アナリティカルレポート

現場固相抽出/黒鉛炉原子吸光法を用いた 河川水中微量モリブデンの定量

山口 貴之¹, 清 家 泰¹, 奥 村 稔^{®1}

1 緒 言

モリブデンは、地殻の平均含有量で 1.5 mg kg^{-1} 存在し、存在量は少ないが、土壌、動物、海水など自然界に広く分布している¹⁾。モリブデンは生体に必須な微量元素の一つであるが、一方で過剰摂取すると痛風様症状が出るなど、人体に悪影響を与えると考えられている¹⁾。鳥根県東部にはモリブデン鉱床が点在し、特に大東・山佐地域には日本最大のモリブデン鉱床区が存在する²⁾。これらの地域では河川水などにモリブデンが流入していると考えられており³⁾、実際にその一つである大東地域の鉱山下流域では和牛の被毛が白色化する現象が認められ、牧草のモリブデン含量過多によることが原因であると報告されている⁴⁾。環境水中において、モリブデンはモリブデン酸イオン (MoO_4^{2-}) として溶存しており、環境水中におけるモリブデンの濃度レベル、濃度分布を明らかにし、それが何に起因するかを見いだすことは重要である。

水試料中モリブデンの定量法として、吸光光度法⁵⁾、フレイムレス原子吸光光度法⁶⁾や ICP 発光分光分析法⁷⁾がある。環境水中モリブデンは一般に $\mu\text{g L}^{-1}$ レベル以下で存在し、多くの場合、定量には分離・前濃縮操作が必要である。その前処理方法として、微晶質トリフェニルメタン⁸⁾、硝酸セルロース樹脂⁹⁾、ポリウレタンフォーム¹⁰⁾等への吸着捕集を利用した固相抽出法が開発されてきた。

本研究では、Sep-Pak CM カートリッジにジルコニウムを担持させたジルコニウム担持 Sep-Pak (Zr-SP) を調製し、このジルコニウムがモリブデンに対して吸着特性があることを見いだした。これを利用して、現場固相抽出法による環境水中モリブデンの捕集・濃縮分析法を確立した。現場固相抽出法¹¹⁾とは、試料水採取現場において採取後直ちに迅速かつ簡便に分析対象化学種の捕集・濃縮操作が可能な方法である。さらに、捕集後はゴムキャップで密閉保存できることから、現場で捕集した分析対象化学種を汚染・損失することなく、安全に運搬が可能となる。本研究では、

確立した分析法を鳥根県の斐伊川等に適用し、県東部にあるモリブデン鉱山由来と考えられる河川水中モリブデンの濃度分布を明らかにした。

2 実 験

2.1 試薬及び装置

2.1.1 試薬 モリブデン標準溶液 (1000 mg L^{-1}): 1000 mg L^{-1} モリブデン標準液 (和光純薬工業製) を原液として、水で適宜希釈して用いた。

ジルコニウム溶液 (0.25 mol L^{-1}): オキシ硝酸ジルコニウム二水和物 (特級, キシダ化学製) 66.82 g に 1 mol L^{-1} 塩酸を加えて 1 L とした。その後、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルター (MILLIPORE 製 HAWP04700) で汙過し用いた。これを水で希釈してカラム調製試薬として用いた。

酒石酸ナトリウムカリウム溶液 (1 mol L^{-1}): (+)-酒石酸ナトリウムカリウム四水和物 (特級, 関東化学製) 141.26 g を水に溶かし、 500 mL とした。使用の度に適宜希釈して用いた。

2.1.2 装置 モリブデンの定量には日立製 Z-5000 型グラファイト炉原子吸光光度計を使用した。原子吸光光度計による測定条件を Table 1 に示す。pH の測定には堀場製 F-23 型ガラス複合電極 pH メーターを用いた。

2.2 定量操作

2.2.1 ジルコニウム担持 Sep-Pak の調製 実験操作に際し、Zr-SP を調製¹²⁾した。固相としてその表面にカルボキシル基を有する陽イオン交換基結合型シリカゲル (粒径 $37 \sim 55 \mu\text{m}$) を充填した Sep-Pak CM カートリッジ (Waters

Table 1 Instrumental operating conditions

Operating step	Temperature/°C	Time/s
Drying 1	80–120	50
Drying 2	120–300	20
Ashing	1000	20
Atomizing	2800	5
Cleaning	2800	5

Wavelength, 313.3 nm ; lamp current, 17 mA ; argon gas flow rate, 30 mL min^{-1} (except during atomizing step).

[®] E-mail: okumura@riko.shimane-u.ac.jp

¹ 鳥根大学大学院総合理工学研究科: 690-8504 鳥根県松江市西川津町 1060

Fig. 1 Effect of pH on the adsorption or desorption of molybdenum

●: adsorption; molybdenum solution, 50 $\mu\text{g Mo}/50\text{ mL}$; flow rate, 10 mL min^{-1} . ○: desorption; Zr-SP adsorbing, 50 μMo ; flow rate, 1 mL min^{-1} .

製, 長さ 4 cm) に水 5 mL, 2 mol L^{-1} 塩化ナトリウム 5 mL, 水 50 mL, 0.25 mol L^{-1} 塩酸 5 mL, 水 50 mL を順次通し, カラムを洗浄・コンディショニングした. 次に, 0.1 mol L^{-1} オキシ硝酸ジルコニウム-1.0 mol L^{-1} 塩酸溶液 50 mL (通水速度 4 mL min^{-1}), 水 30 mL, 1 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム (通水速度 25 mL min^{-1}), 水 50 mL, 0.25 mol L^{-1} 塩酸 10 mL, 水 50 mL を順次通すことでカラムにジルコニウムを担持させて, Zr-SP を調製した. 調製した Zr-SP は密閉し, 暗所で保存した. カラムに溶液を通す際の通水速度は, ペリスタポンプにより調節した.

2.2.2 ジルコニウム担持 Sep-Pak へのモリブデンの吸着脱着操作 モリブデン含有水 50 mL を 50 mL 用シリンジに採取した. 酸調整溶液として 10 mol L^{-1} 硝酸を 1 mL 添加して試料溶液を 0.2 mol L^{-1} 硝酸濃度に調整した後, Zr-SP に通した. なお, 試料溶液をカラムに通す際の通水速度が 1~50 mL min^{-1} の範囲で, モリブデンは定量的にカラムに吸着される. 次に溶離液として 0.05 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム-0.05 mol L^{-1} 酒石酸ナトリウムカリウム混合溶液 9 mL を, 溶離を容易にするために吸着操作とは逆方向から Zr-SP に通水速度 0.5 mL min^{-1} で通してモリブデンを溶離させた. 溶出液に 5 mol L^{-1} 硝酸を 1 mL 添加して酸調整した後, 黒鉛炉原子吸光法 (GFAAS) を用いて測定した.

実試料の分析に際しては, 採水後直ちに現場でモリブデンを吸着捕集し, Zr-SP を密閉して運搬・保存した. 研究室に持ち帰った後, 溶離し, GFAAS で測定した.

カラムに溶液を通す際の通水速度は, 実験室においてはペリスタポンプの使用により調節し, また現場では計時す

ることにより手動で流速を調節した.

3 結果と考察

3.1 ジルコニウム担持 Sep-Pak へのモリブデンの吸着

モリブデンの Zr-SP への吸着に及ぼす pH の影響について, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ モリブデン溶液 50 mL を通水速度 10 mL min^{-1} で通して検討した. その結果を Fig. 1 に示す. モリブデンは pH 7 以下で定量的に吸着した. また, それ以上の pH では吸着率は減少し, pH 12 以上ではモリブデンは吸着しなかった. また, 硝酸濃度の影響について検討を行ったところ, モリブデンは 0.4 mol L^{-1} 硝酸濃度以下で定量的に吸着し, それ以上では吸着率は減少した. これらの結果から, 水試料を 0.2 mol L^{-1} 硝酸濃度に酸調整して Zr-SP に通すことにより捕集することとした.

モリブデンを Zr-SP に捕集する際の水試料の通水速度の影響について, モリブデン溶液 50 mL を通水速度 1~50 mL min^{-1} で Zr-SP に通して検討を行ったところ, いずれの通水速度においても定量的に吸着した. 現場でのシリンジを用いる操作では動力源を用いないことから, 捕集時における水試料の通水速度は, 手動による操作が可能な約 10 mL min^{-1} とした.

また, ブレイクスルー法により Zr-SP のモリブデンの吸着容量を求めた. 10 mg L^{-1} モリブデン溶液を 0.2 mol L^{-1} 硝酸濃度に調整し, 通水速度 10 mL min^{-1} で Zr-SP に通したところ, モリブデンは 125 mL 通したところで漏出した. このことから, Zr-SP によるモリブデンの吸着容量は 1.0 mg cartridge^{-1} である.

50 $\mu\text{g L}^{-1}$ モリブデン溶液 (0.2 mol L^{-1} 硝酸濃度に酸調

Fig. 2 Effect of the volume and flow rate of the eluent on molybdenum elution

●: mixture of 0.05 mol L⁻¹ sodium hydroxide and 0.01 mol L⁻¹ potassium sodium tartrate; flow rate, 0.5 mL min⁻¹. ○: mixture of 0.05 mol L⁻¹ sodium hydroxide and 0.01 mol L⁻¹ potassium sodium tartrate; flow rate, 1 mL min⁻¹. ▲: mixture of 0.05 mol L⁻¹ sodium hydroxide and 0.05 mol L⁻¹ potassium sodium tartrate; flow rate, 0.5 mL min⁻¹. △: mixture of 0.05 mol L⁻¹ sodium hydroxide and 0.01 mol L⁻¹ potassium sodium tartrate; flow rate, 1 mL min⁻¹.

整) 50 mL をジルコニウムの担持されていない Sep-Pak CM カートリッジ自体に通したところ, モリブデンの吸着率は 5 % 以下であった. モリブデンが Zr-SP のジルコニウムにより効果的に吸着されていることが示された. 水溶液に溶存するモリブデンはモリブデン酸として存在し, pH 5.1 以上で MoO₄²⁻ が, pH 3.6~5.1 では HMoO₄⁻ が優勢で, それ以下の pH では縮合型モリブデン酸イオンが優勢であると推定される¹³⁾. このためモリブデンは中性領域から弱酸性領域にかけて主に単体のモリブデン酸陰イオンが, また酸性領域では主に縮合したモリブデン酸陰イオンが, 固相表面のジルコニウムに配位化学種として表面錯体を形成して, 結合しているものと推察される¹⁴⁾. このため, ジルコニウムに対して配位化学種となりうるようなオキソ酸陰イオンは, 同様に吸着されると考えられる.

3・2 ジルコニウム担持 Sep-Pak からのモリブデンの溶離

3・2・1 pH の影響 Zr-SP からのモリブデンの脱離に及ぼす pH の影響について, 液量 50 mL, 通水速度 1 mL min⁻¹ で検討した. Fig. 1 に吸着と共に脱着の結果を示す. モリブデンの脱離は, 吸着と対照的な傾向を示した. モリブデンは pH 8 以下ではほとんど脱離せず, それ以上の pH では溶離率が増加し, pH 12 付近において定量的な脱離が起こった. また水酸化ナトリウム濃度の影響について検討を行った. 0.05 mol L⁻¹ 水酸化ナトリウム溶液を溶離液として用いたとき, モリブデンが定量的に脱離したが, 0.1

mol L⁻¹ 水酸化ナトリウムを用いたとき, 溶離率は 81 % であった. この結果から, 溶離液として 0.05 mol L⁻¹ 水酸化ナトリウム溶液 50 mL 用いることで, モリブデンを定量的に溶離できることが分かった.

溶離に際し, 0.05 mol L⁻¹ 水酸化ナトリウム溶液 50 mL の Zr-SP に対する通水速度について 1~5 mL min⁻¹ の範囲で検討した. 通水速度の影響は大きく, 速度が 1 mL min⁻¹ を越えると回収率は低下した. このため, 溶離に際し, 通水速度は 1 mL min⁻¹ 以下にする必要がある.

3・2・2 溶離液量の少量化 モリブデンを濃縮回収するため, 溶離液量の少量化と溶離の際の通水速度について検討を行った. 溶離液として 0.05 mol L⁻¹ 水酸化ナトリウム溶液を用いたとき, 90 % 以上のモリブデンを溶離するためには 20 mL 以上の溶離液量が必要であった. 濃縮効果を上げるために, さらに酒石酸塩を含む溶離液について濃縮回収の検討を行った. 0.05 mol L⁻¹ 水酸化ナトリウム溶液に, 0.01 及び 0.05 mol L⁻¹ となるように酒石酸ナトリウムカリウム溶液を添加した混合溶液を溶離液として用い, また溶離液の通水速度を 0.5 mL min⁻¹ と 1 mL min⁻¹ にして比較検討した. 検討結果を Fig. 2 に示す. 溶離液として 0.05 mol L⁻¹ 水酸化ナトリウム-0.05 mol L⁻¹ 酒石酸ナトリウムカリウム混合溶液の液量 8 mL 以上を流速 0.5 mL min⁻¹ で通水したとき, モリブデンを定量的に回収できることが分かった. この結果から, 濃縮回収を行う際は, 溶離液として 0.05 mol L⁻¹ 水酸化ナトリウム-0.05 mol L⁻¹ 酒石酸ナトリウムカリウム混合溶液 9 mL を通水することにより溶離し, 酸調整として 5 mol L⁻¹ 硝酸 1 mL を添加して GFAAS によって定量した. この溶離法により濃縮倍率 5 倍での回収が可能である.

このように, ジルコニウムに結合したモリブデンは塩基性溶液及び酒石酸塩溶液で脱離される. これは, ジルコニウム表面に結合していたモリブデン酸イオンと水酸化物イオン及び酒石酸イオンが配位子交換することにより脱離されるためと考えられる. 特に, 水酸化物イオンに比べて酒石酸イオンの脱離の効果が大きいのは, ジルコニウムに対して酒石酸イオンの方がより強く結合し, 配位子交換を促進するためと推察される.

3・3 共存イオンの影響

本分離濃縮定量法において共存イオンによる分析値への影響について検討した. 塩分の影響について人工海水¹⁴⁾とその希釈溶液 [塩分 0~34 %; この場合の塩分とは, 海水 1 kg に溶解している固形物質の全量をグラムで表した濃度のことであり, % (千分率) で表記する] を用いて 50 µg L⁻¹ モリブデン溶液 50 mL を調製し, 本法によりモリブデンを定量した. 人工海水は Na⁺ (10.5 g L⁻¹), Mg²⁺ (1.27 g L⁻¹), Ca²⁺ (0.40 g L⁻¹), K⁺ (0.38 g L⁻¹), Sr²⁺

(8 mg L⁻¹) などの陽イオンと, Cl⁻ (19.0 g L⁻¹), SO₄²⁻ (2.6 g L⁻¹), HCO₃⁻ (0.14 g L⁻¹), Br⁻ (64 mg L⁻¹), H₃BO₃ (26 mg L⁻¹), F⁻ (1 mg L⁻¹) などの陰イオンを含む。これらの化学種は, 通常の河川水や湖沼水に普遍的に溶存し, 一般に mg L⁻¹ オーダーあるいはそれ以下である。検討の結果, モリブデンは 1 % 以下の低い塩分濃度以下で定量的に回収できた。しかし, 2 % 以上の高い塩分範囲では塩分の上昇と共にモリブデンの回収率は低下し, 34 % では 36 % であった。

通常の河川水に溶存する個々の陽イオン, 陰イオンについてさらに検討をした。その結果を Table 2 に示す。いずれのイオンについても, 河川水の濃度レベルでは本法による定量に影響しない。このように, 本法は河口域のような塩分の薄い汽水や河川水等の環境水に適用可能である。

3・4 回収, 分析精度, その他の因子

モリブデン標準液を用いて 0~50 µg L⁻¹ の範囲で, 2・2・2 の濃縮操作に従って検量線を作成したところ, 直線性の良い検量線 (0.996) が得られた。Table 3 に純水にお

けるモリブデンの回収とその相対標準偏差 (RSD), 及び実試料として河川水へのモリブデンの添加回収試験の結果を示す。モリブデンはいずれの試料水からも定量的に回収でき, また, 相対標準偏差は, 純水について 3 %, 河川水について 3~6 % となり, 回収率及び分析精度とも良好な結果を得ることができた。また, Zr-SP に保持されたモリブ

Table 4 Determination of molybdenum in river water

Sampling point		Molybdenum/µg L ⁻¹
Mabashi river (23 June 2011)	St. 1	< 0.2
	St. 2	1.1
	St. 3	1.0
	St. 4	1.0
	St. 5	2.5
Hii river (23 October 2011)	St. 6	1.0
	St. 7	0.9
	St. 8	1.0
	St. 9	1.1
	St. 10	1.5
	St. 11	1.5
	St. 12	1.6
Hakuta river (2 November 2011)	St. 13	1.4
	St. 14	1.7
	St. 15	1.7
	St. 16	1.7
	St. 17	1.5
	St. 18	1.7
	St. 19	1.6
Aka river (5 December 2011)	St. 20	1.6
	St. 21	1.7
	St. 22	1.5
	St. 23	5.6
	St. 24	4.1
Ayou river (11 October 2012)	St. 25	3.9
	St. 26	0.8
	St. 27	2.0
	St. 28	19.6
	St. 29	13.6
	St. 30	9.7

Table 2 Effect of diverse ions

Ion	Ion concentration/mg L ⁻¹	Recovery/%
Na ⁺	10000	96
K ⁺	5000	93
Ca ²⁺	5000	88
Mg ²⁺	2000	104
Fe ³⁺	1	98
Cu ²⁺	5	97
Al ³⁺	5	94
F ⁻	1	88
Cl ⁻	10000	100
NO ₃ ⁻	2.5	98
PO ₄ ³⁻	2.5	93
SO ₄ ²⁻	500	88

Table 3 Analytical results and recoveries of molybdenum in pure water and environmental water samples

Sample	Mo added/ µg L ⁻¹	Mo found/ µg L ⁻¹	Recovery		RSD (n = 5)
			µg L ⁻¹	%	
Pure water	2.0	2.1	2.1	104	3.1
	5.0	5.0	5.0	100	2.7
River water (Hii river)	—	1.5	—	—	—
	2.0	3.6	2.1	104	5.9
	5.0	6.5	5.0	100	3.2
	10.0	11.4	9.9	99	3.9
River water (Ayou river)	—	16.2	—	—	—
	2.0	18.3	2.1	103	5.6
	5.0	21.2	5.0	100	6.0
	10.0	26.5	10.3	103	6.1

River water samples were taken from Hii river and Ayou river, Japan, respectively.

Fig. 3 Map showing the sampling points of rivers in the eastern area of Shimane Prefecture, Japan

デンは、Zr-SPの両端をゴムキャップで密栓して試料溶液を保存することで20日間は安定であった。

水試料200 mLを200 mL用シリンジに採りZr-SPに通すことにより濃縮効果を調べた。水試料として河川水及び純水を用いて検討したところ、モリブデンはいずれも定量的に回収できた。この結果、本法では、200 mLの水試料を用いることにより、モリブデンの濃縮倍率20倍が可能である。

3・5 島根県の河川水試料の分析結果

本研究により確立した分析法を用いて、島根県東部にある馬橋川、斐伊川、伯太川、赤川及び阿用川にて採取した河川水に含有するモリブデンを定量した。水試料の採取地点をFig. 3に示す。水試料は採水器で採取後、直ちに50 mL注射器に分取し、2・2の定量操作に従いモリブデンをZr-SPに捕集した。このZr-SPを研究室に持ち帰り、溶離後酸調整してGFAASにより定量した。本法による分析の結

果をTable 4に示す。馬橋川、斐伊川及び伯太川においてモリブデン濃度はほぼ $2 \mu\text{g L}^{-1}$ 以下であった。しかし、赤川に流入する阿用川では、上流部(St. 26, 27)で $0.8 \sim 2.0 \mu\text{g L}^{-1}$ と低い濃度であったが、中流部(St. 28)において $19.6 \mu\text{g L}^{-1}$ とモリブデン濃度の急増が見られ、下流に向かって順次濃度が下がり、下流部(St. 30)で $9.7 \mu\text{g L}^{-1}$ であった。阿用川の流入する赤川では、流入前の上流部(St. 20, 21, 22)で $1.5 \sim 1.7 \mu\text{g L}^{-1}$ であったが、流入後の流域(St. 23)では $5.6 \mu\text{g L}^{-1}$ に上昇し、下流(St. 24, 25)では $3.9 \sim 4.1 \mu\text{g L}^{-1}$ となった。島根県東部にモリブデンの鉱床が点在しており、阿用川の流れる地域には大東、清久鉱山がある²⁾。このように、モリブデン鉱山からの水が直接流入する阿用川ではモリブデン濃度が高く、この影響は阿用川の流入する赤川にまで及ぶ。しかし、これらの河川中で最大の水量をもつ斐伊川では、赤川河川水が流入するものの顕著な影響は見られなかった。

文 献

- 1) 日本水道協会：上水試験方法解説編，1993 年版，p. 338 (1993).
- 2) 日本の地質中国地方編集委員会：日本の地質 (7) 中国地方，p. 173 (1987)，(共立).
- 3) 野田 滋，高見有一，山根忠昭，山路 健：島根県農業試験場研究報告，**28**，27 (1994).
- 4) 林 英夫，八幡策郎：中国農業試験場報告，**3**，556 (1958).
- 5) 川久保進，萩原清志，岩附正明：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)，**46**，381 (1997).
- 6) 木村 優，後藤千春，谷 桃子：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)，**38**，529 (1989).
- 7) 鈴木康弘，白崎俊浩，中口 譲，小池祐一，平木敬三：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)，**43**，1127 (1994).
- 8) Q. Li, X. Zha, X. Guan, G. Liu : *Anal. Chim. Acta*, **562**, 44 (2006).
- 9) I. Nukatsuka, Y. Shimizu, K. Ohzeki : *Anal. Sci.*, **20**, 1033 (2004).
- 10) S. L. C. Ferreira, H. C. dos Santos, R. C. Campios : *Talanta*, **61**, 789 (2003).
- 11) 奥村 稔，藤永 薫，清家 泰：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)，**54**，1061 (2005).
- 12) M. Okumura, Liu Tong, K. Fujinaga, Y. Seike : *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370**, 104 (2001).
- 13) 山崎秀夫，辻本憲一，倉田志郎，平木敬三，西川泰治：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)，**26**，424 (1979).
- 14) W. Stumm, J. J. Morgan : "Aquatic Chemistry", 3rd ed., (1996), (Wiley Interscience, New York).
- 15) J. P. Riley, G. Skirrow : "Chemical Oceanography I", p. 648 (1965), (Academic Press, New York).

On-site Solid Phase Extraction for Determination of Trace Molybdenum in River Water Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Takayuki YAMAGUCHI¹, Yasushi SEIKE¹ and Minoru OKUMURA^{®1}

[®] E-mail : okumura@riko.shimane-u.ac.jp

¹ Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Shimane University, 1060, Nishikawatsu-cho, Matsue-shi, Shimane 690-8504

(Received March 19, 2013; Accepted August 19, 2013)

A simple and rapid *in situ* separation and preconcentration method for the determination of molybdenum in environmental waters has been developed based on solid-phase extraction using a Sep-Pak CM cartridge loaded with zirconium (Zr-SP), followed by the determination of molybdenum with GFAAS. The adsorption and desorption behaviors of molybdenum on a Zr-SP were strongly affected by the pH of the solution. Molybdenum in the solution was quantitatively adsorbed on a Zr-SP at lower than pH 7. On the other hand, the desorption of molybdenum adsorbed on the Zr-SP was quantitatively made with solutions of higher than pH 12. A molybdenum solution adjusted to 0.2 mol L⁻¹ nitric acid was passed through a Zr-SP at a flow rate of 10 mL min⁻¹ for the adsorption of molybdenum. In field work, a graduated syringe was used for the collection of molybdenum to make these operations simple and easy by hand in a short time. A mixture of 0.05 mol L⁻¹ sodium hydroxide and 0.05 mol L⁻¹ potassium sodium tartrate as an elute was found to more easily elute molybdenum from Zr-SP than a 0.05 mol L⁻¹ sodium hydroxide solution. Therefore, the molybdenum adsorbed on the Zr-SP was eluted by passing 9 mL of a mixture of 0.05 mol L⁻¹ sodium hydroxide and 0.05 mol L⁻¹ potassium sodium tartrate through the Zr-SP at a flow rate of 0.5 mL min⁻¹. The eluted molybdenum was determined with GFAAS after adjusting the acidity with nitric acid. The established method was successfully applied to river water samples taken from some rivers in the eastern area of Shimane Prefecture, Japan. Relatively high concentrations of molybdenum were found in river water samples near molybdenum mines located in this area.

Keywords: molybdenum determination; separation; preconcentration; solid-phase extraction; graphite furnace atomic absorption spectrometry; river water.