技術論文

銀(I)-*N,N*-ジエチルジチオカルバメート錯体のメンブラン
フィルター捕集/直接導入黒鉛炉原子吸光法による微量銀
の定量森田 孝節^{®*}, 本坊 昌嗣^{*}, 磯崎 昭徳^{*}Direct graphite-furnace AAS determination of trace silver as a silver(I)-
diethyldithiocarbamate complex collected on a membrane filterYukitoki MORITA, Masatsugu HONBO and Akinori ISOZAKI^{*}^{*}Department of Industrial Chemistry, College of Science and Technology, Nihon University, 1-8-14,
Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308

(Received 24 July 1997, Accepted 18 November 1997)

A simple method has been investigated for the direct determination of trace silver by graphite-furnace AAS with a punching technique after collecting the *N,N*-diethyldithiocarbamate (DDTC) complex on a membrane filter. The analytical procedure is as follows: 5 ml of 2% diammonium hydrogen citrate, 2 ml of 0.5% DDTC and 5 ml of 0.3% tetradecyldimethylbenzylammonium chloride (Zeph) are added into a 250 ml sample solution (pH 9) containing less than 0.24 ng/ml of silver(I). After standing for about 30 min at 60°C, Silver(I) is quantitatively collected on a cellulose-nitrate membrane filter (diam., 17.2 mm; pore size, 0.10 µm) by suction filtration. For a direct AAS determination, a small disc (diam., 2.0 mm) is taken from the membrane filter with a paper punch and introduced into a graphite furnace. The optimal thermal programs are as follows: drying at 160°C for 60 s, ashing at 600°C for 40s, atomization at 2400°C for 5 s in an argon gas atmosphere (flow rate, 3.0 l/min). The 328.1 nm line was used to quantify silver by the peak-area method with a deuterium lamp-background correction. The limit of detection (LOD) from a 250 ml sample solution is 12 pg/ml. Furthermore, silver(I)-DDTC complexes collected on a membrane filter were observed by scanning-electron microscopy.

Keywords : determination of silver; graphite-furnace AAS; collection of silver(I)-DDTC complex; punching of membrane filter disc.

1 緒 言

様々な試料中の金属を定量する際に、目的成分が検出
下限以下や試料が複雑なマトリックスで構成されている

場合には、分離・濃縮を目的とした試料の前処理¹⁾²⁾が
必要となる。

環境試料中の銀を分析するための前処理として
Kubota ら³⁾は、2-メルカプトベンゾチアゾールを担持
させたシリカゲルを充てんしたカラムに銀を濃縮した
後、0.1 M 硝酸を含む 2% チオ尿素溶液で溶出する方

^{*} 日本大学理工学部工業化学科: 101-8308 東京都千代
田区神田駿河台 1-8-14

法について検討し、海水中の銀を一滴法のフレイム原子吸光法によって定量している。清水ら⁴⁾は、チオシアン酸-トリオクチルメチルアンモニウムクロリド抽出系で銀を抽出した後、更に濃硝酸で逆抽出する方法を黒鉛炉原子吸光法 (GFAAS) に適用している。又、Avila ら⁵⁾は、*o,o*-ジエチルエステルジチオホスホン酸アンモニウム (NH₄DDTP) と銀の錯体を活性炭に吸着させた後、硝酸で溶出させてから黒鉛炉に導入する方法で河川水、海水及び土壌中の銀を定量している。一方、中埜ら⁶⁾は、イオン交換濾紙であるエクスパビール[®] F-1 を用い、銀を含む試料溶液を 1 ml/min で濾過し、濾紙に捕集する。銀を捕集した濾紙は直径 2.5 mm のパンチで打ち抜き、それを直接タングステン炉に導入する方法について検討している。

メンブランフィルター (MF) を利用する前濃縮法は、目的成分を錯形成などによって疎水性の化学種に変換した後、適切な素材の MF を使用し、吸引濾過することで定量的に捕集を行うものである。更に捕集に用いた MF は、*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) やジメチルスルホキシド (DMSO) などの極性溶媒に容易に溶解するため、迅速で高感度な分析が可能となる。

MF を濃縮資材とした金属の定量例としては、*N,N*-ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム (Na-DDTC) を用いる銅⁷⁾、ニッケル⁹⁾及び 1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール (PAN) を用いるカドミウム¹⁰⁾などに関する報告があるが、いずれも捕集の手段として用いた MF を、溶媒によって溶解するため試料の希釈が伴い、見掛けの定量感度を低下させてしまう。

伊藤ら^{11)~13)}は、市販のニトロセルロース製 MF (NC-MF) をあらかじめ直径 4.0 mm に型抜きしたマイクロ MF を用い、目的成分を捕集した後、それを直接黒鉛炉内に導入し、原子化する方法について報告している。著者らは、GFAAS による極微量銅の定量法として、アセチルセルロース製 MF (AC-MF) を用い、捕集後の MF の溶解の際に生じる希釈を避けるため、直径既知の紙パンチで MF を打ち抜き、そのディスクを黒鉛炉内に導入する方法¹⁴⁾を報告した。そこで、銀も DDTC と安定な錯体を生成するので、この手法を適用してみたが、銀を効率よく MF に捕集することはできなかった。しかし、塩化ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウム (Zeph) を添加し、試料溶液を 60°C に加温することによって銀を定量的に捕集できた。

本報告では、NC-MF に Ag(I)-DDTC 錯体を捕集するため Zeph を添加し、捕集した MF を溶解することなく直径既知の紙パンチで打ち抜き、黒鉛炉に直接導入

し、原子化する銀の定量法について検討した。更に、本法における Ag(I)-DDTC 錯体の MF への捕集機構について、電子顕微鏡による表面観察を含め考察した。

2 試薬及び装置

2.1 試薬

銀標準溶液: 原子吸光用銀標準液 (1000 ppm, 和光純薬製) を適宜希釈して用い、0.1 M HNO₃ 酸性として保存した。

0.5% DDTC 溶液: *N,N*-ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム三水和物 (特級, 和光純薬製) を使用する前に水で溶解して 0.5(w/v)% DDTC 溶液として用いた。

2% クエン酸水素二アンモニウム溶液: クエン酸水素二アンモニウム (特級, 和光純薬製) を量り取り、水で溶解して 2(w/v)% クエン酸水素二アンモニウム溶液として用いた。

0.3% Zeph 溶液: 塩化ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウム二水和物 (同仁化学研究所製) を量り取り、水で溶解して 0.3(w/v)% Zeph 溶液として用いた。

その他の試薬については、いずれも市販試薬特級又は有害金属測定用を用いた。

水は、すべて Milli-Q Labo (日本ミリポア製) によって精製した超純水を使用した。

2.2 装置

黒鉛炉原子吸光装置: 日本ジャーレル・アッシュ製 AA-880 Mark II 型原子吸光装置に同社製 FLA-1000 型フレイムレスアトマイザーを取り付けて使用した。

黒鉛炉には、試料注入孔 (縦 6 mm, 横 4 mm) の広い同社製グラファイトキュベット、チューブタイプ II を使用した。

光源には、浜松ホトニクス製 L-233 型銀中空陰極ランプを用いた。なお、バックグラウンド補正には同社製 L-613 型 D₂ ランプを使用した。

pH メーター: 東亜電波製 HM-26S 型 pH メーターに同社製 pH 複合電極 GST-5311C を接続して使用した。

2.3 吸引濾過とディスクの作製

吸引濾過は、Advantec Toyo 製フィルターホルダー KG-25 (容量 300 ml) と焼結ガラスフィルターとの間に MF を挟み込み、Iwaki 製 Air Pump AP-220 ZN で吸引した。

なお、使用したフィルターホルダーの内径をノギスで正確に測定し、MF の有効濾過面積を求めた (内径

Table 1 Instrumental operating conditions

Operating steps	Temperature /°C	Time/s	
		Ramp	Hold
Drying	160	20	40
Ashing	600	20	20
Atomization	2400		5
Wavelength: 328.1 nm; Lamp current: 5 mA; Argon gas flow rate: 3.0 l/min			

17.2 mm, 孔径 0.10 μm).

MF は, Advantec Toyo 製 NC-MF (直径 25 mm, 孔径 0.10 μm) を用いた.

紙パンチは, ライオン事務器製の紙パンチ No. 101 を打ち抜き径 2.0 mm に改良したものを使用した. 従って, MF のディスクの面積は 3.14 mm^2 であり, MF の有効炉過面積の 1/73.9 に当たる.

3 定量操作

銀 $0.24 \mu\text{g l}^{-1}$ 以下の試料溶液 250 ml に 2% クエン酸水素二アンモニウム溶液 5 ml を加え, (1+1) アンモニア水を用いて pH 9 に調整する. これに 0.5% DDTC 溶液 2 ml 及び 0.3% Zeph 溶液 5 ml を加え, 60°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) の恒温槽中で 30 分間かくはんした後, 溶液を吸引ろ過し, MF 上に Ag(I)-DDTC 錯体を捕集する. これを約 50°C で乾燥させた後, 未使用の MF を上に重ねてから, 直径 2.0 mm の紙パンチで打ち抜き, ディスクを作製する. 試料ディスクをピンセットを用いて黒鉛炉内に導入し, 同時に DMF 10 μl を添加した後, Table 1 に示す条件で銀の吸収シグナルのピーク面積を測定する. 試料溶液の濃度は, 次のように求める. ディスク中に含まれる銀の量を原子吸光測定で求め, MF 上に捕集された銀の量は両者の面積比から計算する.

すなわち, 本法では, MF (232.2 mm^2) 及びディスク (3.14 mm^2) であるので面積比は 73.9 となる.

試料溶液中の銀の濃度は原子吸光測定で得られた値を 73.9 倍し, これを試料溶液量で割ることで求められる.

ディスク中の銀 0.80 ng ($0.24 \mu\text{g l}^{-1}$ の試料溶液 250 ml に相当) 以下で, ピーク面積値との間に直線関係が得られ, 銀標準溶液で作成した検量線とも一致した. 従って本法では標準溶液により作成した検量線を用いることができる. なお, 本法における検出下限 (3δ) は 0.04 ng であり, 従って定量下限は試料溶液 250 ml のとき約 12 ng l^{-1} になる. 又, 濃縮倍率は黒鉛炉への導入量 (10 μl) から考えると, およそ 340 倍程度である.

Fig. 1 Effect of the ashing temperature on peak area of silver

○: standard solution of silver (Ag: 0.40 ng); ●: silver (I)-DDTC complex (Ag: 0.40 ng) on a disc (diam.: 2.0 mm) obtained from the analytical procedure

試薬空試験については, 黒鉛炉を空焼きしたときに生じるノイズと同程度であった.

黒鉛炉に導入できる試料ディスクの枚数は, 基本的には何枚も導入できるが, 2枚以上を導入する場合, ディスクの静電気によって同一の場所に導入することが難しく, 加熱条件の再検討を必要とする. 測定値の再現性を考慮した場合, ディスクの導入枚数は1枚が適当である.

4 結果及び考察

4.1 灰化温度の影響

銀 $0.12 \mu\text{g l}^{-1}$ の試料溶液 250 ml を用い, 定量操作に従って得られたディスク (銀 0.40 ng を含む) について, 原子化温度を 2400°C とし, 灰化温度を $300 \sim 900^\circ\text{C}$ の範囲で変化させ, ピーク面積に及ぼす影響を検討した. 同時に $40 \mu\text{g l}^{-1}$ の銀標準溶液 10 μl を黒鉛炉に注入したものと比較した. 結果を Fig. 1 に示す. いずれの試料も 700°C 以上では高温になるにつれて灰化時に銀の一部が揮散損失するため, 面積値が徐々に低くなった. 一方, ディスクの場合, 400°C 以下では灰化段階でのディスクの熱分解が不完全のため, バックグラウンド吸収が観測され, 再現性に劣る傾向があった. 灰化温度 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ の範囲ではほぼ一定のかつ安定な面積値が得られたので 600°C とした. なお, 灰化時間について検討したところ, ランプ 20 秒, ステップ 20 秒とした. その他については, Table 1 のような測定条件が最適であった.

Fig. 2 Effect of pH on the formation of the Ag(I)-DDTC complex

Concn. of silver: Ag(I) 0.12 ppb; Sample volume: 250 ml; 2 ml of 0.5 (w/v)% DDTC; 5 ml of 0.3 (w/v)% Zephiramine; Digestion temperature: 60°C

4.2 pH の影響

Ag(I)-DDTC 錯体の生成時の pH の影響について検討した。結果を Fig. 2 に示す。回収率は、使用した銀試料溶液 ($0.12 \mu\text{g l}^{-1}$) と、ディスクに捕集された銀の量から算出した。pH 8 以上ではほぼ 100% の回収率が得られたが、pH 10 以上では、MF 自身が溶液によって損傷を受けるため、銀を定量的に捕集することは困難であった。従って、錯体生成時の pH は 9 とした。なお、本法において pH を調整するとき、pH メーターを使用すると電極からの汚染があるため、別に試料溶液を採り、あらかじめアンモニア水の使用量を調べておき、それを試料溶液に添加することとした。

4.3 DDTC 濃度の影響

錯形成剤として加える DDTC 溶液の添加量を 2 ml と定め、濃度のみを 0~1.0% の範囲で変化させ、適切な濃度を求めた。結果を Fig. 3 に示す。0.4% 以上ではほぼ 100% の回収率が得られた。本法では、実試料中の共存イオンによる消費量などを考慮して、0.5 (w/v)% DDTC 溶液を用いることにした。

4.4 Zeph 濃度の影響

DDTC 溶液のみでは、満足に銀を捕集することはできないが、Zeph を添加することによってほぼ満足すべ

Fig. 3 Effect of concentration of DDTC on the formation of Ag(I)-DDTC complex

Concn. of silver: Ag(I) 0.12 ppb; Sample volume: 250 ml; pH of sample solution: 9; 5 ml of 0.3 (w/v)% Zephiramine; Volume of each DDTC solution added to sample solution: 2 ml; Digestion temperature: 60°C

き結果が得られる。そこで Zeph 添加量を 5 ml とし、Zeph 濃度について、その濃度変化が銀の回収率に及ぼす影響について検討した。その結果、0.2~0.4% では完全に Ag(I)-DDTC 錯体を捕集できたので添加量は 0.3% とした。

4.5 MF の素材と細孔径の影響

MFの素材について NC-MF、AC-MF 及びテフロンについて検討したが、テフロンは打ち抜き及び灰化段階での熱分解に問題があった。そこで NC-MF 及び AC-MF について詳細に検討した。その結果、素材による回収率の差はないものの、両者とも細孔径を小さくすると回収率は向上した。しかし、市販の AC-MF は細孔径が 4 種類しかなく、最も小さい $0.20 \mu\text{m}$ においても完全に捕集できなかった。そこで細孔径が豊富にある NC-MF について実験した。結果を Fig. 4 に示す。 $0.20 \mu\text{m}$ 以上では AC-MF と同様、Ag(I)-DDTC 錯体を定量的に捕集できなかったが、 $0.10 \mu\text{m}$ ではほぼ満足すべき結果が得られた。しかし、細孔径が大きくても、流速を遅くすることによって、錯体を定量的に捕集できる場合がある。そこで細孔径 $0.80 \mu\text{m}$ の NC-MF を用い流速 (6~60 ml/min) を変化させてみたが回収率は向上しなかった。

Fig. 4 Effect of the pore size of membrane filter on the collection of the Ag(I)-DDTC complex

Concn. of silver: Ag(I) 0.12 ppb; Sample volume: 250 ml; pH of sample solution: 9; 2 ml of 0.5 (w/v)% DDTC; 5 ml of 0.3 (w/v)% Zephiramine; Digestion temperature: 60°C

更にディスクを黒鉛炉に導入し、そのまま測定を行うとディスク自身の静電気のため、黒鉛炉内の一定の場所で原子化されないため、測定値の再現性は乏しくなった。そこで炉内へディスクを導入した後、その上に DMF 10 μl を添加することとした。

又、Ag(I)-DDTC 錯体が MF へ均一に捕集されているかを確認するため、銀 0.12 ppb の試料溶液 250 ml を用い、定量操作に従って作製した MF の任意の 6 か所を紙パンチで打ち抜き、原子吸光測定したところ、相対標準偏差パーセントは 3.8% であった。

4.6 反応温度について

室温 (20°C 前後) で銀を捕集すると 50% 程度の回収率であった。8-キノリノール、PAN などの有機共沈試薬を使用するとき、沈殿の熟成のため溶液を加熱¹⁵⁾する場合がある。そこで本法においても溶液の加熱を試みた。結果を Fig. 5 に示す。あらかじめ所定の温度の恒温槽に、反応試薬を加えた試料溶液を 30 分浸し、吸引濾過して検討した。なお、濾過が終了するまで約 30 分かかってしまうので、液温の低下を防ぐために、試料溶液は濾過の間も所定の温度の恒温槽に浸しておいた。その結果、55°C 以上で、ほぼ定量的に銀が回収できた。しかし、70°C 以上においては、MF 自身が損傷を受け

Fig. 5 Effect of temperature on the digestion of Ag(I)-DDTC complex

Concn. of silver: Ag(I) 0.12 ppb; Sample volume: 250 ml; pH of sample solution: 9; 2 ml of 0.5 (w/v)% DDTC; 5 ml of 0.3 (w/v)% Zephiramine

るため、銀の捕集が困難であった。従って反応温度は 60°C (±5°C) とした。又、時間については 30 分以上であれば定量的に回収できる。

4.7 共存物質の影響

銀として 30 ng を含む溶液 250 ml に既報¹⁴⁾で検討した共存元素を添加し、銀の捕集に及ぼす影響について実験した。特に銅、コバルト及びニッケルの各 10 ppm、鉛の 1 ppm が共存すると銀の回収率は低下した。しかし、銅、コバルト及びニッケルの 1 ppm 及び鉛の 0.1 ppm 程度では影響はなかった。実試料の共存量を考慮すると問題はないが、他の重金属イオンの影響を考慮してマスキング剤として 2% クエン酸水素二アンモニウム溶液を 5 ml 添加することとした。

5 MF への捕集

Cu(II)-DDTC 錯体の場合、MF への捕集は主に吸着現象であると著者らは報告¹⁴⁾した。

Ag(I)-DDTC 錯体の場合も、錯体を捕集した MF の表面は乳白色に着色しているのが、目視で確認できる。更に走査型電子顕微鏡で表面を観察した (photo 1)。なお、金蒸着は 3 A、2 分で行った。NC-MF 自体 (I) と、DDTC のみで銀を捕集した NC-MF は、表面がスポンジ状となっている。しかし、定量操作に基づいて銀

Photo 1 Photographs of the membrane filter surface

I: a cellulose nitrate membrane filter prior to use

II: the filter after the collection of Ag(I)-DDTC complex

を捕集した NC-MF (II) は、孔の周辺部に沈殿が凝集し、表面がなめらかに変化していた。この現象について考察するため、予備実験として 1% DDTC 溶液と 1% Zeph 溶液を混ぜ合わせると溶液は白濁した。これは DDTC と Zeph がイオン会合体を生成するためと考えられる。又、NC-MF を用い吸引濾過すると、イオン会合体は MF へ捕集された。溶液濃度は異なるが、これと同様に試料溶液中でも、Zeph と過剰の DDTC によって生成したイオン会合体に Ag(I)-DDTC 錯体を取り込まれ、沈殿のかさが増すため、捕集されるものと考えられる。濾過速度を変化させても回収率が向上しないことから、本法の捕集機構は、主に MF 表面における沈殿の成長が関与しているものと考えられる。

6 実試料への適用

本法を幾つかの水試料に適用した。分析結果を Table 2 に示す。一般的に河川及び海水中の銀は、サブ ppb ($\mu\text{g l}^{-1}$) から ppt (ng l^{-1}) レベルで存在すると言われており、清水ら⁴⁾は海水で $4\sim 6 \text{ ng l}^{-1}$ 、又 Avila ら⁵⁾は海水で $13\sim 20$ 、河川水で $10\sim 40 \text{ ng l}^{-1}$ と報告している。著者らが分析したわき水及び海水中的銀の濃度は、本法の定量下限 (約 12 ng l^{-1}) 以下であったが、添加回収実験においては良好な値を得ることができた。又、水 250 ml をピーカーに採り、所定の時間常温で pH メーターの電極を浸し、銀の汚染について調べた。1 分間の浸せきで 27、3 分間で 47 ng l^{-1} 汚染されることが分かった。

本法は、やや分離操作に時間を要するものの、濃縮倍率が高く、ppt レベルの銀の定量が可能である。MF の有効濾過面積を小さくすることで、濾過時間の短縮や高

Table 2 Analytical results for silver(I) in water samples

Sample	Added, ppt	Silver found, ppt	Recovery, %
Joren-no-taki ¹⁾ (River water)	— 50 100	N.D. 48 103	— 96 103
Fudou-no-yu ²⁾ (Hot spring water)	— 50 100	N.D. 50 101	— 100 101
Enoura ³⁾ (Sea-water)	— 40 80 120	N.D. 39 80 115	— 98 100 96

1) Oct. 3, 1994, at Tagata-gun, Shizuoka. 2) Nov. 11, 1995, at Shiobara-chou, Nasu-gun, Tochigi. 3) Sep. 23, 1996, at Odawara-city, Kanagawa. Sample volume: 250 ml. N.D. not determined

感度化が考えられる。又、捕集条件を整えれば、多元素同時定量への発展性もある。

(1995 年 9 月, 日本分析化学会
第 44 年会において一部発表)

文 献

- 1) Z. B. Alfassi, C. M. Wai (Ed.): "Preconcentration Techniques for Trace Elements", (1992), (CRC Press, London).
- 2) 原口紘丞, 寺前紀夫, 古田直紀, 猿渡英之共訳: "微量元素分析の実際", p. 31 (1995), (丸善) [C. Vandecasteele, C. B. Block: "Modern Methods for Trace Element Determination", (1993), (J. Wiley & Sons, New York)].
- 3) M. Kubota, K. Matsumoto, K. Terada: Anal.

- Sci., **3**, 45 (1987).
- 4) 清水得夫, 福田啓一, 四條好雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **43**, 1009 (1994).
 - 5) A. K. Avila, A. J. Curtius: *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 543 (1994).
 - 6) 中埜邦夫, 一杉 茂: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **34**, 573 (1985).
 - 7) M. Kan, H. Sakamoto, T. Nasu, M. Taga: *Anal. Sci.*, **7**, 913 (1991).
 - 8) M. Kan, T. Nasu, M. Taga: *Anal. Sci.*, **7** (supplement), 1115 (1991).
 - 9) 佐藤公俊, 後藤 尚, K. Hilman: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 641 (1995).
 - 10) S. Taguchi, S. Yamazaki, A. Yamamoto, Y. Urayama, N. Hata, I. Kasahara, K. Goto: *Analyst* (London), **114**, 489 (1989).
 - 11) 伊藤純一, 三宅孝典, 小俣雅嗣: 日本化学会誌, **1996**, 645.
 - 12) 伊藤純一, 小俣雅嗣, P. S. Joko: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 789 (1996).
 - 13) 伊藤純一, 小俣雅嗣, 近藤嘉宏: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 859 (1996).
 - 14) 森田孝節, 吉川將史, 磯崎昭徳: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 909 (1996).
 - 15) Z. B. Alfassi: "Preconcentration Techniques for Trace Elements", Edited by Z. B. Alfassi, C. M. Wai, p. 33 (1992), (CRC Press, London).

要 旨

水試料中の微量銀を *N,N*-ジエチルジチオカルバミン酸 (DDTC) と錯形成させ、ゼフィラミンを加えた後、吸引汙過することにより、ニトロセルロース製メンブランフィルター (NC-MF) 上に捕集する。これを内径既知の紙パンチで打ち抜き、黒鉛炉内に導入し、原子化させる銀の直接定量法について試みた。銀濃度 $0.24 \mu\text{g l}^{-1}$ 以下の試料溶液 250 ml に 2% クエン酸水素二アンモニウム溶液 5 ml を添加した後、アンモニウム水で pH 9 に調整する。これに 0.5% DDTC 溶液 2 ml 及び 0.3% ゼフィラミン溶液 5 ml を加えて 60°C の恒温槽中で 30 分間かくはんした後、孔径 $0.10 \mu\text{m}$ の NC-MF (内径 17.2 mm) を用い吸引汉過する。この NC-MF を乾燥させた後、直径 2.0 mm の紙パンチで打ち抜き、ディスクを作製する。ディスクを黒鉛炉内に導入した後、*N,N*-ジメチルホルムアミド $10 \mu\text{l}$ を添加し、銀の原子吸収によるピーク面積を測定する。本法における検出下限 (3σ) は、 0.04 ng であり、定量下限は試料溶液 250 ml のとき 12 ng l^{-1} となる。更に、本法における MF への捕集機構について、電子顕微鏡による表面観察などを含め考察した。