Sにおけるバリウムの基礎的定量条件の検討を行うとともに、PGC処理の効果や種々の酸や共存元素の影響について調べた。

Epstein ら[23]は黒鉛炉原子発光分析法による海水中バリウムの直接定量について報告している。これには、バックグラウンド発光

を極力小さくするための特別の工夫が必要であって、従って一般の原子吸光装置では不可能である。また G F A A S においては、感度や共存塩の点から前濃縮が必要である。バリウムなどのアルカリ土類金属は、これまでのキレート系試薬では溶媒抽出が困難であり、このこともフレイム法を含めた原子吸光分析法による海水中バリウムの定量に関する報告が余りみられないことの一因であると考えられる。Grieken ら[24]も溶媒抽出のほか共同沈殿など 8 種類の方法で自然水中からの濃縮を試みているが満足な結果は得られていない。本研究では、 $\beta$ -ジケトンの一種である 1-フェニル-3-メチル-4-ベンゾイルピラゾル-5-オン (HPMBP) がトリ-n-オクチルフォスフィンオキシド (TOPO) を中性配位子として用いた際にアルカリ土類金属の抽出試薬として有用である[25]ことに注目し、これらの協同効果を利用した海水中からのバリウムの分離濃縮を検討し、G F A A S による定量を試みた。

I C P 発光分析法は、新しい微量元素分析法として、近年、急速な発展を遂げ、多くの分野に渡ってその適用が試みられている。こ

の方法は光源に用いるプラズマ炎の温度が6000-8000 Kと極めて高温である[26]ことや、励起元素のプラズマ内での滞在時間が比較的長い[27]ことから、多くの元素について高い感度を示すとともに希土類元素などある種の元素においては、他の原子スペクトル分析法に比べ、その検出限界を飛躍的に向上させた。そのため、これまでは溶媒抽出や共同沈殿などの何らかの前濃縮操作が必要とされた微量元素においても、ICP発光分析法を用いることにより直接定量できる可能性が生まれてきた。

バリウムもそのような元素の一つで、ICP発光分析法による検出限界は1  $\mu\text{g/l}$  程度とされており[28]、感度的には海水試料の直接分析が十分可能であると考えられる。さらに、測定溶液の粘性や密度の変化による物理的干渉を除けば、共存する元素による干渉が少ない[29,30] という利点も多種類の元素が存在する海水試料の分析に適した方法であると思われる。しかしながら、これまで海水などの水圏試料水中のバリウムをICP発光分析法にて測定した例は殆ど報告されていない。また、前濃縮操作の煩雑さや、操作中での

試料の汚染あるいは損失という危険性からも直接定量が望ましいこととは言うまでもない。これらのことから I C P 発光分析法による海水中バリウムの直接定量を検討し、日本海及び太平洋にて採水した試料の分析を試みた。

海洋におけるバリウムの挙動に対して懸濁物質が深く関与し、ケイ酸との相関がみられることなど水圏においては元素間の相互作用が複雑にからんでおり、このことは湖沼における次のような例にもみることができる。湖沼水の環境が還元雰囲気から酸化雰囲気に変化すれば、溶解性の高い二価の鉄、マンガンがそれぞれ三価、四価に酸化され、不溶性の水酸化物や金属酸化物を生成し湖底に沈殿する。この際に、リン酸や各種の微量金属元素が吸着されることにより水圏から除去されることになる。逆に、酸化雰囲気から還元雰囲気へと変化すれば、沈殿していた鉄やマンガンは還元され溶出することになり、これに伴い吸着されていた微量元素も水圏に再び溶け込んでいくことになる。このように、水圏における微量元素の地球化学的挙動には他のさまざまな元素が複雑に影響していることや、

また環境化学の面では、昨今、問題となっている複合汚染や水質のモニタリングなどの点からも多元素を同時に測定し、絶対的な値とともに相対的な値の議論を行うことは、単に簡便と言うだけでなく、地球化学、環境化学を研究するうえで大いに役立つと考えられる。

これまでの原子スペクトル分析法では、このような多元素同時分析は困難とされていたが、ICP発光分析法では、ダイナミックレンジも3-5ケタと広く[31]、微量元素だけでなく常量元素までも定量できることや先に述べたような利点から可能とされ、このようなことから環境試料中の微量成分分析法として優れた方法であると言える。環境試料への適用はこれまでも色々な分野に渡って試みられており河川水[30,32-34]、海水[33-36]、排水[30,37]、土壌[31]、海底堆積物[29]などについての多元素同時分析が報告されている。しかしながら水圏中の微量元素はその濃度が極めて低く、ICP発光分析法においても一般には直接定量が困難で何らかの前濃縮が必要とされるため、精度が良く高感度な定量法の確立は未だなされていない。

I C P 発光分析法を定量手段とした水圏試料中の微量元素の前濃縮法には溶媒抽出法[33-36]、共同沈殿法[38,39]、キレート樹脂法[40]、蒸発濃縮法[32]などの手段が用いられている。これらの中で、溶媒抽出法は適当な抽出試薬と溶媒を選択することにより、一段の操作で簡便にしかも定量的に濃縮することができ、また水相：有機相の容積比を調節すれば、高倍率の濃縮も可能であるという長所を有している。また、I C P 発光分析法では有機溶媒によってはプラズマに直接導入することが可能である[33,41]。このことは抽出後の有機相をそのまま分析できることを意味しており、これは操作の簡便性や試料の汚染の危険性から考えても望ましい方法である。溶媒抽出法を前濃縮に用いた報告はI C P 発光分析法に限らず原子吸光分析法など他の場合にもよくみられ、不破ら[36]は250-500倍の濃縮率を持つ方法について検討している。しかし、この方法は逆抽出や蒸発濃縮を伴うため、操作が多段に渡り煩雑となっている。一段の抽出操作による濃縮分離については100倍の濃縮を行った梅崎らの報告[33,34]を除けば、数十倍程度のものが殆どで、何百倍

もの濃縮率を得た例はみられていない。

溶媒抽出による高濃縮分離法においては有機溶媒の水への溶解度が大きな影響を持ち、その選択が重要となる。メチルイソブチルケトン  
トンは水圏試料の前処理によく用いられる溶媒であるが、溶解度が高いため例えば水相：有機相の容積比が100:1の抽出においては殆どが消失してしまい[42]、クロロホルムにしても大部分を損失することになり抽出溶媒として用いることはできない。またベンゼンのような飽和蒸気圧の高い溶媒はICP発光分析装置への導入が困難であり[33,41]、そのことに対する考慮も必要となる。

微量元素の抽出試薬については、多くの元素と錯体を形成し、しかも有機相に対する大きな分配比をもつことが要求される。S-S配位であるジチオカルバメートはこのような多元素同時抽出を行う試薬として有用なキレート試薬の一つであり[43-46]、ナトリウムジエチルジチオカルバメート[35,42]、ジエチルアンモニウムジエチルジチオカルバメート(DEDDEC)[36,47]、アンモニウムテトラメチレンジチオカルバメート(ATMDC)[34,36]、ヘ



キサメチレンアンモニウムヘキサメチレンジチオカルバメート（HMAHMD C）[33,34] などの使用が報告されている。これらのことから I C P 発光分析法による水圏試料中の微量元素の多元素同時分析の前濃縮法として、ジチオカルバメートを抽出試薬とし、水相：有機相の容積比より濃縮率を 250 とこれまでになく大きな値とした溶媒抽出による一段の高濃縮分離法を検討し、琵琶湖湖水への適用を試みた。

## 2 実 験

### 2・1 装置

黒鉛炉原子吸光分析装置には、日本ジャーレルアッシュ社製 A A - I 型原子吸光分析装置に、同社製 F L A - 10 型黒鉛炉アトマイザーを取りつけたものを使用し、その基本的定量条件を Table 1 に示した。黒鉛炉は同社製 A - 31 型グラフアイトキュベットを用いた。フレーム原子吸光分析及び炎光分析は、日立製作所製 180-80 型偏光ゼーマン原子吸光分析装置にて行った。

I C P 発光分析装置には、日本ジャーレルアッシュ社製でシングルチャンネルの I C A P - 500 型及びマルチチャンネルの 96-953 型の二つの装置を用いた。Table 2 にこれらの装置の仕様を、Table 3 には 96-953 型装置で測定可能な元素とその波長を示した。Table 4 にはバリウムの測定条件を示し、Table 5 には 96-953 型装置で多元素同時分析を行う際の種々の溶媒での最適測定条件を示した。バリウムの測定には一般の Fassel 型 [48] と高濃度塩溶液用に改良されたものとの二種類のプラズマトーチを使用し、それらの略図を Fig. 1

に示した。多元素同時分析においては高濃度塩溶液用のトーチのみを使用した。

$^{133}\text{Ba}$  の放射能測定には、メトロエレクトロニクス製 NaI(Tl) 井戸型シンチレーションカウンター（直径：44.5 mm、深さ：50.5 mm）に同社製 SS-1061H 型オートマチックスケラーを取りつけたものを使用した。

## 2・2 試薬

試薬は全て特級あるいはそれと同等のものを用い、水はイオン交換後蒸留したものを用いた。1000 mg/l バリウム標準溶液は、硝酸バリウムから調製し 0.1 N 硝酸酸性とした。測定に際しては、必要に応じこの溶液を適当な濃度に希釈して使用した。その他の元素の 1000 mg/l 標準溶液は、リン、ヒ素、セレン、モリブデン、ホウ素、クロム（VI）、ケイ素、バナジウム、ベリリウム、ジルコニウムを除いてはそれらの塩を塩酸、硝酸または硫酸に溶解させて調製した。リン、ヒ素、セレン、モリブデン、ホウ素、クロム（VI）、ケイ素、

バナジウム、ベリリウム、ジルコニウムについては、それぞれリン酸二水素カリウム、三酸化ヒ素、二酸化セレン、モリブデン酸アンモニウム、ホウ酸、重クロム酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、バナジン酸アンモニウム、ベリリウム金属、オキシ塩化ジルコニウムから調製した。有機溶媒における測定条件や検出限界の検討に用いた標準溶液は、同仁薬化学製の油溶性金属標準品から調製した。

H P M B P は Jensen[49]の方法に従って合成した。その構造と元素分析の結果をそれぞれ Fig. 2、Table 6 に示した。T O P O は同仁薬化学製のものをそのまま用いた。ジベンジルアンモニウムジベンジルジチオカルバメート (D B A D B D C) は Moore[50]の方法により合成し、元素分析を行なったところその結果は計算値と良く一致した。用いた四種類のジチオカルバメートの構造を Fig. 3 に示した。抽出に用いた有機溶媒は、硝酸とともに 2 回振とうし不純物を除いた後、蒸留水とともに数回振とうし洗浄した。D E A D E D C 及び A T M D C の水溶液中の不純物は、酢酸-2-エチルヘキシルとともに振とうすることにより除去した。H M A H M D C はメタ

ノールに溶かした。D B A D B D C 以外のジチオカルバメートは水相に加えその濃度は0.02 % (w/v)とし、D B A D B D C の有機相中の濃度は5 % (w/v) とした。

人工海水はFleming ら[51]の方法により調製した後、0.4  $\mu\text{m}$  ヌクレポアフィルターでろ過した。 $^{133}\text{Ba}$  は、New England Nuclear, Boston, Mass. から購入した。

### 2・3 水圏試料

日本海及び太平洋における海水は、Niskin型採水器にて採水後、0.4  $\mu\text{m}$  ヌクレポアフィルターでろ過し懸濁物質を除いた。試料はポリエチレン容器にて保存した。保存中における試料の汚染は、プラスチック容器の使用により極力少なくした。I C P 発光分析法においては海水を直接分析することから、分析中の試料の汚染は無視できるものと考えられる。Dehairs ら[6]によれば、深層水のバリウムの供給源として、粒子状のバリウム特にバライトが重要であるとされ、海水中でのバリウムの循環を考えるうえでは、溶存態、粒

子状双方のバリウムの分布に対する知識が必要となる。ここでは、ろ過することにより、溶存態のバリウムについて明らかにした。

琵琶湖にて採水した試料は、微量元素の容器壁などへの吸着を防ぐため硝酸を加えpHを0.1にした。湖水中の懸濁物質からの目的元素の溶出の恐れがあるため湖水試料は酸添加後0.4  $\mu\text{m}$ ヌクレポアフィルターを用いてできるだけ早くろ過した。保存には海水試料と同様にポリエチレン容器を使用した。

## 2・4 操作

### 2・4・1 PGC処理

PGC処理には黒鉛炉原子吸光分析装置をそのまま使用し10%メタン-90%アルゴン混合ガス気流中で黒鉛炉を加熱することにより行った。最適被覆条件をTable 7に示した。

### 2・4・2 濃縮分離

GFAASによる海水中バリウムの定量のための前濃縮分離は次

のようにして行った。太平洋（29°59.6'N, 145°45.4'E）において採水した表面水をろ過した後、20 ml をとり、緩衝溶液として酢酸溶液5 mlを加えpHを5.0 に調整する。その溶液20 ml を200 mlの分液ロートに移し、0.075 M HPMBP及び0.035 M TOPOを含むベンゼン100 mlを加え、1時間振とうした後、水相を別の200 ml分液ロートにとる。0.05 M HPMBP及び0.01 M TOPOを含むベンゼン100 mlを加え再び1時間振とうする。以上の操作でマグネシウム、カルシウムを分離した後、水相18 ml を50 ml 分液ロートにとり、0.05 M HPMBP及び0.01 M TOPOを含む等量のシクロヘキサンを加え1時間振とうし有機相にバリウムを抽出する。次に有機相15 ml を30 ml 遠沈管にとり1.5 mlの1 N 硝酸溶液を加え30分間振とうし逆抽出を行い10倍に濃縮し、水相をGF A A Sにて測定する。この操作手順をFig. 4に示した。

湖水試料中の微量元素の多元素同時分析に用いられた基本的濃縮操作は次のようにして行った。ろ過した2500 ml の湖水を3 lの分液ロートにとり、25 ml の2% (w/v) ATMD C溶液を加えた。ア



ンモニア水を用いてpHを要求される値( $4.3 \pm 0.1$  または  $6.9 \pm 0.1$ )に調整した後、あらかじめA T M D Cを用いて不純物を除去した酢酸-アンモニア緩衝溶液25 mlを加える。次に5% (w/v)のD B A D B D Cを含む酢酸-2-エチルヘキシル10 mlを加え1時間振とうする。10分間静置後、分離した有機相の発光強度を直接I C P発光分析法にて測定した。湖水試料の分析に用いた有機溶媒での標準溶液も同様にして作製した。

#### 2・4・3 発光強度の測定とバックグラウンドの補正

I C P発光分析法における発光強度は、それぞれの分析線における強度を10秒間積分して求めた。日本海及び太平洋で採水した海水試料中のバリウムの分析においては96-953型装置を使用することによりバックグラウンドの補正を行った。すなわち、 $455.403 \text{ nm}$ および  $455.403 \pm 0.075 \text{ nm}$ の3つの波長で連続して発光強度を測定した後、 $455.403 \pm 0.075 \text{ nm}$ における平均の発光強度をバックグラウンド強度とし、 $455.403 \text{ nm}$ における発光強度から差し引くことにより

正味の強度を求めた。

湖水試料中の微量元素の分析においてはそれぞれの分析線に対し  
-0.145 nm あるいは+0.110 nm 離れた波長でバックグラウンド強度  
を測定しその補正を行った。

#### 2・4・4 抽出率、分配比の測定

A T M D C - D B A D B D C 抽出系におけるおおよその抽出率及  
び分配比の測定は次のようにして行った。

1 回目の抽出は前述の方法と同様にして行った。次に、その水相  
2000 ml をとり別の 3 l 分液ロートに移し、5 % (w/v) D B A D B  
D C を含む酢酸 - 2 - エチルヘキシル 8 ml を加え、2 回目の抽出を  
1 回目と同じ条件で行う。1 回目と 2 回目の抽出における両方の有  
機相の発光強度を I C P 発光分析法にて測定する。抽出率 (E %)、  
分配比 (D) はそれぞれ次の式から求めた。

$$E = 100 \cdot (I_1 - I_2) / I_1$$

$$D = 250 \cdot (I_1 - I_2) / I_2$$

ここで、 $I_1$ 、 $I_2$ はそれぞれ 1 回目、2 回目の抽出における有機相の  
発光強度である。

### 3 結 果 と 考 察

#### 3・1 黒鉛炉原子吸光分析法によるバリウムの定量

##### 3・1・1 基礎的定量条件の検討

操作条件の中で原子化電流値が吸光度に最も影響した。すなわち電流値とともに吸光度は増加し、290 A においても一定とならなかった。さらに電流値を増加させることにより吸光度の増大が期待されるが、電流値の増加は黒鉛炉の寿命の劣化や黒鉛炉自体の発光による妨害を招くため、再現性の点から最適定量条件の検討を行った。その結果をTable 8 に示した。このTable から明らかのように最も良い再現性を示すTable 1 に示した条件で測定を行うこととした。

##### 3・1・2 PGC処理の効果

Table 9 に示すような種々の条件で処理を施した黒鉛炉について吸光度を測定した。Table 8 の結果と比較すればわかるように感度の上昇は認められなかった。しかし再現性の向上が見られることから以後の実験ではTable 7 に示した条件で処理を施した黒鉛炉を使

用することとした。また、メモリー効果の除去についても良い結果は得られなかった。そのため測定条件と同じ条件で黒鉛炉のクリーンアップを行いメモリー効果の除去を確認した後、次の測定に移ることとした。なお、この方法におけるシグナル／ノイズ（S／N）比2での検出限界は約 20  $\mu\text{g/l}$  であった。

### 3・1・3 共存物の影響

Fig. 5にバリウムの吸光度に対する酸の影響を示した。いかなる酸においても多量に共存すると吸光度の減少をもたらす、この傾向は塩酸において最も顕著であった。これはFuller[52]が報告している様に黒鉛炉中において揮散性の塩化物を生成するためと考えられる。また、高濃度の酸の注入は黒鉛炉の劣化を促進させる傾向にあった。

バリウムは5.21 eV と比較的低いイオン化ポテンシャルをもち原子化段階においてイオン化されやすい。溶液中にバリウムよりさらに低いイオン化ポテンシャルをもつカリウム（4.34 eV）やセシウ

ム (3.87 eV) が共存するとイオン化干渉を示し、吸光度の増加をもたらす。この結果をFig. 6に示した。共存塩の濃度とともに吸光度は増大し、いずれも50 mg/l 以上共存すると一定の値を示した。これは、カリウムあるいはセシウムの添加によりバリウムのイオン化が抑制され原子状態のものが増加したためと考えられる。それ故これらの元素をバリウムのイオン化抑制剤として使用することが可能である[23]。本研究においても60 mg/l のカリウムあるいはセシウムを添加してその効果について調べたが、再現性の低下をきたし良い結果は得られなかった。

他の共存塩の影響は海水中での主要な元素について主に検討を行いその結果をFig. 7及びFig. 8に示した。CaOHの吸収帯による妨害は1000 mg/l 以下では観察されずこれは乾燥・灰化段階における水の除去によりCaOHの生成がおさえられているためと考えられる。図に示したように、ナトリウム、リチウム、ルビジウムについては吸光度の増加をもたらし、逆にマグネシウム、ストロンチウム、鉄、アルミニウムの添加では減少した。ナトリウム、ルビジウムについ

てはそれぞれ5.13 eV、4.18 eV とバリウムより低いイオン化ポテンシャルをもつことから、イオン化干渉が起こっているものと考えられるが他の原因については不明である。

### 3・1・4 海水からのバリウムの前濃縮分離

これまでの報告[1-11]によると海水中バリウムの平均濃度は約20  $\mu\text{g/l}$  程度と考えられる。GF A A Sを用いて海水中バリウムを定量する際には、上述の結果から共存塩及び感度の点で前濃縮分離が必要となる。このため放射性同位体  $^{133}\text{Ba}$  を用いてその方法を検討した。

マグネシウムは海水中に約1300  $\text{mg/l}$  程度存在し[53]、Fig. 7の結果からも妨害が予想される。また、カルシウムの存在量は約400  $\text{mg/l}$  であり[53]、Fig. 7の結果からは1000  $\text{mg/l}$  までは影響しなかったが、最終的にバリウムを10倍程度濃縮する必要があることから妨害を引き起こす可能性がある。そこでバリウムからマグネシウム、カルシウムを分離するため20 ml の海水に対し、0.075 M H P M B



P、0.035 M T O P Oを含む100 mlのベンゼンを加えてこれらの金属の抽出を行うこととし、その際のバリウムの抽出に対するpHの影響を調べた。結果をFig. 9 (A)に示したが、pH 5.0以下ではバリウムのほとんどが水相に残存していることがわかる。一方、pH 5.0におけるマグネシウム、カルシウムの抽出率を松井らの報告[25]から計算すると、ともに98 %以上と予測される。このことからマグネシウム、カルシウムの抽出はpH 5.0にて行うこととした。この操作によりマグネシウム、カルシウムはほとんど分離されることが考えられるが、最終的にバリウムを10倍程度濃縮しなくてはならないことを考えると、これらの存在量は可及的に少なくする必要がある。そのため第二段階として、前述の処理を施した水相20 ml に対し0.05 M H P M B P、0.01 M T O P Oを含むベンゼン100 mlにてpH 5.0において再び抽出を行うことにした。これらの処理を経た水相中のマグネシウム、カルシウムの濃度をフレイム原子吸光分析法にて測定したところそれぞれ0.17 mg/l、0.62 mg/l と十分に分離がなされていることがわかった。

次に、マグネシウム、カルシウム分離後の水相18 ml から0.05 M HPMBP、0.01 M TOPOを含む等量のシクロヘキサンにてバリウムを抽出することとし、その際のpHの影響を検討し、その結果をFig. 9 (B)に示した。バリウムはpH 6.3以上で定量的に抽出されるが、抽出pHを高く設定することは、水相中に多量に含まれているナトリウム、カリウムまでも抽出してしまう可能性が増すことになる。そのためバリウムの抽出pHは6.4 に設定した。

最後にバリウムを10倍に濃縮するため、先の有機相15 ml に対し1 N の硝酸1.5 mlを加え逆抽出を行った。逆抽出後の有機相の放射能を測定したところバリウムはほとんど存在しておらず、定量的に逆抽出がなされていた。なお、1 N の硝酸はFig. 5の結果からバリウムの吸光度には影響を与えない濃度である。以上の結果からバリウムの前濃縮操作をFig. 4のように定めた。

### 3・1・5 バリウムの回収率

$^{133}\text{Ba}$  を海水に添加した後、Fig. 4に示した前処理操作に従って

濃縮した水相についてその回収率を測定したところ、10回の繰り返し実験における平均値が98.6%であった。また、海水中におけるバリウムの存在化学種の影響を考慮して、 $^{133}\text{Ba}$  を添加した後1ヶ月間放置した試料についても同様に測定したが5回の平均値が98.8%とともに良好な値であった。濃縮後の水相における主な共存元素の濃度をフレイム原子吸光分析法あるいは炎光分析法によって測定し、その結果をTable 10に示した。海水中に多量に共存するナトリウムはここでも他の元素に比べ高い値を示し、ストロンチウムについてもこの処理法では分離しにくいことから同様に高くなっている。しかしながらFig. 6、7及び8の結果から、妨害が懸念される程度ではないものと考えられる。

### 3・1・6 海水中バリウムの定量

海水試料にバリウムを標準添加し、Fig. 4の操作に従って処理した後GF A A Sにて吸光度を測定した。その結果をFig. 10に示したが、標準添加法による検量線(B)とバリウム標準溶液による検

量線（A）はその勾配が良く一致し、本法による海水中バリウムの定量が十分可能であることを示している。なお、Fig. 10 に示した標準添加法による太平洋表面水のバリウム濃度は5.6  $\mu\text{g/l}$  であった。

### 3・2 誘導結合プラズマ発光分析法によるバリウムの定量

#### 3・2・1 測定条件の選択

バリウムの分析線としては、455.403 nmの波長が最も感度が良く精度も高い[54]ことからこの波長を測定に用いた。不破ら[37]によればICP発光分析では、測定条件が発光強度に大きく影響することが報告されている。Fig. 11 にはICAP-500型装置で高濃度塩溶液用トーチを使用した際の測定条件の影響を示した。ここに示した以外にもクーラントガス、プラズマガスについて検討したが、それらは発光強度にはあまり影響しなかった。Fig. 11 からわかるように、蒸留水についても人工海水についても同様の傾向を示し、いずれの条件の変化でも発光強度が最大となる条件が存在した。バッ

クグラウンドにおけるノイズは、高周波出力 (RF Power) の上昇とともに増加したが、キャリアーガス流量や観測位置の高さの増加は逆に減少を引き起こした。これらの傾向は、標準型のトーチの使用や96-953型装置においても同じように見受けられた。

以上の結果を考慮して、それぞれの測定条件をTable 4のように定めた。なお、蒸留水に比べ人工海水での発光強度が一般に低いのは、後述するように物理的干渉のためと考えられる。

### 3・2・2 共存物質による干渉

種々の酸や共存塩による干渉が、標準型トーチを取りつけた I C A P -500型装置を用いて調べられた。試料の保存中に容器壁へ微量元素が吸着するのを防ぐためにしばしば酸の添加が行われる。しかし酸の添加は、溶液の粘性、表面張力、密度などを変化させ、試料の吸引速度や噴霧効率あるいはプラズマ炎へのエアロゾルの輸送効率に影響を及ぼすことはよく知られている[30,37]。Fig. 12 に各種の酸による影響を示したが、いずれの場合でも0.1 N より多く共

存すると前述のような物理的干渉を受け発光強度の減少をきたした。しかし、このような物理的干渉は、試料と標準溶液の液性をできるだけ同一に保つことにより容易に克服できるものと思われる。

海水試料の直接分析を前提として、各種の共存塩の影響が調べられた。Fig. 13 に示すようにモリブデンの共存は、455.403 nmにおけるバリウムの発光強度の増大をもたらした。これは455.350 nmにおけるモリブデンのピーク[55]がバリウムの分析線に重なり分光干渉を起こしているためである。セシウムも455.536 nmにピークを有し[55]、100 mg/l以上共存するとバックグラウンドの上昇をもたらした。しかしこれらの元素の海水中での濃度はかなり低く、その平均存在量はモリブデンで 10  $\mu$ g/l、セシウムで0.3  $\mu$ g/l とされている[53]ことから、影響は無視できるものと考えられる。海水中での主要元素であるナトリウム、マグネシウムの影響についても検討し、その結果を同じFig. 13 に示したが、多量に共存すると酸の場合と同様に発光強度が減少し、物理的干渉を受けたが、バックグラウンドの上昇はほとんど見られず分光干渉や迷光干渉による影響

は認められなかった。これらの元素のほかカリウム、カルシウム、ストロンチウム、リチウム、ルビジウム、ホウ素、リン、ケイ素、鉄、アルミニウムについても調べられたが、ナトリウムやマグネシウムと同様に物理的干渉が見られただけであった。GF A A Sによる定量の際に問題となったカリウム、ルビジウム、セシウムなどのバリウムよりもイオン化ポテンシャルが小さい元素が共存した際に起こるイオン化干渉も見受けられなかった。これはGF A A Sでの黒鉛炉の温度に比べ、プラズマ炎の温度がはるかに高いことに由来していると思われる。

### 3・2・3 海水中バリウムの定量

I C A P -500型装置を用い、標準型あるいは高濃度塩溶液用のプラズマトーチを取りつけた時のS/N比が2における蒸留水での検出限界は、それぞれ  $0.36 \mu\text{g/l}$ 、 $0.56 \mu\text{g/l}$  で、 $10 \mu\text{g/l}$  の濃度での再現性は、それぞれ0.7%、0.8%であった。これは、GF A A Sにおける検出限界に比べかなり低く、バリウムの海水中



での平均存在量が  $20 \mu\text{g/l}$  程度と予想される[1 11]ことから、感度的には十分に直接定量が可能であると思われる。しかし標準型のプラズマトーチでは、海水を噴霧すると先端部に塩が析出し、長時間の測定は不可能となる。そこで、Fig. 1に示す高濃度塩溶液の測定用に改良されたプラズマトーチの使用を試みたところ、40%までの人工海水の噴霧では塩の析出は見られず使用が可能であった。高濃度塩溶液用のプラズマトーチの使用でも物理的干渉は避け難く、Fig. 14 に示すように塩分量の増加により発光強度の減少をきたしたが、人工海水を噴霧した際の迷光による妨害や他の干渉はほとんど見られなかったので、試料と同程度の塩分量をもつ人工海水を標準溶液に用いることにより物理的干渉は容易に補正できるものと考えられる。

種々の塩分量での検量線をFig. 15 に示した。検量線の勾配は、塩分量が増加すると物理的干渉のために減少したが、どの塩分量でも濃度と発光強度との間には良好な直線関係が存在した。インド洋において採水した表層水（34.9%）、深層水（34.7%）の二つ

の試料にバリウムを標準添加し発光強度を測定した結果を35%の人工海水の結果とともにFig. 16 に示した。二つの標準添加による検量線はどちらも人工海水での検量線と同じ勾配を示し、標準添加法及び検量線法から求めた二つの試料のバリウム濃度はどちらの試料においても一致し、表層水で6.5  $\mu\text{g/l}$ 、深層水で13.8  $\mu\text{g/l}$ であった。以上の結果は、海水中バリウムがICP発光分析法において、直接定量することが可能であることを如実に示している。

#### 3・2・4 日本海及び太平洋でのバリウム濃度

日本海及び太平洋のそれぞれ4地点において採水した試料のバリウム濃度を本法により測定した。Fig. 17 にそれぞれの採水地点を示した。日本海試料の塩分量は33.3-34.4%であり、太平洋試料のそれは33.2-34.9%の範囲にあり、標準溶液には34.5%人工海水が用いられた。迷光干渉などによるバックグラウンドの変化は無視できる程度のものであったが、96-953型装置を用いて、実験の部分で述べた方法によりバックグラウンドの補正を行った。この方

法によるバリウムの検出限界（S/N比=2）は、蒸留水及び34.6‰海水でそれぞれ0.08 μg/l、0.12 μg/lであった。また10 μg/lの濃度での再現性は、それぞれ0.7%、0.5%であった。前項で用いたインド洋表層水（34.9‰，6.5 μg/l Ba）及び深層水（34.7‰，13.8 μg/l Ba）における再現性も、それぞれ1.1%、0.9%と良好であった。

日本海及び太平洋での分析結果をそれぞれTable 11、12に示し、それらの垂直分布の状態をFig. 18、19に示した。Table 13では、種々の海域でのバリウム濃度についてのこれまでの報告を表にした。今回の太平洋の結果は、濃度領域から考えるとこれまでの報告と良く一致しているが、日本海の結果は、他の報告値に比べ深層水で示される最大濃度がかなり低く、表層水との差も小さい結果となっている。しかしFig. 18、19からもわかるように、バリウム濃度は深度とともに増加する傾向を有し、どの地点においても、表層水に比べ深層水の方が高い値となっているのは、Table 13に掲げたこれまでの報告と同様であった。また、バリウム濃度とケイ酸濃度の関連

については日本海及び太平洋でその相関係数が0.84、0.98とそれぞれ良い相関を示していた。これまでの報告に今回の結果をもあわせて考えると海水中でのバリウムの循環は次のように推測される。すなわち、河川水などにより表層水にもたらされたバリウムの一部はそのまま下降流により深層水にもたらされ、その残りは表層において生物体に取り込まれた後、粒子状物質として海底に沈降する。その過程において、粒子状物質の一部は分解され、バリウムが再び溶解し深層にもたらされるものと考えられる。深層水へもたらされる割合はバリウムについては粒子状物質によるものの方が溶存態のままでもたらされる割合より大きいと考えられるが、ケイ酸やリン酸などの栄養塩ほどではないものと思われる。日本海での表層水と深層水との濃度差は今回の太平洋での結果や他の報告に比べかなり小さく、また深層水での濃度も低い値を示した。これは、日本海における底層水の平均滞留時間は、最近の報告[56]では約300年とされるように他の海域に比べかなり短く、表層水と深層水との垂直混合が激しいためと考えられる。

### 3・3 ジチオカルバメート抽出による多元素同時高濃縮分離

#### 3・3・1 測定条件の選択と検出限界

バリウムの定量においても述べたように ICP 発光分析法においては、測定条件が発光強度に大きく影響する[37]ため、測定する元素に応じた最適条件に設定することが必要である。元素によっては、最適条件が大きく異なることから多元素同時分析をする際には、測定条件の設定が非常に重要となる。ICP 発光分析法における測定元素の検出限界は、一般にバックグラウンドの発光強度の標準偏差の2倍または3倍のシグナル強度（バックグラウンド強度を差し引いた測定元素の正味の発光強度）を与える元素濃度として定義され、シグナル強度とバックグラウンド強度の標準偏差の比は  $S/N$  比と呼ばれている。このため近年では、バックグラウンドのノイズを無視した発光強度最大の条件を最適条件とするのではなく、バックグラウンド強度の変化を考慮したシグナル/バックグラウンド強度比（ $S/B$  比）が最大となる条件を最適とすることが提唱されている[39,54]。Fig. 20, 21 及び22には、蒸留水（DDW）またはジイ

ソブチルケトン (D I B K) を噴霧した際の相対発光強度と S / B 比に対する主な測定条件の影響をそれぞれの最適条件に差のあるマグネシウム、クロム、銅について示した。なお、高周波出力の相対発光強度への影響ではマグネシウムとクロムはほとんど同じ傾向を示した。ここで用いた D I B K は、原子スペクトル分析法による定量の前処理に用いる抽出溶媒として有用であり [46]、I C P 発光分析装置への導入も容易な溶媒である。D D W 及び D I B K の金属濃度は、それぞれ 10 mg/l、2 mg/l である。D D W と D I B K では、D I B K で高周波出力が 1.4 kW 以下となるとプラズマ炎が維持できず測定できないという点以外は、測定条件が相対発光強度あるいは S / B 比に影響する傾向に差は見られていない。ここに示したように、発光強度最大の条件と S / B 比最大の条件は一般に一致しておらず、これはシグナル強度の変化とバックグラウンド強度の変化の傾向に差があるためである。このようなことから、最適測定条件の選択については S / B 比からの決定を図り、その結果から Table 3 に示す 26 元素を同時に測定する時の最適測定条件はクロムの最適測

定条件と同じ条件であることがわかった。Table 5 に示した各溶媒での測定条件は、クロムの最適測定条件として求めた26元素同時測定における最適条件である。S/N比を3とした時の水における各元素の検出限界について、各元素の最適測定条件での値と26元素同時測定の最適測定条件すなわちクロムの最適測定条件での値の両方をTable 3 に示した。リン、ヒ素、セレン、アンチモン、スズ、鉛、アルミニウムについては他の元素に比べ検出限界は悪いが、これら以外については全て  $10 \mu\text{g/l}$  以下の値であり、特にアルカリ土類金属については極めて低い検出限界を示し、微量元素の定量手段として優れた方法であることがわかる。また、各元素の最適測定条件での値と26元素同時測定の最適測定条件での値との差は、最も大きい銅で3.2倍であり、著しい感度の低下はみられなかった。

濃縮過程が多段に渡ることは、操作が煩雑になるだけでなく、試料の汚染あるいは損失の危険性を増すことから前処理における操作回数はできるだけ少ないことが望まれる。そのため溶媒抽出による前処理においても、1回の抽出操作で定量に必要とされる濃縮率を

得られるならば、抽出後の有機相を直接 I C P 発光分析装置に導入し測定することが推奨される。ただし、この際には、水に比べ有機溶媒での検出限界が著しくは低下しないことが前提となる。Table 14には、水と D I B K のそれぞれにおける最適測定条件と検出限界を示した。なお、有機溶媒での適当な標準溶液が 26 元素全てについては存在しないことから、検討した元素はニッケル、鉄、クロム、マグネシウム、銅に限定した。各元素の最適測定条件を比較すると、水に比べ D I B K の方がキャリアガスを除いては一般に高い値を示している。これは、水と D I B K との飽和蒸気圧や粘性の差及びそれに伴う測定溶液噴霧時の平均液滴直径の差などに由来する[41]ものと思われる。しかしながら、検出限界については大きな差は認められず、マグネシウムについては逆に D I B K の方が良い検出限界を示した。また、クロムの最適測定条件における各元素の検出限界についてもこれと同様の結果であった。このことから、有機溶媒においても適当な測定条件に設定することにより、水と同程度の感度で測定できるものと考えられる。



### 3・3・2 蒸発濃縮法による琵琶湖湖水の分析

琵琶湖南湖にて採水した試料をテフロンビーカー中で加熱し蒸発濃縮した後、ICP発光分析法にて濃度を測定した。この方法は濃縮過程において実験室雰囲気からの汚染と低沸点化合物の揮散による損失、またマグネシウム、カルシウム、ナトリウムなどの比較的少量に含まれている成分が分離されることなく濃縮されることによる物理的干渉や迷光干渉などを受ける危険性があり精度の点でかなり劣るものと思われる。しかしながら溶媒抽出による前濃縮法を検討するうえで必要とされる濃縮係数を見積るにはおおよその目安になるものと思われる。Table 15に26元素同時測定の際の水での検出限界と蒸発濃縮法から得られた各元素の湖水中濃度を示した。また、その濃度をもとに1 1000倍の濃縮をした時に検出限界を超える元素と精度の良い測定は検出限界の10倍の濃度を要すると考え、そのような濃度になる元素とをそれぞれ○、●の記号で示した。表からわかるように蒸発濃縮法を用いて求めた湖水中の濃度は、カルシウム、マグネシウムを除いては全てppb レベル以下で、直接定量が可能な

元素も5-8 元素程度に限られ、これは同様の方法で濃縮し、原子吸光分析法にて湖水中の濃度を測定した倉田による報告[57]と比較しても濃度領域的にはよく似た結果となっている。濃縮率を250 倍とするならほとんどの元素が検出限界の10倍以上となり精度の良い測定が期待される。これは水における検出限界を基準にして述べているが、前述の結果から適当な測定条件に設定すれば有機溶媒における検出限界も水でのものに比べあまり差がなかったことから、濃縮後の溶液が有機溶媒の場合でも同様のことが言えるものと思われる。

### 3・3・3 抽出に用いる有機溶媒の選択

これまでの結果より、水相と有機相の容積比から濃縮率を250 倍とする溶媒抽出法による高濃縮分離を行い、抽出後の有機相を I C P 発光分析法にて直接測定する自然水中微量元素の多元素同時定量法の検討を試みた。

抽出に用いる有機溶媒は、キレート試薬に用いるジチオカルバメートの錯体がよく抽出される溶媒であることはもちろんであるが、

その他にも次のことが要求される。

- 1) 水相と有機相の容積比が非常に大きいことから、水相への溶解による有機相の容積損失が懸念されるため、水への溶解度が極めて小さいこと。
- 2) 抽出後の有機相を直接 I C P 発光分析装置に導入し測定するため、I C P 発光分析装置への導入が容易でプラズマ炎が長時間安定であること。

以上のことから、抽出溶媒として酢酸 - 2 - エチルヘキシル、*o* - ジクロロベンゼン、*p* - キシレンが用いられた。先に示した抽出操作におけるこれらの溶媒のおおよその容積損失は、それぞれ 2 % (酢酸 - 2 - エチルヘキシル)、3 % (*o* - ジクロロベンゼン)、5 % (*p* - キシレン) であった。

#### 3・3・4 微量元素の抽出における pH の影響

一連の抽出実験には酢酸 - 2 - エチルヘキシルを溶媒に用い、抽出試薬のジチオカルバメートとしては D E A D E D C、A T M D C、

HMAHMD C、DBADBDC の四種類を検討した。Fig. 23 に  
はジチオカルバメートをそれぞれ単独で用いた際の抽出に対する pH  
の影響を示した。なお、有機溶媒での適当な標準溶液が存在しな  
かったことから縦軸には相対発光強度を示した。カドミウム、ニッケ  
ル、マンガン、鉄 (III)、クロム (III)、バナジウム、銅の 7 元素  
について基礎検討を行った。混合標準溶液はそれぞれの 1000 mg/l  
標準溶液から調製された。このうちカドミウム、銅はジチオカルバ  
メート抽出系でよく抽出される元素であり、マンガン、バナジウム  
は逆に pH による影響が大きいいため定量的な抽出が困難であるとされ  
ている元素である。それぞれの元素濃度は、ATMDC 抽出を除い  
ては 100  $\mu$ g/l とした。ATMDC 抽出では元素濃度が 20  $\mu$ g/l  
を超えると抽出率が低下したことから、各元素濃度は 10  $\mu$ g/l と  
した。カドミウム、ニッケル、マンガン、鉄 (III)、バナジウム、  
銅の抽出はどの系でも 1 時間以内に平衡に達したが、クロム (III)  
では 4 時間の振とうを行っても、未だ平衡に達していなかった。こ  
れはクロムでは水和が強く、キレート試薬による置換が不活性化な

めと考えられる。しかし、ここでは振とう時間を1時間とすることとした。

Fig. 23 に示すようにカドミウム、ニッケル、鉄(III)、銅はマンガン、クロム(III)、バナジウムに比べよく抽出され、発光強度がpHに依存せず最大一定となり抽出率も一定であると考えられる領域が存在している。これに対し、マンガン、クロム(III)、バナジウムはDBADBDC抽出でのマンガン、バナジウムを除いては、ほとんど抽出されないか、抽出されてもpHに大きく依存した結果となっている。そのため、微量元素の抽出に対し複数のジチオカルバメートを混合配位子として用いた際の効果がこれまでに報告されている[34,36,47]ことから、その影響について検討した。その結果をFig. 24 に示した。なお、各元素の濃度は  $10 \mu\text{g/l}$  とした。単独配位子の場合によく抽出されたカドミウム、ニッケル、鉄(III)、銅はここでも最大一定の発光強度を示す領域を有し、満足な結果を与えているが、高pH領域で発光強度が減少する傾向が大きくなっている。これは、恐らく水溶性の錯体の生成によるものと考えられる。

マンガン、クロム (III)、バナジウムの抽出は単独配位子の場合に比べ大きく改善され、ATMDC-DBADBDC系では発光強度がほとんど一定となる領域が3元素ともにみられて最適であった。この系で酢酸-2-エチルヘキシルに代えて、抽出溶媒にo-ジクロロベンゼンあるいはp-キシレンを用いて溶媒効果の影響を調べたが、満足な結果は得られなかった。従って、酢酸-2-エチルヘキシルを抽出溶媒としたATMDC-DBADBDC混合配位子系による抽出を自然水中微量元素の高濃縮分離法として適用した。

先に示した96-953型ICP発光分析装置で測定可能な26元素のうちこれまでに検討した7元素以外についての結果をFig. 25に示した。ジチオカルバメートがS-S配位であることから予測されるように、アルカリ土類金属などここに図示しなかった元素については抽出が不可能であった。また、チタン、ジルコニウムはpHに大きく依存し、アンチモンもpHが高くなるにつれ発光強度が減少するなど良好な結果は得られなかった。しかしこれら3元素以外については、図からわかるように、発光強度がpHにかかわらずほぼ一定となる領

域が存在していることから、それらの領域では濃縮が可能であるものと考えられる。Fig. 24 (B) の結果とFig. 25 の結果からpH 4.1-4.6の領域でヒ素、セレン、モリブデン、カドミウム、ニッケル、コバルト、スズ、鉄、クロム(VI)、鉛、バナジウム、銅の13元素が同時に濃縮でき、また、pH 6.9-7.0の間ではマンガン、クロムがともに抽出されるものと思われ、前者についてはpH 4.3で、後者についてはpH 6.9で前処理を行うこととした。

鉄の2価と3価の分別定量はpH 4.3でそれらがともに抽出されることから不可能であった。クロムの3価、6価の分別定量については、クロム(VI)の抽出pHである4.3ではクロム(III)はほとんど抽出されないものの、クロム(III)の抽出pHである6.9ではクロム(VI)の約60%が抽出されることから、クロム(III)を抽出する前にpH4.3近傍でクロム(VI)を抽出しあらかじめ分離しておくか、クロム(VI)の濃度に基づいて、pH 6.9で抽出してえられたクロム(III)の測定値の補正を行うことが必要であろう。

### 3・3・5 抽出率及び検出限界

前述の方法により求めたA T M D C - D B A D B D C混合配位子系による抽出での抽出率、分配比に加え、それぞれの元素についての濃縮可能なpH領域及び検出限界をTable 16に示した。検出限界は、多元素同時分析の際の最適測定条件と考えられるクロムの測定条件でのS/N比=3に相当する有機溶媒中のシグナル強度と250倍の濃縮係数に基づいて算出した。そのため個々の元素に限れば、その元素の最適測定条件に設定することによりさらに検出限界が向上する元素も存在するものと思われる。抽出率はマンガン、クロムを除いて、全て96%以上であった。log Dもクロムが2.3をしめすほかは3.0以上で、定量的な濃縮が行われており、高濃縮分離法としてA T M D C - D B A D B D C抽出が有用であることを示唆している。クロム(III)の抽出率は43%と他の元素に比べかなり低いが、クロム(III)は先にも述べたように水和が強くキレート試薬との置換が不活性で1時間の振とうでは平衡に達していないためと考えられる。しかし、抽出pHや振とう時間などの条件を厳密に設定するならば測



定は可能となると思われる。

次に、抽出率が元素濃度にかかわらず一定であることを確かめるために、水相中の初期濃度を30 ng/l から100  $\mu$ g/l まで変化させて抽出を行い、有機相の発光強度を測定した。そのうちカドミウム、ニッケル、鉄(III)、クロム(VI)、バナジウム及び銅の6元素についての結果をFig. 26 に示した。ニッケルの30 ng/l での結果を除けばいずれの元素においてもlog [Emission intensity (a.u.)] vs. log [Element concentration (ng/l)]のプロットは勾配1の良好な直線関係にあり、この濃度領域における抽出率が一定で、抽出前の水相濃度と抽出後の有機相の発光強度が直線関係にあることを示している。ニッケルの30 ng/l での値は直線からずれ高い値を示したが、これはTable 16に示したニッケルの検出限界以下の値であり信頼性に乏しいためである。Fig. 26 に示す以外の元素についても同様にそれぞれの検出限界から少なくとも100  $\mu$ g/l までは、抽出前の水相濃度と抽出後の有機相の発光強度に直線関係が存在し、その濃度領域における測定が可能であることを示していた。

Table 16に掲げたヒ素、セレン、鉛の検出限界は、他の元素に比べ高い値を示した。琵琶湖湖水中の微量元素について倉田が報告した値[57]とTable 16の値を比較すればTable 16の値は湖水中の微量元素を定量するうえで十分な値と思われる。

本法における精度を調べるために、おのおのの元素を含んだ5つの試料に対し、同じように前処理を施した後、有機相の発光強度を測定した。Table 17にはカドミウム、ニッケル、鉄(III)、クロム(VI)、バナジウム、銅についての結果を示した。それぞれの有機相の発光強度は3回の測定の平均値で表わし、5つの有機相の発光強度の相対標準偏差として本法の精度を求めた。ニッケルについてはTable 17に示した他の元素に比べ検出限界も劣ることから5.7%と比較的高い値を示したが、他の値は1%前後の良好な値を示した。これはTable 17に示した以外の元素についても同様であった。

### 3・3・6 琵琶湖湖水の分析

琵琶湖にて採水しろ過した後の試料に対し標準添加を行い、これ

までと同様にして抽出した後、有機相の発光強度を測定し、蒸留水を用いて抽出して得られた有機相による検量線と比較した。このうちモリブデン、亜鉛、ニッケル、鉛、バナジウム、銅についての結果をFig. 27 に示した。蒸留水からによる検量線（A）と標準添加法による検量線（B）の勾配はいずれの元素においてもよく一致していた。また両者から得られた湖水中の濃度も似かよった値であり、これらはFig. 27 に示した6元素以外についても同様であった。これらの結果から本法により湖水中の微量元素が、簡便かつ精度良く同時測定できるものと考えられる。

Fig. 28 に示した琵琶湖の4地点において採水した試料を本法により分析し、その結果をTable 18に示した。ヒ素、セレンについては、全ての試料について検出限界以下であった。亜鉛は、操作中の汚染などのために他の元素に比べブランク値が高く、その結果は信頼性が劣ると思われる。また、湖水中にはコバルトに比べ鉄が相対的に多量に存在しており、分析線を238.89 nm に設定しているコバルトは鉄の238.86 nm の発光線[55]による分光干渉を受けるため、

その補正が必要であった。このため亜鉛と同様に信頼性に欠けていると思われる。マンガン、鉄は全ての試料に渡って比較的多量に存在し、直接定量も可能な濃度であったことから、その測定値と比較したところ良く一致した値を示した。Table 18の結果をこれまでの報告[57]と比較すると、マンガン、鉄を除いては一般的に今回の結果の方が低い値を示しており、同じ蒸発濃縮法から求めたTable 15の値と比べてもそのような傾向にある。これは蒸発濃縮法で求めた値が操作中の試料の汚染などのために高くなったためであろうと考えられる。琵琶湖は、琵琶湖大橋を境に大きく北湖と南湖の2つに分けられるが、今回の結果からもわかるようにStn. 1、2の北湖での値に比べ、Stn. 3の南湖、琵琶湖からの流出河川であるStn. 4の瀬田川での値が、多くの元素で高くなっており、南湖での環境汚染が進んでいることを示唆している。

#### 4 結 言

水圏試料水中の微量元素の高感度分析法の確立を試み、海水中バリウムの定量についてはGFAAS及びICP発光分析法の二種類の原子スペクトル分析法を用いて検討を行った。GFAASではHPMBPをキレート試薬に用いた溶媒抽出による濃縮分離を施すことにより、またICP発光分析法では人工海水を標準溶液に用いることにより定量を可能とした。太平洋において採水した同一試料の分析をこれら二つの方法で行ったが、その結果はGFAASで5.6  $\mu\text{g/l}$ 、ICP発光分析法で4.3  $\mu\text{g/l}$ であった。これは恐らく前濃縮操作中での容器などからの汚染により、GFAASでの値が高くなったのであろう。二つの方法を比較すると、このことや濃縮分離を必要とせず直接定量ができる点で、ICP発光分析法による方法がより精度良く簡便であると思われる。しかしながら、海水を含む水圏試料からのバリウムの定量的な濃縮を行った報告はこれまで殆どみられず、HPMBPをキレート試薬に用いるバリウムの濃縮分離法は他の環境試料にも十分適用でき、容器などによる汚染に注

意を払いさえすれば極めて有効な方法であると思われる。

I C P 発光分析法では直接定量が可能であったことから、日本海及び太平洋の試料の分析も行った。この結果、太平洋ではこれまでの報告と同様の傾向を示したのに対し、日本海では深層水における濃度が他の海域に比べかなり低く表層水との濃度差も小さいという特徴を示した。これまでに日本海におけるバリウム濃度を測定したという報告は見あたらないため比較することはできず、また一元素のみの挙動からその水圏環境を推し測ることは不十分であるが、このことは日本海が他の海域とはかなり異なった環境にあることを示している一例であると思われる。

このように微量元素の挙動から水圏環境を推察するうえで、多元素を同時に分析し、さまざまな元素の絶対的、相対的濃度変化を通して色々な角度から考察を加えることは非常に有効であると考えられる。こういった意味で、本研究において検討したジチオカルバメート抽出による微量元素の高濃縮分離 - I C P 発光分析法は、一段の濃縮操作を必要とするのみでこれまでになく高い250 倍の濃縮率

を有し、13元素の同時分析を可能としたことから簡便かつ高精度・高感度な微量成分分析法というだけでなく、水圏環境をより良く把握する手段として極めて有用である。その適用の一つとして琵琶湖湖水の分析を試みた。琵琶湖は陸水における物質循環を考えるうえで興味ある対象であるだけでなく、水資源としての重要性を持つにも拘らず、これまで多種類に渡る微量元素の動態についての研究は殆どなされていない。今回の結果は、その点からも貴重なものと言え、今後、琵琶湖における微量元素の動態について考察を重ねるうえで一つの重要な値になるものと思われる。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、終始御指導と暖かい励ましを頂いた松井正和教授に深く感謝の意を表します。また、木原壯林助教授、中山英一郎助手、藤野治現近畿大学講師の方々並びに化学研究所放射化学研究部門の皆様に感謝致します。



## 参 考 文 献

- 1) L. H. Chan, J. M. Edmond, R. F. Stallard, W. S. Broecker, Y. C. Chung, R. F. Weiss and T. L. Ku, Earth Planet. Sci. Lett., 32, 258 (1976).
- 2) Y. Chung, Earth Planet. Sci. Lett., 49, 309 (1980).
- 3) L. H. Chan, D. Drummond, J. M. Edmond and B. Grant, Earth Planet. Sci. Lett., 24, 613 (1977).
- 4) K. K. Turekian and E. H. Tausch, Nature, 201, 696 (1964).
- 5) T. M. Church and K. Wolgemuth, Earth Planet. Sci. Lett., 15, 35 (1972).
- 6) F. Dehairs, R. Chesselet and J. Jedwab, Earth Planet. Sci. Lett., 49, 528 (1980)
- 7) K. Wolgemuth and W. S. Broecker, Earth Planet. Sci. Lett., 8, 372 (1970).
- 8) M. P. Bacon and J. M. Edmond, Earth Planet. Sci.

- Lett., 16, 66 (1972).
- 9) M. Bernat, T. Church and C. J. Allegre, Earth Planet. Sci. Lett., 16, 75 (1972).
- 10) Y. H. Li, T. L. Ku, G. G. Mathieu and K. Wolgemuth, Earth Planet. Sci. Lett., 19, 352 (1973).
- 11) T. J. Chow, Science, 193, 57 (1976).
- 12) K. C. Thompson and R. G. Godden, Analyst (London), 100, 198 (1975).
- 13) R. Cioni, A. Mazzucotelli and G. Ottonello, Anal. Chim. Acta, 82, 415 (1976).
- 14) K. Kuga and K. Tujii, Bunseki Kagaku, 27, 441 (1978)
- 15) P. Lagas, Anal. Chim. Acta, 98, 261 (1978).
- 16) F. Jasim and M. M. Barbooti, Talanta, 28, 353 (1981).
- 17) D. C. Manning and Capacho-Delgado, Anal. Chim. Acta, 36, 312 (1966).
- 18) R. E. Sturgeon and S. S. Berman, Anal Chem., 55, 190

- (1983).
- 19) A. M. Y. Jaber, M. Y. S. El Issa, *Analyst* (London),  
106, 939 (1981).
- 20) R. E. Sturgeon and C. L. Chakrabarti, *Anal. Chem.*, 49,  
90 (1977).
- 21) T. Shimizu and K. Sakai, *Nippon Kagaku Kaishi*, p. 26  
(1981).
- 22) O. Fujino and M. Matsui, *Bunseki Kagaku*, 31, 619  
(1982).
- 23) M. S. Epstein and A. T. Zander, *Anal. Chem.*, 51, 915  
(1979).
- 24) J. Smits, J. Nelissen and R. V. Grieken, *Anal. Chim.*  
*Acta*, 111, 215 (1979).
- 25) S. Umetani, K. Sasayama and M. Matsui, *Anal. Chim.*  
*Acta*, 134, 327 (1982).
- 26) J. F. Alder, R. M. Bombelka and G. F. Kirkbright,

- Spectrochim. Acta, 35B, 163 (1980).
- 27) G. F. Kirkbright and A. F. Ward, Talanta, 21, 1145  
(1974).
- 28) R. K. Winge, V. A. Fassel, R. N. Kniseley, E. DeKalb  
and W. J. Hass, Jr., Spectrochim. Acta, 32B, 327  
(1977).
- 29) J. W. McLaren, S. S. Berman, V. J. Boyko and D. S.  
Russel, Anal. Chem., 53, 1802 (1981).
- 30) A. Sugimae, Bunseki Kagaku, 28, 555 (1979).
- 31) N. R. McQuaker, P. D. Kluckner and G. K. Chang, Anal.  
Chem., 51, 888 (1979).
- 32) M. Thompson, M. H. Ramsey and B. Pahlavanpour, Analyst  
(London), 107, 1330 (1982).
- 33) A. Miyazaki, A. Kimura, K. Bansho and Y. Umezaki,  
Anal. Chim. Acta, 144, 213 (1982).
- 34) H. Tao, A. Miyazaki, K. Bansho and Y. Umezaki, Anal.

- Chim. Acta, 156, 159 (1984).
- 35) A. Sugimae, Anal. Chim. Acta, 121, 331 (1980).
- 36) C. W. McLeod, A. Otsuki, K. Okamoto, H. Haraguchi and  
K. Fuwa, Analyst (London), 106, 419 (1981).
- 37) Y. Nojiri, H. Haraguchi and K. Fuwa, Nippon Kagaku  
Kaishi, p. 48 (1981).
- 38) M. Hiraide, T. Ito, M. Baba, H. Kawaguchi and A.  
Mizuike, Anal. Chem., 52, 804 (1980).
- 39) A. S. Buchanan and P. Hannaker, Anal. Chem., 56, 1379  
(1984).
- 40) A. Miyazaki and R. M. Barnes, Anal. Chem., 53, 299  
(1981).
- 41) A. W. Boorn and R. F. Browner, Anal. Chem., 54, 1402  
(1982).
- 42) O. Fujino, M. Matsui and T. Shigematsu, Mizu Shori  
Gijutsu, 20, 201 (1979).

- 43) A. Hulanicki, *Talanta*, 14, 1371 (1967).
- 44) A. Wyttenbach and S. Bajo, *Anal. Chem.*, 47, 2 (1975).
- 45) A. Wyttenbach and S. Bajo, *Anal. Chem.*, 47, 1813  
(1975).
- 46) S. J. Yeh, J. M. Lo, and L. H. Shen, *Anal. Chem.*, 52,  
528 (1980).
- 47) B. Magnusson and Westerlund, *Anal. Chim. Acta*, 131, 63  
(1981).
- 48) V. A. Fassel and R. N. Kniseley, *Anal. Chem.*, 46,  
1155A (1974).
- 49) B. Jensen, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1890 (1959).
- 50) R. V. Moore, *Anal. Chem.*, 54, 895 (1982).
- 51) J. Lyman and R. H. Fleming, *J. Mar. Res.*, 3, 134  
(1940).
- 52) C. W. Fuller, *Anal. Chim. Acta*, 81, 199 (1976).
- 53) 坪田博行, 海洋における微量元素, 海洋学講座 6、海洋無

機化学，堀部純男編，p. 51 (1975)。東京大学出版会。

- 54) R. K. Winge, V. J. Peterson and V. A. Fassel, *Appl. Spectrosc.*, 33, 206 (1979).
- 55) M. L. Parsons, A. Forster and D. Anderson, *An Atlas of Spectral Interference in ICP Spectrometry*, p. 75 (1980). Plenum, New York.
- 56) T. Gamo and Y. Horibe, *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 39, 220 (1983).
- 57) A. Kurata, *Umi*, 20, 21 (1982).

Table 1 Operating condition

---

Wavelength	553.5 nm
Drying	20 sec at 20 A (c.a. 150 °C)
Ashing	30 sec at 40 A (c.a. 360 °C)
Atomization	10 sec at 280 A (c.a. 2700 °C)
Argon gas	2.0 l/min
Sample volume	10 $\mu$ l

---



Table 2 Instrumental data.

	ICAP-500	96-953
<b>Plasma</b>		
Frequency	27.12 MHz	27.12 MHz
Nebulizer	Cross-flow type	Cross-flow type
<b>Spectrometer</b>		
Focal length	0.5 m	0.75 m
Grating	1180 grooves/mm	2400 grooves/mm
Reciprocal linear dispersion	1.6 nm/mm	0.53 nm/mm
Entrance slit width	25 $\mu\text{m}$	25 $\mu\text{m}$
Exit slit width	25 $\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}$

Table 3 Wavelengths and detection limits in water.

Element	Wavelength (nm)	Detection limit ( $\mu\text{g/l}$ )	
P I	213.62	29*	32**
As I	193.70	23	23
Se I	196.03	14	29
Mo II	202.03	6.5	9.2
Sb I	217.58	62	62
Zn I	213.86	2.7	4.2
Cd II	226.50	2.0	2.3
Ni II	231.60	4.7	4.7
Co II	238.89	4.5	5.0
Sn I	284.00	48	78
B I	249.77	1.5	2.0
Mn II	257.61	0.63	0.63
Fe II	259.94	2.1	2.1
Cr II	267.72	1.5	1.5
Mg II	279.55	0.14	0.27
Pb II	220.35	45	45
Si I	288.16	7.4	17
V II	292.40	3.0	3.3
Be II	313.04	0.21	0.47
Cu I	324.75	0.71	1.8
Ti II	334.94	1.4	1.5
Zr II	339.20	2.4	3.2
Al I	396.15	12	24
Sr I	460.73	0.33	0.38
Ca II	317.93	0.17	0.17
Ba II	455.40	0.08	0.15

\*Value in each optimum operating condition.  
 \*\*Value in the optimum operating condition for Cr.

Table 4 Operating conditions for determination of barium.

	ICAP-500		96-953
Plasma torch	Normal type	Modified type	Modified type
Radio frequency power	1.4 kW	1.5 kW	1.2 kW
Carrier gas flow rate	0.40 l/min	0.47 l/min	0.51 l/min
Coolant gas flow rate	14 l/min	14 l/min	16 l/min
Plasma gas flow rate	1.0 l/min	1.0 l/min	1.0 l/min
Observation height above load coil	17 mm	15 mm	17 mm

Table 5 Optimum operating conditions.

	Water	Diisobutyl ketone	2-Ethylhexyl acetate	o-Dichlorobenzene	p-Xylene
Radio frequency power	1.4 kW	1.9 kW	1.6 kW	1.8 kW	1.9 kW
Carrier gas flow rate	0.43 l/min	0/42 l/min	0/41 l/min	0.44 l/min	0.38 l/min
Coolant gas flow rate	18 l/min	17 l/min	18 l/min	18 l/min	18 l/min
Plasma gas flow rate	0.7 l/min	1.8 l/min	1.8 l/min	1.8 l/min	1.8 l/min
Observation height above load coil	15 mm	17 mm	16 mm	18 mm	17 mm

Table 6 Elemental analysis and melting point  
of HPMBP

	Elemental analysis (%)			mp. (°C)
	C	H	N	
Calc.	73.37	5.07	10.07	(lit. 92)
Found	73.54	4.96	10.11	92-92.5

Table 7 Pyrolytic graphite coating condition.

---

Current	240 A (c.a. 2400 °C)
Mixed gas	1.0 l/min
Time	3 min

---

Table 8 Reproducibility of barium absorbance signals on various operating conditions.

Operating curr. (A)			Results (absorbance)				%RSD <sup>b</sup>
Dry	Ash	Atomize	Average	Max.	Min.	SD <sup>a</sup>	
20	40	260	0.241	0.278	0.202	0.021	8.56
20	40	270	0.277	0.341	0.250	0.020	7.07
20	40	280	0.307	0.338	0.280	0.017	5.45
20	40	290	0.343	0.400	0.299	0.025	7.29
20	60	280	0.303	0.339	0.272	0.019	6.37
20	80	280	0.280	0.322	0.251	0.018	6.50
20	100	280	0.296	0.330	0.265	0.016	5.56

<sup>a</sup>SD; Standard deviation, <sup>b</sup>%RSD; Relative standard deviation (%), Operating time; Dry = 20 sec. Ash = 30 sec. Atomize = 10 sec. Argon gas flow rate; 2.0 l/min. Number of measurements; 20 times, Barium concentration; 500 µg/l, Sample volume; 10 µl.

Table 9 Reproducibility of barium absorbance signals on various pyrolytic graphite coating conditions

Coating condition			Results (absorbance)				
Curr. (A)	Time (min.)	Flow rate (l/min.)	Average	Max.	Min.	SD <sup>a</sup>	%RSD <sup>b</sup>
200	3.0	1.0	0.300	0.331	0.272	0.016	5.22
220	3.0	1.0	0.341	0.370	0.314	0.015	4.37
230	3.0	1.0	0.307	0.331	0.288	0.011	3.52
240	3.0	1.0	0.302	0.321	0.277	0.011	3.63
250	3.0	1.0	0.291	0.309	0.268	0.010	3.51
270	3.0	1.0	0.271	0.303	0.249	0.012	4.40
240	1.0	1.0	0.314	0.344	0.293	0.014	4.52
240	2.0	1.0	0.300	0.314	0.282	0.010	3.22
240	4.0	1.0	0.317	0.336	0.290	0.011	3.53
240	5.0	1.0	0.294	0.316	0.274	0.012	4.22
240	3.0	0.5	0.324	0.349	0.296	0.014	4.26
240	3.0	1.5	0.306	0.329	0.288	0.012	4.00
240	3.0	2.0	0.291	0.320	0.269	0.014	4.74

<sup>a</sup>SD; Standard deviation, <sup>b</sup>%RSD; Relative standard deviation (%), Mixed gas composition; 10 % methane-90 % argon, Number of measurements; 20 times, Barium concentration; 500 µg/l, Sample volume; 10 µl.



Table 10 Analytical results.

Metal concentration (mg/l)						
Na <sup>a</sup>	K <sup>a</sup>	Mg <sup>a</sup>	Ca <sup>a</sup>	Sr <sup>a</sup>	Li <sup>b</sup>	Rb <sup>b</sup>
82	0.24	1.7	6.2	45	0.21	0.01

a; Atomic absorption spectrometry.

b; Flame emission spectrometry.

Table 11 Barium concentration in the Japan Sea.

Location	Depth (m)	Barium ( $\mu\text{g/l}$ )	Location	Depth (m)	Barium ( $\mu\text{g/l}$ )
44°11.9'N	0	7.0	41°20.4'N	0	6.8
138°56.4'E	10	6.9	137°19.6'E	10	7.0
	51	7.6		51	7.1
	102	7.6		103	7.1
	152	8.2		153	7.2
	203	7.6		204	8.0
	403	8.0		405	7.7
	602	8.3		505	7.7
	1000	9.0		1000	8.8
	1423	9.6		1585	10.0
	1920	10.0		2083	9.7
	2418	10.0		2581	9.9
	2916	10.0		3080	9.8
	3165	10.0		3578	9.7
37°44.8'N	0	5.5	38°23.6'N	0	6.1
135°13.8'E	10	5.8	132°49.5'E	10	5.9
	52	6.0		50	6.5
	104	6.5		99	6.5
	159	6.6		149	6.9
	204	6.7		199	7.6
	404	7.6		398	7.6
	602	8.1		597	8.1
	1000	8.7		997	9.2
	1395	10.0		1484	9.2
	1889	9.3		1990	9.8
	2386	9.6		2486	9.7
	2885	9.6		2734	9.8

Table 12 Barium concentration in the Pacific Ocean.

Location	Depth (m)	Barium ( $\mu\text{g/l}$ )	Location	Depth (m)	Barium ( $\mu\text{g/l}$ )
29°58.2'N	0	4.5	29°59.9'N	0	4.4
134°59.8'E	10	4.4	144°09.8'E	10	4.6
	50	4.4		48	4.4
	99	4.5		96	4.5
	149	4.9		195	4.9
	198	4.5		394	4.9
	396	5.0		594	7.0
	592	7.2		985	11.6
	985	12.3		1482	14.8
	1475	15.1		2041	17.1
	1887	17.1		2535	17.3
	2384	18.4		3030	18.4
	2877	17.9		3524	17.8
	3370	18.4		4018	17.1
	3862	18.4		4513	17.5
	4601	17.4		5006	17.0
				5500	16.5
29°59.6'N	0	4.3	32°00.4'N	0	4.1
145°45.4'E	10	4.1	144°59.1'E	10	4.2
	49	4.3		49	4.1
	99	4.4		98	4.5
	148	4.3		147	4.4
	197	4.8		196	4.5
	394	5.2		393	4.6
	592	6.5		589	5.7
	986	11.3		982	9.9
	1479	14.2		1473	14.3
	1878	15.8		2007	16.6
	2361	17.3		2499	16.7
	3351	17.4		2991	17.4
	3843	18.0		3482	17.9
	4334	17.7		3973	17.8
	4826	17.0		4458	17.6
	5318	16.4		4956	17.3
	5810	16.4		5448	17.1
				5939	16.5

Table 13 Barium concentration in sea water taken from the literature.

Reference	Oceanic area	Concentration
Chan et al. [ 1 ]	Pacific Ocean	35.0-152.0 nmoles/kg
Wolgemuth et al. [ 7 ]	Pacific Ocean	8.5-31.2 $\mu\text{g/l}$
	Atlantic Ocean	7.9-13.6 $\mu\text{g/l}$
Bacon et al. [ 8 ]	Southwest Pacific Ocean	4.65-18.36 $\mu\text{g/kg}$
Bernat et al. [ 9 ]	Pacific Ocean	4.9-23.6 $\mu\text{g/kg}$
	Mediterranean Sea	10.0-12.1 $\mu\text{g/kg}$
Li et al. [ 10 ]	Antarctic Ocean	7.2-14.4 $\mu\text{g/kg}$
Chow [ 11 ]	Southern California coast	11-22 $\mu\text{g/kg}$
This work	Japan Sea	5.5-10.0 $\mu\text{g/l}$
	Pacific Ocean	4.1-18.4 $\mu\text{g/l}$

Table 14 Optimum operating conditions and detection limits for the elements in diisobutyl ketone and water\*.

Element	Power (kW)	Gas flow (l/min)			Height (mm)	Detection limit ( $\mu\text{g/l}$ )	
		Carrier	Plasma	Coolant			
Ni	2.0 (1.7)	0.42 (0.43)	1.4 (0.7)	18 (18)	14 (14)	4.7 (4.7)	9.2** (4.7)
Fe	1.9 (1.4)	0.42 (0.43)	1.8 (0.7)	16 (18)	17 (15)	2.1 (2.1)	2.3 (2.1)
Cr	1.9 (1.4)	0.42 (0.43)	1.8 (0.7)	17 (18)	17 (15)	2.4 (1.5)	2.4 (1.5)
Mg	2.0 (2.0)	0.43 (0.44)	1.3 (0.7)	17 (14)	15 (13)	0.17 (0.14)	0.26 (0.27)
Cu	1.6 (1.1)	0.43 (0.44)	1.5 (0.4)	20 (18)	14 (12)	1.2 (0.71)	1.5 (1.8)

\*Values in parentheses are for water.

\*\*Values in this column are in the optimum condition for Cr.

Table 15 Enrichment factor for the analysis of the water in the Lake Biwa.

	Detection limit (a) ( $\mu\text{g/l}$ )	Concentration (b) ( $\mu\text{g/l}$ )	Enrichment factor (c)				
			1	10	100	250	1000
P	32	4.8		○	●	●	●
As	23	3.7		○	●	●	●
Se	29	4.0		○	●	●	●
Mo	9.2	1.8		○	●	●	●
Sb	62	8.1		○	●	●	●
Zn	4.2	14	○	●	●	●	●
Cd	2.3	0.1			○	●	●
Ni	4.7	0.8		○	●	●	●
Co	5.0	0.4			○	●	●
Sn	78	50		○	●	●	●
B	2.0	1.3		○	●	●	●
Mn	0.63	1.1	○	●	●	●	●
Fe	2.1	20	○	●	●	●	●
Cr	1.5	0.3		○	●	●	●
Mg	0.27	2100	●	●	●	●	●
Pb	45	3.2			○	●	●
Si	17	500	●	●	●	●	●
V	3.3	0.1			○	○	●
Be	0.47	-					
Cu	1.8	0.7		○	●	●	●
Ti	1.5	0.7		○	●	●	●
Zr	3.2	-					
Al	24	52	○	●	●	●	●
Sr	0.38	30	●	●	●	●	●
Ca	0.17	11000	●	●	●	●	●
Ba	0.15	10	●	●	●	●	●

○:  $b \cdot c > a$ , ●:  $b \cdot c > 10 \cdot a$

Table 16 Characteristics of analytical procedure with  
ATMDC-DBADBDC extraction.

Element	Extraction efficiency (%)	log D*	Detection limit (ng/l)	Working pH region
As	99	4.3	620	3.1-5.8
Se	99	4.5	810	3.1-6.7
Mo	99	4.4	73	4.1-6.0
Zn	98	4.2	63	3.1-6.7
Cd	96	3.8	9	1.1-5.5
Ni	99	4.8	46	2.6-5.5
Co	99	4.8	13	4.1-6.0
Sn	96	3.8	93	3.1-4.6
Mn	91	3.4	7	5.5-7.0
Fe II	98	4.1	9	4.1-5.8
Fe III	99	4.5	5	2.1-5.0
Cr III	43	2.3	22	6.9-7.8
Cr VI	89	3.3	12	4.1-4.6
Pb	98	4.2	260	4.1-6.6
V	98	4.2	5	2.6-5.0
Cu	99	4.9	2	2.1-5.0

\*D: Distribution ratio.

Table 17 Precision in the analytical procedure with  
ATMDC-DBADBDC extraction.

		Emission intensity (a.u.)					
		Cd	Ni	Fe III	Cr VI	V	Cu
Run	1	14752	316	8622	8228	13931	11267
	2	14660	366	8357	8267	13730	11257
	3	14741	349	8448	8244	13839	11191
	4	14794	375	8517	8307	13923	11111
	5	14655	353	8405	8325	13744	11283
Mean		14720	352	8470	8274	13833	11222
SD*		54.3	20.2	92.5	36.8	85.2	63.6
Precision**		0.4	5.7	1.1	1.0	0.6	0.6

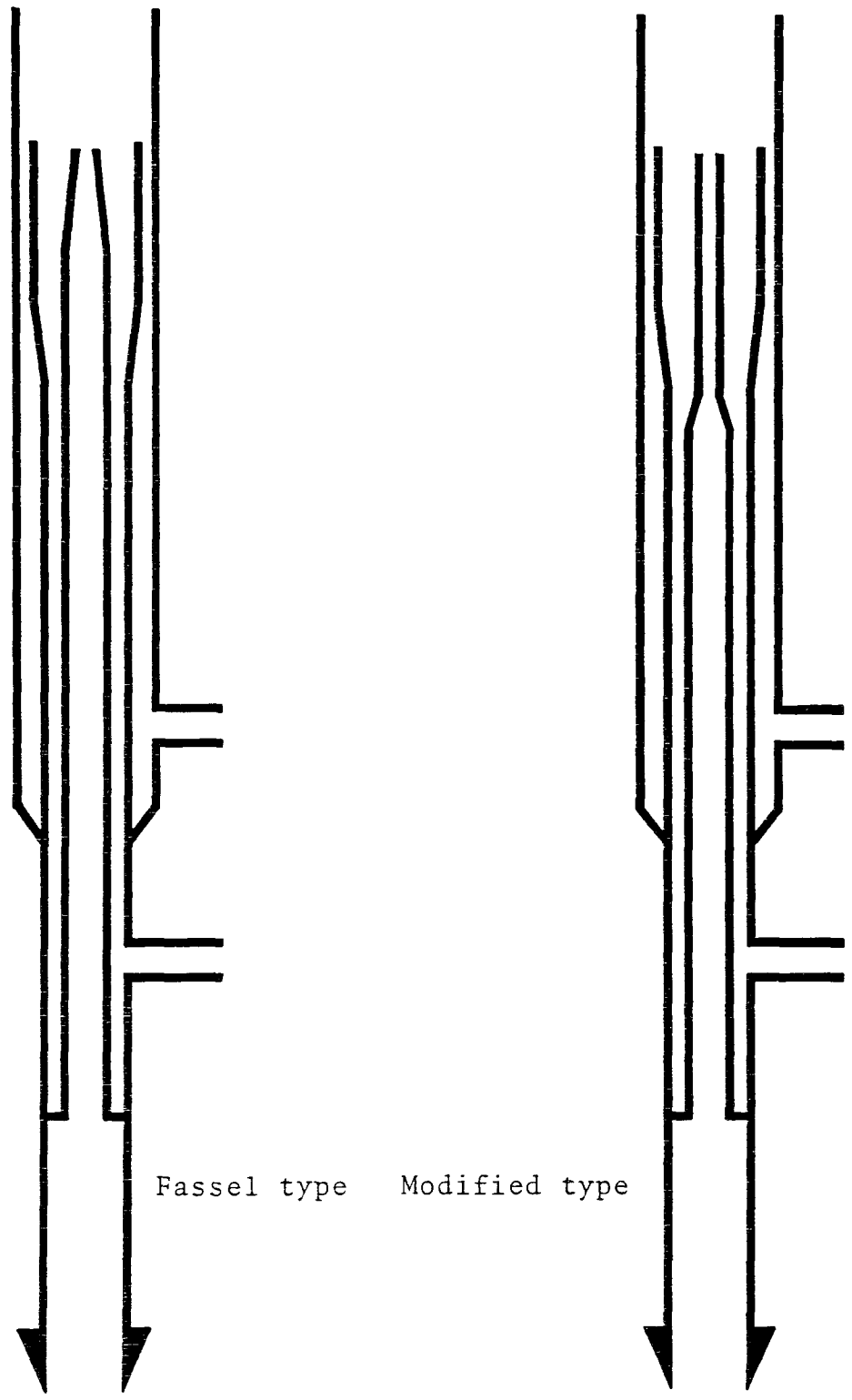
\*SD: Standard deviation. \*\*Precision: Relative standard deviation. Each element concentration: 1 µg/l.



Table 18 Trace element concentrations ( $\mu\text{g/l}$ ) in the Lake Biwa.

Element	Stn. 1			Stn. 2	Stn. 3	Stn. 4
	0 m*	40 m	80 m	0 m	0 m	0 m
As	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6
Se	< 0.8	< 0.8	< 0.8	< 0.8	< 0.8	< 0.8
Mo	0.28	0.26	0.38	0.28	0.40	0.47
Zn	1.9	2.6	2.1	< 0.06	1.4	3.8
Cd	< 0.01	1.0	< 0.01	< 0.01	1.0	< 0.01
Ni	0.25	0.27	0.33	0.18	0.37	0.52
Co	0.03	0.03	< 0.01	0.09	0.33	0.70
Sn	< 0.09	< 0.09	< 0.09	< 0.09	0.16	0.25
Mn	4.7	8.4	12	4.2	22	33
Fe	13	11	5.6	14	100	160
Cr III	0.05	0.06	0.03	0.04	0.05	0.09
Cr VI	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.02	0.02	0.04
Pb	0.28	< 0.26	< 0.26	< 0.26	0.39	0.46
V	0.14	0.08	0.06	0.15	0.20	0.30
Cu	1.0	0.85	1.3	0.55	0.80	1.1

\*Depth.



Fassel type      Modified type

Fig.1 Plasma torches

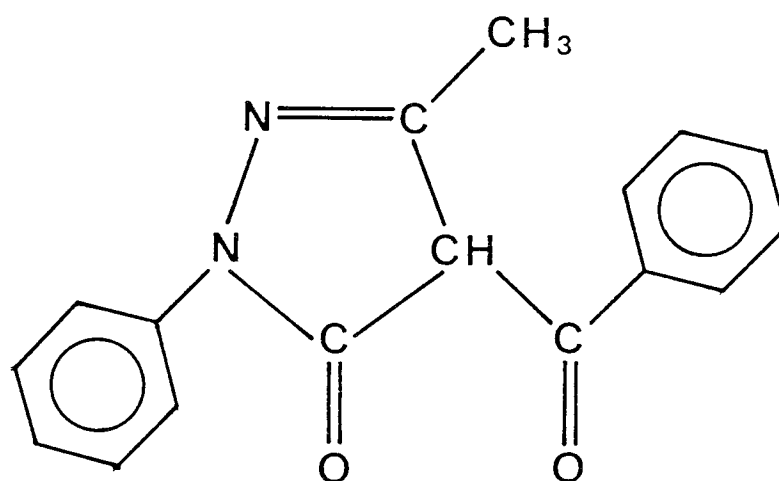
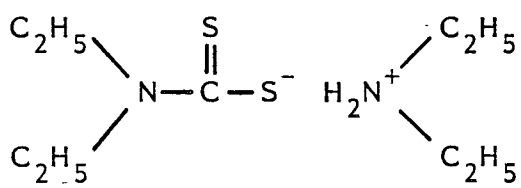
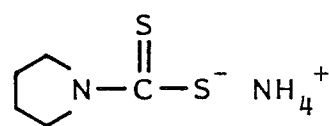


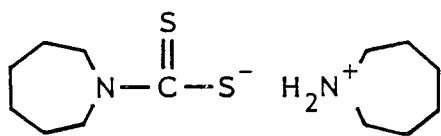
Fig. 2 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one.



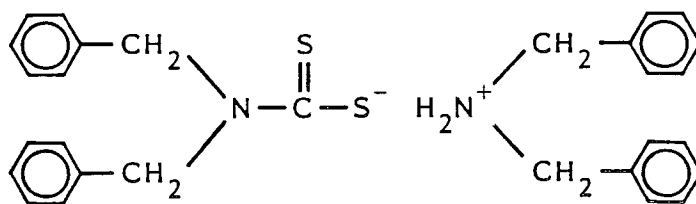
DEADED C



ATMDC



HMAHMDC



DBADBDC

Fig. 3 Dithiocarbamates.

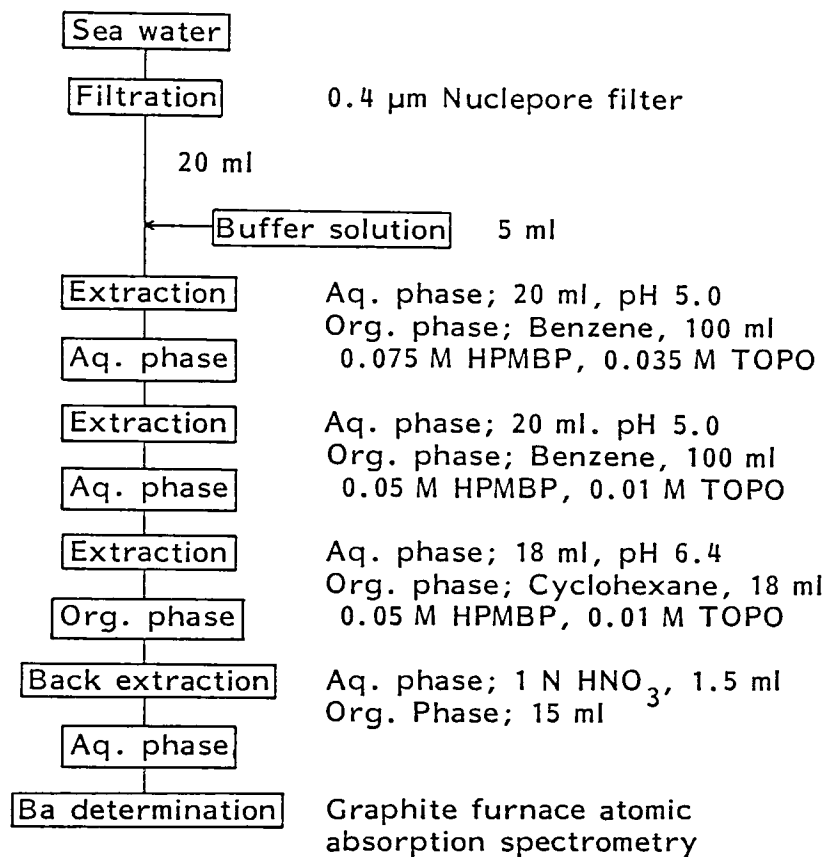
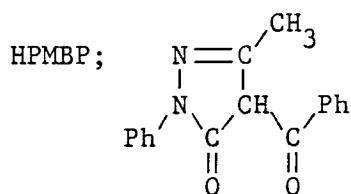


Fig. 4 Analytical procedure of determination of barium in sea water.



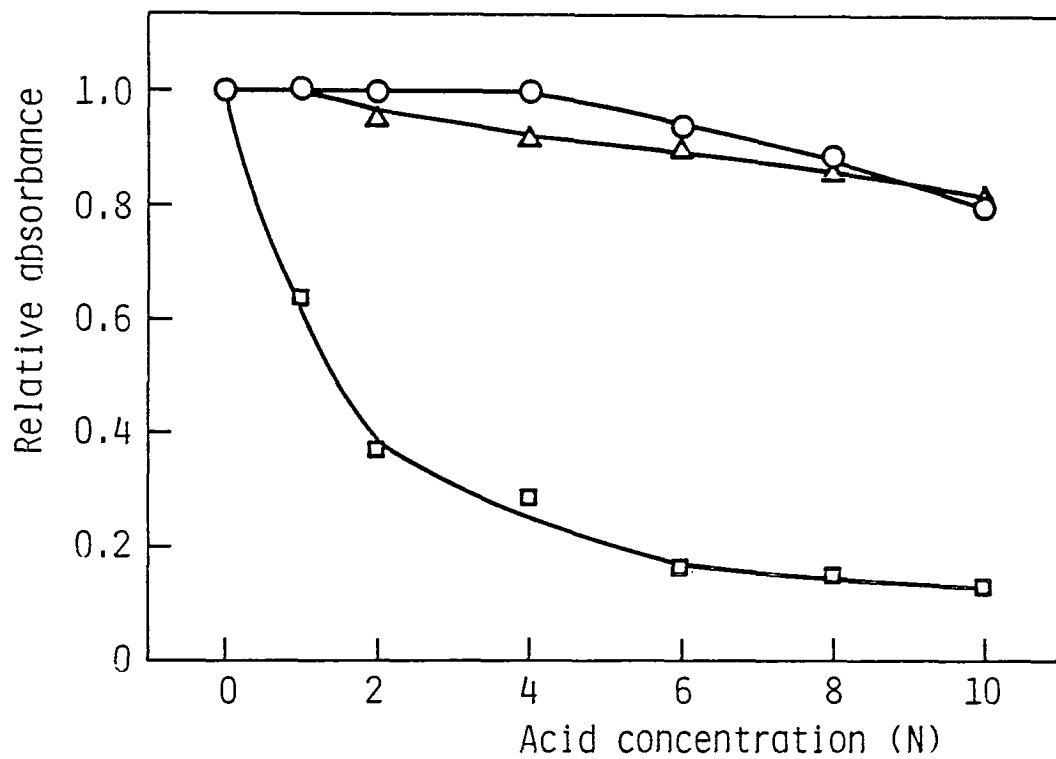


Fig. 5 Effect of various acids on relative absorbance of barium.

○; HNO<sub>3</sub>, △; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, □; HCl,  
Barium concentration; 300 µg/l.

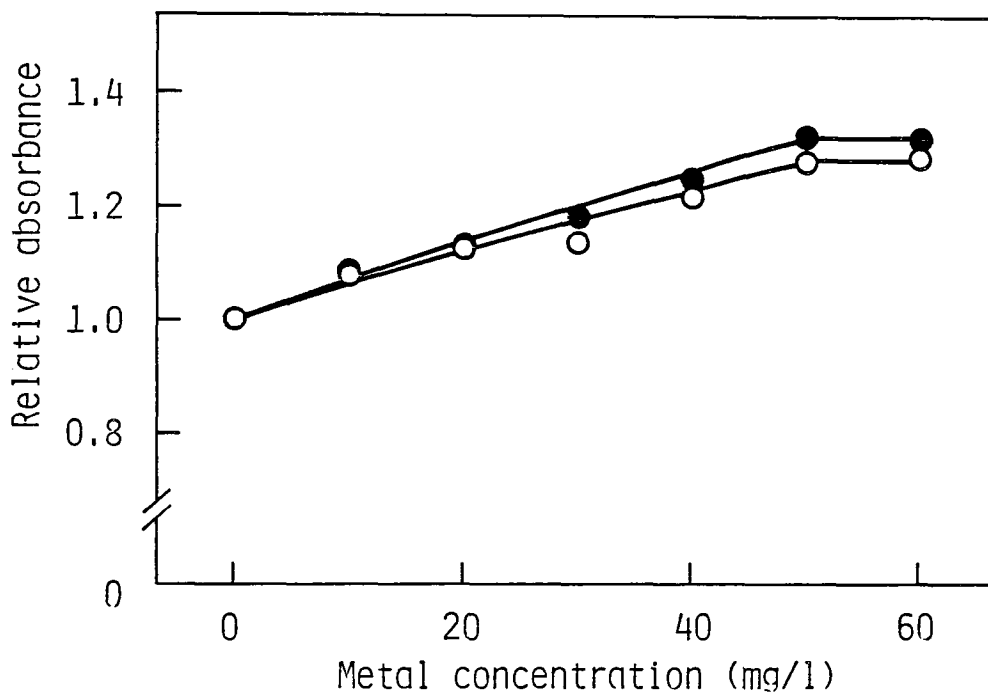


Fig. 6 Effect of potassium or cesium on relative absorbance of barium.

○; K, ●; Cs,

Barium concentration; 500  $\mu\text{g/l}$ .

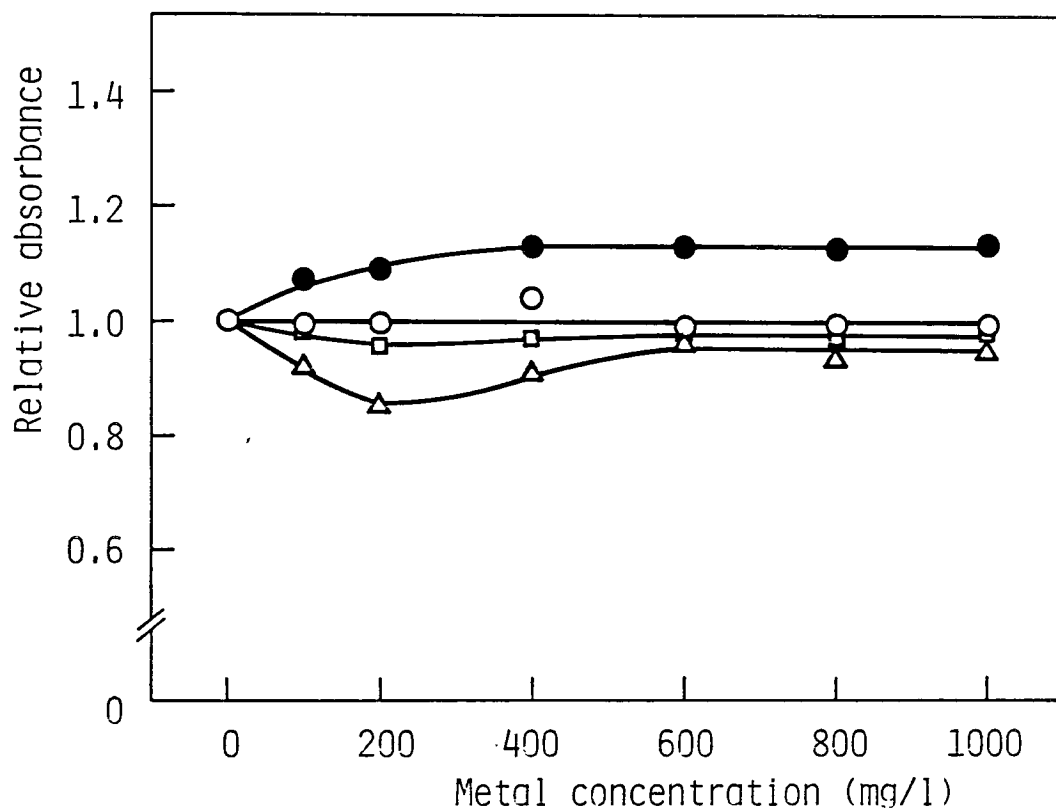


Fig. 7 Effect of various metals on relative absorbance of barium.

○; Ca, ●; Na, △; Mg, □; Sr,  
Barium concentration; 300  $\mu\text{g/l}$ .



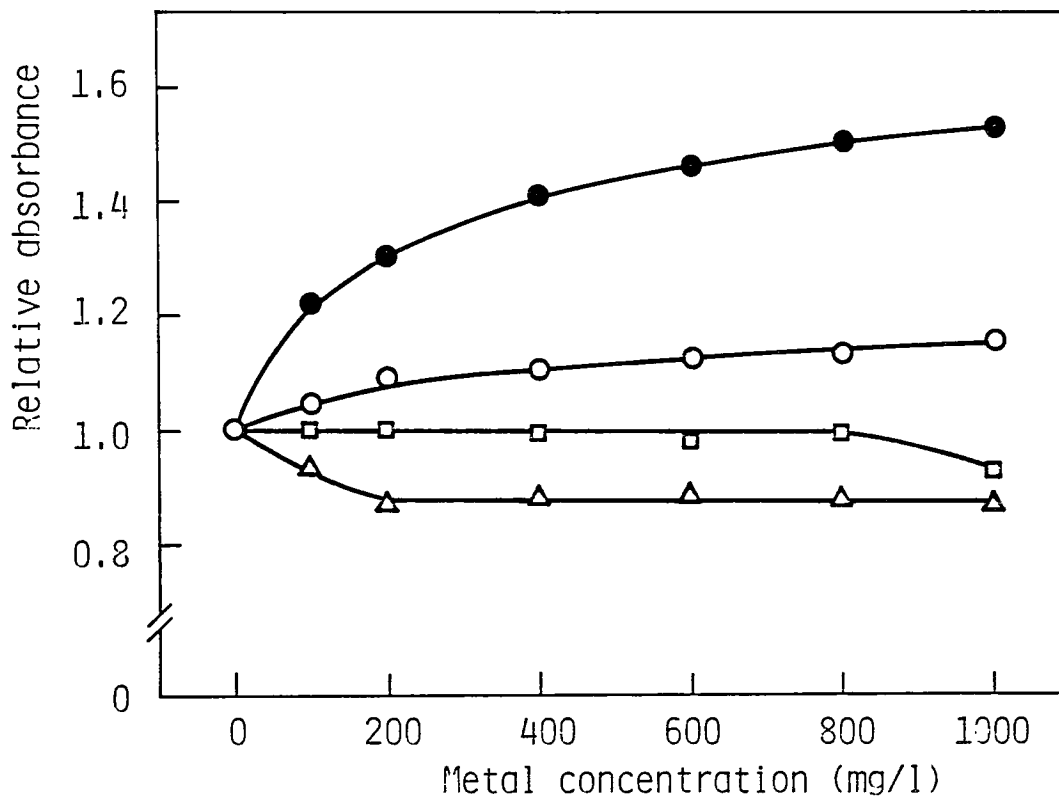


Fig. 8 Effect of various metals on relative absorbance of barium.

○; Li, ●; Rb, △; Fe, ◻; Al,  
Barium concentration; 300 µg/l.

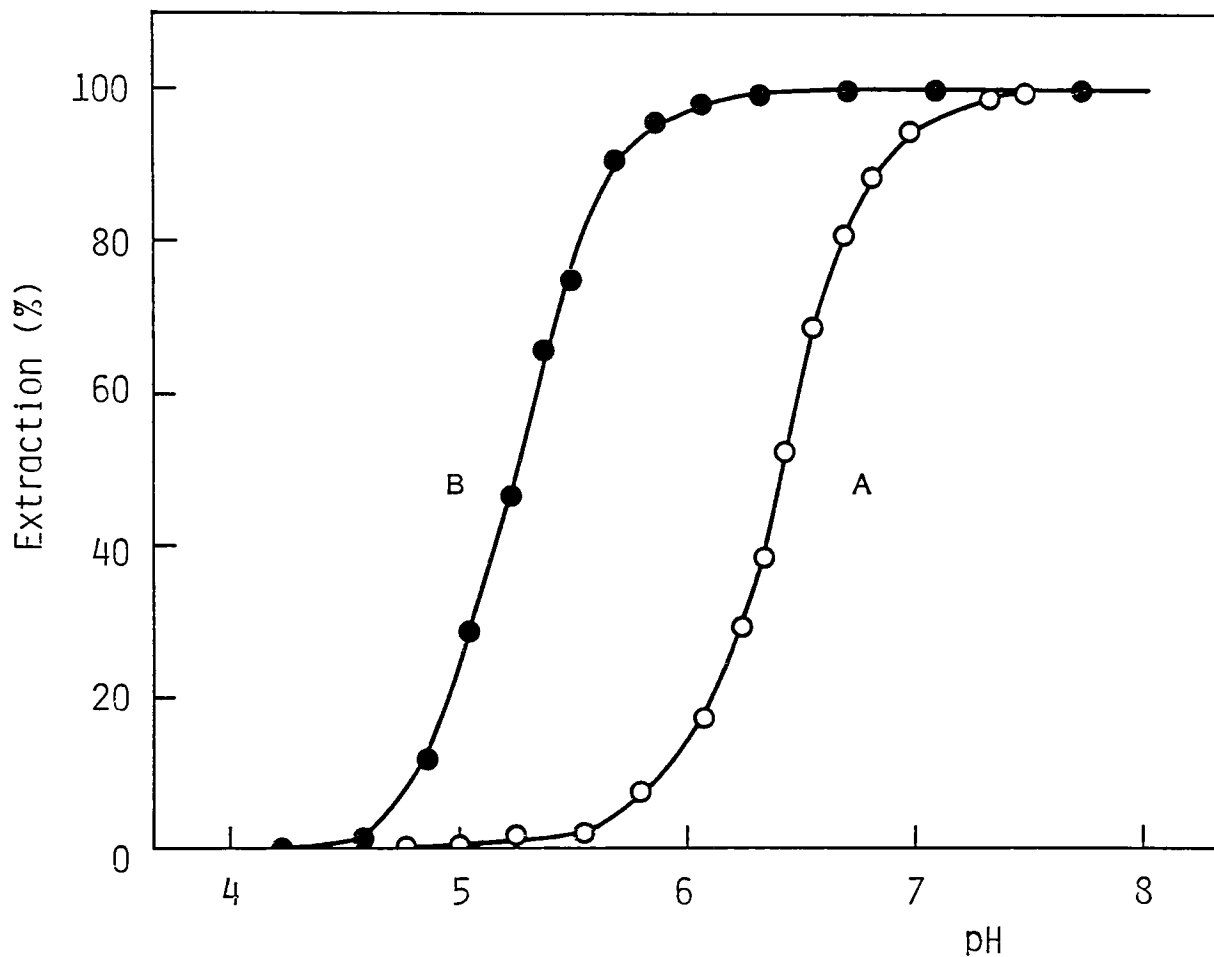


Fig. 9 Effect of pH on the extraction of barium from sea water  
 ○; Org. phase: 0.075 M HPMBP, 0.035 M TOPO in benzene, aq.:org. = 1:5,  
 ●; 0.05 M HPMBP, 0.01 M TOPO in cyclohexane, aq.:org. = 1:1.

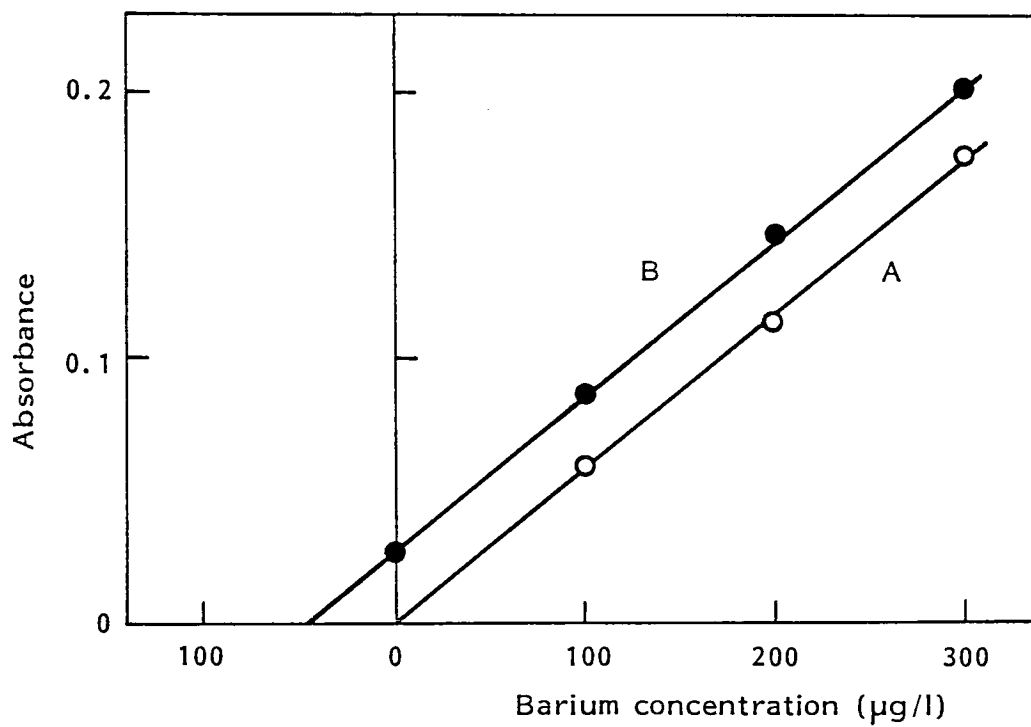


Fig. 10 Standard-additions and calibration curves for determination of barium in sea water

(A) Aqueous standard solution.

(B) Sea water (the Pacific Ocean surface water)

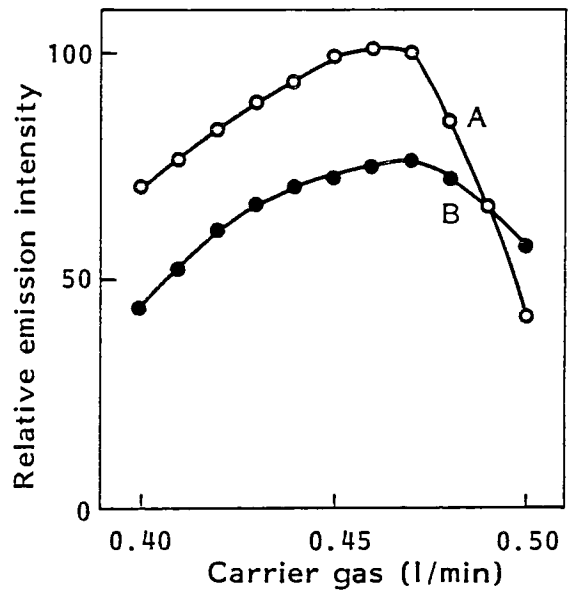
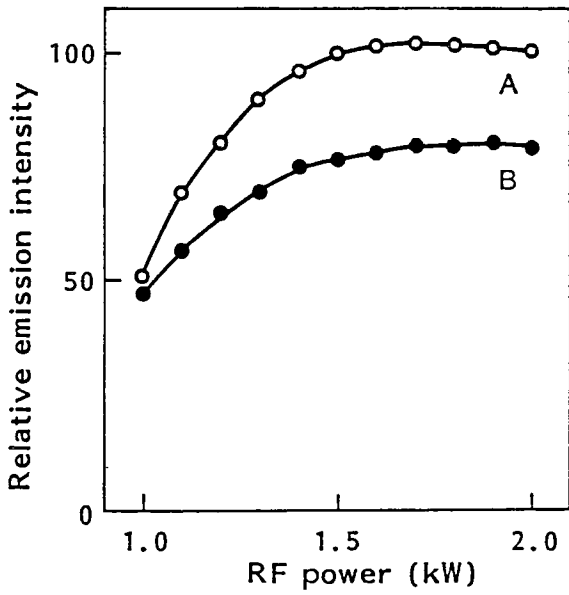
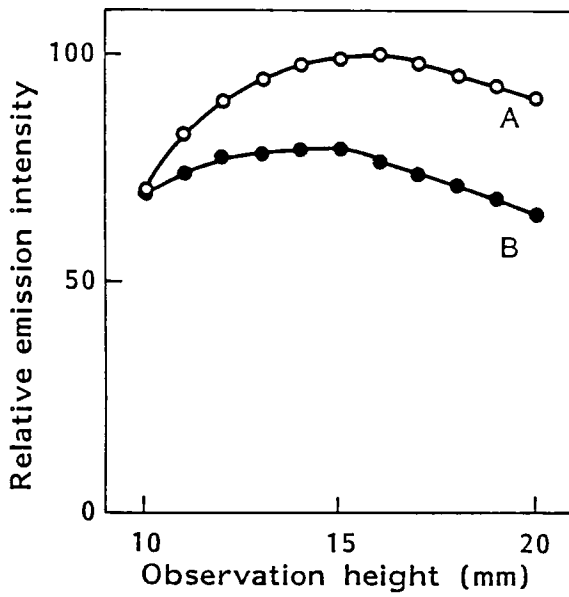


Fig. 11 Effects of operating conditions on the emission intensity of 100  $\mu\text{g/l}$  barium.  
 A: 0.05 M  $\text{HNO}_3$ , B: 35 ‰ artificial sea water.

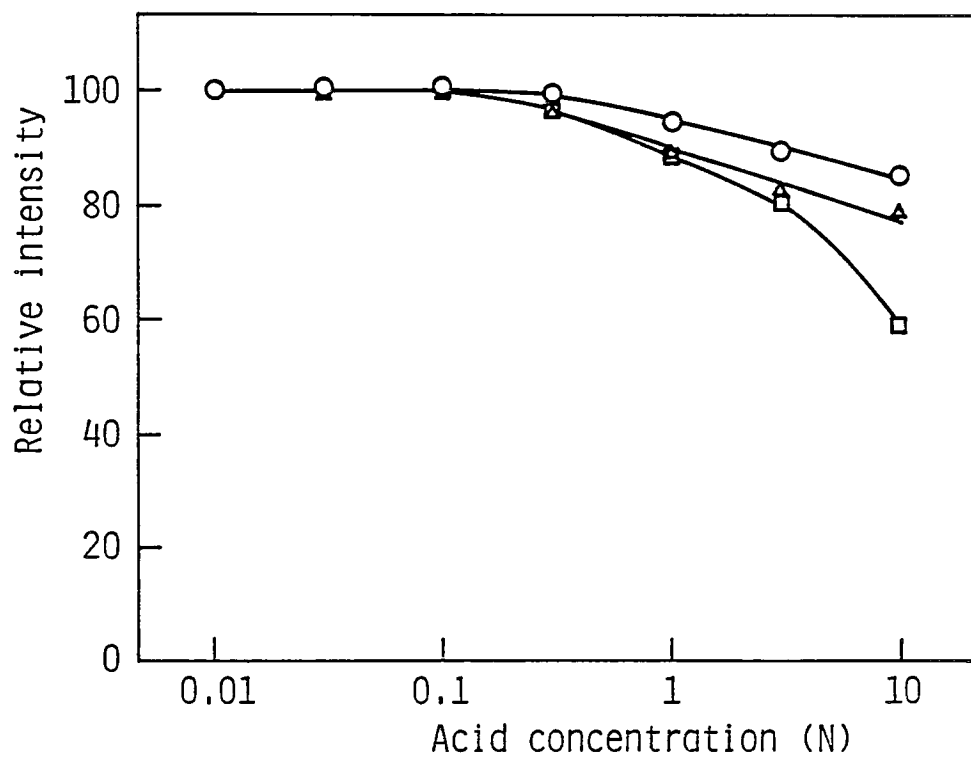


Fig. 12 Effect of various acids on relative emission intensity of barium.

○ ; HNO<sub>3</sub>, △ ; HCl, □ ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  
 Barium concentration; 100 µg/l.

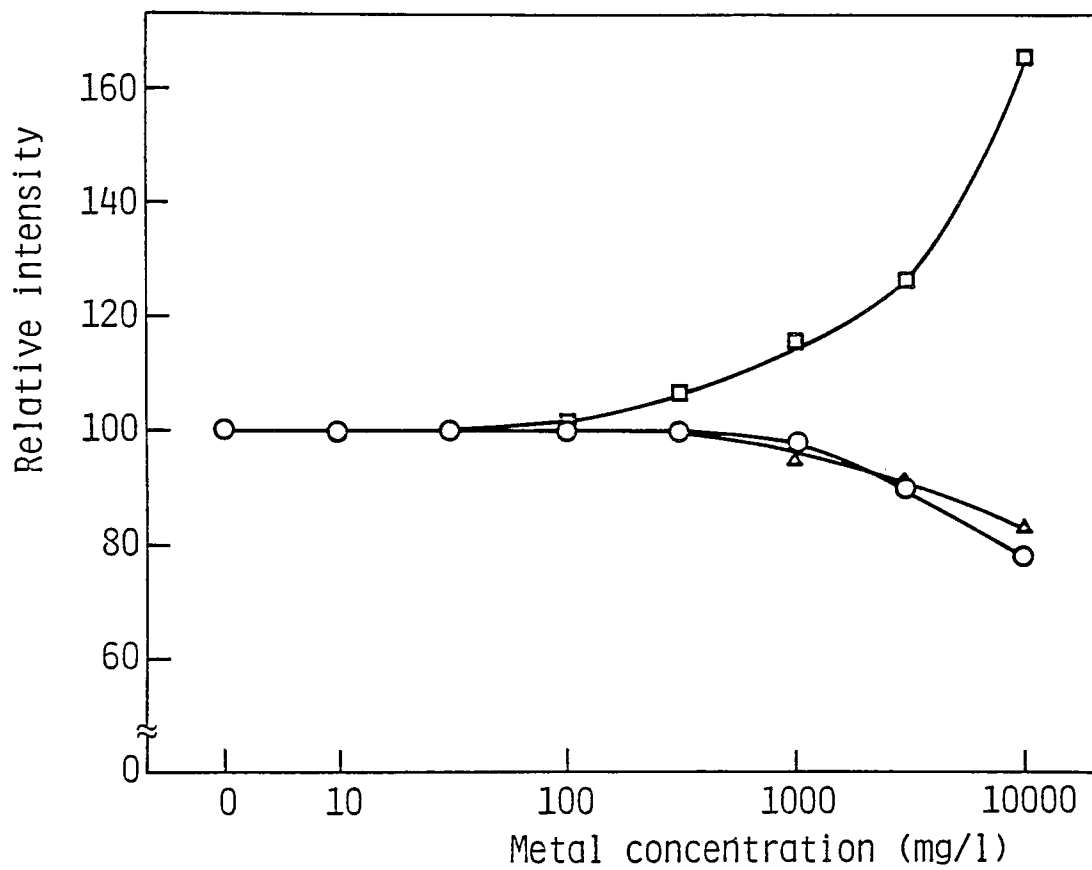


Fig 13 Effect of various metals on relative emission intensity of barium.

○; Na, ▲; Mg, ◻; Mo,  
Barium concentration; 100 µg/l.

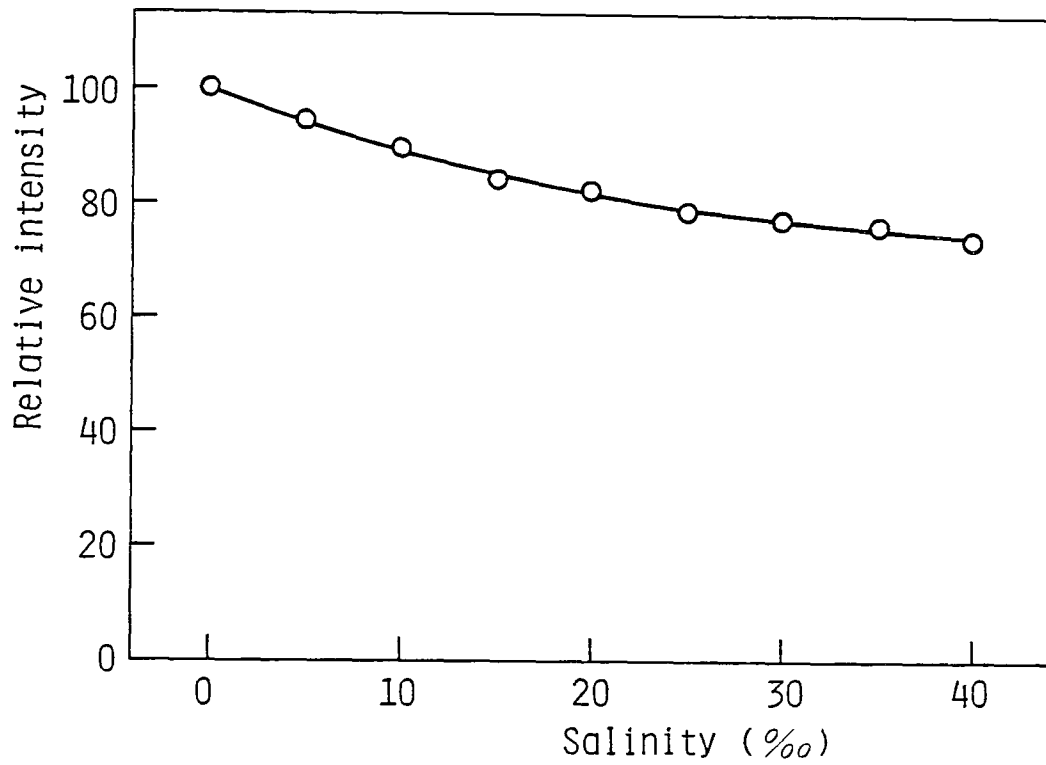


Fig. 14 Effect of salinity on relative emission intensity of barium.  
Barium concentration; 100  $\mu\text{g}/\text{l}$ .

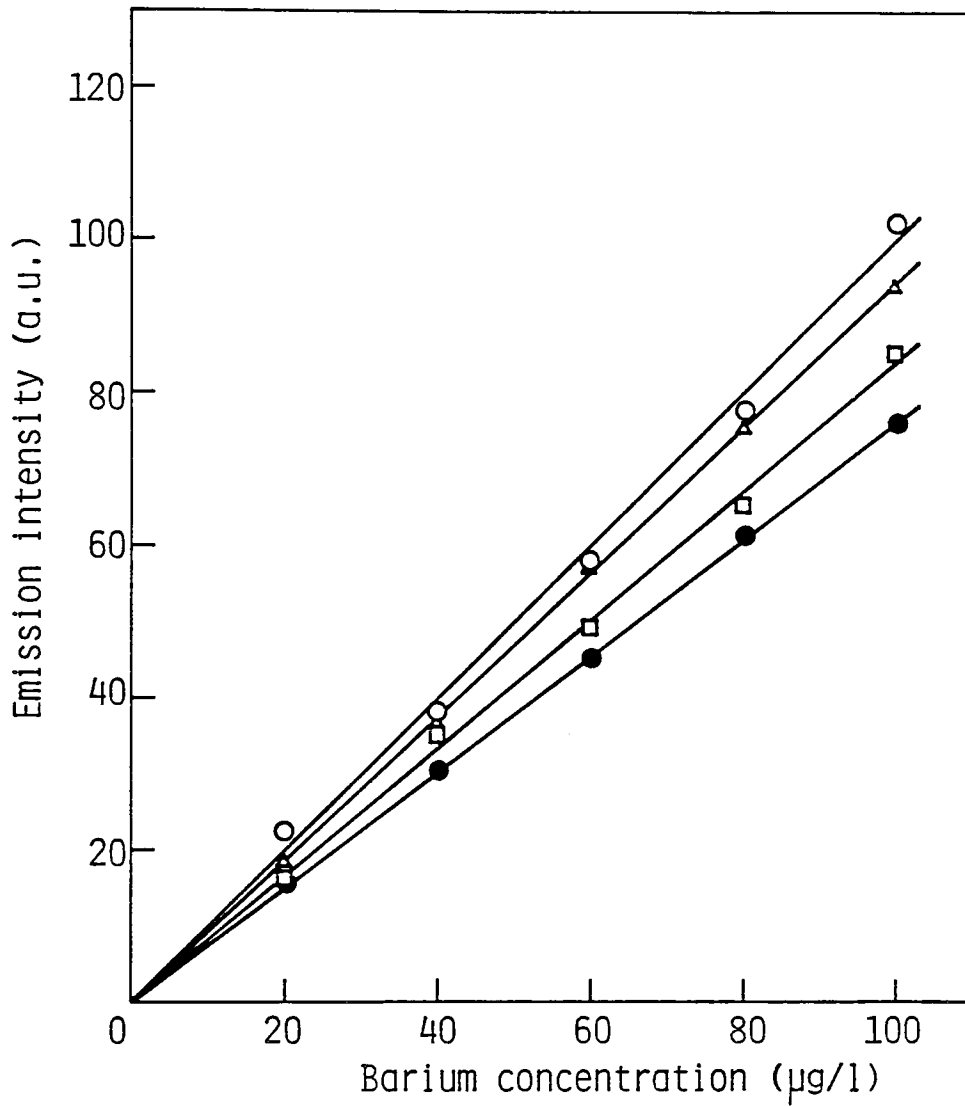


Fig. 15 Calibration curves of barium at various salinity.

○; 0 ‰, △; 5 ‰, □; 15 ‰, ●; 35 ‰.



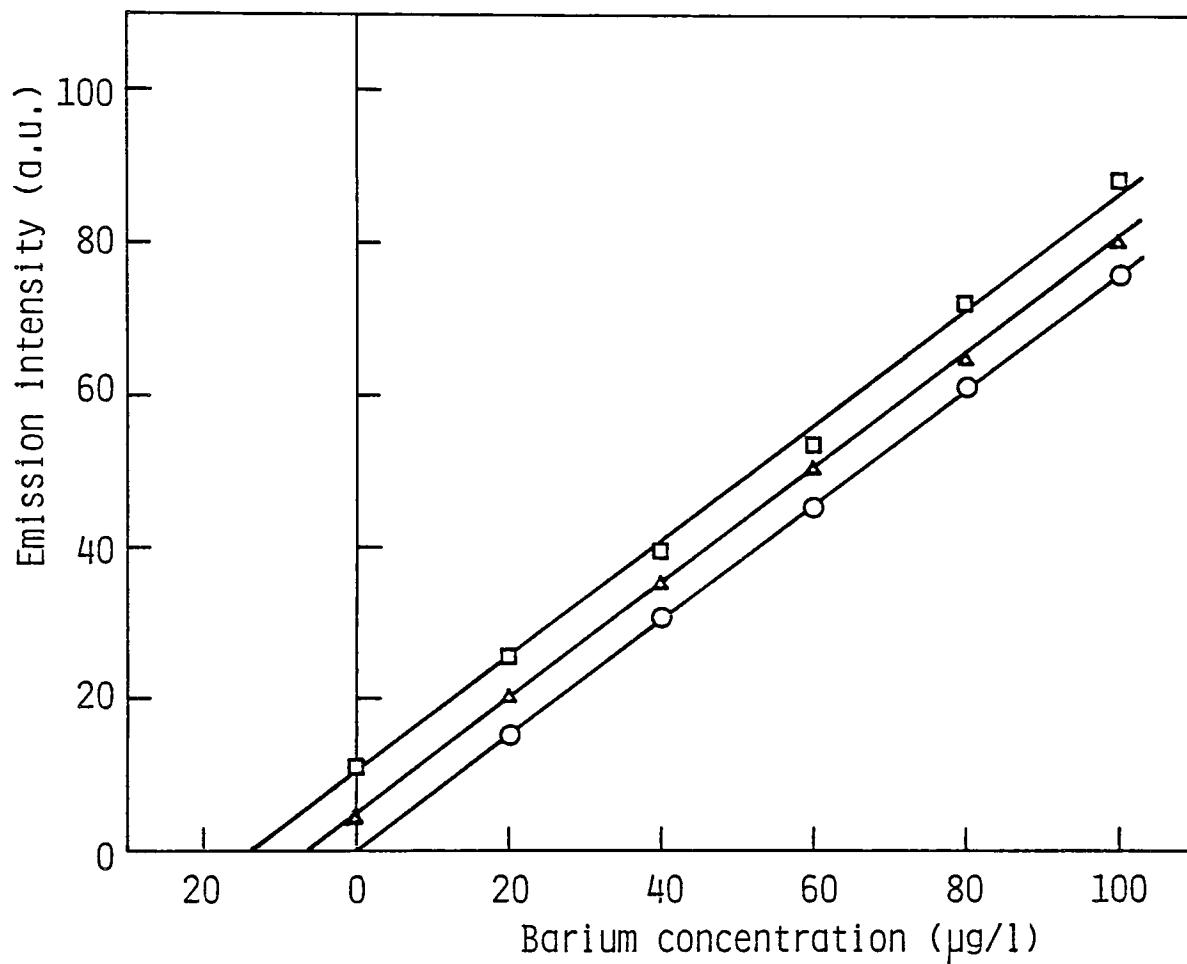


Fig. 16 Standard-additions calibration curves for determination of barium in sea water.

○; 35 ‰ artificial sea water, △, ◻; Sea water (Indian Ocean, 39°08.4'S, 100°00.5'E, △; Depth 10 m, ◻; Depth 4373 m).

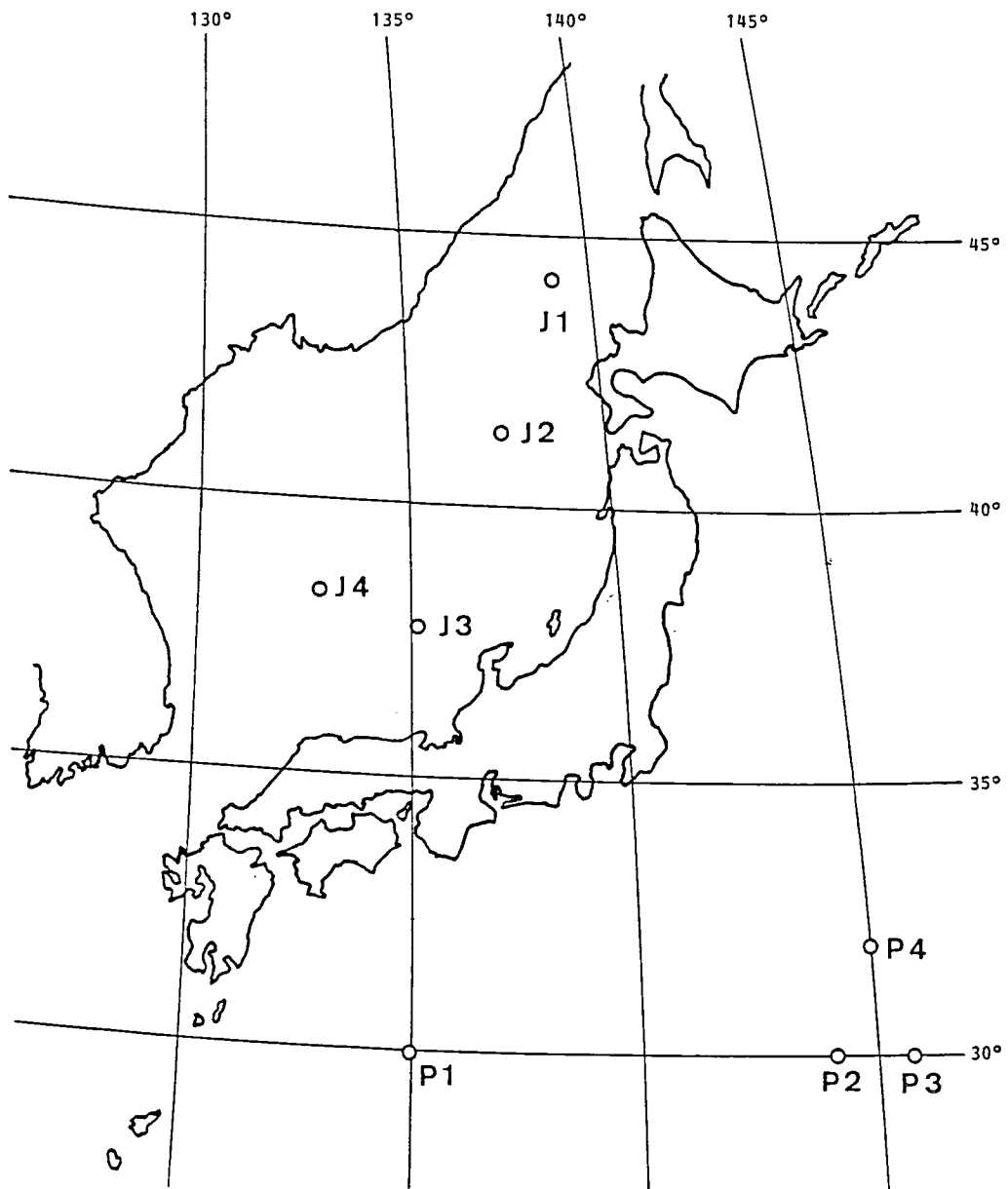


Fig. 17 Sampling stations in the Japan Sea and the Pacific Ocean.

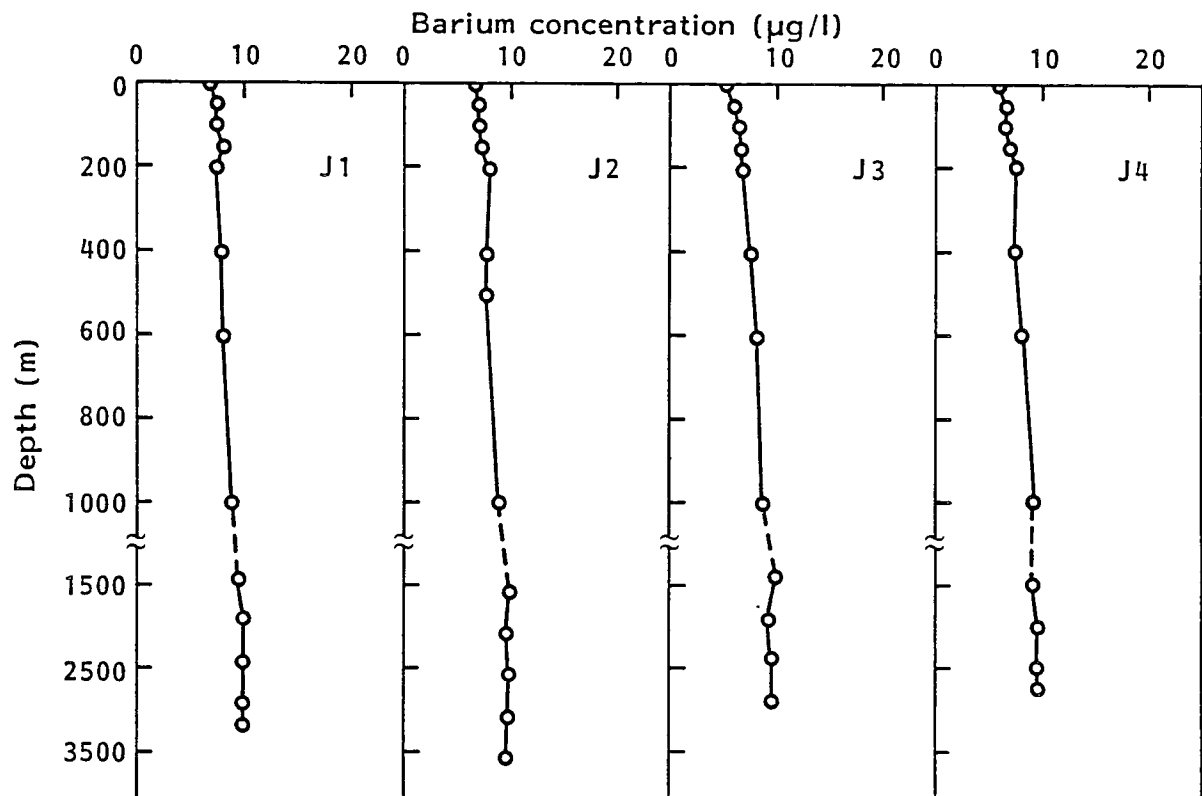


Fig. 18 Vertical profiles of barium in the Japan Sea.  
 J1: 44°11.9'N, 138°56.4'E, J2: 41°20.4'N, 137°19.6'E,  
 J3: 37°44.8'N, 135°13.8'E, J4: 38°23.6'N, 132°49.5'E.

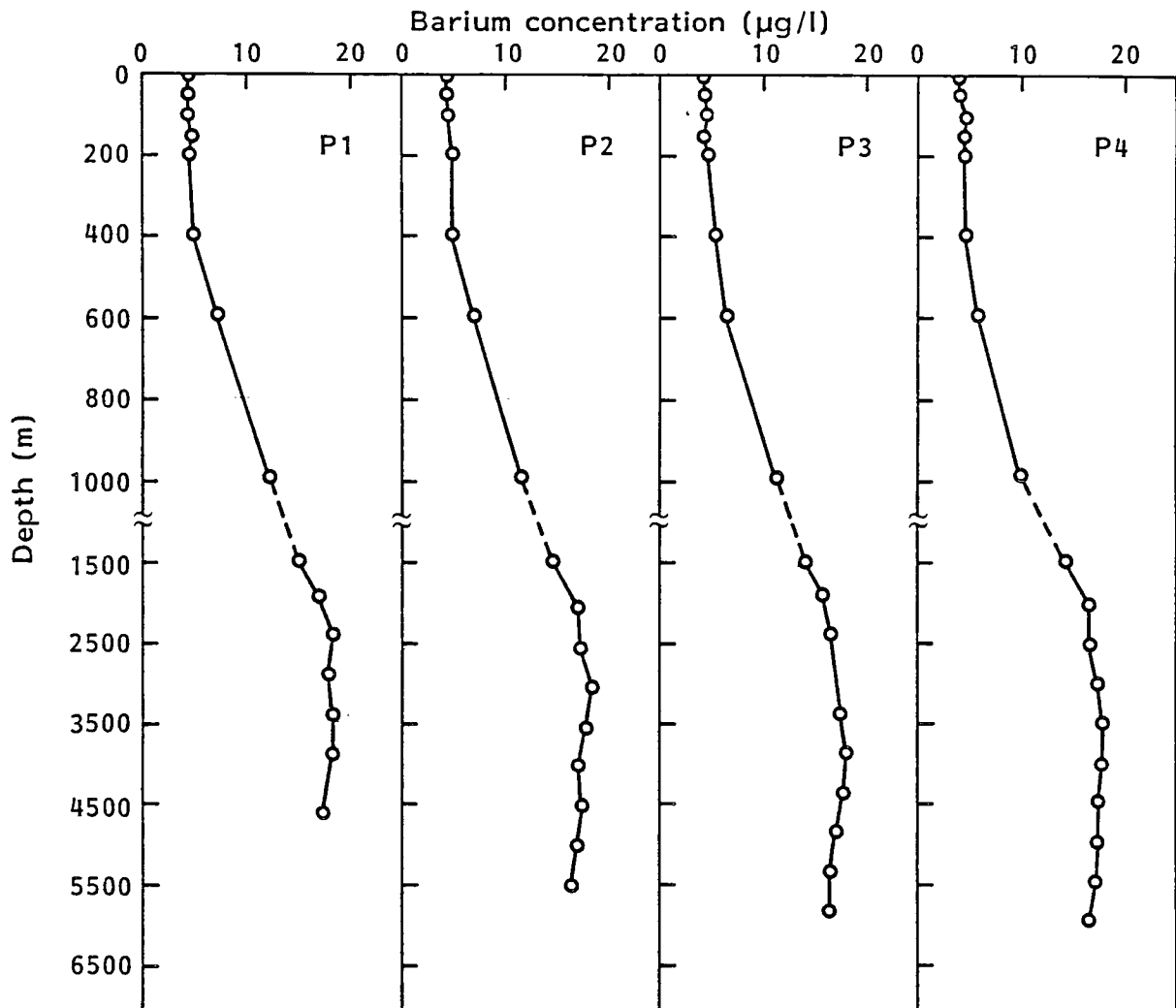


Fig. 19 Vertical profiles of barium in the Pacific Ocean.  
 P1: 29°58.2'N, 134°59.8'E, P2: 29°59.9'N, 144°09.8'E,  
 P3: 29°59.6'N, 145°45.4'E, P4: 32°00.4'N, 144°59.1'E.

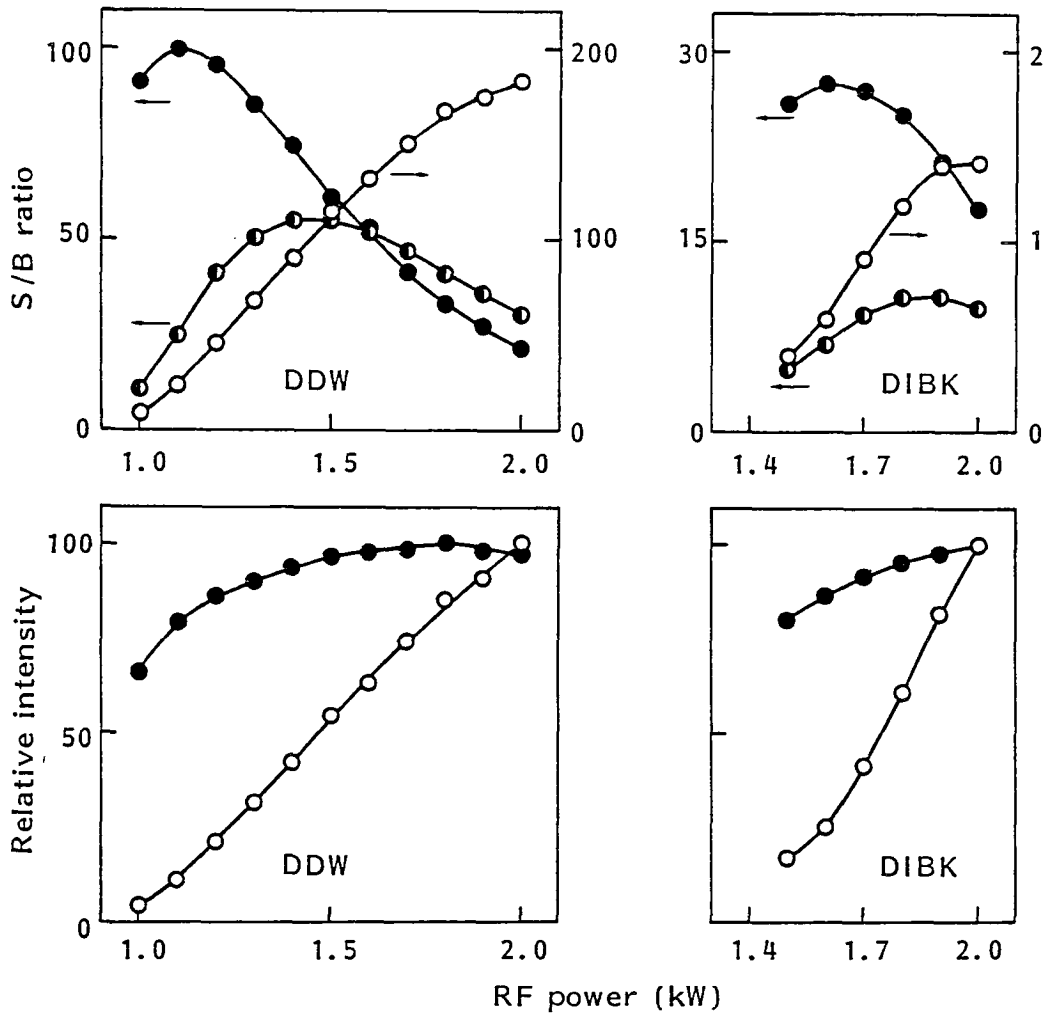


Fig. 20 Effect of radio frequency (RF) power on the relative emission intensity and S/B ratio.

○ : Mg, ◐ : Cr, ● : Cu.

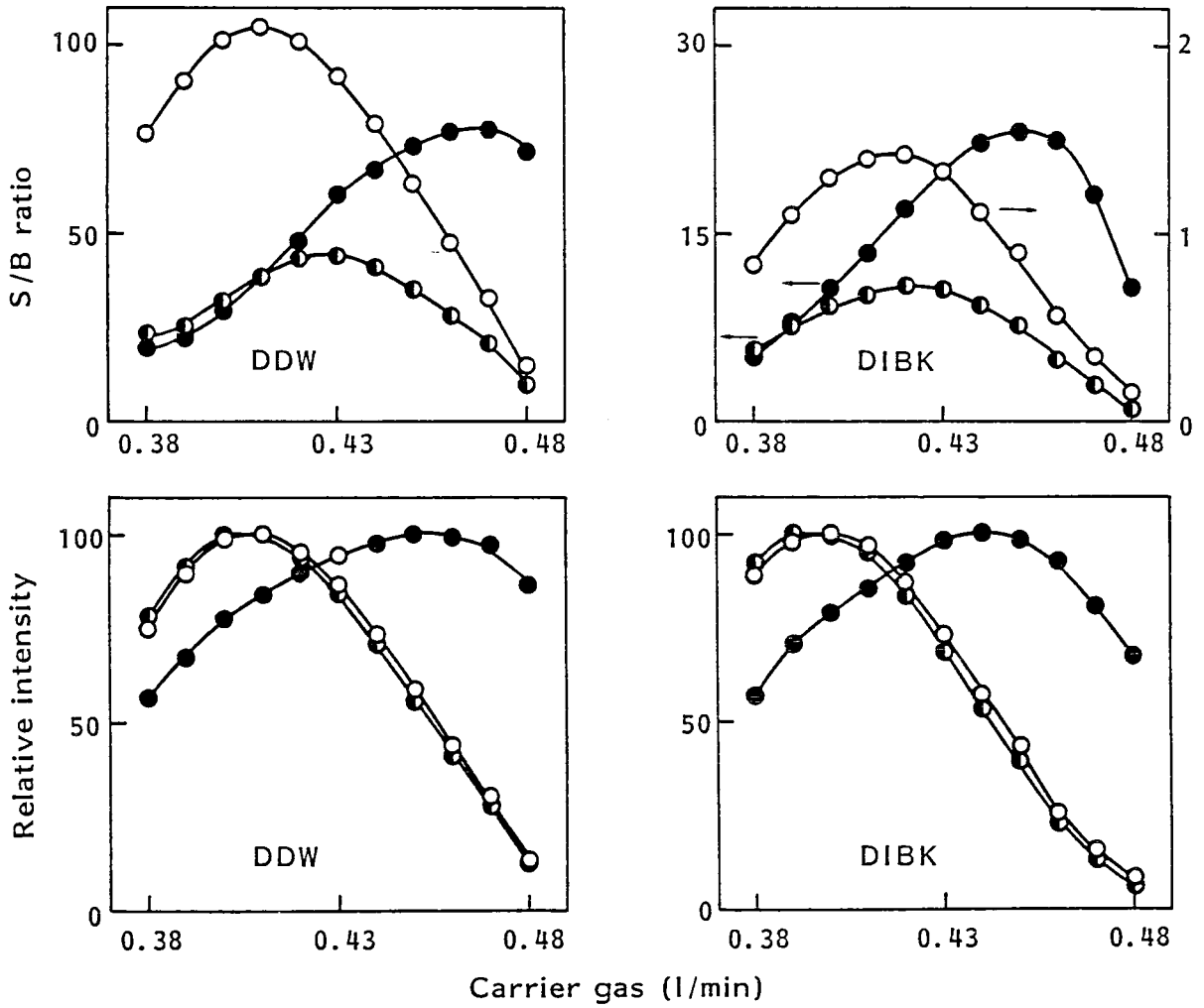


Fig. 21 Effect of carrier gas on the relative emission intensity and S/B ratio.

○ : Mg, ◐ : Cr, ● : Cu.

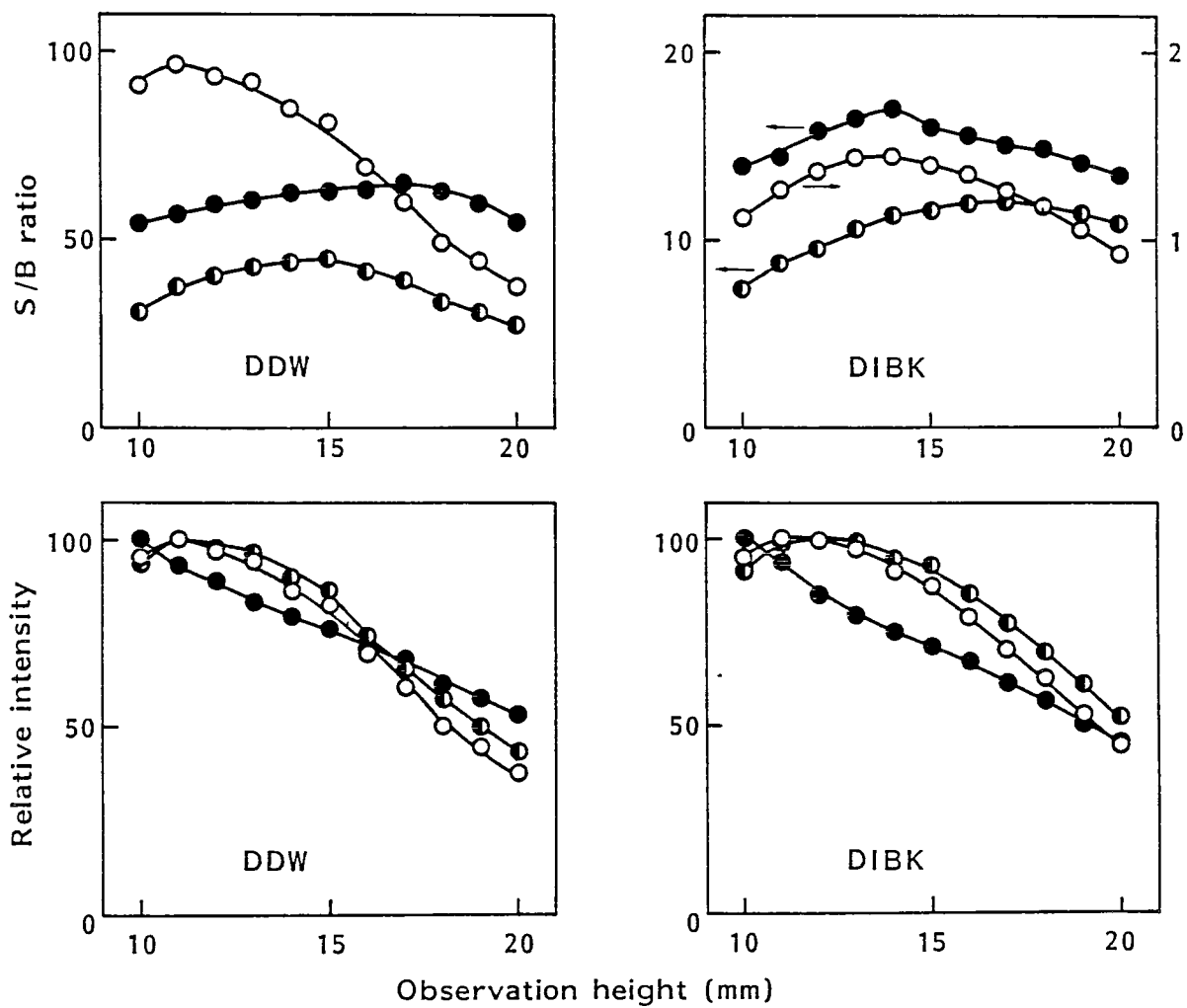


Fig. 22 Effect of observation height on the relative emission intensity and S/B ratio.

○ : Mg, ◐ : Cr, ● : Cu.

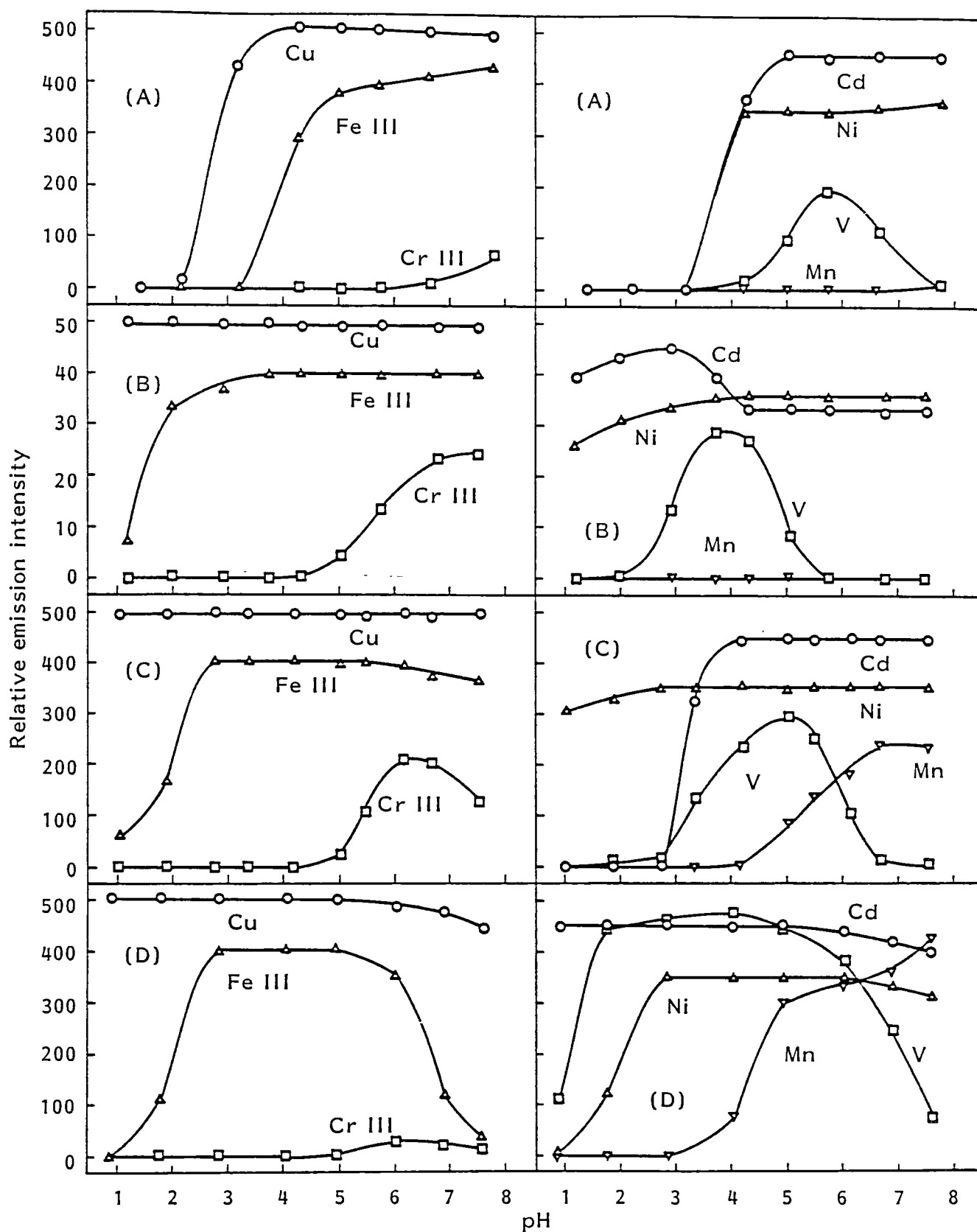


Fig. 23 Effect of pH on the extraction with dithiocarbamate. (A) DEADED, (B) ATMDC, (C) HMAHMD, (D) DBADB. Dithiocarbamate concentration: (A), (B) and (C) 0.02 % (w/v) in aq. phase, (D) 5 % (w/v) in org. phase. Each element concentration: (A), (C) and (D) 100  $\mu\text{g/l}$ , (B) 10  $\mu\text{g/l}$ .



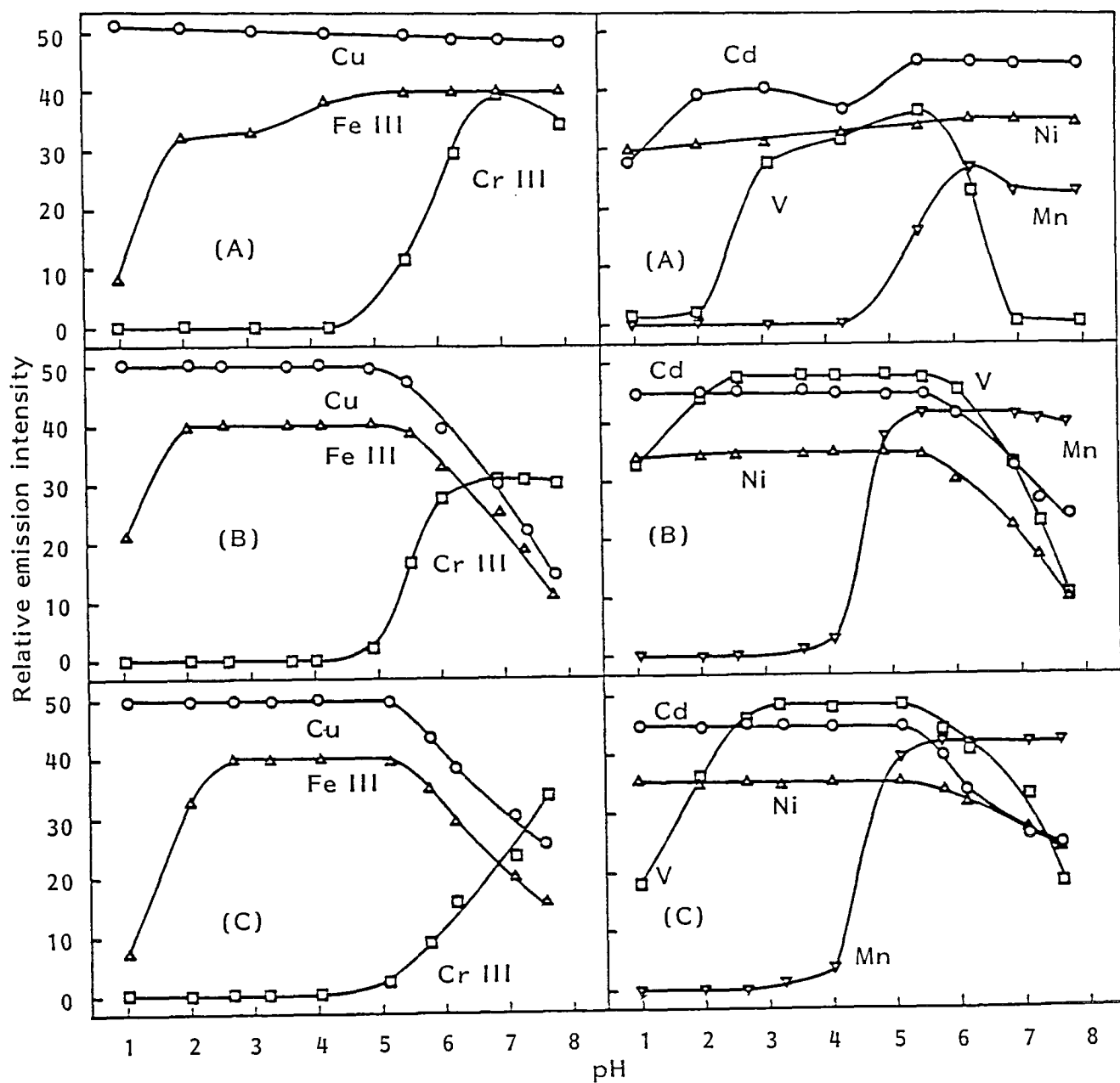


Fig. 24 Effect of pH on the extraction with the combination of dithiocarbamates. (A) ATMDC-HMAHMDC, (B) ATMDC-DBADBDC, (C) HMAHMDC-DBADBDC. Dithiocarbamate concentration: ATMDC and HMAHMDC 0.02 % (w/v) in aq. phase, DBADBDC 5 % (w/v) in org. phase. Each element concentration: 10  $\mu\text{g/l}$ .

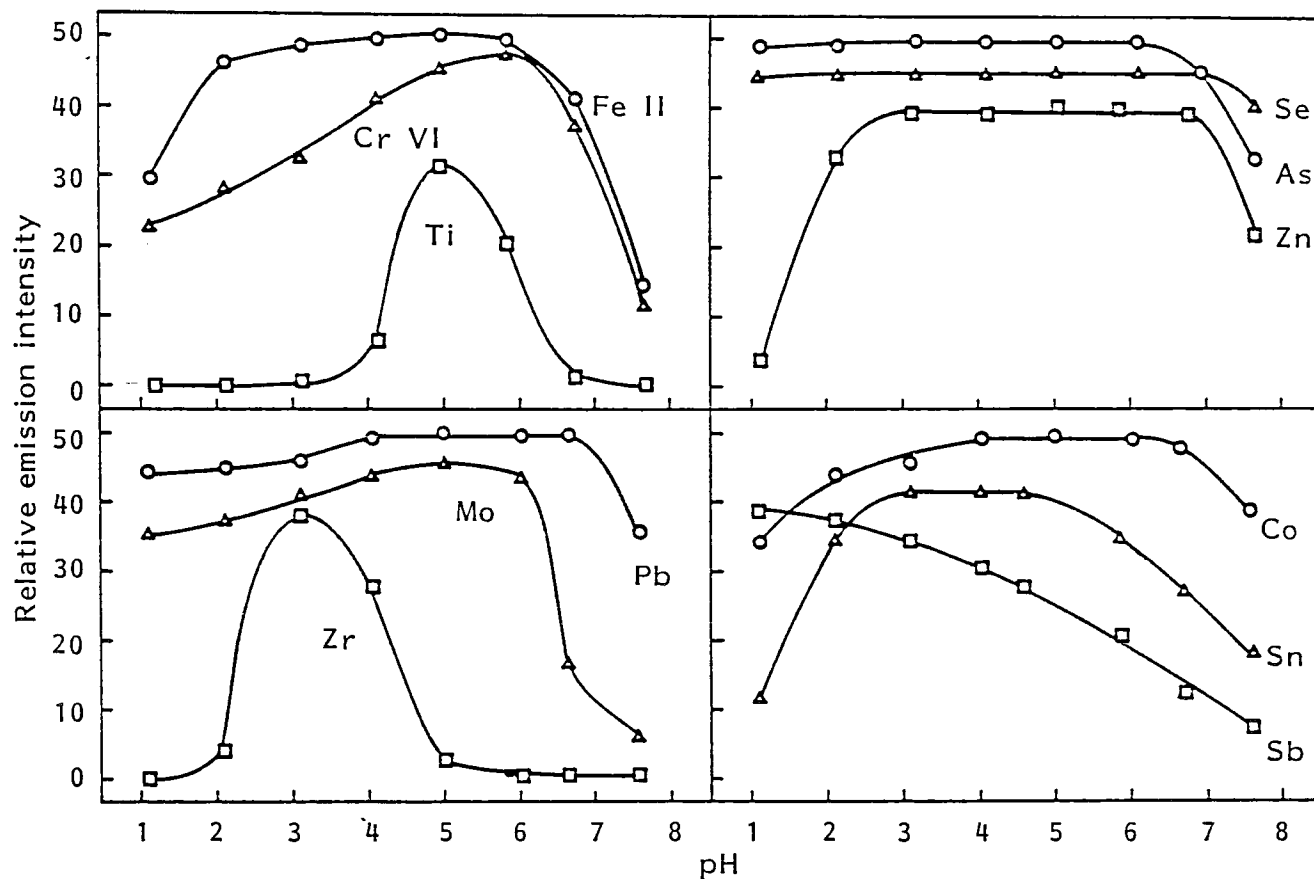


Fig. 25 Effect of pH on the extraction with the combination of ATMDC and DBADBDC. Dithiocarbamate concentration: ATMDC 0.02 % (w/v) in aq. phase, DBADBDC 5 % (w/v) in org. phase. Each element concentration: 10  $\mu\text{g/l}$ .

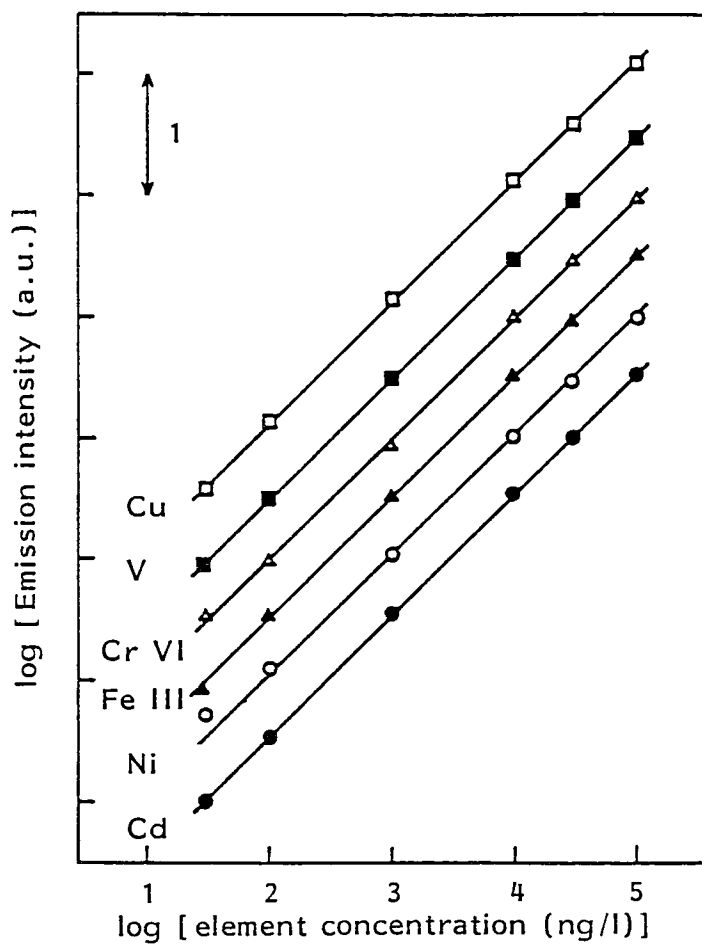


Fig. 26 Linearity of the calibration curve with ATMDC-DBADBDC extraction.

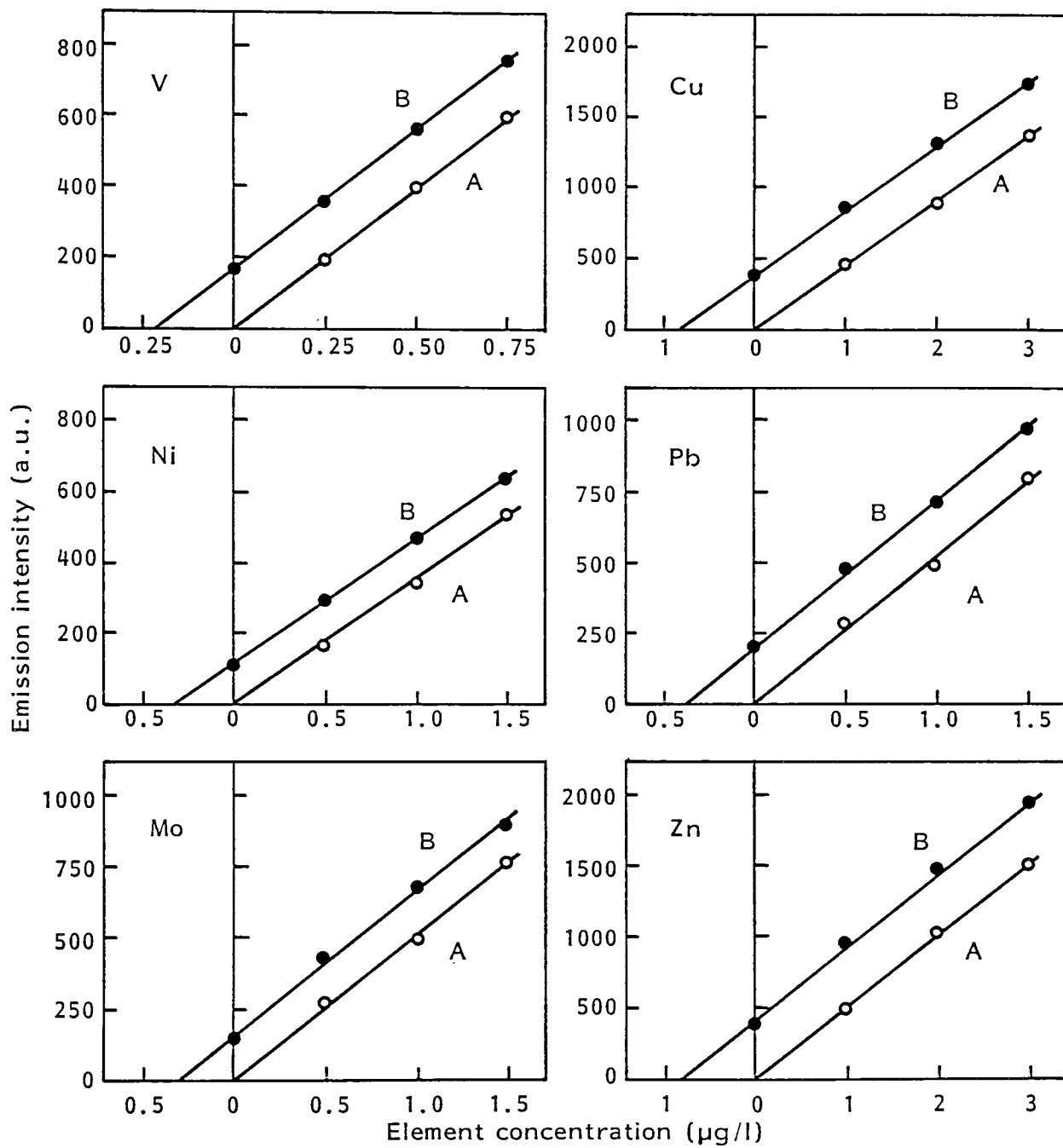


Fig. 27 Standard-additions and calibration curves for trace elements in lake water.  
 (A) Extraction from distilled and deionized water.  
 (B) Extraction from lake water (Lake Biwa).

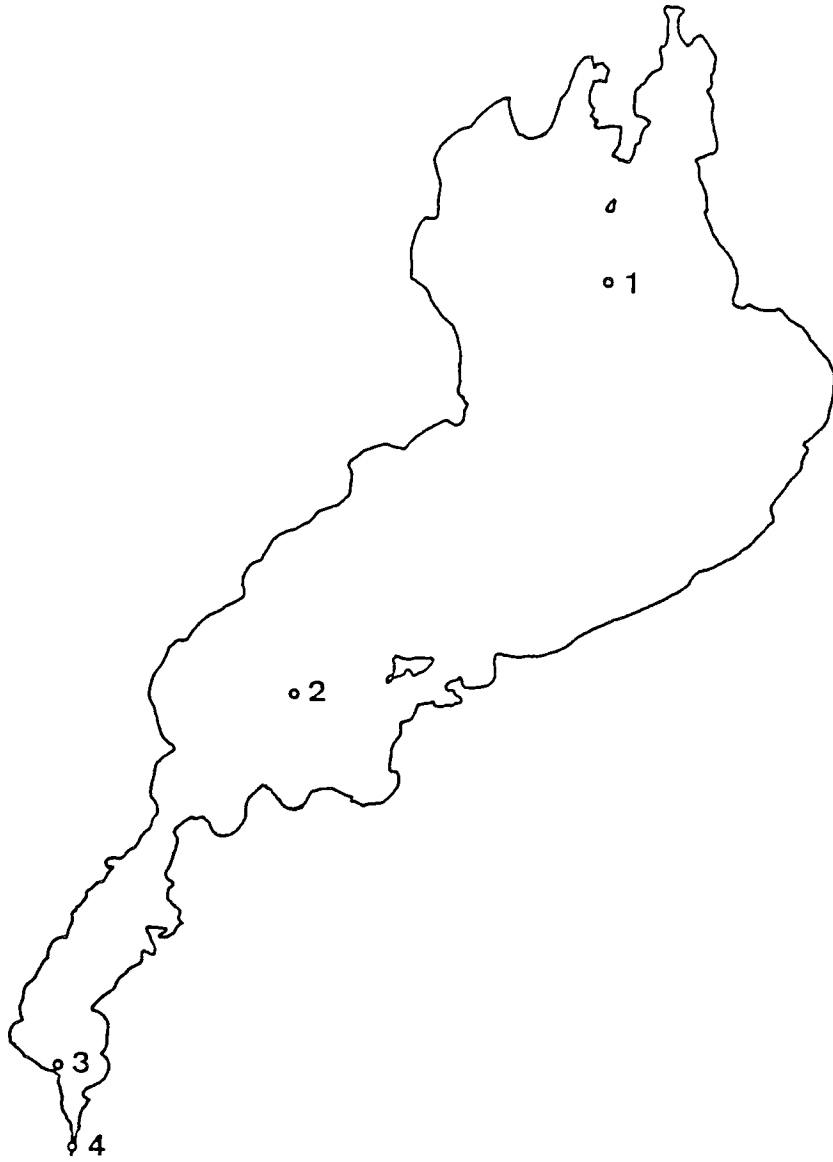


Fig. 28 Sampling stations in the Lake Biwa.