報 文

キサンツレン酸結合型シリカゲルの合成とその環境水中の
微量金属の前濃縮/定量への応用

笠原 一世^{®*}, 寺島 元基^{*,**}, 向山 智子^{*}, 田 口 茂^{*}

Synthesis of silica-gel immobilized xanthurenic acid and
its application to the preconcentration/determination of
trace metals in natural water samples

Issei KASAHARA, Motoki TERASHIMA, Tomoko MUKAIYAMA and Shigeru TAGUCHI^{*}

^{*}Department of Environmental Biology and Chemistry, Faculty of Science, Toyama University, 3190
Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930-8555

(Received 17 July 1998, Accepted 16 September 1998)

A silica-gel immobilized xanthurenic acid (4,8-dihydroxyquinoline-2-carboxylic acid) was synthesized and its potential as an adsorbent for metal ions was studied. An amino-propylated silica-gel was reacted with 4-aminobenzoic acid in the presence of 1-ethoxycarbonyl-2-ethoxy-1,2-dihydroquinoline (EEDQ) to form aminobenzamide silica-gel. The product was diazotized with sodium nitrite and coupled with xanthurenic acid. The silica-gel immobilized xanthurenic acid had an adsorption capacity of about $50 \mu\text{mol g}^{-1}$ for copper ion. This is more than twice that for silica-gel immobilized 8-quinolinol by the same method. Copper, lead, and zinc were adsorbed quantitatively from the solution of over pH 1, 2 and 3, respectively. Cadmium, nickel, cobalt and vanadium were adsorbed over pH 4. Many metal ions were adsorbed under a more acidic condition than the adsorbent, silica-gel immobilized 8-quinolinol, because xanthurenic acid has a carboxyl group in the structure. The silica-gel immobilized xanthurenic acid was applied to the determination of trace copper, vanadium and nickel ions in river water and seawater samples by ICP-AES or GFAAS after preconcentration. It was possible to determine sub $\mu\text{g dm}^{-3}$ levels of trace metals after a 100-fold preconcentration using synthesized silica-gel immobilized xanthurenic acid.

Keywords : silica-gel immobilized xanthurenic acid; xanthurenic acid (4,8-dihydroxyquinoline-2-carboxylic acid); preconcentration; trace metals; separation.

1 緒 言

環境水中の重金属イオンは、共存するコロイドや懸濁物質に吸着して沈降除去されるため、その存在量は $\text{ng dm}^{-3} \sim \mu\text{g dm}^{-3}$ と極低濃度である。しかし、環境水中の微量金属の挙動を知るとは環境化学、地球化学、生

^{*} 富山大学理学部生物圏環境科学科: 930-8555 富山県富山市五福 3190

^{**} 現在所属 北海道大学大学院地球環境科学研究科: 060-0810 北海道札幌市北区北 10 条西 5 丁目

物学的に重要であり、その定量の必要性がますます高まりつつある。

一方、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS)¹⁾ のような高感度な分析法は、適切な条件下では ng dm^{-3} レベルの微量金属の直接定量が可能であるが、マトリックス成分の分光干渉、マトリックス成分の非分光干渉などといった共存成分の影響を受ける²⁾。又、ICP 発光分析法 (ICP-AES) や黒鉛炉原子吸光法 (GFAAS) 等を用いて微量金属の高感度定量を行うには、感度不足を補い、共存成分からの妨害を除去するために、目的金属の濃縮とマトリックス成分からの分離が必要となる^{2)~6)}。

このような理由から、環境水中の微量金属の直接定量は決して容易ではない。すなわち、分析機器による測定に先立ち、目的金属を適切に分離・濃縮するという化学的な操作が不可欠である。この分離・濃縮の手段としては、共沈、イオン交換、溶媒抽出、固相抽出などを原理とする様々な方法が開発・報告されている。なかでも、近年、疎水性の吸着剤³⁾やメンブランフィルター⁴⁾を利用する固相抽出法⁵⁾が広く用いられるようになってきた。その一つであるカラム濃縮法は、迅速、簡便に高い濃縮倍率が得られること、吸着剤量を任意に変えることができ、更にその吸着剤を比較的容易に化学修飾して改良することができる点で優れている。

このカラム濃縮法の充てん剤の一つであるキレート試薬結合型シリカゲルとしては、8-キノリノールを用いる報告が数多く、海水のような高マトリックス中の微量成分分析において、試料の前処理方法として利用されている⁶⁾。

著者らは先に、ペプチド合成試薬 1-エトキシカルボニル-2-エトキシ-1,2-ジヒドロキノリン (EEDQ) を用いる 8-キノリノール結合型シリカゲル [Fig. 1(c)] の合成法⁷⁾を報告した。この EEDQ を用いれば、穏和な条件下においてカルボキシル基とアミノ基を結合させることができる。EEDQ とアミノ安息香酸を併用すれば、シリカゲル表面上へ容易にアミノベンズアミド基を導入できるのでは用性が高く、更にジアゾカップリング反応により簡便にキレート試薬を化学結合できる特長がある。

一方、フェニルアゾ基を介して 8-キノリノールを結合させたシリカゲル吸着容量は、一般に $10 \sim 20 \mu\text{mol g}^{-1}$ 程度と小さく、多様な環境水に対応するには、より吸着容量の大きな吸着剤が要求される。そこで、より大きな吸着容量を有し、かつ高い選択性を持つ吸着剤の開発を目指している。本研究では、カルボキシル基を持つ 8-キノリノール誘導体の一つであるキサンツレン酸に着

Fig. 1 Structure of the silica-gel immobilized 8-quinolinol derivatives

(a): silica-gel immobilized xanthurenic acid; (b): silica-gel immobilized 4, 8-dihydroxyquinoline; (c): silica-gel immobilized 8-quinolinol

目し、上述の EEDQ を用いて、Fig. 1(a), (b) に示するような 2 種類の吸着剤を合成した。一つは、(a) フェニルアゾ基を介してキサンツレン酸を結合させたもの (キサンツレン酸結合型シリカゲル) であり、もう一つは (b) キサンツレン酸のカルボキシル基を利用して、4,8-ジヒドロキシキノリンを結合させたものである。そして、新たに開発した吸着剤のうち、吸着容量が大きく、耐久性に優れたキサンツレン酸結合型シリカゲルについて、金属イオンの吸着挙動、濃縮倍率、回収率等を検討した後、これを環境水中の微量金属の前濃縮量に応用した。

2 実験

2.1 装置及び器具

ICP-AES は、日立製作所製 Model 306 ICP-AES を使用した。ニッケルの定量には、日立製作所製 Z-8000 型偏光ゼーマン原子吸光分析を用いた。これらの使用条件をまとめて Table 1 に示す。

pH メーターは横河電機製 PH82 型を、遠心分離器は日立製作所製 SCT 5BB 型を用いた。

TLC 板は Merck 製 Keisegel 60F254 を用いた。

2.2 試薬

アミノプロピル化シリカゲルには、カラムクロマトグラフ用球状シリカゲル Chromatorex NHDM2035SG (富

Table 1 Instrumental conditions for ICP-AES and GFAAS

(ICP-AES)	
Rf incident power/W	1000
Rf reflected power/W	0
Ar cooling gas	
flow rate/dm ³ min ⁻¹	15
Ar auxiliary gas	
flow rate/dm ³ min ⁻¹	0.5
Ar nebulizer gas	
flow rate/dm ³ min ⁻¹	0.5
Entrance slit/mm	0.03
Exit slit/mm	0.03
Monochromator	Cerny-Turner, 750 mm focal length
Grating	Holographic, 3600 grooves mm ⁻¹
Nebulizer	Pneumatic concentric type
Analytical emission line	Cu 324.754 nm Ni 231.604 nm V 309.311 nm Zn 213.856 nm
(GFAAS)	
Wavelength for Ni	232.0 nm
Slit	1.3 nm
Ar carrier gas	200 cm ³ min ⁻¹
Ar interrupted gas	30 cm ³ min ⁻¹
Temperature program	
Drying	80 → 120°C ^{a)} (30 s)
Ashing	700°C (30 s)
Atomization	2700°C (10 s)
Cleaning	2800°C (3 s)

a) Ramp mode

士シリシア化学製, 表面積 226 m²/g, 平均粒子径 60 μm) を用いた。塩酸は, 多摩化学製高純度分析用試薬 TAMAPURE-AA-100 塩酸, 又は市販特級品をサブボイルリング法によって蒸留精製して使用した。硝酸は, 多摩化学製高純度分析用試薬 TAMAPURE-AA-100 硝酸を用いた。

キサンツレン酸は, 東京化成製を使った。金属標準液は和光純薬製原子吸光分析用標準原液, 又は市販の特級品から調製したものをを用いた。

水は, 蒸留水を Millipore 製 Milli-Q II で精製した。

その他の試薬はすべて市販特級品を用いた。

なお, 緩衝溶液からの金属の汚染を防ぎ, 空試験値を小さくするため, 酢酸緩衝溶液は, あらかじめキサンツレン酸結合型シリカゲルを詰めたカラムに通すことによって精製したものをを用いた。

2・3 キサンツレン酸結合型シリカゲルの合成

2・3・1 EEDQ と 4-アミノ安息香酸を用いるキサンツレン酸結合型シリカゲルの合成

密封できるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製容器にアミノプロピル化シリカゲル 20 g を入れ, 10% (w/v) EEDQ/エタノール溶液 50 cm³ と 10% (w/v) 4-アミノ安息香酸/エタノール溶液 50 cm³ を加え, 室温 (25°C) で 24 時間放置した。洗浄液中に未反応の試薬が見られなくなるまで, エタノールで洗浄した。この試験法として TLC を用いた。更に, 水で洗浄後, 0°C 氷水中で容器を冷却しながら 5% (w/v) 亜硝酸ナトリウム-1% 酢酸溶液 100 cm³ を加え, 30 分間放置するとシリカゲルは淡黄色となった。これを冷水で洗浄後, 2% (w/v) キサンツレン酸のジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液 50 cm³ を加えて良く振り混ぜると, シリカゲルは暗赤色に変化した。このシリカゲルを, エタノール, 1 M 塩酸, 水の順で洗浄し, 洗液が中性になるまで水で繰り返し洗ってから, 50°C で 10 時間乾燥した。

2・3・2 EEDQ とキサンツレン酸を用いる 4,8-ジヒドロキシキノリン結合型シリカゲルの合成

密封できる PTFE 製容器にアミノプロピル化シリカゲル 20 g を入れ, キサンツレン酸 1.0 g と EEDQ 1.5g を含む DMSO 溶液 50 cm³ を加えて 48 時間振り混ぜた。その後, DMSO, エタノール, 1 M 塩酸の順で洗浄し, 洗液が中性になるまで水洗すると, 淡黄色のシリカゲルが得られた。これを 50°C で 10 時間乾燥した。

2・4 吸着容量の測定

合成したキレート試薬結合型シリカゲルの吸着容量の測定は, 銅(II) 溶液を用いてパッチ法で行った。その実験操作は以下のとおりである。

ポリプロピレン製遠心沈殿管に, 溶離液 10 cm³ で洗浄し水で十分洗った吸着剤 0.25 g と, 銅(II) 溶液 (酢酸緩衝溶液 pH 5.0, 0.1 M NaCl) を入れた。20 分間振り混ぜた後, 約 1 時間放置し, 更に吸着剤と溶液を遠心分離して, この上澄み液中の銅濃度を ICP-AES で測定した。又, 吸着剤は脱イオン水 30 cm³ で洗浄し, 溶離液 (2 M HCl と 0.1 M HNO₃ となるよう調製した混液) 10 cm³ を加えて 15 分間放置した後, その溶離液中の銅濃度を同様に測定した。

データ解析は, 一色らの報告⁹⁾を参考にして行った。

2・5 前濃縮/定量操作

キサンツレン酸結合型シリカゲル 1.0 g を充てんしたリザーバー付きカラム (カラム部分: 100 mm × 10 mm

Fig. 2 Effect of pH on the recovery of copper, molybdenum, nickel and cadmium on a silica-gel immobilized xanthurenic acid

10 fold preconcentration of 0.1 mg dm^{-3} each metal ions. ●: Cu(II); △: Mo(VI); □: Ni(II); ◇: Cd(II)

Fig. 3 Effect of pH on the recovery of lead, zinc, cobalt and manganese on a silica-gel immobilized xanthurenic acid

10 fold preconcentration of 0.1 mg dm^{-3} each metal ions. ◇: Pb(II); ▲: Zn(II); ●: Co(II); □: Mn(II)

i.d., 充てん層長さ 25 mm, 下部に二方コック付き) に、緩衝溶液を加えて pH を 4 から 5 に調整した試料水 (100 倍濃縮のときは 1.0 dm^3) を、減圧下で吸引しながら、流量約 $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ で通した。少量の水で吸着剤を洗浄した後、溶離液約 10 ml をカラムに注ぎ、下部の二方コックを閉じた。約 15 分間放置後、コックを開いて吸着した金属を 10 ml メスフラスコに溶出し、更に洗液を加えて標線を合わせた。この溶離液中の金属の濃度を ICP-AES で測定した。なお、試料水の体積量を適宜変えることによって濃縮倍率を調節することができる。

3 結果及び考察

3.1 吸着容量の比較

EEDQ を用いて合成した 8-キノリノール結合型シリカゲル [Fig. 1(c)] の吸着容量は、およそ $15 \sim 20 \mu\text{mol g}^{-1}$ であった。一方、4,8-ジヒドロキシキノリン結合型シリカゲル [Fig. 1(b)] の吸着容量は約 $15 \mu\text{mol g}^{-1}$ であるのに対し、キサンツレン酸結合型シリカゲル [Fig. 1(a)] の吸着容量は 2 倍以上の約 $50 \mu\text{mol g}^{-1}$ であった。Fig. 1 に示す構造から推察すると、8-キノリノール結合型シリカゲルや 4,8-ジヒドロキシキノリン結合型シリカゲルの場合には、金属イオンが配位できる部分が 1 か所であるのに対し、キサンツレン酸結合型シリカゲルでは、金属イオンへの配位が可能な部位が 2 か所ある。このことが、吸着容量が増大した理由の一つとして考えられる。

本研究では、以下、吸着容量の大きなこのキサンツレン酸結合型シリカゲルを用いて検討を行うことにした。

Fig. 4 Effect of pH on the recovery of vanadium, calcium and magnesium on a silica-gel immobilized xanthurenic acid

10 fold preconcentration of 0.1 mg dm^{-3} each metal ions. ○: V(V); ◆: (IV); □: Ca(II); ●: Mg(II)

3.2 pH と金属イオンの吸着挙動

キサンツレン酸結合型シリカゲルについて、溶液の pH と各種の金属イオンの吸着挙動の関係を、Fig. 2~4 に示した。

銅(II)、鉛(II)、亜鉛(II) はそれぞれ pH 1, 2, 3 以上、カドミウム(II)、ニッケル(II)、コバルト(II) は、いずれも pH 4 以上において定量的に吸着された。この結果は、8-キノリノール結合型シリカゲルの場合に比べ、全般的に酸性側から吸着されることを示す。これは、キサンツレン酸がカルボキシル基を有すること、又 8-キノリノールは二座配位子であるのに対し、キサンツ

Table 2 Analytical results (in $\mu\text{g dm}^{-3}$) of copper, vanadium and nickel in natural water samples

Sample name and sampling location	Sampling date	Analytical results/ $\mu\text{g dm}^{-3}$		
		Copper	Vanadium	Nickel
<i>River water</i>				
Jinzu river (Toyama)	Jan 30, 1998	1.61 ± 0.1 ($n = 3$)	0.47 ± 0.01 ($n = 3$)	< 1.0 [0.10 ± 0.03] ($n = 3$)
<i>Seawater</i>				
(Surface seawater)				
Kamogaura (Ishikawa)	Feb 5, 1997	0.41 ($n = 2$)	2.0 ± 0.2 ($n = 3$)	< 1.0 [0.20 ± 0.04] ($n = 3$)
Kamogaura (Ishikawa)	Sep 16, 1997	2.1 ± 0.2 ($n = 3$)	1.1 ± 0.03 ($n = 3$)	< 1.0 [0.35 ± 0.05] ($n = 3$)
(Deep seawater: 321 m depth)				
Namerikawa (Toyama)	Feb 6, 1998	0.23 ± 0.06 ($n = 3$)	1.6 ± 0.03 ($n = 3$)	< 1.0 [0.16 ± 0.04] ($n = 3$)
Namerikawa* (Toyama)	Feb 6, 1998	0.74 ($n = 1$)	1.6 ($n = 1$)	< 1.0 [0.18] ($n = 1$)
Namerikawa** (Toyama)	Feb 6, 1998	1.23 ($n = 1$)	1.6 ($n = 1$)	< 1.0 [0.22] ($n = 1$)

The data shown represents mean $\pm$ standard deviation. The value in bracket is the analytical result by GFAAS. n : number of determination. * Analyzed one month later after sampling. ** Analyzed six months later after sampling.

レン酸は三座配位子として金属イオンと反応する可能性があることなどに起因すると推定される。一方, カルボキシル基と親和性が高いと考えられるカルシウム(II), マグネシウム(II)も, 8-キノリノール結合型の場合に比べてより酸性側から吸着されたが, 多くの重金属もより低い pH 領域において定量的に吸着されることから, アルカリ土類金属からの分離において問題は少ないと考えられる。金属分析用の試料水を酸性にして保存することを考えると, より低い pH 条件下で重金属イオンを吸着できることは, 濃縮分離を行う際に汚染の可能性の高いアルカリ溶液の使用量が少なくて済むため長所である。

バナジウムは, 水中では四価と五価の酸化状態をとりうると言われ, 近年, 天然水中の四価と五価のバナジウムの分別定量の結果も報告されている⁹⁾。バナジウム(V)は pH3 以上, バナジウム(IV)は pH 4 以上の条件で定量的に吸着されるが, 両者を pH 調整だけで分離することは難しい。このため, 実試料の分析にこの吸着剤を応用したときは, バナジウム(V)とバナジウム(IV)の含量が測定される。

3・3 流量の影響と濃縮倍率及び耐久性

前濃縮を行うときにカラムに通す試料水の流量を $25 \sim 40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ と相当に高くしても, 銅, バナジウム, ニッケル, 亜鉛は定量的に吸着された。

100 倍濃縮における, 銅, バナジウム, ニッケル, 亜鉛の回収率 (pH 5.0, 5 回測定) は, それぞれ 106 ± 4 , 100 ± 3 , 102 ± 3 , $105 \pm 6\%$ となり, 100 倍濃縮を行うことによって, $\mu\text{g} \sim \text{サブ} \mu\text{g dm}^{-3}$ レベルの標準溶液中の金属を ICP-AES で測定することが可能であった。

又, このキサンツレン酸結合型シリカゲルは, 少なくとも 20 回の繰り返し使用に耐えた。

3・3・1 添加回収実験

環境水中には, 目的金属以外にも様々な共存物質が含まれており, これらがときに定量を妨害することがある。そこで, 河川水と海水試料について, 銅(II), バナジウム(V), ニッケル(II), 亜鉛(II)を添加し, その回収実験を行った。採水した試料水は, 直ちにホウケイ酸ガラスファイバーフィルターで濾過し, 0.1 M 硝酸酸性にした。この試料水 1.0 dm^3 に, 上述の金属イオンを 0, 1, 2, 3 μg 添加し, 100 倍濃縮後の各金属イオン濃度を測定した。このようにして得られた直線の傾きと検量線の傾きを比べたところ, 銅(II),

バナジウム(V), ニッケル(II) は, その傾きが等しくなった。しかし, 亜鉛(II) は, それぞれの直線の傾きが異なり, 共存物質の影響を受けることが示唆されたが原因は不明である。

3・3・2 実試料分析への応用 本法を河川水や海水など自然水中の銅, ニッケル及びバナジウムの定量に応用した結果を Table 2 に示した。銅, バナジウムはサブ $\mu\text{g dm}^{-3} \sim \mu\text{g dm}^{-3}$ のレベルを ICP-AES により定量することができたが, ニッケルは 100 倍濃縮してもまだ ICP-AES の感度が不足したので, GFAAS で定量した。石川県輪島市鴨ヶ浦は, 1997 年 1 月のロシア船籍タンカー「ナホトカ号」から流出した重油が漂着した海岸である。重油には, バナジウムやニッケルが含まれていることから, 鴨ヶ浦で採取した海水に, 重油起源のバナジウム, ニッケルによる汚染が見られるか調べた。しかし, 冬と夏に採水した二つの試料水の分析結果は, バナジウム, ニッケル共に平均的な海水中の濃度¹⁰⁾と大差がなかった。ただ, 重油中のバナジウム, ニッケルは主にボルフィリン錯体として存在している¹¹⁾¹²⁾こと, 又この錯体は一般に安定で, pH 1 くらいでは分解しないことから, 遊離のバナジウムやニッケルのみを吸着するキサンツレン酸結合型シリカゲルでは, このボルフィリン錯体を捕らえることができないと考えられる。従って, この結果のみからは重油起源のバナジウム, ニッケルが全くないとは言えない。又, 1997 年 9 月 16 日に採水した試料水中の銅の濃度が比較的高い値を示しているが, これは河川水の流入の影響, 又は容器などからの汚染と考えられる。滑川の海水試料は, 滑川漁港沖合い 2.6 km の地点の水深 321 m の深層水をくみ上げたものである。この海水中の銅, バナジウム, ニッケルの濃度は, 標準的な海水の値¹⁰⁾に近いことが分かった。この深層水試料をポリエチレン製タンク (容量 5 dm³) に入れ, 0.1 M 硝酸酸性として保存し, 約 1 か月後及び約 6 か月後に再び測定を行ったところ, 銅の濃度がそれぞれ, 約 3 倍及び約 5 倍に増加していた。試料数 n は 1 で少ない

が, Table 2 から分かるようにバナジウムやニッケルの濃度にはほぼ変化がないことに比べ, 銅の濃度はしだいに増加する傾向が認められた。この原因として, 溶存していた懸濁物質の溶解に伴う銅の溶出, 容器からの汚染などが考えられる。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金 (課題番号 09640719) によって行われた。ここに記して謝意を表す。

(1998 年 5 月, 第 59 回分析化学討論会において一部発表)

文 献

- 1) 原口紘炓, 寺前紀夫, 古田直紀, 猿渡英之訳: “微量元素分析の実際”, (1995), (丸善); {C. Vandecasteele and C. B. Block: “Modern Method for Trace Element Determination”, (1993), (J. Willy & Sons, West Sussex)}.
- 2) 原口紘炓, 稲垣和三: ぶんせき (Bunseki), **1998**, 494.
- 3) R. E. Sturgeon, S. S. Berman, S. N. Willie: *Talanta*, **29**, 167 (1982).
- 4) 田口 茂, 榊原美智恵, 滝川直美, 東谷昌彦, 波多宜子, 笠原一世: 水処理技術, **36**, 597 (1995).
- 5) 大関邦夫, 糠塚いそし: ぶんせき (Bunseki), **1998**, 86.
- 6) R. A. Nickson, S. J. Hill, P. J. Worsfold: *Anal. Proc.* (London), **32**, 387 (1995).
- 7) 笠原一世, 高山典子, 山本弘美, 桜井一英, 田口 茂: 分析化学 (Bunseki Kagaku), **46**, 211 (1997).
- 8) 一色健司, 河野 綾, 橋田千寿: 第 54 回分析化学討論会講演要旨集, p. 521 (1993).
- 9) K. Hirayama, S. Kageyama, N. Unohara: *Analyst* (London), **119**, 1263 (1994).
- 10) C. S. Wong, E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton, E. D. Goldberg (Ed.): “Trace Metals in Sea Water”, (1983), (Plenum Press, New York).
- 11) 柴田康行: 第 6 回環境化学討論会講演要旨集, p. 216 (1997).
- 12) 高橋 務, 大道寺英之: “ファーンズ原子吸光分析” p. 152 (1984), (学会出版センター).

要 旨

表面をアミノプロピル化したシリカゲルに, ペプチド合成試薬 1-エトキシカルボニル-2 エトキシ-1,2-ジヒドロキノリン (EEDQ) を用いて, 8-キノリノールの誘導体の一つであるキサンツレン酸を結合させた2種類の吸着剤を合成した. このうち, 特にフェニルアゾ基を介してキサンツレン酸をアミド結合させた吸着剤は, 従来の8-キノリノール結合型シリカゲルに比べ, 2倍以上の吸着容量を示した. この吸着剤について, 水中の微量金属の分離・濃縮用吸着剤としての性質を調べ, 更に, これを環境水中の微量金属 (Cu, V, Ni など) の前濃縮定量に応用した. 100 倍濃縮後, ICP-AES 又は GFAAS で測定することによって, 河川水や海水試料中の $\mu\text{g dm}^{-3}$ からサブ $\mu\text{g dm}^{-3}$ レベルの銅, バナジウム, ニッケルを定量することができた. 更に, 他の微量金属の濃縮定量にも応用が可能である.