

# 流れ分析法によるオンサイト分析と価数別分析

大 平 慎 一

## 1 はじめに

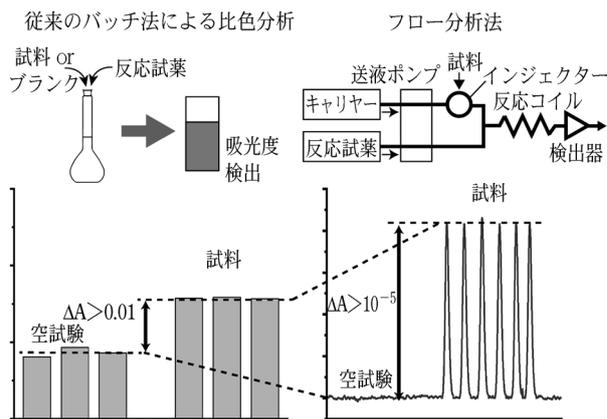
キャリアー溶液の連続した流れの中に試料溶液を注入して目的成分を検出するフローインジェクション分析法 (flow injection analysis, FIA) は、1時間に200回の迅速測定と相対標準偏差±1%以下の高い精度を持つ手法として、1975年にRuzickaとHansenにより報告された<sup>1)</sup>。以来40年以上にわたり、世界中で研究が進められており、これまでに250以上の総説に加え、数十冊の書籍が国内外で発行されている。また、FIAに関する専門論文誌、Journal of Flow Injection Analysis (JFIA) が日本分析化学会フローインジェクション分析研究懇談会によって35年以上にわたって発行されている<sup>2)</sup>。さらに、FIAの高い感度と迅速性、再現性のため、早くから公定法とする取り組みが行われ、1989年に日本工業規格 (JIS) に「フローインジェクション分析通則 (JIS K 0126-2001)」が制定され、2008年には「流れ分析法通則」に改称され、2011年には、「流れ分析法による水質試験方法 (JIS K 0170)」が公示することで、アンモニア態窒素、亜硝酸態窒素及び硝酸態窒素、リン酸イオン及び全リン、フェノール類、フッ素化合物、クロム (VI)、陰イオン界面活性剤、シアン化合物の分析について規格化されている<sup>3)</sup>。FIAのJIS化については、JIFA誌に報告<sup>4)</sup>や解説<sup>5)</sup>が掲載されているので参考にしていただきたい。本稿では、まず、40年間にわたるFIAの展開について紹介する。次に、最近盛んに研究されている流れ分析によるオンサイト分析や金属イオンの酸化数別分析について紹介する。

## 2 流れ分析法のながれ

### 2.1 フローインジェクション分析法

従来のバッチ法では、測定溶液における均一な状態や反応が完全に完了した定常状態で検出を行うのに対し、FIAでは、測定系に注入した試料の拡散や反応生成物の濃度勾配を正確に制御し、反応が定常状態に移行しつつある過渡的な状態を意識的に利用している。そのた

On-Site and Speciation Analysis by Means of Flow Injection Analysis.



流れ分析法では、微小な吸光度の差を再現性よく検出できる。

図1 バッチ法と流れ分析法の比較 (文献<sup>6)</sup>を参考に作図)

め、精度のよい結果が迅速に得られている。また、反応生成物をオンラインで検出する際、バックグラウンドをベースラインとして、そこからのシグナルの差を読み取るため、たとえば吸光度検出の場合にあっては、0.0001の吸光度差も十分な精度で測定でき、バッチ法に比べ大幅な感度向上が達成できる (図1)<sup>6)</sup>。検出には、吸光度法をはじめ、蛍光光度法、電気化学検出法、原子吸光度法、原子蛍光光度法、誘導結合プラズマ-発光光度法、誘導結合プラズマ-質量分析法、質量分析法など種々の手法を用いることができ、少ない試料での高感度検出が達成されている。

### 2.2 シーケンシャルインジェクション分析法<sup>7)8)</sup>

第2世代ともいわれるシーケンシャルインジェクション分析法 (sequential injection analysis, SIA) では、FIAのように溶液を連続的に流し続けるのではなく、セレクションバルブと2方向に送液可能なポンプにより、必要量の試料や反応試薬をホールディングコイルに保持・混合し、検出器へと送り込むことで分析を達成する手法である。試薬類を連続的に流し続けないため、FIAと比べて試薬消費量・廃液量を大幅に削減できる。また、セレクションバルブを切り替えることで1台のポンプで数種類の反応試薬を用いることができた

め、金属種の化学反応を利用した形態別分析のための前処理にも広く用いられている。

### 2.3 Multi communication flow analysis (MCFA) 法<sup>9)</sup>

1台の送液ポンプで溶液の吸引・排出を行うSIAに対し、コンピュータ制御された複数の送液ポンプを用いることで、複数の試薬をハンドリングして効率的に混合したり、検出器へと一定流量で溶液を流し続けておいて安定したベースラインを得たりする手法がMCFA法として提唱されている。複数のシリンジポンプを用いて、複数の試薬を同時にかつ必要最低限の量使用する multi syringe FIA法は、SIAより複雑な反応系でも制御可能であり、試料マトリックスの除去や濃縮といった前処理法に広く展開されている。また、固相抽出カラムを組み込むことでマトリックスの除去はもちろん、インライン濃縮も達成される。このMCFAをベースとしたカラム前処理/自動化学分析法 (Automated Pretreatment System, Auto-Pret) が、国内で開発され、コンピュータ制御による全自動システムとして様々な分析へと展開されている<sup>10)11)</sup>。

### 2.4 Lab-on-a-valve 分析法<sup>12)</sup>

SIAからさらなる試薬消費量の削減を狙うと同時に、デッドボリュームを小さくするべく、セレクションバルブ内に、濃縮カラム、反応器、検出器を一体化した Lab-on-a-valve 法が提唱された。また、全自動でインムノアッセイを行うため、ディスプレイな抗体や抗原の担体としてビーズが用いられ、磁気ビーズを磁石でセル内へ誘導したり、セル出口に溶液のみが通るわずかな隙間を設けておいてビーズをトラップしたりする手法がとられている。

### 2.5 その他の流れ分析法

日本発の手法として、同時注入/迅速混合流れ分析法 (simultaneous injection effective mixing flow analysis, SIEMA) やオールインジェクション分析法 (AIA) が提唱されている。SIEMA<sup>13)14)</sup>は、溶液をハンドリングするシリンジポンプとホールディングポンプからなるSIAの機能に、ソレノイドバルブによる溶液の流入・停止制御が可能なMCFAの機能、さらに、連続した溶液の流れの中で反応コイルにより一定の反応時間を確保し、安定したベースライン上にピークを得るFIAの利点を組み合わせた手法である。消費試薬量を1/5に低減した上で、FIAと同等の感度が得られている。また、試料も反応試薬もすべてを一定量注入して、十分に反応させてから検出器へと導入することで、試薬消費量の低減と感度の向上を図ったAIAも提唱され<sup>15)</sup>、水中重金属イオンの分析をはじめ、同じシステムによるカー

トリッジ内に充填した土壌試料からの逐次抽出法としても展開されている<sup>16)</sup>。

## 3 オンサイト分析

オンサイト分析は、不安定で保存のきかない成分の測定には必要不可欠である。また、連続的に測定結果を得たり、測定結果をすぐにフィードバックして環境や製品の品質を維持したりする場合など、ラボに試料を持ち帰っての測定では実現が難しく、オンサイト分析が強く望まれている。流れ分析のシステムは、小型送液ポンプやLEDやフォトダイオードといった固体素子を利用した検出器の開発により高い検出特性を維持したまま小型化され、環境試料のオンサイト分析についても多く報告されている。表1に最近報告されたオンサイト分析可能なFIAシステムについてまとめた<sup>17)~34)</sup>。多様な反応系を駆使し、無機成分から有機成分まで様々なものが分析されている。測定対象試料も複雑なマトリックスを含む飲料、海水から天然水まで多種多様である。微粒子を充填したカラムに試料を導入するクロマトグラフィーと異なり、チューブ内での化学反応により検出するFIAでは、汜過などの前処理なしで直接試料を導入できることも多い。

一成分ではなく、複数の成分を同時に分析可能なシステムも報告されている。先述のように、一般的なFIAでは、一定流量で流れる反応試薬に試料溶液を注入するが、試料量が豊富な試料の場合、一定流量で流れる試料溶液に反応試薬を注入することで、省試薬分析が可能な逆FIA (reversed FIA, rFIA)法を用いることができる。rFIAにおいて、異なる種類の試薬を順次導入していくことで、天然水中金属イオンや金属イオン・陰イオンの検出が可能であった<sup>17)18)</sup>。また、ジルコニウムの二重水酸化物膜構造によるフッ化物イオン<sup>19)</sup>、バルク液膜による銅イオン<sup>20)</sup>、マイクロガス捕集器による水溶性ガス<sup>35)~38)</sup>、アンモニウム、硫化物イオンの気化・捕集<sup>25)</sup>のように濃縮系もインラインで組み込まれており、感度の向上も図られている。自動化された試料の導入から検出までのプロセスを効率的かつコンパクトなシステムとし、船上で沿岸水中溶存イオンをモニタリングしてマッピングする手法も報告されている<sup>26)27)</sup>。

多くの溶液試料を前処理なしで導入し、検出まで迅速かつ自動で達成でき、オンサイト分析も可能なFIAシステムは、大気、汽水、海水などの環境試料や排水の連続モニタリングなど、科学や産業におけるニーズに合った手法が構築可能である。

## 4 金属イオンの酸化数別分析

先述のオンサイト分析が求められる分析の一つに金属イオンの酸化数別分析が挙げられる。環境試料中に含まれる重金属イオンは、その存在形態によって生体への影

表 1 オンサイト分析可能な FIA システム

測定物質 (測定試料)	流れ分析の手法	反応系 (検出波長) (検出器)	検出限界 (1 時間あたりの 測定回数)	文献
Mn(II) Fe(II) Cu(II) Fe(II) (天然水)	Multi rFIA	ホルムアルドキシム法 (452 nm) フェナントロリン法 (505 nm) ジンコン法 (590 nm) ニトロソ-R 塩法 (710 nm) (LED-PD 吸光光度検出器)	16 µg/L 11 µg/L 12 µg/L 50 µg/L	17)
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> Fe <sup>2+</sup> Fe <sup>3+</sup> Mn <sup>2+</sup> (天然水)	rFIA による多成分分析	ザルツマン法 (540 nm) V(III)還元-ザルツマン法 モリブデンブルー法 (882 nm) PDTs (Ferrozine) 法 (562 nm) アスコルビン酸還元-PDTs 法 PAR 法 (500 nm) LED-DAD (吸光光度検出器)	0.03 µmol/L 0.7 µmol/L 0.3 µmol/L 0.03 µmol/L 0.03 µmol/L 0.2 µmol/L (20 回)	18)
F <sup>-</sup> (水)	FIA—二重水酸化物膜構造濃縮カラム	Zr—1,5-ナフタレンジスルホン酸ナトリウム	15 µg/L (50)	19)
Cu(II) (海水)	バルク液膜—FIA	pyridine-2-acetaldehyde benzoylhydrazone (380 nm)	1.8 µg/L (50)	20)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> S <sup>2-</sup> (運河水)	メンブランレス気化捕集器—SIA	塩基性下気化—酸捕集 酸性下気化—純水捕集 (導電率検出器)	2 µmol/L 2 µmol/L (11.3)	21)
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (沿岸水)	SIA (iSEA)	インドフェノールブルー法 (700 nm) 吸光光度検出器 (光路長 3 cm)	0.15 µmol/L (12)	22) 23)
ホウ酸 (水道水, 海水, 目薬)	マルチポンプシステム	アゾメチン H 法 (415 nm) (LED-PD 吸光光度検出器)	0.10 mg/L (32)	24)
V(V)	修飾膜気化分離—FIA	キシレノールオレンジ法 (512 nm) (吸光光度検出器)	0.08 mg/L (4)	25)
石油生成物 (水)	SIA—シリカゲル分離カラム	赤外分光	1 µg/L (12)	26)
カルボフラン (野菜)	FIA	カーボンナノチューブ—分子インプリンティング電極 (アンペロメトリー)	3.8 nmol/L (47)	27)
総窒素 総リン (天然水)	紫外線・熱分解—FIA	ザルツマン法 (540 nm) モリブデンブルー法 (700 nm) (吸光光度検出器)	0.8 µmol/L 0.2 µmol/L (5)	28)
総リン (海水)	Programmable FIA	モリブデンブルー法 (880/R 510 nm) (PD 検出器)	0.032 µmol/L (24)	29)
抗酸化剤 (飲料物)	オリジナルフローセル	2,2-diphenyl-2-picrylhydrazyl hydrate スカベンジャー 電気化学検出	— (44)	30)
I <sup>-</sup> (海水)	マルチシリンジ FIA チップ	Ce(IV)/As(III)触媒反応 (Ex 365 nm, Em) (蛍光検出)	0.3 µg/L (20)	31)
パラコート (除草剤) (天然水)	FIA	亜ジチオン酸ナトリウム (赤色) (LED-LDR 吸光光度検出器)	0.15 mg/L (40)	32)
Mn(II)	rFIA	ニトリロトリ酢酸 (620/R 700 nm) (長光路長吸光光度セル)	0.20 nmol/L (24)	33)
HCHO O <sub>3</sub> (ガス)	マイクロガス捕集器— FA	2,4-ペンタンジオン (Ex 410/Em 510) インジゴトリスルホン酸 (600 nm)	0.3 ppbv 2 ppbv (連続分析)	34)

響が大きく異なる。たとえば、環境中溶存クロムは、三価 (Cr(III)) および六価 (Cr(VI)) として主に存在する。Cr(III) はインスリンが体内でレセプターと結合するのを助ける働きをしている耐糖因子を構成する材料となるため人体にとって必須であるが、Cr(VI) は強い酸化力のため発がん性が指摘されている。金属イオンの酸化数別分析は、生体への影響や環境における金属イオンの振る舞いをより詳細に把握するために必要不可欠である。金属イオンを酸化数別に高感度検出する方法として、クロマトグラフィーによる分離と誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS) による検出を組み合わせた手法が用いられている。しかし、コストや可搬性といった点から、試料の採取や保存によって変化する化学形態をオンサイトで分析したり、連続してモニタリングしたりといったニーズに答えるのは難しい。本節では、化学的な処理や電場による選択的な試料マトリックスからの分離や捕集、選択的な検出反応を駆使した流れ分析法による全自動前処理システムや前処理から検出まで一体化されたシステムについて、最近の報告を紹介する。

#### 4.1 Cr(III)/Cr(VI)

溶存クロム種では、サプリメントとして市販もされる必須元素としての Cr(III) と発がん性の指摘される Cr(VI) といった生体影響の大きな違いがある。そのため、様々な環境基準において、他の金属元素が総量であるのに対し、Cr(VI) のみが規制の対象とされている。また、ステンレス鋼、光沢・耐食性のためのめっき材料、皮革を柔らかくし保存性を向上する「なめし」処理に広く用いられており、古くから酸化数別分析の方法が検討されている。FIA においても 1980 年に Cr(VI) とジフェニルカルバジド (DPC) の選択的な発色反応を用いた手法が報告されている<sup>39)40)</sup>。また、生成した Cr(VI)-DPC の呈色化合物を吸光度セル内のイオン交換樹脂に捕集濃縮して検出する固相分光法を用いた方法では、ICP-MS に匹敵する 0.6 µg/L (試料 3.9 mL) の検出限界でのオンサイト分析も達成されている<sup>41)</sup>。さらに、Cr(VI) とのみ呈色反応する DPC による FIA で、塩基性条件下で過酸化水素により Cr(III) を Cr(VI) に変換し、Cr(III+VI) と Cr(VI) をそれぞれ測定し、その差によって Cr(III) 濃度を求める方法も報告されている<sup>42)</sup>。クロマトグラフィーによる分離ではなく、電場と膜透過を利用した電気透析デバイスにより、陽イオンである Cr(III) と陰イオンである Cr(VI) を分離し、Cr(III) の酸化を経て、それぞれ検出することにより、直接定量する手法も報告されている<sup>43)</sup>。この電気透析デバイスによる分離では、土壤抽出水中の色素による正の妨害も防ぐことができる上、ICP-MS との組み合わせにより毒性のある Cr(VI) のみを連続モニタリングすることも可能であった<sup>44)</sup>。また、同じ電気透析デバイ

スにより、土壤抽出水中の重金属イオンを他のマトリックス成分から取りだして、電気化学検出により高感度に分析する手法も報告されている<sup>45)</sup>。

一方、金ナノ粒子で修飾したキトサンとカーボンナノチューブの積層電極により、Cr(III) と Cr(VI) の酸化電流と還元電流を直接検出する試薬フリーな FIA 法も報告されている。ケミカルな修飾により電位窓と表面積が広い電極で、20 µL の試料で 0.72 ng/L の検出限界が達成されている<sup>46)</sup>。

#### 4.2 As(III)/As(V)

溶存ヒ素は、ヒ酸 (iAs(V)) や亜ヒ酸 (iAs(III)) のような無機化合物やメチル化ヒ素化合物、アルセノベタインなど様々な化学形態で存在している。有機ヒ素化合物は生体に取り込まれた無機ヒ素化合物が代謝されることで生成する。ヒ素化合物の毒性は  $iAs(III) > iAs(V) > \text{有機ヒ素化合物}$  であり、無機ヒ素化合物が測定対象とされることが多い。ヒ素による汚染は、鉱山などにおける人為汚染のみならず、自然由来の汚染も広く知られていることもあり、測定対象とされてきた。無機ヒ素化合物を酸化数別に分離する際には、異なる pH 条件下で還元酸化を行う手法がよく用いられている。第一酸解離指数 ( $pK_{a1}$ ) は、ヒ酸 2.20、亜ヒ酸 9.23 であり<sup>47)</sup>、水素化ホウ素ナトリウムによる還元反応を  $pH < 1$  の条件で行うと  $As(III) + As(V)$  が、 $4 < pH < 5$  の条件では  $As(III)$  のみが、いずれもアルシン ( $AsH_3$ ) として気化し、試料溶液から分離される<sup>48)</sup>。この方法では、試料溶液への緩衝溶液や反応溶液を順次添加していく必要があるが、SIA による溶液ハンドリングにより自動化が達成されている。得られたアルシンは、オゾンとの気相反応で生じる化学発光で直接検出される<sup>48)</sup>。このほか、多孔質膜を介してアルシンを過マンガン酸カリウム溶液へ捕集し、アルシンの酸化に伴う過マンガン酸イオンの吸光度の減少量から定量する方法<sup>49)</sup>、またはリン酸の定量で広く用いられているモリブデンブルー法も用いられる<sup>50)</sup>。リンとヒ素は同族元素であり、ヒ酸もリン酸同様にモリブデンブルー法による検出が可能である。さらに、捕集効率の高いガス拡散スクラバーで微量の溶液中に捕集濃縮するシステムによって、0.3 µg/L (試料 20 mL) の検出限界も得られている。このシステムによるオンサイト分析も実施されている。

#### 4.3 Fe(II)/Fe(III)

溶存鉄のうち無機 Fe(II) は、中性付近からアルカリ性条件下で酸素の存在下で酸化されるためにほとんど存在しない。一方無機 Fe(III) は溶解度積の小さい  $Fe(OH)_3$  となるため、溶存しているものは有機錯体を形成していると考えられている。鉄の毒性は低いものの、植物や動物の体内で重要な役割を果たしていることから

酸化数別分析法が盛んに研究されている<sup>17)51)~56)</sup>。鉄の酸化数別分析では、Fe(II)が1,10-フェナントロリン、Fe(III)がチオシアン酸イオンによる発色反応により検出する方法が古くから知られている。最近、Fe(III)とスルホサリチル酸の錯体 ( $\lambda=490$  nm) が Fe(II) と 1,10-フェナントロリンの錯体 ( $\lambda=512$  nm) と近い最大吸収波長をもつことから、発色試薬の混合溶液を試料と混合して検出する方法が報告された<sup>54)</sup>。このままでは、酸化数別分析とならないが、EDTAを混合するとFe(III)に配位していたスルホサリチル酸がEDTAに置換され呈色しなくなることを利用することで酸化数別分析が実現されている。試料と混合発色試薬を混合した後でEDTA溶液によるゾーンを形成し、Fe(II)とFe(III)によるピークの途中でFe(III)の負のピークを得る手法も新しく考案されている<sup>52)</sup>。一方で、酸化還元反応により一方の酸化数に変換して検出する方法も知られており、試料と反応試薬をシリンジ内で混合して検出器へと導入するシステムでは、Fe(II)は、1,10-フェナントロリンとの反応によって検出され、Fe(III)は酸性条件下でアスコルビン酸によりFe(II)へと還元することで検出され、 $0.02 \text{ mg L}^{-1}$ の検出限界が得られている<sup>53)</sup>。高感度なオンサイト分析法として、固相分光法を用いた方法も報告されており、発色試薬2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine (TPTZ)とFe(II)からなる錯体をイオン交換樹脂に吸着させ、樹脂ごと吸光度を測定して検出する方法で、オンサイトで検出限界  $0.1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ の高感度分析が達成されている<sup>57)</sup>。

#### 4.4 その他

これまでに取り上げた以外にも、Sb(III)/Sb(V)、Se(IV)/Se(VI)についてもFIA法による酸化数別の分析法が報告されている。ヒ素における酸化数別分析法と同様に還元酸化の反応条件をうまく制御することで、一方を選択的に酸化し、オゾンとの気相反応に基づく化学発光法<sup>58)</sup>、原子蛍光法<sup>59)60)</sup>、誘導結合プラズマ発光分析法<sup>61)</sup>による検出が達成されている。シリンジポンプによる溶液ハンドリングを駆使することで、自動分析が可能な手法である。

### 5 まとめと今後の展望

本稿では、流れ分析法の発展について、最近のアプリケーション、特に環境試料についてオンサイトでモニタリングする手法や酸化数別に重金属イオンを測定する手法について紹介した。本稿をきっかけとして、測定対象の試料や物質に合わせた反応系をFIAで構築していただくことになれば、幸いである。

#### 文 献

1) J. Ruzicka, E. H. Hansen: *Anal. Chim. Acta*, **78**, 145

(1975).  
 2) *Journal of Flow Injection Analysis*, <https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jfia/-char/ja>.  
 3) JIS K 0170 流れ分析による水質分析法 (2011).  
 4) 樋口慶郎: *J. Flow Injection Anal.*, **32**, 22 (2015).  
 5) 中村栄子: *J. Flow Injection Anal.*, **31**, 39 (2014).  
 6) 小熊幸一, 本水昌二, 酒井忠雄: “役にたつフローインジェクション分析”, (株)日本分析化学会フローインジェクション研究懇談会編, (2009), (医学評論社).  
 7) R. Mesquita, A. Rangel: *Anal. Chim. Acta*, **648**, 7 (2009).  
 8) J. Ruzicka, G. D. Marshall: *Anal. Chim. Acta*, **237**, 329, (1990).  
 9) B. Horstkotte, O. Elsholz, V. Cerdá: *J. Flow Injection Anal.*, **22**, 99 (2005).  
 10) R. K. Katarina, N. Lenghor, S. Motomizu: *Anal. Sci.*, **23**, 343 (2007).  
 11) R. Katarina, L. Hakim, M. Oshima, S. Motomizu: *J. Flow Injection Anal.*, **25**, 166 (2008).  
 12) M. D. Luque de Castro, J. Ruiz-Jiménez, J. A. Pérez-Serradilla: *TrAC Trends Anal. Chem.*, **27**, 118 (2008).  
 13) N. Ratanawimarnwong, N. Teshima, T. Sakai, D. Nacapricha, S. Motomizu: *J. Flow Injection Anal.*, **31**, 15 (2014).  
 14) 安藤詩葉, 手嶋紀雄, 酒井忠雄, 本水昌二: *分析化学*, **61**, 115 (2012).  
 15) H. Itabashi, H. Kawamoto, T. Kawashima: *Anal. Sci.*, **17**, 229 (2001).  
 16) M. Mori, K. Nakano, M. Sasaki, H. Shinozaki, S. Suzuki, C. Okawara, M. Miró, H. Itabashi: *Talanta*, **148**, 617 (2016).  
 17) N. Youngvises, K. Suwannasaroj, J. Jakmunee, A. AlSuhaimi: *Talanta*, **166**, 369 (2017).  
 18) K. Lin, J. Ma, D. Yuan, S. Feng, H. Su, Y. Huang, Q. Shangguan: *Talanta*, **167**, 166 (2017).  
 19) D. P. Rocha, G. C. Terra, T. S. Nery, J. Tronto, F. G. Pinto, S. G. Silva, N. Coelho: *Talanta*, **178**, 102 (2018).  
 20) M. D. Granado-Castro, M. Diaz-de-Alba, I. Chinchilla-Real, M. D. Galindo-Riaño, M. García-Vargas, M. J. Casanueva-Marenco: *Talanta*, **192**, 374 (2019).  
 21) W. Alahmad, T. Pluangklang, T. Mantim, V. Cerda, P. Wilairat, N. Ratanawimarnwong, D. Nacapricha: *Talanta*, **177**, 34 (2018).  
 22) P. Li, Y. Deng, H. Shu, K. Lin, N. Chen, Y. Jiang, J. Chen, D. Yuan, J. Ma: *Talanta*, **195**, 638 (2019).  
 23) J. Ma, P. Li, Z. Chen, K. Lin, N. Chen, Y. Jiang, J. Chen, B. Huang, D. Yuan: *Anal. Chem.*, **90**, 6431 (2018).  
 24) P. González, A. Sixto, M. Knochen: *Talanta*, **166**, 399 (2017).  
 25) M. Yaftian, I. M. Almeida, R. W. Catrall, S. D. Kolev: *Talanta*, **181**, 385 (2018).  
 26) M. Falkova, C. Vakh, A. Shishov, E. Zubakina, A. Moskvina, L. Moskvina, A. Bulatov: *Talanta*, **148**, 661 (2016).  
 27) M. Amatongchai, W. Sroysee, P. Jarujamrus, D. Nacapricha, P. A. Lieberzeit: *Talanta*, **179**, 700 (2018).  
 28) K. Lin, J. Pei, P. Li, J. Ma, Q. Li, D. Yuan: *Talanta*, **185**, 419 (2018).  
 29) M. Hatta, C. I. Measures, J. Ruzicka: *Talanta*, **191**, 333 (2019).  
 30) K. Veenuttranon, L. Nguyen: *Talanta*, **186**, 286 (2018).  
 31) R. M. Frizzarin, E. Aguado, L. A. Portugal, D. Moreno, J.

- M. Estela, F. Rocha, V. Cerdà : *Talanta*, **144**, 1155 (2015).
- 32) P. Chuntib, J. Jakmunee : *Talanta*, **144**, 432 (2015).
- 33) S. Feng, D. Yuan, Y. Huang, K. Lin, Y. Zhu, J. Ma : *Talanta*, **178**, 577 (2018).
- 34) A. Yanaga, N. Hozumi, S. Ohira, A. Hasegawa, K. Toda : *Talanta*, **148**, 649 (2016).
- 35) K. Toda, S. Ohira, M. Ikeda : *Anal. Chim. Acta*, **511**, 3 (2004).
- 36) S. Ohira, K. Toda : *Lab. Chip*, **5**, 1374 (2005).
- 37) K. Toda, Y. Hato, S. Ohira, T. Namihira : *Anal. Chim. Acta*, **603**, 60 (2007).
- 38) S. Ohira, K. Someya, K. Toda : *Anal. Chim. Acta*, **588**, 147 (2007).
- 39) S. S. Jørgensen, M. A. Regitano : *Analyst* [London], **105**, 292 (1980).
- 40) S. Ohira, W. C. Nugraha, K. Toda : *J. Flow Injection Anal.*, **34**, 5 (2017).
- 41) Sarenqiqige, M. Ashitomi, K. Yoshimura : *Anal. Sci.*, **29**, 823 (2013).
- 42) S.-W. Jung, H.-W. Lim, C.-H. Kang, Y.-W. Choi : *Bull. Korean Chem. Soc.*, **32**, 3437 (2011).
- 43) S. Ohira, K. Nakamura, M. Chiba, P. K. Dasgupta, K. Toda : *Talanta*, **164**, 445 (2017).
- 44) S. Ohira, K. Nakamura, C. Shelor, P. K. Dasgupta, K. Toda : *Anal. Chem.*, **87**, 11575 (2015).
- 45) 大平慎一, 岡崎千夏, 戸田 敬 : 分析化学, **67**, 761 (2018).
- 46) S. Nellaiappan, A. Kumar : *Electrochim. Acta*, **273**, 248 (2018).
- 47) 井上嘉則, 川端克彦, 高橋博光, 圓藤吟史 : 分析化学, **44**, 203 (1995).
- 48) A. D. Idowu, P. K. Dasgupta, Z. Genfa, K. Toda, J. R. Garbarino : *Anal. Chem.*, **78**, 708 (2006).
- 49) W. Boonjob, M. Miró, S. D. Kolev : *Talanta*, **117**, 8 (2013).
- 50) K. Toda, T. Ohba, M. Takaki, S. Karthikeyan, S. Hirata, P. K. Dasgupta : *Anal. Chem.*, **77**, 4765 (2005).
- 51) C. Calderilla, F. Maya, V. Cerdà, L. O. Leal : *Talanta*, **175**, 463 (2017).
- 52) J. Kozak, J. Paluch, A. Węgrzecka, M. Kozak, M. Wieczorek, J. Kochana, P. Kościelniak : *Talanta*, **148**, 626 (2016).
- 53) J. Paluch, J. Kozak, M. Wieczorek, M. Kozak, J. Kochana, K. Widurek, M. Konieczna, P. Kościelniak : *Talanta*, **171**, 275 (2017).
- 54) J. Kozak, J. Gutowski, M. Kozak, M. Wieczorek, P. Kościelniak : *Anal. Chim. Acta*, **668**, 8 (2010).
- 55) D. Nacapricha, P. Sastranurak, T. Mantim, N. Amornthammarong, K. Uraisin, C. Boonpanaid, C. Chuyprasartwattana, P. Wilairat : *Talanta*, **110**, 89 (2013).
- 56) Y. Chen, S. Feng, Y. Huang, D. Yuan : *Talanta*, **137**, 25 (2015).
- 57) Sarenqiqige, A. Maeda, K. Yoshimura : *Anal. Sci.*, **30**, 1013 (2014).
- 58) K. Ezoe, S. Ohyama, M. A. Hashem, S. Ohira, K. Toda : *Talanta*, **148**, 609 (2016).
- 59) L. A. Portugal, L. Ferrer, A. M. Serra, D. da Silva, S. C. Ferreira, V. Cerdà : *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **30**, 1133 (2015).
- 60) M. M. Silva Junior, L. A. Portugal, A. M. Serra, L. Ferrer, V. Cerdà, S. L. C. Ferreira : *Talanta*, **165**, 502 (2017).
- 61) X. Wei, Y. Wu, L. Han, J. Guo, H. Sun : *J. Sep. Sci.*, **37**, 2260 (2014).



大平慎一 (Shin-Ichi OHIRA)

熊本大学大学院先端科学研究部基礎科学部門化学分野 (〒860-8555 熊本県熊本市中央区黒髪2-39-1)。熊本大学修了。博士(理学)。《現在の研究テーマ》電場と膜透過による溶存イオンハンドリングと分析化学への展開。《趣味》庭の木々の手入れと観察。

E-mail : ohira@kumamoto-u.ac.jp

## 原稿募集

話題欄の原稿を募集しています

内容：読者に分析化学・分析技術及びその関連分野の話題を提供するもので、分析に関係ある技術、化合物、装置、公的な基準や標準に関すること、又それらに関連する提案、時評的な記事などを分かりやすく述べたもの。

但し、他誌に未発表のものに限ります。

執筆上の注意：1) 広い読者層を対象とするので、用語、略語などは分かりやすく記述すること。2) 啓蒙的であること。3) 図表は適宜用いてもよい。4) 図表を含めて4000字以内(原則として

図・表は1枚500字に換算)とする。

なお、執筆者自身の研究紹介の場とすることのないよう御留意ください。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付および問い合わせは下記へお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2

五反田サンハイツ304号

(公社)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会  
〔電話：03-3490-3537〕