

環境試料中鉛のフローインジェクション定量

小熊 幸一

千葉大学工学部共生応用化学科：263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33

Flow Injection Determination of Lead in Environmental Samples

Koichi Oguma

Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Chiba University
1-33 Yayoi-Cho, Inage-ku, 263-8522 Chiba, Japan

Owing to its widespread distribution in the environment, lead is attracting attention because of its high toxicity. Thus, relevant biological and environmental studies need the support of reliable procedures for the determination of lead at low concentrations. The present review is mainly concerned with the determination of lead in diverse environmental samples by flow injection analysis.

Keywords flow injection analysis, lead, on-line preconcentration, environmental samples

1. 緒言

鉛は、環境に広く分布し、その強い毒性のために問題となることが多い[1]。一般に、鉛は植物や土壤中に少量存在し、日常生活で普通に摂取する程度の量では直ちに健康に影響を与えることはない。しかし、鉛は蓄積性の毒であるため[2]、少量の鉛を定期的に体内に取りこむと健康を著しく損ない、体に様々な障害を引き起こす。例えば、ヘモグロビンの合成を阻害し、中枢および抹消神経系や腎臓に悪影響を及ぼす[3]。そのため、生物学および環境科学の研究には、低濃度の鉛を定量する信頼できる方法が不可欠である[4]。

本総説の執筆に際し、2001年以降に報告された鉛のフローインジェクション分析(FIA)に関する文献を、“lead”と“flow injection analysis”をキーワードとして、SciFinder Scholarによって検索した。その結果、82件ヒットし、そのうちの大半は環境試料、特に水試料中の微量鉛の定量を扱っている論文が40件で圧倒的多数を占めた。その理由の一つとして考えられることは、河川水や海水に含まれる鉛はきわめて微量であるため、何らかの方法で多量の共存物質から分離して妨害を取り除き、濃縮して定量感度を改善することが

必要で、この要求に対処する手法としてFIAが最も適しているからである。すなわち、FIAは密閉系内で様々な反応を行い、分離濃縮のプロセスをオンライン化できるため、実験環境からの汚染を低減でき、再現性を格段に向上させることができるからである。

FIAは、当初、主として吸光光度法を検出に用いる傾向があったが、鉛の選択的な発色試薬がないため、近年では原子吸光法、ICP発光分析法(ICP-AES)、ICP質量分析法(ICP-MS)を検出に用いることが多くなっている。この種の検出法を採用すると、分析システムの構成が簡単になることも理由の一つと思われる。また、FIAが世に出た頃は、その迅速性、すなわち1時間に100回を超える測定ができる、ということが特長として強調された。しかし、後述するように、天然水中のごく低濃度の鉛を定量するとなると、数十mlの試料溶液を濃縮カラムに通すことが必要とされ、1時間あたりの測定回数も10回程度になることがある。したがって、分析効率を改善するため、毎分10mlを超える高流量で通液しても分析成分を定量的に捕集できる濃縮法の開発が、今後の研究のポイントになると考えられる。

2001年以降に報告された主として環境試料を

対象とした鉛の FI 定量に関する文献を中心に、検出法によって分類して以下に紹介する。なお、環境固体試料中の鉛を定量するオンライン分光法に関しては、総説[5]が報告されている。

2. 鉛のフローインジェクション分析

2.1 フレーム原子吸光法

フレーム原子吸光法(FAAS)は、環境試料中の鉛の定量に最もよく使われているが、感度に制限がある。したがって、FAAS を検出に用いる場合は、感度を増大させるためにオンライン前濃縮を組

み合わせることが多い。

FIA システム内で鉛を濃縮する手法は、大きく二つに分類できる。一つはキレート樹脂のように鉛イオンそのものを吸着捕集する方法であり、もう一つは鉛イオンをキレート試薬と反応させて中性錯体とし、疎水性の吸着剤に捕集する方法である。いずれの方法を採用するにせよ、大体積の試料溶液から鉛の濃縮を可能とするだけの吸着力と吸着速度があつて、小体積の溶離液で定量的に脱着できることが理想である。鉛の FAAS 定量において鉛イオンそのものを直接捕集するのに用いられた吸着剤を Table 1 に示す。

Table 1 Column packing materials used for the on-line separation and preconcentration of lead in FI-FAAS

Materials	Samples	Ref.
Chelex-100	Seawater	[6, 7]
Poy(aminophosphonic acid) chelating resin	Seawater	[8, 9]
Diatomaceous earth immobilized in silica gel	Water	[10]
Vermicompost, humic acid	Mineral water, fruit juice	[11]
Acrylic acid grafted PTFE ¹⁾ fibers	Hair, tea, mussel, sediment, soil	[12]
Pb-Spec ²⁾	River water, seawater	[13]
Amberlite XAD-4 impregnated with PAN ³⁾	Seawater	[14]
Amberlite XAD-2 impregnated with BTAC ⁴⁾	Biol. ref. materials, wine	[15, 16]
Chitosan modified with 8-quinolynol	Mineral water, tap water,	[17]
Alumina impregnated with Salen I ⁵⁾	Tap water, seawater, river water	[18]
Bondapack C18 impregnated with Kelex 100 ⁶⁾	Seawater	[7]
Vinyl polymer impregnated with 8-quinolynol	Seawater	[7]

1) Polytetrafluoroethylene. 2) Polymer impregnated with 18-crown-6 deriv. 3) 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol. 4) 2-(2-Benzothiazolazo)-2-*p*-cresol. 5) *N,N'*-bis(Salicylidene)-ethylenediamine. 6) 7-(4-Ethyl-1-methyloctyl)-8-quinolynol.

いずれの吸着剤を用いる場合でも、定量的吸着に適した酸性度(pH)および定量的脱着に適した溶離液の選択が主たる研究対象となる。また、多量の溶液を FIA システムに注入して濃縮率を高めたい場合は、高流量で定量的に鉛を捕集できるか否かが試料処理速度に影響する。

なお、海水を分析する場合は、海水を採取して実験室に持ち帰り、その一部を FIA システムに注入するのが一般的である。これに対して、キレート樹脂を詰めたカラムを海に持参し、ポンプを用いてこれに試料水を通して鉛を捕集(Fig.1[14]参照)、そのカラムを実験室に持ち帰って FIA シス

テムに接続し少量の塩酸で溶離して FAAS で定量することが試みられている[8,14]。

試料中の鉛をキレート試薬と反応させて疎水性錯体に変え、疎水性の吸着剤を詰めたカラムあるいは疎水性である PTFE チューブ内壁に捕集する研究も多数報告されている。それらの研究例を Table 2 に示す。

リン鉱石中の鉛の定量では、試料をホウ酸塩融解し、融成物を粉末にしてから特製の容器に入れて FIA システム内で 2 M 硝酸で溶かすことが試みられた。鉛を含む硝酸溶液にはアンモニアと緩衝液を合流させ、Chelex-100 を詰めたカラムに

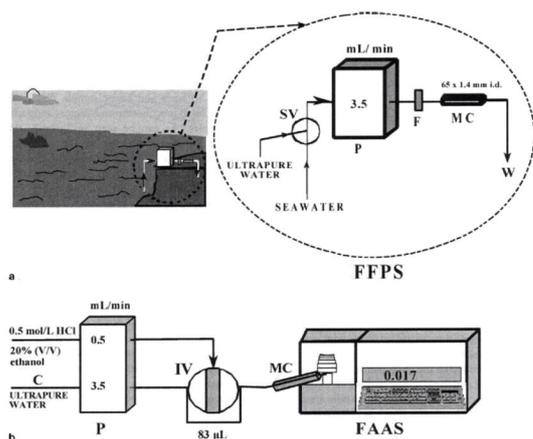


Fig.1 (a) Field flow preconcentration system (FFPS). P, Peristaltic pump; SV, switching valve; F, filter; MC, minicolumn; W, Waste. **(b) Flow injection manifold for elution-determination of lead.** IV, injection valve, FAAS, flame AAS. For P, MC and W, see (a). [14]

通して鉛を吸着させてマトリックスから分離，次いで 2 M 硝酸で溶離して FAAS で定量した。1 時間に 10 回の測定が可能で，検出限界は $0.13 \mu\text{g g}^{-1}$ であった[19]。また，使用済み潤滑油中の鉛 ($0\text{--}15 \mu\text{g g}^{-1}$) は，試料を FIA システム内で単にケロセンで希釈するだけで Cu, Cr, Fe とともに FAAS で毎時 50 回定量が可能である[20]。土壌中の金属イオンを 3 段階に自動分別抽出するためには，逐次注入法 (SI) が巧みに適用された。すなわち，第 1 段階は 0.11 M 酢酸 (室温) で酸可溶成分，第 2 段階は 0.1 M 塩化ヒドロキシルアンモニウム (pH 2.0, 65°C) で還元可能成分，第 3 段階は 8.8 M 過酸化水素水 (pH 2.0, 85°C) で酸化可能成分を抽出し，抽出した金属成分はフラクションコレクターで捕集し，バッチ的に FAAS で定量した[21]。

Table 2 Chelating agents and adsorbents used for the on-line separation and preconcentration of lead in FI-FAAS

Chelating agents	Adsorbents	Samples	Ref.
ADTP ¹⁾	C ₁₈ silica, polyurethane form, activated carbon	-----	[22]
ADTP ¹⁾	C ₁₈ silica, powdered PE ⁵⁾	Wine	[23]
	Polyurethane form	Mineral water, vegetables	[24]
APDC ²⁾	PTFE turnings	Water, sediments, mussel	[25]
APDC ²⁾	Polyurethane form	Water, mussel, fish	[26]
APDC ²⁾	PTFE knotted reactor	Water, tea, herb medicine	[27]
APDC ²⁾	Activated carbon	-----	[28]
NN ³⁾	Diaion HP-20 ⁶⁾	River sediment, water	[29]
HMA-HMDTC ⁴⁾	C ₁₈ silica	-----	[30]

1) Ammonium diethyldithiophosphate. 2) Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate. 3) 1-Nitroso-2-naphthol. 4) Hexamethylene-dithiocarbamic acid hexamethylene ammonium salt. 5) Polyethylene. 6) Polyethylene divinylbenzene copolymer.

イガイ中の鉛を定量するため，FIA システム内で粉末試料に超音波をかけて金属類を希硝酸に抽出し，酢酸アンモニウムと混合ののちキレート樹脂 (Chelite P, アミノメチルホスホン酸基をイオン交換基とする) に通して鉛を濃縮，次いで希塩酸で溶離して FAAS に導入することが行われた [31]。試料を懸濁物として FIA システムに注入することも試みられている。生物試料を 0.3 M 硝酸に懸濁させて 300 μl を分析システムに注入，0.6 MPa で 1000°C より高温に加熱したセラミック

製キャピラリーに送って有機物を分解，続いてフレイムに導入した。検出感度は $3.5 \mu\text{g g}^{-1}$ で必ずしもよくない [32]。

水素化物発生法：鉛の水素化物発生法 (HG) は，原子吸光法と組み合わせて，頭髮 [33]，透析濃縮液 [34]，尿，唾液，リンゴの葉，天然水，ワイン [35]，飲料水，天然水 [36] の分析に利用されている。その際，発生した水素化鉛のガスは，バーナースロット上にセットされた T 字型の石英管に導入され鉛が原子化される。通常，溶液中の鉛は

Pb²⁺で存在するので、NaBH₄で水素化鉛(PbH₄)を生成させる前にFIAシステム内で鉛を4価に酸化する。これに用いられている酸化剤は、HNO₃-H₂O₂[33], K₃Fe(CN)₆[34,35], (NH₄)₂S₂O₈ [36]である(Fig.2参照)。なお、[35]の論文では、NaBH₄溶液を強塩基性陰イオン交換樹脂 Amberlyst A-26 カラムに一定時間通液して固定化して用いることによって水素化物を生成する他の元素の妨害を軽減できている。その理由は、試料溶液がカラムに接触する時間が短いためと推測している。

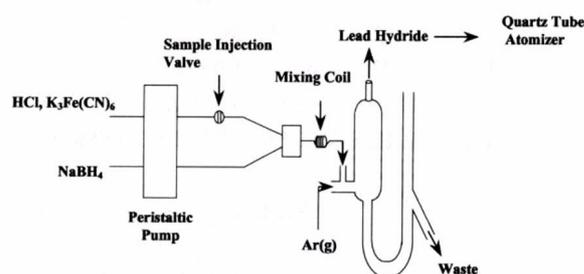


Fig.2 FI manifold for the determination of lead using hydride generation-AAS [34]

最近、水素化鉛をFT-IR(1821.4 cm⁻¹)で測定する初めての試みが報告された[37]。用いられたFIAシステムをFig.3に示す。本法は、1.0 mlの試料注入で毎時60回測定できるが、検出限界が0.28 mg l⁻¹とHG-AASより約4桁劣り、比較的高濃度の鉛を含む排水、土壌、底質、鉛基軸受合金の分析に応用されていて、FT-IRでも水素化鉛が測定できることを証明したに過ぎないように思われる。

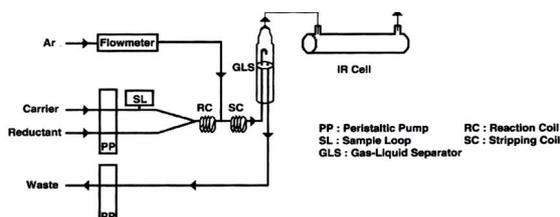


Fig.3 Schematic diagram of set-up for flow injection-hydride generation-infrared spectrophotometric determination of lead [37]

2.2 電気加熱原子吸光法

電気加熱原子吸光法(ETAAS)は、試料溶液を黒鉛炉に不連続的に注入することから、FIAの検出法として利用するには工夫を要する。例えば、ミネラルウォーターおよび水道水中の鉛の半自動定量では、NH₄Cl-NH₃溶液系から鉛を活性炭の

カラムに捕集し、2 M HNO₃を30 µlずつ3回空気流によってカラムに送り、初めから2回分のカラム流出液は捨て、3回目の流出液を黒鉛炉に導入している[38]。この方法では、0.5 µg l⁻¹レベルでのR.S.D.(n=6)は3.1%、検出限界は7.5 ng l⁻¹、濃縮係数は試料溶液を3 ml注入して21が得られている。海水中の鉛の定量には、水酸化鉄共沈による予備濃縮とクラウンエーテル担持樹脂カラムによるオンライン濃縮を組み合わせた報告がある[49]。カラムに濃縮した鉛をEDTA-2NH₄溶液で溶離し、鉛をもっとも高濃度に含む流出液30 µlを黒鉛炉に導入した。250 mlの海水試料を用いた場合、濃縮係数は約200であり、20 ng kg⁻¹Pbレベルの回収率は93.7±5.0%である。

生物試料中の鉛の定量では、まず試料溶液とAPDC溶液を混合して錯体を生成させ、次いでTriton X-114溶液を合流させ錯体をミセルに取り込んでシリカゲルに濃縮、最後に50 µlのアセトニトリルでミセルを溶離して黒鉛炉に導入した。2.2 mlの試料を用いて検出限界は44.6 ng l⁻¹、濃縮係数は22.5、1時間に30回測定できる[40]。尿中のBi, Cd, Pbの同時定量では、キレート樹脂 Muromac A-1 カラムと多元素同時定量用 ET-AAS (SIMMA 6000, Perkin-Elmer)が利用され、カラムに濃縮された金属元素は20%硝酸の50 µlで溶離されて黒鉛炉に導入されている。213 µlの試料を用いて4.5 ng l⁻¹Pbの検出感度、1時間に10回測定が可能である[41]。

2.3 ICP 発光分析法

ICP 発光分析法(ICP-AES)を検出に用いた鉛の定量は全て水試料を対象にしたもので、オンライン濃縮がFIAシステムに組み込まれている。まず試料中の鉛をジエチルジチオカルバメート錯体として Amberlite XAD-7 を詰めたフィルター[42]あるいはC₁₈ シリカカラム[43]に濃縮し、それぞれ4 M 硝酸あるいはメタノールで溶離して直接ICP-AESに導入する方法が報告されている。試料中の鉛をあらかじめ2-(5-ブromo-2-ピリジルアゾ)-5-ジエチルアミノフェノール錯体とし、Amberlite XAD-16のカラムに捕集、硝酸で溶離することも試みられている。10 mlの試料を用いた検出限界は0.2 ng ml⁻¹、濃縮係数は150である

[44]。大表面積の ZrO_2 を充填したカラムで鉛を含む 18 元素を同時濃縮、定量した例[45]、メチルチオサリチル酸で修飾したシリカゲル(TS-gel)に鉛を濃縮、定量した例[46]も報告されている。

2.4 ICP 質量分析法

FIA の検出に ICP 質量分析法(ICP-MS)を用いる場合は、ICP-MS による測定は本来高感度であるので、測定の妨害となるマトリックス成分をオ

ンラインで除去するために FI を利用することが多いが、近年、様々な試料中の極低濃度の鉛を測定する機会が増していることから、一層の高感度化を目指してオンライン濃縮を組み入れた FIA システムの開発も活発に行われている。ICP-MS を検出に用いた鉛の FIA で用いられた分離濃縮用の吸着剤の例を Table 3 に示す。

Table 3 Adsorbents used for the on-line separation and preconcentration of lead in FI-ICP-MS

Adsorbents	Samples	Ref.
Toyoparl AF-Chelate-650M ¹⁾	Seawater, cod fish otolith	[47, 48]
Metalfix Chelamine ²⁾ + Hyphan Cellulose(2+1 mixt.)	High-purity aluminum	[49]
Iminodiacetate-type chelating resin (disk)	Deep sea malt, natural waters	[50, 51]
PTFE (knotted reactor, serpentine reactor) ³⁾	-----	[52]
PTFE knotted reactor loaded with PMBP ⁴⁾	Natural waters	[53]
Florisil ⁵⁾	Seawater	[54]
Alumina (nanometer-sized)	Lake water, coal fly ash, rye grass	[55]

1) Iminodiacetate-type resin for affinity chromatography. 2) Tetraethylenepentamine-bound polymer. 3) Lead-pyrrolidine dithiocarbamate complex was sorbed onto the inner wall of a PTFE reactor. 4) 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one. 5) Lead-8-quinolinol-5-sulfonate complex was sorbed onto a Florisil column.

なお、試料をそのまま ICP-MS に導入することも研究されている。例えば、石油試料を ICP-MS に直接注入する高効率ネブライザー (direct injection high efficiency nebulizer, DIHEN) が試みられている。この場合、石油を揮発性有機溶媒に溶解しただけで測定に供するので、溶媒の負荷を抑制するために試料の取り込み速度を $10 \mu\text{l min}^{-1}$ に落とし (通常の水溶液で DIHEN を用いるときの試料の取り込み速度は $85 \mu\text{l min}^{-1}$)、ICP のネブライザーガスと冷却ガスに酸素を加えた [56]。また、予備的研究の段階ながら、ICP-MS による海水の直接分析も試みられている。その際、 $50 \mu\text{l}$ の海水を注入し、蒸留水で 2 倍に希釈してネブライザーに導入している。また、4%窒素-96%アルゴンプラズマが用いられている。現在のところ海水中に比較的高濃度(約 10 ppb)で存在するモリブデンは正確に測定できているが、他の微量元素についてはより高感度な ICP-MS の開発が待たれる [57]。

2.5 吸光光度法

緒言でも述べたように、鉛の選択的な発色試薬がないため、吸光光度法を検出に用いるには、発色以前に鉛を単離するか共存イオンをマスクすることが必要となる。鉛の吸光定量では、他の重金属をマスクするために古くからシアン化カリウムがよく用いられてきたが、その強い毒性に配慮して近年ではほとんど用いられなくなった。一方、AAS は微量重金属の簡便な定量に適することから、前述したように、鉛の定量も AAS によって行われることが多くなっている。しかし、検出に吸光光度法を用いるとランニングコストと装置が比較的安価であるというメリットがあり、FI-吸光光度法の開発は依然として意義がある。特に長時間にわたるモニタリングでは、安全性の上から吸光検出を用いざるを得ない。最近では様々なオンライン分離と組み合わせた吸光光度法が提案されており、Table 4 にその例を示す。

Table 4 Flow injection spectrophotometric determination of lead

Color reagents	On-line separation methods	Samples	Remarks	Ref.
BPDAP ¹⁾	-----	Human saliva		[58]
Sulfarsazene	Lewatit TP807-84 ²⁾ column	River and ground waters	(a)	[59]
TAPP ³⁾	-----	Water, beverage, powd. corn	(b)	[60]
PAR ⁴⁾	Pb-Spec ⁵⁾ column	Fly ash, river water, glaze extracts		[61, 62]
Iodide + MG ⁶⁾	Chelex-100 column	Natural and waste waters	(c)	[63]
TMPyP ⁷⁾	MCI GEL CK08Y ⁸⁾ column	River water, soil extracts	(d)	[64]
Dithizone	Chitosan column	River, well and drinking water		[65]

1) 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-dimethylaminophenol. 2) Extraction chromatographic resin containing di(2,4,4-trimethylpentyl)phosphonic acid as active component. 3) Meso-tetra-(4-trimethylammonium phenyl)porphyrin. 4) 4-(2-Pyridylazo)resorcinol. 5) Polymer impregnated with 18-crown-6 deriv. 6) Malachite Green. 7) 5,10,15,20-tetrakis(*N*-methyl-pyridinium-4yl)-21*H*,23*H*-porphine, tetrakis(*p*-toluenesulfonate). (a) Partial least-squares multivariate calibration was used. (b) The overlapped spectra of the complexes were collected with a charge coupled device-diode array detector and the multi-wavelength absorbance data were processed using PLS algorithm. (c) Cd²⁺ was separated with an anion-exchange resin, Bio-Rad AG1 X-8, in HCl medium in advance of FIA. A sequential injection mode was used. (d) Pb and Cd were simultaneously determined after the on-line mutual separation by cation-exchange in malate medium.

2.6 その他の検出法

まず、電気化学検出法を用いた例として、FI および SI 法を陽極ストリッピングボルタンメトリーと組み合わせて水試料中の Pb, Cu, Cd, Zn を同時定量した報告がある。1 流路系での Pb の検出限界は 2 μg l⁻¹ で、SI システムでの Pb の検出限界は 10 μg l⁻¹ であった[66]。新規に合成したイオノホア、1-ヒドロキシ-2-[2-[2-(2-ヒドロキシ-エトキシ)-エトキシ]-エトキシ] Me₃-アントラセン-9,10-ジオンで被覆したグラファイトイオン選択電極を検出に利用すると、10⁻⁶–10⁻¹ mol l⁻¹ Pb²⁺ の範囲で 170 h⁻¹ の測定が可能である。なお、開発した電極は少なくとも 3 ヶ月間使用可能で、本法は R.S.D. が 0.49%、鉛鉛物の分析に適用できる[67]。3 電極を備えた”wall-jet”式フローセルにより、河川水中の Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Cr(VI) の同時定量が報告された。Pb(II) の検出限界と R.S.D. は 4.69 × 10⁻¹⁰ mol l⁻¹ および 0.134% であり、本法による分析値は ICP-MS の値と比較した[68]。

FI とイオンクロマトグラフィー(IC)との結合が 2 件報告されているが、いずれも FI システムが分析成分のオンライン前濃縮に利用されている。その 1 例は、8-キノリノール担持のガラス球

を充填したカラムに目的元素(Cd, Pb, Zn, Ni, Fe)を濃縮し、次いでそれらの元素を 2,6-ピリジンジカルボン酸で溶離して IC に直接導入、分離定量した。検出には PAR を用いたポストカラム誘導体化が採用され、5 ml の試料を注入して 8.27 μg l⁻¹ Pb の検出感度(3σ)が得られている。対象試料は天然水である[69]。2 例目は、Chelex-100 樹脂を充填したミニカラムをバルブに組み入れ(in-valve-mini-column)、このカラムに試料溶液を通して目的元素(Cd, Zn, Pb)を濃縮する。次いで、濃縮した元素を溶離し、溶出液を IC の注入

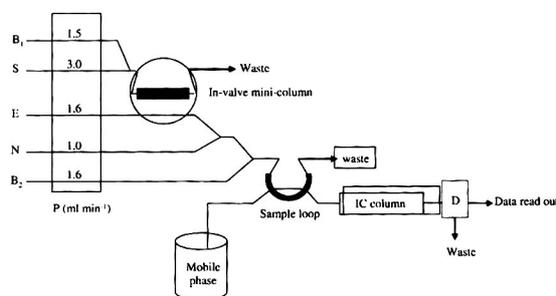


Fig.4 Manifold of FI-IC combination

P: peristaltic pumps; B₁: ammonium acetate buffer; B₂: sodium citrate buffer; S: sample or standard soln.; E: 2.0 M HNO₃; N: 2.0 M NaOH; mobile phase: mixture of tartaric acid and oxalic acid; sample loop: 20 μl loop of IC; IC column: universal cation column 100 mm × 4.6 mm; D: conductivity detector (without suppressor). [70]

バルブに送って IC に供した (Fig.4 参照)。回収率は 95-105% であり, 亜鉛鉱石の分析に応用された [70]。

以上の他, galloxyanine をキトサン膜に固定化して鉛用オプトセンサーの素子として流れ系で用いた研究 [71], 強酸性陽イオン交換樹脂 Bio-Rad AG50W-X8 のミニカラムでオンライン前濃縮した金属を溶離し溶出液を反射板に析出させて全反射 X 線蛍光法により唾液および河川水中の Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn を同時定量した研究が報告されている [72]。

文献

- [1] K. Tsuchiya, in “*Handbook of the Toxicology of Metals*”, vol. 2, eds. L. Friberg, G. F. Nordberg, V. B. Vouk, p. 298, Elsevier, Amsterdam, (1986).
- [2] G. D. Christian, F. J. Feldman, “*Atomic Absorption Spectrometry Applications in Agriculture, Biology and Medicine*”, p. 407, Wiley and Sons, New York, (1970).
- [3] S. E. Manahan, “*Environmental Chemistry*”, 8th ed., p.172, 655, CRC Press (2005).
- [4] B. L. Carson, H. V. Ellis, J. L. McCann, “*Toxicology and Biological Monitoring of Metals in Humans*”, p. 128, Lewis, Chelsea (1986).
- [5] M. C. Yebra-Biurrun, A. Moreno-Cid Barinaga, *Chemosphere*, **48**, 511 (2002).
- [6] M.C. Hernandez Tilves, C. de la Fe Napoles, I. C. Nodarse, *Afinidad*, **60**, 525 (2003).
- [7] L. R. Bravo-Sanchez, B. S. Vicente de la Riva, J. M. Costa-Fernandez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, *Talanta*, **55**, 1071 (2001).
- [8] M. C. Yebra, N. Carro, A. Moreno-Cid, L. Puig, *Field Anal. Chem. Technol.*, **5**, 239 (2001).
- [9] M. C. Yebra, M. F. Enriquez, A. Garcia, A. Moreno-Cid, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **370**, 64 (2001).
- [10] A. I. Cabanero, Y. Madrid, C. Camara, *Anal. Bioanal. Chem.*, **373**, 244 (2002).
- [11] M. G. Pereira, M. A. Z. Arruda, *Microchim. Acta*, **146**, 215 (2004).
- [12] Z.-H. Wang, Z.-P. Zhang, Z.-P. Wang, L.-W. Liu, X.-P. Yan, *Anal. Chim. Acta*, **514**, 151 (2004).
- [13] T. Seki, Y. Hirano, K. Oguma, *Anal. Sci.*, **18**, 351 (2002).
- [14] M. C. Yebra, L. Rodriguez, L. Puig, A. Moreno-Cid, *Mikrochim. Acta*, **140**, 219 (2002).
- [15] S. L. C. Ferreira, V. A. Lemos, R. E. Santelli, E. Ganzarolli, A. J. Curtius, *Microchem. J.*, **68**, 41 (2001).
- [16] V. A. Lemos, M. Guardia, S. L. C. Ferreira, *Talanta*, **58**, 475 (2002).
- [17] A. O. Martins, E. Luiz da Silva, M. C. M. Laranjeira, V. T. de Favere, *Microchim. Acta*, **150**, 27 (2005).
- [18] S. Dadfarnia, A. M. H. Shabani, F. Tamaddon, M. Rezaei, *Anal. Chim. Acta*, **539**, 69 (2005).
- [19] J. A. Sweileh, *Anal. Chim. Acta*, **448**, 151 (2001).
- [20] B. F. Reis, M. Knochen, G. Pignalosa, N. Cabrera, J. Giglio, *Talanta*, **64**, 1220 (2004).
- [21] R. Chomchoei, M. Miro, E. H. Hansen, J. Shiowatana, *Anal. Chim. Acta*, **536**, 183 (2005).
- [22] S. P. Quinaia, J. B. Borba da Silva, M. C. Ezequiel Rollemberg, A. J. Curtius, *Talanta*, **54**, 687 (2001).
- [23] A. P. Fernandes, M. de Moraes, J. A. Gomes Neto, *Atom. Spectrosc.*, **24**, 179 (2003).
- [24] C. R. T. Tarley, M. A. Z. Arruda, *Anal. Lett.*, **38**, 1427 (2005).
- [25] G. A. Zachariadis, A. N. Anthemidis, P. G. Bettas, J. A. Stratis, *Talanta*, **57**, 919 (2002).
- [26] A. N. Anthemidis, G. A. Zachariadis, J. A. Stratis, *Talanta*, **58**, 831 (2002).
- [27] Y. Li, Y. Jiang, X.-P. Yan, W.-J. Peng, Y.-Y. Wu, *Anal. Chem.*, **74**, 1075 (2002).
- [28] A. Wang, L. Guo, H. Zhang, *Fenxi Huaxue*, **33**, 385 (2005).
- [29] M. Soylak, L. Elci, Y. Akkaya, M. Dogan, *Anal. Lett.*, **35**, 487 (2002).
- [30] A. Ratka, H. Berndt, *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**, 275 (2003).
- [31] M. C. Yebra-Biurrun, S. Cancela-Perez, A. Moreno-Cid-Barinaga, *Anal. Chim. Acta*, **533**, 51 (2005).
- [32] E. R. Pereira-Filho, H. Berndt, M. A. Zezzi Arruda, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 130 (2002).
- [33] M. T. Barangan, F. Laborda, J. R. Castillo, *Anal. Bioanal. Chem.*, **374**, 115 (2002).
- [34] A. Berkkan, N. Ertas, *Talanta*, **64**, 423 (2004).
- [35] W. Chuachuad, J. F. Tyson, *J. Anal. At. Spectrom.*, **20**, 282 (2005).
- [36] J. F. N. Carrijo, L. C. Brasil, N. M. M. Coelho, *J.*

- Braz. Chem. Soc.*, **16**, 520 (2005).
- [37] O. Cankur, D. Korkmaz, O. Y. Ataman, *Talanta*, **66**, 789 (2005).
- [38] X. Su, M. Wang, Y. Zhang, J. Zhang, H. Zhang, Q. Jin, *Talanta*, **59**, 989 (2003).
- [39] J. Nakajima, Y. Hirano, K. Oguma, *Anal. Sci.*, **19**, 585 (2003).
- [40] N. Jing, Y. Jiang, X.-P. Yan, *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 946 (2003).
- [41] Y.-H. Sung, S.-D. Huang, *Anal. Chim. Acta*, **495**, 165 (2003).
- [42] R. G. Wuilloud, J. A. Salonia, J. A. Gasquez, R. A. Olsina, L. D. Martinez, *Anal. Sci.*, **17**, 457 (2001).
- [43] H. Karami, M. F. Mousavi, Y. Yamini, M. Shamsipur, *Anal. Chim. Acta*, **509**, 89 (2004).
- [44] R. G. Wuilloud, H. A. Acevedo, F. A. Vazquez, L. D. Martinez, *Anal. Lett.*, **35**, 1649 (2002).
- [45] E. Vassileva, N. Furuta, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **370**, 52 (2001).
- [46] M. Zougagh, A. Garcia de Torres, E. Vereda Alonso, J. M. Cano Pavon, *Talanta*, **62**, 503 (2004).
- [47] S. N. Willie, R. E. Sturgeon, *Spectrochim. Acta*, B, **56B**, 1707 (2001).
- [48] S. N. Willie, J. W. H. Lam, L. Yang, G. Tao, *Anal. Chim. Acta*, **447**, 143 (2001).
- [49] A.-G. Coedo, M. T. Dorado, I. Padilla, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 502 (2002).
- [50] K.-H. Lee, M. Ohshima, S. Motomizu, *Anal. Sci.*, **17**(Suppl.), a121 (2001).
- [51] K.-H. Lee, M. Oshima, S. Motomizu, *J. Flow Injection Anal.*, **19**, 39 (2002).
- [52] S. Liawruangrath, W. Som-Aum, A. Townshend, *Talanta*, **58**, 1177 (2002).
- [53] K. Benkhedda, H. Goenaga Infante, F.C. Adams, *Anal. Chim. Acta*, **506**, 137 (2004).
- [54] Z.-Y. Huang, F.-R. Chen, Z.-X. Zhuang, X.-R. Wang, F. S. C. Lee, *Anal. Chim. Acta*, **508**, 239 (2004).
- [55] J. Yin, Z. Jiang, G. Chang, B. Hu, *Anal. Chim. Acta*, **540**, 333 (2005).
- [56] K. Kahen, A. Strubinger, J. R. Chirinos, A. Montaser, *Spectrochim. Acta*, B, **58B**, 397 (2003).
- [57] A. E. Holliday, D. Beauchemin, *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 1109 (2003).
- [58] M. Luconi, M. F. Silva, R. A. Olsina, L. Fernandez, *Talanta*, **54**, 45 (2001).
- [59] E. Castillo, J.-L. Beltran, M.-D. Prat, M. Granados, J.-L. Cortina, *Analyst*, **126**, 1149 (2001).
- [60] Y. Li, J. Hu, J. Yang, B. Zheng, Y. Ha, *Anal. Chim. Acta*, **461**, 181 (2002).
- [61] K. Tomioka, K. Oguma, T. Seki, *Huanjing Huaxue*, **22**, 211 (2003).
- [62] M. Kuramochi, K. Tomioka, M. Fujinami, K. Oguma, *Talanta*, **68**, 287 (2005).
- [63] R. B. R. Mesquita, S. M. V. Fernandes, A. O. S. S. Rangel, *Talanta*, **62**, 395 (2004).
- [64] T. Yamane, T. Tsuchimoto, H. Yoshikawa, *Bunseki Kagaku*, **53**, 297 (2004).
- [65] M. S. Di Nezio, M. E. Palomeque, B. S. Fernandez Band, *Talanta*, **63**, 405 (2004).
- [66] S. Suteerapataranon, J. Jakmunee, Y. Vaneesorn, K. Grudpan, *Talanta*, **58**, 1235 (2002).
- [67] H. Karami, M. F. Mousavi, M. Shamsipur, *Talanta*, **60**, 775 (2003).
- [68] E. Munoz, S. Palmero, M. A. Garcia-Garcia, *Talanta*, **57**, 985 (2002).
- [69] M. R. Bin Abas, I. A. Takruni, Z. Abdullah, N. M. Tahir, *Talanta*, **58**, 883 (2002).
- [70] S. Tanikkul, J. Jakmunee, S. Lapanantnoppakhun, M. Rayanakorn, P. Sooksamiti, R. E. Synovec, G. D. Christian, K. Grudpan, *Talanta*, **64**, 1241 (2004).
- [71] N. A. Yusof, M. Ahmad, *Talanta*, **58**, 459 (2002).
- [72] A. A. Menegario, D. C. Pellegrinotti, M. F. Gine, V. F. Nascimento Filho, *Spectrochim. Acta*, B, **58B**, 543 (2003).



(Received December 28, 2005)