

## 固相分光法による天然水中の溶存微量成分のスペシエーション分析 — クロムと鉄の動態解明への展開

吉村和久\*

### 1. はじめに

地球表層における水循環に伴う物質循環過程を理解する際に、微量成分の挙動が有効な指標となることがある。とくに、その溶存形態まで明らかにできれば、溶解、錯形成あるいは酸化還元反応に関して平衡論や速度論からの定量的理解が深まることが期待できる。近年急速に進歩を遂げた ICP-質量分析法 (ICP-MS) では、海水のような高濃度電解質溶液であっても、 $\mu\text{g dm}^{-3}$  あるいはそれ以下のレベルの分析が直接可能となってきた。しかし、ICP-MS に代表される原子スペクトル分析は全量分析法であって、スペシエーション分析 (化学形態別分析) を直接行うことはできない。そのため、選択的前濃縮や他の共存する成分からの分離技術として固相抽出法が様々な試料中の目的成分のスペシエーション分析法に用いられている。しかし、固相抽出法では定量操作のために目的成分を一旦脱着しなければならず、かならず希釈を伴うことになる。したがって、脱着せずに目的成分に関する物理量を固相で直接分光測定できれば、高感度化を容易に達成できる。このような目的に適したものとして固相分光法がある。

最初の固相分光法は、水試料中の微量成分を有機試薬を用いることで呈色化学種とし、イオン交換体などの固相に濃縮して直接吸光定量を行うイオン交換体比色法 (Ion exchanger colorimetry) として開発された<sup>1)</sup>。一度濃縮した目的成分を再溶出する必要がなく、水試料中

の微量成分の定量には非常に有効である。その後、他の分光法へも応用され、現時点では固相を用いた定量法は固相分光法 (Solid phase spectroscopy, SPS) として認知されるようになった。さらに、固相充填流れセルの開発により、固相分光法は流れ分析の検出法として発展を遂げている<sup>2)</sup>。

我々は、バッチ法による固相分光法の開発からその流れ分析への展開まで、長年にわたって関わってきた。本稿では、その概要を述べるとともに、本法のスペシエーション分析法としての有効性を現在進行中の研究をもとに紹介する。

### 2. 固相分光法 (バッチ法) の開発

固相分光法の原点は、1960年代に藤本、垣花らにより開発された樹脂点滴法である<sup>1)</sup>。少量の溶液に数粒のイオン交換樹脂を加え、その樹脂の着色を目視により観察する微量定性分析法であり、大学の初年次に行われるセミマイクロ定性分析における検出法として用いられてきた。この濃縮固相を定量分析に用いたのが固相分光法である。当時、固相の光吸収を透過光を用いて測定することは、その散乱バックグラウンドの大きさゆえに不可能と考えられていた。しかし、光路長を 1 mm にすれば、市販の吸光光度計で十分定量が可能であった。吸光光度法以外の分光法にも適用可能であり、分析対象も水試料だけでなく医薬品や農薬にまで広がっている。

\*九州大学大学院理学研究院教授

吸光光度法を例にとると、固相充填セルを分光光度計のセルホルダーに設置し、空気対照で測定したときに観測される吸光度値  $A$  の内訳は次のようになる。

$$A = A_{RC} + A_{RL} + A_S + A_R + A_C \quad (1)$$

ここで  $A_{RC}$  は固相における目的呈色錯体による正味の吸光度、 $A_{RL}$  は固相に存在する呈色試薬、 $A_S$  は樹脂間隙に存在する平衡溶液による吸光度、 $A_R$  は固相の吸収・散乱バックグラウンド、 $A_C$  はセルによる吸収・散乱バックグラウンドを示す。希薄溶液を扱うため  $A_S$  は無視できる。 $A_R$  には固相による吸収や散光（表面反射や拡散反射等により散乱され検出器に入射しない光）が関与し、固相の種類、セルと検出器とのジオメトリーなどがその要因となる。 $A_R$  を小さくするために、セル室を改造して検出器にできるだけ近い位置にセルを配置し、レンズを組み合わせて入射光や散乱光を集光したり、あるいは光ファイバーを用いることで、光路長 1 cm での測定も可能となっている<sup>3)</sup>。

固相分光法では、通常の溶液法を容易に高感度にすることができる。試料体積  $V \text{ cm}^3$  中の濃度  $C_0$  の目的成分が、分配比  $D$  ( $=$  (目的成分の固相中での平衡濃度)/(目的成分の平衡溶液中の濃度)) で  $v \text{ cm}^3$  の固相に濃縮され、それを光路長  $l_R$  で測定すると、 $vD \gg 1$  が成立する条件では(2)式が得られる。

$$A_{RC} = (V/v)\epsilon_{RC} C_0 l_R \quad (2)$$

固相における吸光係数  $\epsilon_{RC}$  が溶液中と等しく  $l_R = 1 \text{ cm}$  の場合、 $V/v$  が溶液法と比較したときの感度倍率を与える。図 1 (a), (b) に示したセルを用いることで、 $v = 0.1 \text{ cm}^3$  以下にとることが可能であるので、試料溶液  $10 \text{ cm}^3$  でも溶液法の 100 倍の高感度を得ることができる。図 2 に、

Cr(VI) に対して高い選択性を示すジフェニルカルバジド (DPC) を用いて、試料量  $20 \text{ cm}^3$  で得た検量線を示した。溶液法でのモル吸光係数は  $1.5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$  であり、陽イオン交換樹脂 Bio-Rad AG 50W-X2 に対して  $D = 10^4$  であるので、用いる試料液量に比例して感度は高くなり、 $\mu\text{g dm}^{-3}$  レベルの Cr(VI) が選択的に定量できる。なお、溶液法と異なるのは、固相粒子の充填状態の変動に伴う  $A_R$  の変動を相殺するために、吸収極大波長 (540nm) と非吸収波長 (700nm) の二波長吸光度差を定量に用いる点である。

吸着濃縮の媒体としては、イオン交換体をはじめとした多くの固相が用いられているが、その選択は定量に用いる有機試薬や定量する目的化学種の性質に依存する。Cr(VI)-DPC の例では、生成した呈色錯体は陽イオンであり、疎水性相互作用も吸着性に寄与するために、架橋ポリスチレン陽イオン交換体が有効である。

### 3. 固相分光法の流れ分析への応用<sup>4-6)</sup>

固相分光法は流れ分析 (FIA) に応用できる。イオン交換体等の固相を予め充填したフローセルに流れ系の中で目的成分を吸着濃縮させ、その固相減光度を直接モニターする。検出法も、バッチ法の場合と同様に、吸光光度法以外に蛍光法、光音響法なども可能であり、セルなどの工夫も種々なされている<sup>2)</sup>。

固相濃縮吸光流れ分析法のために使用されたフローセルを図 1 (c) に示した。入射光がフローセル中の光路以外は通過しない市販のブラックフローセル (内径 1.5mm) に、固相の流出を防ぐための多孔性フィルターをつめたものである。試料溶液中の目的成分はフローセル内の光路の半ばまで充填された粒子層の先端部分から濃縮され、粒子層の中を溶液の流れにしたがっ

て移動して行くので、粒子層の先端部分に入射光が導かれるようにして透過光を測定する。 $D > 10^4$ であれば、試料溶液 $20\text{cm}^3$ であっても目的成分はセル中の粒子層に定量的に濃縮される。前述のように、集光法の工夫や光ファイバーの利用や、さらにフローセルの光路部に充填する粒子が光路の半分程度(約5 mm)を占めるよう調整することで、 $A_R + A_C$ を2程度に下げることができ、市販の吸光光度計でも固相分光

法に十分適用できる。

固相分光法を連続流れ分析に適用する際、測定の1サイクルは、大別して試料導入、発色、濃縮(透過散乱光測定)、脱着の四つのステップからなる。図3はCr(VI)定量のための流れ系の例である。Bの六方バルブから試料溶液を導入すると、(2)の流路からのDPC硫酸酸性溶液と混合されてオンラインで反応が進行する。生成した呈色錯体はDの陽イオン交換樹脂を

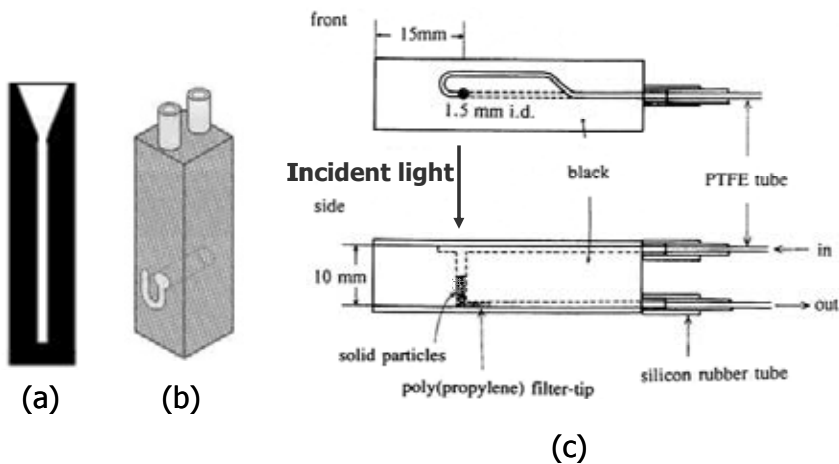


図1 固相分光法用セル。(a)バッチ法用角型ブラックセル(光路幅2 mm, 光路長1 cm);(b)バッチ法用ブラックフローセル(内径1.5mm);(c)流れ分析用固相充填ブラックフローセル。

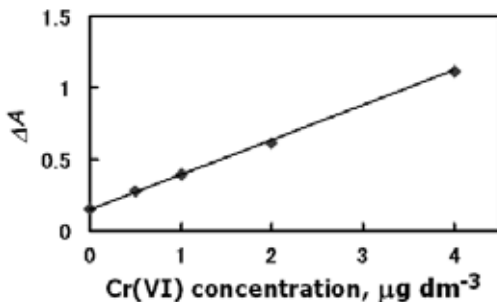


図2 バッチ固相分光法によるCr(VI)の検量線。試料溶液： $20\text{cm}^3$ ；固相：Muromac 50W-X2 (100-200 mesh)  $0.06\text{cm}^3$ ；発色試薬：ジフェニルカルバジド；攪拌時間：20分。装置：日本分光 V-630型。  $\Delta A = A_{540\text{nm}} - A_{700\text{nm}}$ 。

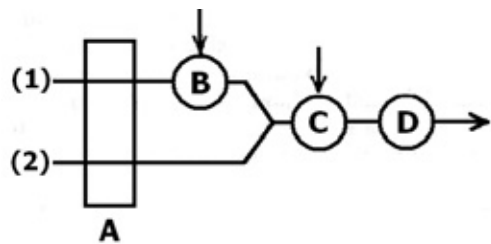


図3 固相分光流れ分析法によるCr(VI)定量のための流れ系。A：定流量ポンプ；B：試料導入用六方バルブ；C：脱着剤導入用六方バルブ；D：固相充填流れセル。流速：(1)水  $1.0\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ ；(2)ジフェニルカルバジド+硫酸  $0.25\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ 。

充填したフローセル中に濃縮される。それに伴うベースラインからの吸光度の増加を540nmで観測する。図4は、Cr(VI)をオンラインで定量したときのプロファイルである。流れ系の中で生成したCr(III)-ジフェニルカルバゾン錯陽イオンは置換反応不活性であり、フローセル中の陽イオン交換樹脂へ分解することなく吸着・濃縮される。それに伴う吸光度の増加を550nmにおいてモニターした。呈色錯体がセル内の固相に保持されるため、積分形として光吸収が観測される。したがって、想定されるベースラインからの増分  $\Delta A$  を定量に用いた。呈色錯体の1回の測定ごとの脱着は必要でなく、セル中の吸着量が大きくなれば、Cから脱着剤を導入する。ほぼ元のベースラインに戻るので、次の定量を行うことができる。1時間に3~4試料

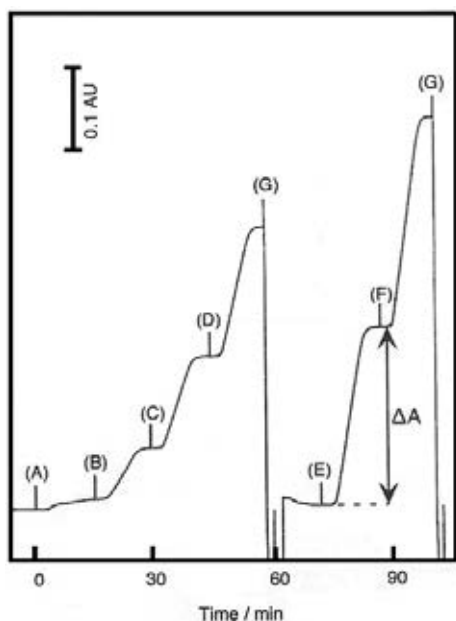


図4 固相流れ分析法によるCr(VI)発色プロファイル。試料：7.8cm<sup>3</sup>。(A) ブランク；(B) 0.2μg dm<sup>-3</sup>；(C) 0.4μg dm<sup>-3</sup>；(D) 0.6μg dm<sup>-3</sup>；(E) 0.8μg dm<sup>-3</sup>；(F) 1.0μg dm<sup>-3</sup>；(G) 脱着剤（アセトン+硝酸）。装置：日本分光 UVIDEC-320型

の定量が行える。検出限界 ( $3\sigma$ ) は、導入試料7.8cm<sup>3</sup> に対して0.01μg dm<sup>-3</sup> である。

モル吸光係数  $\epsilon$  の光吸収イオンを含む溶液  $V$ cm<sup>3</sup> が断面積  $S$ cm<sup>2</sup> のフローセルに充填したイオン交換体に定量的に吸着濃縮される場合、セル長  $l$ cm での溶液法との感度比 ( $SR$ ) は、

$$SR = \epsilon V / (\epsilon_{RC} S l) \quad (3)$$

で表される。 $l = 1$  cm,  $\epsilon = \epsilon_{RC}$  の場合、

$$SR = V/S \quad (4)$$

となる。つまり、溶液法において、試料を  $V/S$  cm の長光路キャピラリーセルに溶液を充填して測定したことに相当する。図1(c)で示した内径1.5mmのセル ( $S = 0.018$ cm<sup>2</sup>) を用いると、導入液量10cm<sup>3</sup> で溶液法の500倍を超える高感度化が期待できる。

#### 4. 固相分光法による超微量成分のスペシエーション分析

##### 4.1 河川水中の溶存クロムの動態

天然水中のCr(VI)濃度は一般的に0.1μg dm<sup>-3</sup>~数μg dm<sup>-3</sup> であるので、Cr(VI)を直接定量するのに固相分光法は適している<sup>6)</sup>。ペルオキシ二硫酸あるいは電解フローセルを用いた電気化学的酸化によりCr(III)を予め酸化できるので、同じ方法で全クロムの定量が可能である<sup>7, 8)</sup>。あるいは、ICP-MSにより測定した全クロム分析値とCr(VI)濃度の差からCr(III)濃度を見積ることができる。分析結果の一例を表1に示した<sup>6)</sup>。pHの高い天然水のほうが溶存クロム濃度は高く、優勢化学種はCr(VI)であった。天然水には還元剤として挙動する溶存有機物が存在するために、Cr(III)が優勢化学種であると考えられてきた。そこで、Cr(VI)に選択的な固相分光法を用いて、河川水中の溶

表1 天然水（山地渓流水）中の溶存クロムのスペシエーション<sup>7-9)</sup>

採取地点（地質）	pH	DOC / mg C dm <sup>-3</sup>	Cr(VI) / μg dm <sup>-3</sup>	Cr(III) / μg dm <sup>-3</sup>
福岡市脊振山系（花崗閃緑岩）	7.46	—	0.02	0.02
	7.33	—	0.05	0.00
	7.05	—	0.00	0.02
インドネシア Central Java（安山岩）	6.38	0.82	0.08	0.00
	6.35	0.78	0.09	0.48
	7.81	0.78	0.07	0.00
福岡県篠栗町龍王山（変成岩）	8.38	0.91	1.06	0.64
	8.20	0.49	1.60	0.46
	8.40	0.39	2.64	0.25
福岡県篠栗町九州大学農学部付属 福岡演習林（変成岩）	8.04	1.58	0.61	0.03
	8.24	1.67	1.98	0.50
北九州市平尾台（石灰岩）	8.22	1.52	3.60	0.71
	—	0.67	0.34	0.09
山口県秋吉台（石灰岩）	—	0.55	2.51	0.35
	7.92	—	0.82	0.00
	7.71	—	0.95	0.00
	7.48	—	0.87	0.05

存有機物による還元速度の pH 依存性を追跡した<sup>8, 9)</sup>。採取地点においてろ過した試料は PTFE 容器に保存して持ち帰り、測定開始直前に既知量の硫酸を添加し、還元反応の進行による Cr(VI) 濃度の減少を経時的に追跡した。試料には溶存有機物濃度の異なる複数のものを用いたが、いずれの場合も酸添加直後から Cr(VI) 濃度の減少が見られた。この還元反応は、

$$-d[\text{Cr(VI)}]/dt = k[\text{Cr(VI)}][\text{溶存有機物}][\text{H}^+]^n \quad (5)$$

の速度式により進行すると考えられ、溶存 Cr(VI) 濃度 ( $10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$  以下) に比べ溶存有機物濃度はかなり高いため、酸濃度一定の条件下では事実上擬一次反応で進行することになる (図 5)。またその際の速度定数 ( $25^\circ\text{C}$ , 酸濃度  $0.013 \text{ mol dm}^{-3}$ ) は溶存有機炭素 (DOC)

濃度に応じて変化した。DOC 濃度が  $0.91 \text{ mg dm}^{-3}$  一定の条件での速度定数の pH 依存性をまとめたものが図 6 である。実験的に値を得ることは困難であるので、pH 4 以上では水素イオン濃度のマイナス一次に比例することを利用して、速度定数を実在の天然水の pH である 7 ~ 8 に外挿すると、Cr(VI) 還元の半減期は 1.1 年 (pH 7) ~ 11 年 (pH 8) となった。一方、Cr(III) の濃度は Cr(OH)<sub>3</sub> の溶解度積から予想される濃度に比べるとはるかに低い。浮遊性懸濁物や底質への Cr(III) の吸着が関与している可能性が高い。以上のように、ダム湖のような滞留時間の長い天然水や DOC 濃度が非常に高い天然水を除くと、Cr(VI) が優勢化学種であることを定量的に理解することができた。Cr(VI) の天然水への供給過程、Cr(III) の除去過程に関して、速度論および平衡論からさらに検討を進めている<sup>8)</sup>。

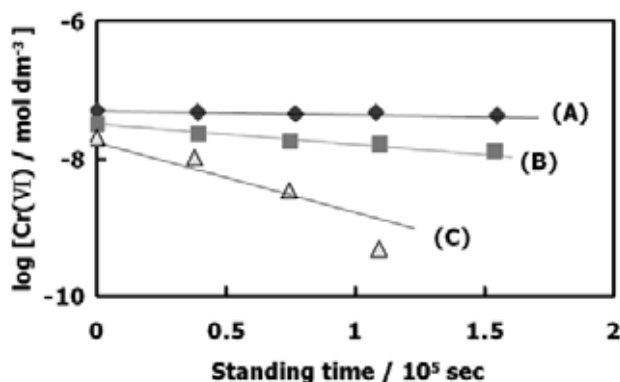


図5 酸添加天然水中のCr(VI)濃度の経時変化<sup>9)</sup>. 試料：福岡県篠栗町龍王山渓流水； $[H^+] = 0.013 \text{ mol dm}^{-3}$ .  $[DOC]$ ：(A) 0.39, (B) 0.49, (C)  $0.91 \text{ mg dm}^{-3}$ .  $k_{\text{obs}}$ ：(A)  $4.6 \times 10^{-7}$ , (B)  $2.5 \times 10^{-6}$ , (C)  $1.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

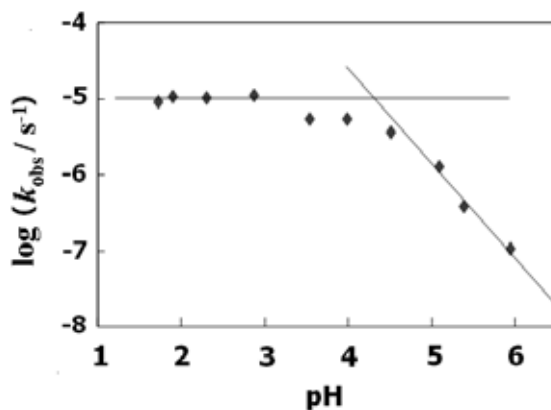


図6 天然水中Cr(VI)還元の見一次速度定数のpH依存性<sup>9)</sup>. 試料：福岡県篠栗町龍王山渓流水； $[DOC] : 0.91 \text{ mg dm}^{-3}$ .

#### 4.2 磯焼けと溶存有機鉄濃度

沿岸域における藻場は海の生態系において重要な働きをしている。この藻場が衰退し消失する「磯焼け」が各地で起きている。鉄は栄養塩である硝酸塩の還元や、光合成等、藻類の生長に必要な要素であり、北海道日本海側の磯焼け海域では、鉄分の濃度が極端に低く<sup>10)</sup>、この鉄濃度低下が磯焼けを引き起こしている可能性も示唆されている<sup>11)</sup>。逆に、溶存鉄濃度が数  $\mu\text{g dm}^{-3}$  になれば藻場の再生される可能性が高い

ことが報告された<sup>12)</sup>。そこで、磯焼け海域に鉄を供給する提案もなされている。しかし、一定の効果は認められるものの、施肥効果の持続性などに関してはまだ問題を残している。この施肥効果は、還元環境で鉄(II)が溶解しそれが有機錯体となって海水中に供給されることを想定しているが、海水中での貧酸素条件では鉄の還元とともに硫酸イオンの還元が起り、最終的には黄鉄鉱 ( $\text{FeS}_2$ ) として固定されてしまうはずである。



大気と平衡にあるような海水中の溶存無機 Fe(II)は、酸素の存在下では速やかに酸化され溶存無機 Fe(III)となるため (pH 7 での半減期は 5 min), わずかに存在する Fe(II)は太陽光による光還元と酸素酸化の間で過渡的に観測されるものである。また、溶存無機 Fe(III)は、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の溶解度積が  $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-36}$  と小さいために、海水の pH である 8.2 ではその副反応を含めても数  $\text{ng dm}^{-3}$  とその濃度は非常に小さい<sup>13)</sup>。したがって、それを超えて海水中に溶存する鉄化学種は有機錯体ということになるが、陸水を通じて沿岸海域に供給される腐植酸のような弱酸性有機高分子は、高い塩濃度環境下では凝集して沈殿する。近年、シデロフォアとよぶ高い錯生成能を有する生物由来の有機配位子の存在が注目されている。Fe(III)に対して強い錯生成能を持つ有機配位子を細胞外に放出し、生じた Fe(III)-有機錯体をレセプター膜タンパク質を通して取り込むというものである<sup>14)</sup>。しかし、近傍に鉄のソースが必要であり、仮に Fe(III)コロイドなどが錯体形成における鉄のソースであるとする、上で述べたように

フリーの鉄の濃度はきわめて低いために、その錯形成速度はきわめて小さいことが予想される。以上のように、通常の酸素分圧下、天然水の pH 条件で Fe(II)の酸化は極めて速いことを考慮すると、溶存鉄が数  $\mu\text{g dm}^{-3}$  のレベルで存在するメカニズムおよびその化学的理解は困難である。さらに、同様の理由で、超微量の Fe(II)の濃度定量も極めて困難であり、今までに報告された分析値そのものの再検討も必要であると考えられる。

1,10-フェナントロリンを呈色試薬として用い、博多湾や博多湾に面する河川・降雨中の溶存鉄の分析を固相分光法で行ってきた<sup>15)</sup>。検量線を図 7 に示した。試料 100 $\text{cm}^3$  中の Fe(II)を呈色錯体として Muromac AG 50W-X2 陽イオン交換樹脂 0.06 $\text{cm}^3$  に濃縮し、図 1 (b)のセルを用いて定量を行った。Fe(Total)は、ヒドロキシルアミンを用いて Fe(III)を還元した後に、同様の操作で定量ができる。検出限界 ( $3\sigma$ ) は Fe(II) 0.07  $\mu\text{g dm}^{-3}$  と Fe(Total) 0.09  $\mu\text{g dm}^{-3}$  であった。得られた測定結果から、通常の酸素分圧下ではほとんど存在しないと考え

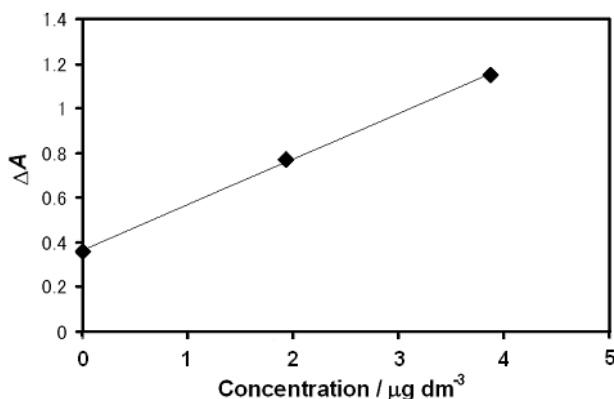


図 7 バッチ固相分光法による Fe(II)の検量線。試料溶液：模擬海水 100 $\text{cm}^3$ ；固相：Muromac 50W-X2 (100-200 mesh) 0.06 $\text{cm}^3$ ；発色試薬：1,10-フェナントロリン；攪拌時間：60分。装置：日本分光 V-630型。  $\Delta A = A_{512\text{nm}} - A_{600\text{nm}}$ 。

ていた Fe(II) が、山地溪流水中でも数  $\mu\text{g dm}^{-3}$  レベルで存在することがわかってきた。リターなどが堆積した淀みでは局所的還元環境が存在するためであると推定できた。さらに、人為的な有機汚濁の程度が高くなる中流域の淀みでは、数十  $\mu\text{g dm}^{-3}$  の Fe(II) が検出された。そこで、沿岸域での Fe(III)–有機錯体形成のための鉄のソースは河川の底質や淀みの下部に蓄えられた Fe(II) であり、増水時に Fe(II) が海域に短時間に供給され、酸化される過程で有機錯体となっている可能性が高い (図 8)。固相分光法に特化した LED を光源とする分析装置で Fe(II) のオンサイト分析法を確立し、陸水および沿岸海水中の Fe(II) 濃度の分析を行い、特に洪水時に河川を通じて沿岸海水に供給される Fe(II) の動態を明らかにすることで、この作業仮説を立証したいと考えている。

## 5. おわりに

何らかの前分離法を適用すれば、ICP-AES や ICP-MS でもスペシエーション分析は可能である。しかし前分離の過程が複雑になれば、それだけ溶存化学種の状態変化が起きる可能性

が高くなる。固相分光法では、高感度な分析が容易に行えると言うだけではなく、適切な発色系を選択すれば前分離なしに超微量成分のスペシエーション分析も可能となる。

パッチ法は装置の簡易化が容易であり、フィールド現場でのオンサイト分析に適している。とくに、不安定な化学種の分析には最適と考えられる。また、試料数が多いルーティン分析には流れ分析法が適している。(独)科学技術振興機構平成21年度シーズ発掘試験の費用により新しい固相分光法用測定装置の基本設計、試作を行った。この装置 (サトダサイエンス社製 SP-301 型) のスペシエーション分析への実用化が待たれる所である。

最後になりましたが、本稿の執筆の機会を与えていただいた京都大学化学研究所 宗林由樹教授、生物活動に伴うマイクロ還元環境について有益な情報を頂いた京都大学名誉教授 中西正己先生に感謝申し上げます。また、今回紹介させていただいた成果は、九州大学名誉教授 脇博彦先生、新潟大学理学部 松岡史郎教授、九州大学大学院理学研究院 竹原 公准教授、インドネシア セベラスマル大学 S. Saputro 講師

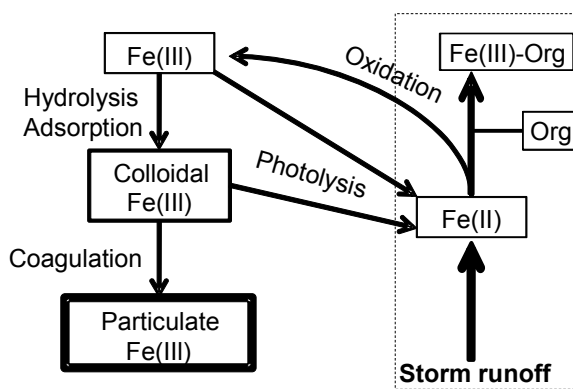


図 8 沿岸海域における溶存鉄の動態への河川洪水流出の寄与 (Fe(II)供給仮説)



を始めとする多くの方々との共同研究によるものであることを記しておきます。

#### 参考文献

- 1) K. Yoshimura, H. Waki, S. Ohashi, *Talanta*, **23**, 449 (1976)
- 2) S. Matsuoka, K. Yoshimura, *Anal. Chim. Acta*, **664**, 1-18 (2010)
- 3) S. Saputro, K. Yoshimura, S. Matsuoka, K. Takehara, Narsito, *Anal. Sci.*, **25**, 1445 (2009)
- 4) K. Yoshimura, *Anal. Chem.*, **59**, 2922 (1987)
- 5) 吉村和久, 分析化学, **36**, 656 (1987)
- 6) K. Yoshimura, *Analyst*, **113**, 471 (1988)
- 7) S. Matsuoka, Y. Nakatsu, K. Takehara, S. Saputro, K. Yoshimura, *Anal. Sci.*, **22**, 1519 (2006)
- 8) S. Saputro, Solid-phase Spectrophotometry and Its Application to the Study on Speciation and Dynamic Circulation of Chromium in Natural Water. Ph. D. Thesis, Kyushu University (2012)
- 9) T. Tsuruhara, K. Takehara, K. Yoshimura, S. Matsuoka, Sulisty Saputro, J. Aizawa, *J. Ion Exchange*, **18**, 524 (2007)
- 10) K. Matsunaga, T. Kawaguchi, Y. Suzuki, G. Nigi, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **241**, 193 (1999)
- 11) K. Suzuki, K. Kuma, I. Kudo, K. Matsunaga, *Phycologia*, **34**, 201 (1995)
- 12) 加藤敏明, 相本道宏, 堤直人, 中川雅夫, 第20回海洋工学シンポジウム講演要旨 (2008)
- 13) W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, 3rd ed. Wiley-Interscience, New York (1996)
- 14) 藤永太一郎監修, 海と湖の化学. 京都大学学術出版会 (2005)
- 15) 甲斐さつき, 川上優芽, 薩仁其其格, 天日美薫, 松岡史郎, 吉村和久, 日本分析化学会第60年会講演要旨集, p. 137 (2011)