

フローインジェクション分析法による工程管理分析の自動化

林部 豊, 竹谷 実

三菱マテリアル株式会社 総合研究所 分析・材料評価センター
〒330-8508 大宮市北袋町1-297

Automation Analysis for Process Control by Flow Injection Analysis

Yutaka HAYASHIBE, Minoru TAKEYA

Materials Characterization Center, Central Reserch Institute, Mitsubishi Materials Co.,
1-297, Kitabukuro-cho, Omiya, 330, Japan

Flow-injection analysis (FIA) is a powerful tool as a monitor for various industrial process control. The method, owing to characteristics such as high analysis rate, high precision, low reagent consumption, simple equipment and automation, is potentially suitable for this purpose. Various automated systems based on FIA have been reported in recent ten years. We describe summaries of these applications and view applicability for process monitoring.

1. はじめに

高度情報化社会を支えるハイテク製品をはじめとして、鉄鋼・非鉄産業あるいは食品・医薬品等のいわゆる「もの作り」を行う産業にあって、工程管理分析は非常に重要である。すなわち、素材の性能を最大限に引き出すための厳格な工程管理を実施するために、工程管理分析により得られる情報に基づいて制御を行うことが必須である。工程管理分析に対する要求は厳しく、分析化学的にも同時に満足することが困難な「高感度」「高精度」「高精密」「迅速」といった命題を解決しなければならない。また、

昨今の社会経済情勢に因るところが大きい
が、「経済性」「省力」という課題もある。

従来から実施されている工程管理分析法は、簡便なセンサーを利用するものを除いては、一般に分析者が手分析を実施しており、特に「経済性」「省力」という課題解決を阻んでいた。フローインジェクション分析法(FIA)は、湿式化学分析法の自動化の手法として非常に有用であり、工程管理のための計測システムに適した分析方法であると考えられる。本稿では、工程管理分析法への適用を念頭において研究されたFIAに関する論文を紹介する。初めてFIAの概念が紹介されて以来¹⁾、工程管理分析への様々な適用が試みられていると考

えられるが、実際に工程管理に適用した論文は比較的少ない。本稿では、最近10年間に公表され、工程制御に活用されているかあるいは、それを前提に検討された論文を抜粋して紹介する。

2. 食品品質管理

最近、食料品に対する消費者の目が非常に厳しく、高品質で安全な製品を提供するために厳格な工程管理分析が実施されている。Castro²⁾らは、オリーブオイル中のポリフェノールが精製過程で、どの程度消失しているかを把握するために、前処理用ロボットとFIAを組み合わせて、試料の計量、有機溶媒による希釈調製、溶媒抽出過程及び試料の注入を前処理用ロボットで実施して、吸光光度法によりポリフェノールを定量している。FIAはロボットの“モジュール”の一つとして位置付けられ、FIAでは実施しにくい操作（重量測定・ろ過・試料ホモジナイズなど）をロボットに任せることにより、簡素な流路で長時間安定して稼働できるシステムを開発した。また、彼らは、パンやカップケーキ中のスターチを定量するにあたり、試料の秤量、溶解・希釈、遠心分離、溶媒抽出、マイクロ波分解をロボットで行い、最終的に銅-ネオクプロイン法により間接的にスターチを定量している³⁾。従来の手分析法で1試料あたり5時間を要していたものが、3試料の2回繰り返し測定が5時間で終了するまでに短縮された（Fig.1）。ジアセチルはビールの風味に影響する一方で、ビール酵母発酵には欠かせないものである。従って、ビール製造時にはジアセチル濃度を管理する必要がある。Izquierdo-Ferrero⁴⁾らは、FIシステム内で作動する連続蒸留システ

ムにより分析成分を発色試薬（ α -ナフトールクレーアチン）に吸収させ、吸光検出するシステムを提案している。このシステムの性能は定量下限 10 ng ml^{-1} 、測定精度 $< 3\%$ であり、1時間に8試料の処理が可能である。Ogbomo⁵⁾らは、フルーツジュースあるいはレモネード中のグルコースとサッカロースの定量に対して、グルコース脱水素酵素及びアルコール脱水素酵素を固定したカラムを装着し、 NAD^+ を検出試薬とする蛍光光度法あるいは紫外吸光光度法による検出定量を行っている（Fig.2）。発酵工程のモニタリングを行うためには、固形分や高分子量物質の除去する必要がある。これに対して、セルロースアセテート分離膜（ $12 \mu\text{m}$ ）を装着した細胞分離部により、夾雑物を分離した。実際の工程管理に適用した結果はないが、17時間は安定に稼働すると述べている。Ishii⁶⁾らは、煎り焼きコーヒー豆の品質管理に対して、臭化ジドデシルジメチルアンモニウム/エオシン Y/アルカリ/水素イオンから成る化学発光反応（CL）を利用し、コーヒー豆抽出液中の水素イオンのCL応答を指標とした品質管理法を提案している。試料は、予め飲料用と同様に抽出操作し、水道水で希釈して直接システムに導入する。本法は非水系の溶媒中の水素イオン濃度の測定方法として有用である。5-(Hydroxymethyl)-Furan-2-carbaldehyde (HMF)も各種食品の風味に影響する物質であり、酸性溶液中でヘキソースより生成する。Maquieira⁷⁾らは、逆FIAを適用してウイスキーなどのアルコール飲料及びフルーツジュース中のHMFを定量した。ここでは試料の流れに発色試薬（p-トルイジン-バルビツール試薬）を注入して $5 \sim 40 \mu\text{g ml}^{-1}$ のHMFを測定精度(R.S.D.)3.6%、分析速度70

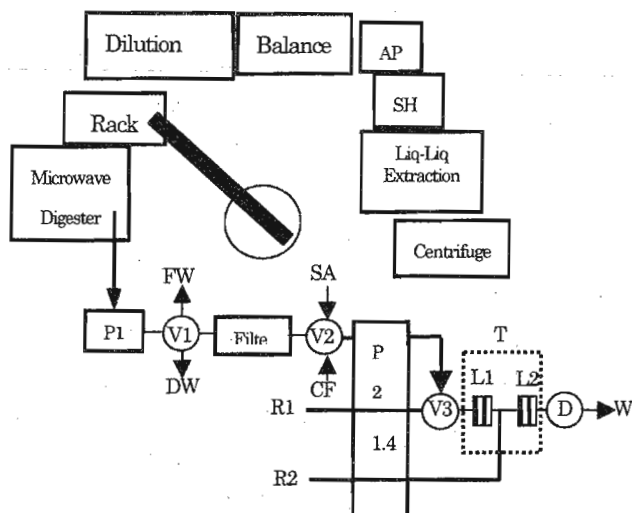


Fig.1 Robot/Flow injection manifold for the determination of starch in foodstuff ³⁾. P1, P2: peristaltic pump, V1, V2: line switching valve, V3: sample injection valve (45.3 μ l), L1: coil (0.5m), L2: coil (2 m), DW: digester waste, FW: filter waste, CF: clean-up filter solution, SA: solution for assaying sugar, R1: 0.04%(W/V) neocuproine-0.02%(W/V)CuSO₄ soln. (0.7 ml min⁻¹), R2: 0.6 M NaOH (0.7 ml min⁻¹), T: 70°C, W:waste.

Performance; dynamic range: 2.2-21.6 g l⁻¹, total analysis time: 69 min sample⁻¹.

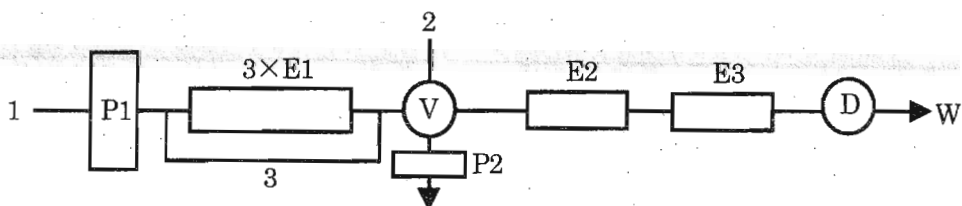


Fig.2 FIA system for the parallel determination of glucose and sucrose ⁵⁾.

3×E1: three β -fructosidase reactors, E2: mutarotase, E3: glucose dehydrogenase, P1, P2: peristaltic pump (P1=1.7 ml min⁻¹, P2=0.8 ml min⁻¹), V: injection valve, D: spectrofluorometer (λ_{ex} = 340 nm, λ_{em} = 465 nm), 1: buffer-standard soln., 2: co-substrate, 3: waste.

Performance; dynamic range: 10-300 μ M.

試料/時で定量している。二酸化硫黄の干渉があるが、過酸化水素を添加することに より工夫できる。

3. 製錬工程管理

製錬工程では、一般に工程管理分析には XRF 分析、発光分光分析などが採用されているが、分析精度、装置の価格、簡便性、メンテナンスなどに問題があり、全ての分析を自動化するには至っていない。PFA では、液体サンプルを直接導入できるので、電解工程やメッキ工程の液管理の自動化を達成する手法として有用である。工程管理分析を主目的に開発された FIA 以外の手法でも、分析システムの構成を工程管理用に変更すれば、これまでに報告されている多くの手法を適用することができる。但し、実試料の長期間連続オンライン分析を実施した実例を含めた報告はほとんどない。ニッケル及びコバルトの製錬方法として知られている Caron Process において、両元素を選択的にアモニウム錯体として溶解する際に、抽出液中のアモニウム濃度及び炭酸イオンの濃度管理が重要である。Albertus⁸⁾ は、FIA を利用する光度滴定法により、酢酸-プロモフェエノールフルーで全アルカリ度を、また、ホウ酸-クレーゾールフルーを使用して強アルカリ成分濃度を求め、その差から炭酸イオンを間接的に定量している (Fig. 3)。シアン溶を利用する金製錬工程では、金回収後液中の金残存濃度を極力低減することが要求される。Taylor⁹⁾ は、supported liquid membrane に有機溶媒を含浸させ、試料溶液を一定時間ポンプで送液して金のシアン化物錯体を membrane 上に捕集し、メタノールで溶出させて、原子吸光法により定量した。有機溶

媒を直接利用するシステムと比較して、溶媒使用量が少なく相分離器を不要として、より簡便なシステムにより溶媒抽出を実施する点で、長期間のシステム安定性維持の手法として興味深い (Fig. 4)。一方、Qi¹⁰⁾ は、中性 triethylphosphine を内包する中空糸を金の濃縮に利用し、原子吸光法により定量する方法を提案している。Taylor¹¹⁾ は、白金及びパラジウムに対して塩化スズ (II) -塩酸溶液を発色剤として利用し、二波長法により両元素の塩化物錯体の吸光度を測定して各成分の定量を行うものである (Fig. 5)。ケイ素含有する高ケイ素鋼板は優れた軟磁気特性を示す上に固有抵抗が高いため、高周波においてその特性を発揮できる鉄芯材料である。この高ケイ素含有鋼板中のケイ素を迅速かつ精度良く定量するため FIA として、Mochizuki¹²⁾ は、試料を硝酸及びブツ化アモニウム混合液で溶解後、過剰のフッ素イオンをホウ酸でマスクした試料溶液からケイモリフッ酸錯体の黄色をモニターする FIA を示して、従来の重量分析法と比較して大幅な分析時間の短縮をばかった。湿式亜鉛製錬工程管理分析に関して、Hayashibe¹³⁾ は、湿式亜鉛製錬工程で、電解液の不純物量が最終製品の純度に大きく影響することから、電解液調製工程における不純物 (コバルト、銅、カドミウム) を厳格に管理する FIA を構築し、

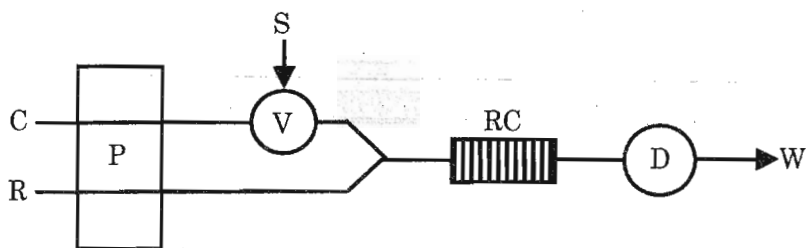


Fig.3 FIA manifold for the determination of protolytes in carbonated ammonia solutions⁸.

C: carrier (water, 2.32 ml min^{-1}), R: reagent (0.5 M sodium nitrate – 0.5 M acetic acid – $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ bromophenol blue for total alkalinity, $0.45\text{--}0.5 \text{ M}$ boric acid – $4 \times 10^{-5} \text{ M}$ cresol red – sodium nitrate for strong alkalinity, 0.57 ml min^{-1}), S: sample 2.2 ml min^{-1}), D: spectrophotometer with flow cell (10 mm path length, $18 \mu\text{l}$, 592 nm for total alkalinity, 572 nm for strong alkalinity), RC: mixing coil (0.6 m , 0.5 mm i.d.), V: injection valve ($110 \mu\text{l}$).

Performance; dynamic range: $2.5\text{--}30 \text{ mM}$ for alkalinity, precision: $<1.7 \%$ (R.S.D.) for ammonia, $<14 \%$ (R.S.D.) for carbon dioxide, $120 \text{ sample h}^{-1}$.

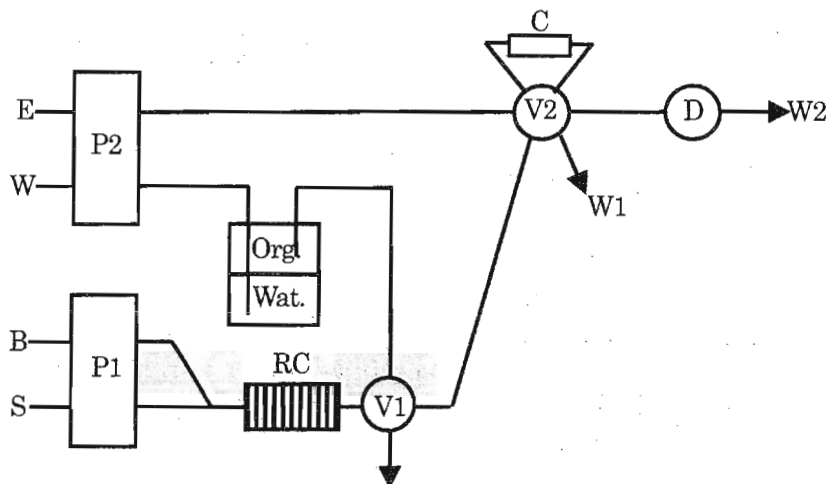


Fig.4 Manifold for the trace enrichment of gold using a supported liquid membrane (SLM)⁹. P1, P2: peristaltic pumps ($P1=5 \text{ ml min}^{-1}$ each line, $P2=6 \text{ ml min}^{-1}$ each line), RC: reaction coil, V1,V2: 4 way injection valves ($V1: 10 \mu\text{l}$), C: microcolumn packed with Polysorb MP-1 (bead size= $35 \mu\text{m}$, 1 mm i.d.), B: 0.5 M triethanolamine-Titriplex III ($\text{pH}8$), E: methanol, Org.: 1% tridecylamine- 50% TBP/heptane, W, Wat.: water, W1, W2: waste.

Performance; dynamic range: $0.01\text{--}0.1 \text{ mg l}^{-1}$, precision $2\text{--}7 \%$ at 0.04 mg l^{-1} level, detection limit: 0.005 mg l^{-1} , $24 \text{ samples h}^{-1}$.

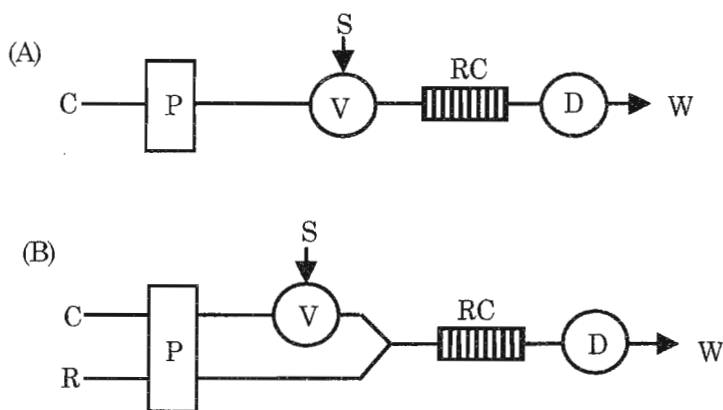


Fig.5 Manifolds used for determination of Pt and Pd in strongly acidic solution¹¹.

(A) $> 5 \mu\text{g ml}^{-1}$; C: $0.1 \text{ M SnCl}_2 - 1 \text{ M HCl}$, P: peristaltic pump (1.1 ml min^{-1}), S: sample ($180 \mu\text{l}$), RC: reaction coil (2 m), D: spectrophotometer (460 nm , 635 nm), W: waste.

(B) $< 5 \mu\text{g ml}^{-1}$; C: 1 M HCl , R: 0.3 M SnCl_2 , P: peristaltic pump (1.8 ml min^{-1} each line), S: sample ($180 \mu\text{l}$), RC: reaction coil (2.6 m), D: spectrophotometer (460 nm , 635 nm), W: waste.

Performance; dynamic range: $0.25\text{--}800 \mu\text{g Pt (II/IV) ml}^{-1}$, $5\text{--}600 \mu\text{g Pd (II) ml}^{-1}$, precision: 0.6% (R.S.D., $20 \mu\text{g ml}^{-1}$ level).

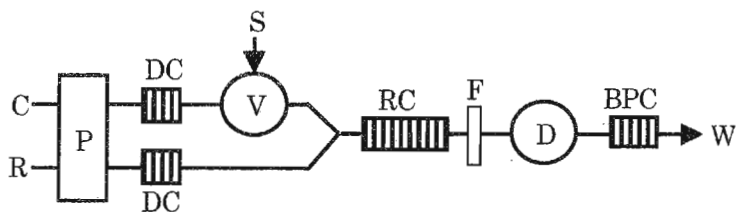


Fig.6 Manifold used for determination of Fe(III) in ash treatment stream¹⁴.

C: Water (0.7 ml min^{-1}), R: 2 M HCl (0.7 ml min^{-1}), P: double plunger pump, S: sample, RC: reaction coil (2 m), DC: damping coil (10 m), V: sample injection valve, F: line filter, D: spectrophotometer (440 nm), BPC: back pressure coil ($0.25 \text{ mm i.d.} \times 1 \text{ m}$), W: waste.

迅速なオンライン分析システムとして有用であることを実試料分析例を示して証明した。Shimizu¹⁴⁾らは、同じく湿式亜鉛精錬工程における煙灰処理工程液中の銅、鉄(Ⅱ, Ⅲ)(Fig. 6)、排水中のカドミウム、及びガリウム工程液中のガリウムの定量に対して吸光光度法及び蛍光光度法を主体とするFIAを構築し、従来現場のオペレーターの手分析に頼っていたものを自動化して、分析精度の向上及び省力化を達成した。

4. その他

Stadenら¹⁵⁾は、塩酸製造工程液中の塩酸濃度の測定にFIAを適用している(Fig. 7)。FIAを用いて1000倍以上の高倍率希釈を行うのは流路構成が複雑になるか特殊な手法を利用する必要がある。そこで希釈を行う際に、試料溶液は試料注入バルブに導入する前に、水と合流させて予め希釈し、この希釈された試料溶液をバルブから注入して塩素イオン選択性電極により10M前後の定量を実現している。また、2枚の透析膜を利用して試料溶液中の分析対象物を希釈するシステムにより、工程排水及び電解液中の塩素イオンをチオシアン酸水銀法により吸光光度定量するシステムについて報告している¹⁶⁾。その他、透析膜を利用する手法としては、工程排水中の塩化物イオン及びアンモニア態窒素^{17, 18)}、工程排水中のカルシウム及び塩化物イオン^{19, 20)}がある。いずれも吸光光度法を主体とする検出法を利用し、ランニングコスト、装置安定性、安全性を考慮した長期間運転可能なシステムを実現している。

Morphineはケシ科植物からアルカリ、酸及び有機溶媒で抽出するが、工程液中のmorphineを連続モニターして抽出状態を

判断し工程流量などのパラメータを制御する必要がある。Barnettら²¹⁾は、従来segmented flow analysis(SFA)を利用して蛍光検出で実施されていたオンラインモニタリングをFIAに置き換え、リン酸共存下過マンガン酸カリウムとの反応で生じる化学発光を利用して連続定量している。

石油精製工程液中のパナジウムの定量に対して、Fortezaら²²⁾はコンピュータ制御されたFIAを適用し、sodium 4,8-diamino-1,5-dihydroxyanthraquinone-2,6-disulphonateを蛍光試薬として利用する方法を提唱している。この場合、試料溶液は事前に燃焼させて灰化し、硫酸溶液としたものをオートサンプラーより供給する(Fig. 8)。

入院患者に使用する輸液中の金属イオン量は、調剤する際に厳格に管理する必要がある。Knochenら²³⁾は、輸液中のナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムの定量に対して、原子吸光法あるいは蛍光光度法を検出法として利用するFIAにより、試料溶液の希釈やイオン化抑制剤の添加などを自動化し、輸液製造時の品質管理に適用している。

製紙業において、排水浄化による環境負荷低減のためにバイオテクノロジーの利用範囲が拡大している。Fontら²⁴⁾は、排水中に含まれるlaccaseの活性をコンピュータ制御したFIAでオフラインでモニターして、排水工程管理を実施している。ストップフロー法を適用しており、試料溶液を前処理する必要があるが、酵素活性モニタリングシステムとしての適用範囲は広いと述べている(Fig. 9)。同じくKraft processでは、硫化ナトリウムのアルカリ性溶液によりリグニンをアルコールと酸に分解し、セルロースと分離して木材の浸出

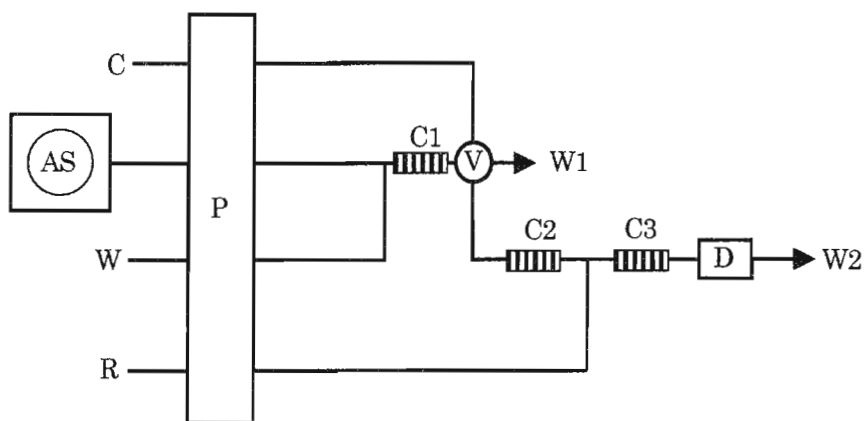


Fig.7 Flow injection manifold for the determination of the HCl content in hydrochloric acid production plants¹⁵.

C: carrier (1.0 M KNO₃, 3.9 ml min⁻¹), AS: autosampler (0.16 ml min⁻¹), W: distilled water (11.70 ml min⁻¹), R: 1.0 M KNO₃, 1.40 ml min⁻¹), C1: mixing coil (1.14 mm i.d. ×1.5 m), C2: dilution coil (0.51 mm i.d. ×1.05 m), C3: mixing coil (0.51 mm i.d. ×1.6 m), V: sample injection valve (30 μl), D: detector (coated tubular flow-through electrode, 15.7 μl), W1,W2: waste.

Performance; dynamic range: 9–38 % HCl, precision: < 0.6 % (R.S.D, n=15), 60 samples h⁻¹.

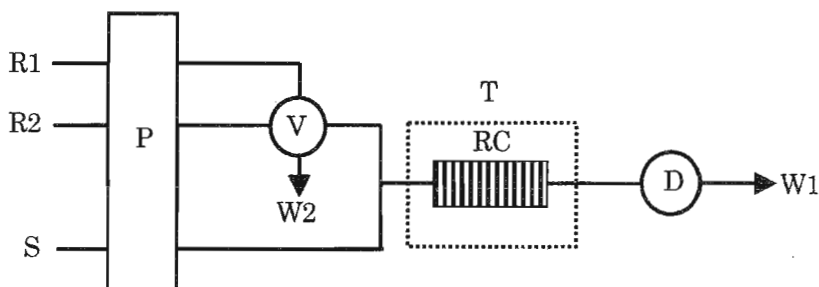


Fig.8 Flow injection Manifold for the kinetic-fluorimetric determination of V(V)²².

S: sample (0.80 ml min⁻¹), R1: fluorimetric reagent (10⁻³ M DADHA), R2: 6 M HCl (0.80 ml min⁻¹), P: peristaltic pump, V: injector (50 μl), RC: reaction coil (4 m), D: fluorometer with flow cell (λ_{ex}= 524 nm, λ_{em}= 582 nm), T: thermostaic bath (30 °C), W1,W2: waste.

Performance; dynamic range: 0.2–2 mg l⁻¹, precision: 1 % (R.S.D., 0.4 mg l⁻¹ level, n=17), 29 samples h⁻¹.

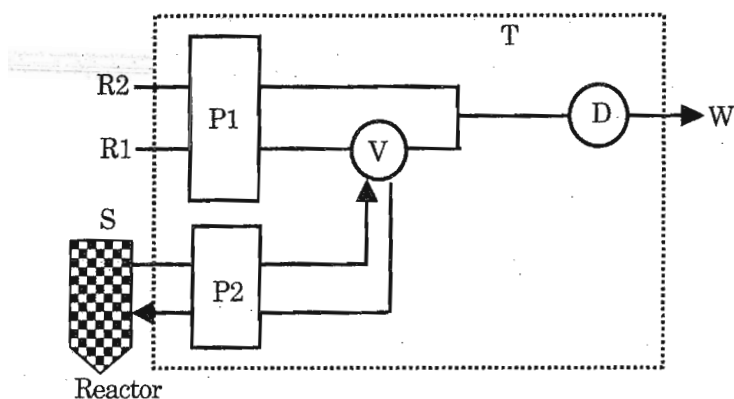


Fig.9 FIA system for on-line laccase activity determination in pulp mill waste-water²⁴⁾. S: sample (in reactor), R1: 50 mM malonate buffer (pH 4.5, 1.4 ml min⁻¹), R2: 10 mM 2,6-dimethoxyphenol – 100 mM malonate buffer (pH4.5, 1.4 ml min⁻¹), P1,P2: peristaltic pump, V: sample injection valve (90 μ l), D: spectrophotometer with flow cell (30 μ l, 10 mm path length), T: 30 $^{\circ}$ C, W: waste. Performance: dynamic range: 5.5×10^{-3} - 2.5×10^{-3} activity, precision: ~ 5 % (R.S.D.), 140 sec sample⁻¹.

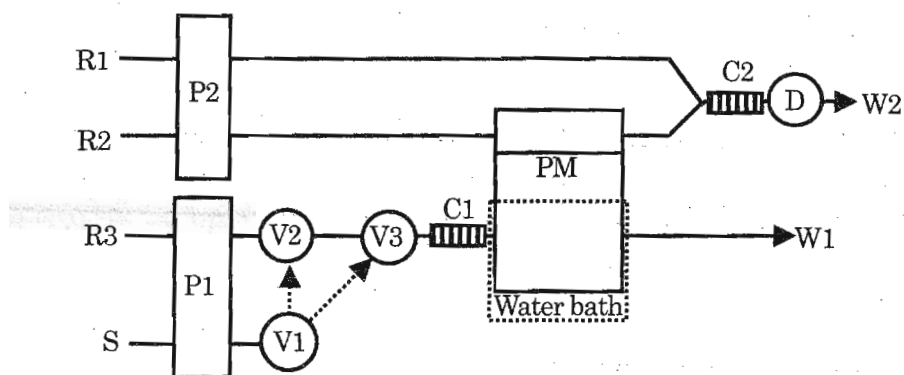


Fig.10 Manifold with on-line prevaporation/spectrophotometric detection for the determination of sulphide after conversion into hydrogen sulphide²⁵⁾. P1, P2: peristaltic pump, R1: 3.73×10^{-3} M $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ (0.7 ml min⁻¹), R2: 1.92×10^{-3} M p-diethylaminoaniline – trichloroacetic buffer (0.7 ml min⁻¹, pH=1.16), R3: 1 M trichloroacetic buffer (1.3 ml min⁻¹, pH=1.16), S: sample (injection or continuous aspiration), V1, V3: selection valve, V2: sample injection valve (1500 μ l), C1,C2: reaction coil (C1=1 m, C2=in the manifold figure), PM: prevaporation module D: detector with flow cell (10 mm path length), W1,W2: waste.

に使用した後、リサイクルしている。この試料溶液中の硫化物イオン濃度を定量する際に、Papaefstathiouら²⁵⁾は、トリクロロ酢酸をキャリアーとする流れに試料を注入し、硫化物を硫化水素として蒸発させ、親水性メンブランを通してパラジメチルアミノアニリンに吸収させ、硫酸鉄(Ⅲ)アンモニウム溶液と反応させて生成するメチレンブルーをモニターし、硫化物イオンを定量している (Fig.10)。硫化物イオンを蒸発分離している点で共存元素の影響を除去して定量することができる。工程としての排水管理以外に様々なFIAが一般排水や河川水に対して適用可能であることは周知の通りである。

Balconiら²⁶⁾は、発電所の水管理分析にFIAを適用した。測定項目はpH、アンモニア態窒素、ヒドラジン、銅、鉄、ケイ素の7項目である。検出方法は、吸光光度法、電量滴定、電位差滴定、及びイオン選択性電極法である。発電所の水管理へは様々な手法が適用されており、原子力発電所での使用を前提としたppmレベルのコバルトを定量するシステムも市販されている。

5. おわりに

これまで述べてきたように、工程管理分析に対して適用されるFIAの論文としての報告は少ない。これは、各企業あるいはメーカーが、大学等研究機関が報告した基礎検討結果を基に、独自に工程管理用に改良を加えた装置を使用しているためであると考えられる。FIAが工程管理分析に対して今まで以上に広範に適用されるためには幾つかの問題点がある。

著者らの経験から、解決すべき課題としては、サンプリング、システムの長期間安

定性の確保、及び多成分同時分析が挙げられる。FIAで試料の前処理が自動化できるといっても、全てを全自動にすることはコスト的に非常に不利である。工程管理分析では、分析のみが自動化されてもサンプリング(試料の搬送)や多量の浮遊物質を含む試料のろ過や浮遊物吸着物の処理などを人手で実施しては装置導入によるコストメリットが出ない。しかし、簡便な方法でこれらの自動化を達成できない高塩濃度試料、固体試料、熔湯などのサンプリングには、専用の高額な設備が必要となり、FIAの適用を減速させる要因となっている。サンプリングを含めた報告例が少ないため、FIA利用のヒントが得られていないものと推測される。また、製造工程近くで分析システムを稼働させる場合は、設置環境の温度変化、電場・磁場の影響、振動・粉塵対策等に対応できるシステム設計が必要である。これらを考慮し、かつ試薬の保存性などとあいまって、長期間のシステム安定性が確保できる。また、工程管理上、複数の変動要因をモニターする必要がある場合は、それらの1項目でも欠落すると他の分析項目の自動化が達成されても、導入されにくい。FIAに関する報告は、ほとんどの場合が1項目1システムの構成であり、多成分分析を最小限のシステムで実現できるよう、工程管理に密着したシステムの開発が必要であると考えられる。

様々な工程液はいわゆる“生きもの”であり、検討のために採取して保存した試料と実際に工程を流れる試料とは性状が異なることが多い。熟練分析者の不足、工程管理の厳格化、分析の自動化・省力化に対する期待などから、FIAが工程管理分析に活用されるよう、FIA研究者及び機器メーカーの工程管理分析への更なる関与を願

いしたい。

文献

- 1) J. Ruzicka, E. H. Hansen: Anal. Chim. Acta, 78, 145(1975).
- 2) J. A. Garcia-Mesa, M. D. Luque de Castro, M. Valcarcel: Anal. Chem., 65, 3540(1993).
- 3) Velasco-Arjona, M. D. Luque de Castro: Anal. Chim. Acta: 333, 205(1996).
- 4) J. M. Izquierdo-Ferrero, J. M. Fernandez-Romero, M. D. Luque de Castro: Analyst, 122, 119(1997).
- 5) I. Ogbomo, R. Kittsteiner-Eberle, U. Englbrecht, U. Prinzing, J. Danzer, H.-L. Schmidt: Anal. Chim. Acta, 249, 137(1991).
- 6) M. Ishii, T. Baba, M. Yamada: Bunseki Kagaku, 38, T35(1989).
- 7) F. de la Iglesia, F. Lazaro, R. Puchades, A. Maquieira: Food Chem., 60, 252(1997).
- 8) F. Albertus, I. Cortes, L.-G. Danielsson, F. Ingman: Process Control and Quality, 8, 185(1996).
- 9) M. J. C. Taylor, D. E. Barnes, G. D. Marshall: Anal. Chim. Acta, 265, 71(1992).
- 10) W. Qi, Z. Wu, C. Zhou, H. Wu, Y. Gao: Anal. Chhim. Acta: 270, 205(1992).
- 11) K. R. Koch, D. Auer: Talanta, 40, 1975(1993).
- 12) M. Suzuki, T. Misumi, T. Mochizuki, Y. Ichibashi: Bunseki Kagaku, 44, 971(1995).
- 13) Y. Hayashibe, Y. Sayama, K. Oguma: Bunseki Kagaku, 45, 1(1996).
- 14) H. Shimizu, M. Murakami: Bunseki Kagaku, 37, T171(1988).
- 15) J. F. van Staden: Fresenius' Z. Anal. Chem., 328, 68(1987).
- 16) J. F. van Staden: Fresenius' Z. Anal. Chem., 340, 415(1991).
- 17) J. F. van Staden: Anal. Chim. Acta, 261, 453(1992).
- 18) J. F. van Staden C. J. Hattingh, D. Malan: Fresenius' J. Anal. Chem., 351, 758(1995).
- 19) J. F. van Staden: Fresenius' J. Anal. Chem., 346, 723(1993).
- 20) J. F. van Staden: Fresenius' J. Anal. Chem., 351, 181(1995).
- 21) N. W. Barnett, D. G. Rolfe, T. A. Bowser, T. W. Paton: Anal. Chim. Acta, 282, 551(1993).
- 22) R. Forteza, M. T. Oms, J. Cardenas, V. Cerda: Analisis, 18, 491(1990).
- 23) I. Dol, G. Espinola, M. Knochen: Atomic Spectroscopy, 20, 39(1999).
- 24) X. Font, G. Caminal, X. Gabarrell, J. Lafuente, M. T. Vicent: Appl. Microbiol. Biotechnol., 48, 168(1997).
- 25) I. Papaefstathiou, M. D. Luque de Castro, M. Valcarcel: Fresenius' J. Anal. Chem., 354, 442(1996).
- 26) M. L. Balconi, F. Sigon, M. Borgarello, R. Ferraroli, F. Realini: Anal. Chim. Acta, 234, 167(1990).

(Received November 30, 1999)



林部 豊



竹谷 実