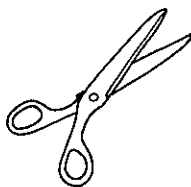


イオンクロマトグラフィー：基礎研究の進歩

著者	早川 和一, 山本 敦, 宮崎 元一
著者別表示	Hayakawa Kazuichi, Yamamoto Atsushi, Miyazaki Motoichi
雑誌名	ぶんせき
巻	197
号	5
ページ	358-363
発行年	1991-05-01
URL	http://doi.org/10.24517/00042097





早川和一
山本敦一
宮崎元一

1 はじめに

イオンクロマトグラフィー (IC) は、1975 年に発表されて以来目覚ましい発展を遂げ、今日では様々な領域で使用されるようになった。この間の研究の経過は、本誌上で報告された進歩総説でも知ることができる。

研究の発展とともに、IC の概念もしいに広がっている。本総説では、「IC とは、主として低容量のイオン交換カラム又は逆相カラムでイオン性物質を分離溶出し、電気的又は光学的に検出する方法」と定義して、1988 年から 1990 年までに報告された文献を中心に、基礎研究の進歩について論述した。従って、IC を用いた応用研究は割愛した。又、ポストカラム発色反応を用いた遷移金属、アミノ酸、糖などの分析についても、従来から高速液体クロマトグラフィー (HPLC) の領域でしばしば扱われているので、ここでは除外することにした。

2 成書・総説など

IC に関する成書には、Smith¹⁾、Shpigum ら²⁾、Haddad ら³⁾、及川ら⁴⁾ によるものが出版されている。IC の総説・解説としては、Fritz⁵⁾、Dasgupta⁶⁾、Frankenberger, Jr. ら⁷⁾、Marina ら⁸⁾ によるものがある。特に間接吸光度検出 IC を対象にしたものとして、Schill ら⁹⁾、並びに早川ら¹⁰⁾¹¹⁾ の解説・総説がある。又、イオン交換分離・保持機構については、Baba¹²⁾ の総説が発表されている。

一方 *Anal. Chem.* 誌 1990 年版 Fundamental Review には、IC が Liquid Chromatography: Theory and Meth-

odology の一項目としてまとめられている。又、IC の検出器については、Column Liquid Chromatography: Equipment and Instrumentation の項に扱われており、併せて参考になろう。

3 分離・検出に関する基礎理論

3.1 イオン交換系における試料保持機構

IC においては、試料イオンの保持に影響を及ぼす要因として、カラム充てん剤の交換容量や基材、溶離剤の種類や濃度、あるいは pH などが考えられる。これらの寄与を理論的に説明するために、まずイオン交換平衡の場における、試料イオンと溶離剤の選択係数が定義される。これより、試料イオンの保持比 (k') と溶離剤濃度 ($[E]$) との間に、次の式 (1) が成立する。

$$\log k' = -a/e \log [E] + C \dots \dots \dots (1)$$

a : 試料イオンの価数, e : 溶離剤の価数, C : 定数
溶離剤が単成分から成るときは、陽イオン交換クロマトグラフィーと陰イオン交換クロマトグラフィーのいずれでも、式 (1) は実測値と良く一致する¹³⁾。Baba ら¹⁴⁾ は、この関係を溶離剤のグラジエント溶出にまで拡大して、標準物質の得られない多解離化合物のピークの確認に応用した。Lederer¹⁵⁾ は、式 (1) を錯体やタンパク質の有効電荷測定に応用する際の問題点として、試料のイオン価数が大きい場合の立体効果や、溶媒濃度が大きい場合の外圍錯体の影響などがあることを明らかにしている。

Haddad ら¹⁶⁾、及び Hradil ら¹⁷⁾ は、金属イオンの陽イオン交換カラムからの分離・溶出において、試料イオンと錯体形成が可能な配位子を溶離剤として用いた場合について、式 (2) を誘導した。

Ion Chromatography; Fundamental Research Developments.

Kazuichi HAYAKAWA 金沢大学薬学部

Atsushi YAMAMOTO 富山県衛生研究所

Motoichi MIYAZAKI 金沢大学薬学部

$$\log k' = \log \alpha_M - a/e \log [E] + C \dots \dots \dots (2)$$

α_M : 移動相中の遊離金属イオンの割合, C : 定数

一方, 溶離剤が多成分から成るとき (例えばサプレッサー IC で炭酸-重炭酸系溶離液を用いる場合やノンサプレッサー IC でフタル酸系溶離液を用いる場合) は, 試料イオンの保持挙動はもっと複雑になる。その解析のために Hoover¹⁸⁾ は, 異なる存在状態の各溶離剤成分ごとに選択係数を定めるといふ, 溶離剤間選択係数の概念を導入した。最近 Maruo¹⁹⁾ は, この関係式の中から溶離剤間選択係数の削除を試み, リン酸溶離液における一価陰イオンの保持比と溶離剤濃度との間の関係について, 式(3)を誘導した。

$$[E]^{-1} = C_1([H^+]/(K_{a2}+[H^+]))k' + C_2(K_{a2}/(K_{a2}+[H^+]))k'^2 \dots \dots \dots (3)$$

K_{a2} : リン酸第二解離定数, C_1, C_2 : 定数

式(3)は, 中性付近での溶離液 pH と試料の保持比の関係をよく説明している。更に彼らは, 溶離液の濃度や pH の変化に伴うカラム担体の膨潤の影響を除去するために, 試料イオンの保持比を標準陰イオンの保持比 (k'_B) との比で表すことを試みた。その結果, 溶離液濃度が一定のとき, 多価試料イオンの保持比と溶離液 pH との間には, 式(4)が成立することを明らかにした²⁰⁾。

$$k'/k'_B = \sum C_i P_i \dots \dots \dots (4)$$

P_i : 価数 i の試料イオンの割合, C_i : 定数

3.2 イオン交換系におけるピーク生成機構

電気伝導度検出 IC では, 試料イオンの溶出ピークは, 試料ゾーンの電気伝導度と試料イオンを含まないバックグラウンド電気伝導度の差として検出される。バックグラウンド電気伝導度は溶離液に基づくものであり, 溶離剤の濃度に依存する。従って, 溶離剤の濃度が変化する試料ゾーンでは, バックグラウンド電気伝導度も変化している。Iwachido²¹⁾ は, 金属イオン分析において, 錯体形成によって試料ゾーンで溶離剤濃度が変化することを考慮した一般式を提出した。一方 Midgley²²⁾ は, サプレッサー型 IC では溶離剤の中和が均一でなく, 試料ゾーンにおけるバックグラウンド電気伝導度はより低減されるために, この方式での検量線に直線性がなくなることを指摘した。

間接吸光度検出 IC では, 溶離剤の濃度変化が直ちに試料ピークの生成に影響する。一般に, 溶離液 pH を下げると, 「システムピーク」と呼ばれる系由来のピーク

が出現するが, そのときの試料ピークの強度は, イオン交換に基づく単純な化学量論のみでは説明できないことが報告された²³⁾。Yamamoto²⁴⁾ 及び Sato²⁵⁾ は, この条件で得られるクロマトグラムをパーソナルコンピューターを用いて解析し, 非解離型溶離剤のカラム担体への吸着が, 試料ピーク及びシステムピークの生成に関与していることを明らかにした。更に Yamamoto²⁴⁾ は, 溶離液中にアルカリ金属イオンが存在しない低 pH 溶離液条件では, 試料ピーク面積 (PA) と試料ピーク及びシステムピークの保持比 (k'_s, k'_e) の間に, 式(5)が成立することを示した。

$$PA \propto k'_s/(k'_e - k'_s) \quad (k'_s \neq k'_e) \dots \dots \dots (5)$$

3.3 イオン対分配系における試料保持機構

以前より, イオン対 HPLC における試料成分の保持機構の定性的な解析に, 光吸収が大きなイオン対試薬を用いた間接吸光度検出が適用されていた。最近この研究領域でも, より定量的かつ理論的な解析が試みられるようになってきた。

Ståhlberg²⁶⁾ は, 分析対象が無機陰イオンの場合について, イオン対試薬の濃度を変えて得られるピークの保持比の変化から吸着等温線を求め, その結果が Gouy-Chapman 理論に従うことから, 保持は静電的なものであると報告した。更に彼らはこの理論を展開して, 移動相に有機溶媒を添加した系における保持比とイオン対試薬濃度 (C_A) の間の関係として, 式(6)を誘導した²⁸⁾。

$$\ln k' = \pm 1/2 \ln C_A + C_1 \phi + C_2 \dots \dots \dots (6)$$

ϕ : 有機溶媒の存在比, C_1, C_2 : 定数

Arvidsson²⁹⁾ は, 逆相分配クロマトグラフィーにおける有機イオン性物質の保持機構を, カラム充てん剤のシリカゲル担体が, その表面に 2 か所の異なる吸着部位を持つことで説明した。又, Hoffman³⁰⁾ は, 同様な逆相カラムに対する有機アミンの保持比と溶離剤成分であるアンモニウムイオンの濃度 ($[E]$) の逆数との間に, 式(7)で表される直線関係が成り立つことを示し, この系における有機アミンの保持を, イオン交換と吸着の二つの機構によるものと結論した。

$$k' = A/[E] + B \dots \dots \dots (7)$$

A, B : 定数

一方, イオン対分配系での間接吸光度検出による試料ピークの感応式については, 試料が無機イオン性物質,

有機イオン性物質を問わず、イオン交換系における上記の式(5)と同様な式が誘導されている³¹⁾³²⁾。

4 充てん剤及びカラム

これまで陽イオン交換充てん剤の基剤としては用いられているポリスチレンジビニルベンゼン担体は、通常の溶離液濃度範囲では無機の1価陽イオンと2価陽イオンの保持が著しく異なるという難点があった。これを改善するために、両者の保持差が小さいシリカゲル担体の陽イオン交換体が検討されている。Kondratjonokら³³⁾は、シリカゲルにポリブタジエン-マレイン酸型陽イオン交換基を導入した充てん剤を開発した。

一方、陰イオン交換充てん剤についても、ポリスチレンジビニルベンゼン担体に対する陰イオンの吸着作用が指摘されていた。Hradilら³⁴⁾は、より吸着の小さい充てん剤として、メタクリレート-エチレンジメタクリレートポリマー担体の充てん剤を、Linら³⁵⁾はシリカ担体の充てん剤をそれぞれ開発している。又、Warthら³⁶⁾は、アルキル基の長さによって陰イオン交換の保持特性に差が生ずることを明らかにした。

Iwachidoら³⁷⁾は、シラノール基が陽イオンの保持・分離に寄与することを利用して、市販のシリカゲルカラムで1価及び2価陽イオンを分離検出した。Takeuchiら³⁸⁾は、アルミナカラムが陽イオン交換と陰イオン交換の両方の作用を示すことを利用して、陽イオンと陰イオンを同時分析した。更にBrownら³⁹⁾は、シリカゲルとアルミナを混合充てんしたカラムを用いて、陽イオンと陰イオンの同時分析を報告した。

5 電気伝導度検出 IC

5.1 検出器

Tarterら⁴⁰⁾は、IC用電気伝導度検出器の分析セルと対照セルを直列に配置すると、オーバーラップピークの分割に有効であると報告した。Dasguptaら⁴¹⁾⁴²⁾は、PTFEチューブに注射針を挿入した検出セルに直流6Vを負荷すると、市販電気伝導度検出器に劣らぬ感度が得られること、得られたクロノアンペログラムが陰イオンの同定に有用なことを示した。

5.2 サプレッサー型

カラム型のサプレッサーに代わって、現在はイオン交換膜チューブ型と電気透析型のサプレッサーが主流である。Strongら⁴³⁾は、ヘリックス状あるいはフィラメント状にした二重イオン交換膜チューブを、拡散を少なくするために炭素粒を充てんした外筒管に挿入し、更に

バックグラウンドイオンの除去効果を上げるために膜チューブの内外に電圧を負荷した。Tianら⁴⁴⁾も、同様の目的に電気透析法を報告している。又、田中ら⁴⁵⁾は、デッドポリウムが小さいマイクロメンブレンサプレッサーに、イオン透析用の電極を組み込んだ装置を試作した。

サプレッサーの性能が向上した結果、電気伝導度検出ICでは濃度グラジエント溶出が可能になり、無機陰イオンと有機酸、あるいは1価陽イオンと2価陽イオンの同時分析が容易になった。

更に、次のようなサプレッサー条件の改良が報告されている。Grossら⁴⁶⁾は、アンモニウムイオンの検出感度を高めるために、溶離液として塩酸を、除去液として水酸化テトラブチルアンモニウム溶液を用いた。Rokushikaら⁴⁷⁾は、イオン排除ICによる有機酸分析の感度を向上させるために、溶離液として硫酸を、除去液として中性又はアルカリ性溶液を用いた。Haginakaら⁴⁸⁾は、同様な系で水酸化ナトリウム除去液の濃度を上げると、陰イオンが負ピークとして検出され、感度も向上することを示した。又、Okada⁴⁹⁾は、溶離液として混合ミセル溶液を用いて、分析時間の短縮とシステムピークの除去を行った。

5.3 ノンサプレッサー型

ノンサプレッサー型ICでは、溶離液の改良に関する研究が多い。Jandikら⁵⁰⁾は、ホウ酸-グルコン酸系溶離液の陽イオン成分を、当量電気伝導度の高いセシウムイオン又はカルシウムイオンから低いリチウムイオンに切り換えることによって、ノンサプレッサー型ICでも濃度グラジエント溶出を可能にした。浜田ら⁵¹⁾は、陰イオン分析条件で出現するシステムピークの保持時間が、溶離液にアミン類を添加すると選択的に調節できることを示した。又、Frankenberger, Jr.ら⁵²⁾は、D-ソルビトールを溶離液とするイオン排除ICで、ホウ酸イオンと炭酸水素イオンの分析を行った。

多種のイオンの一斉分析を目的に、次のような研究が報告されている。Reiffenstuhllら⁵³⁾は、エチレンジアミン-クエン酸溶離液を用いて1価陽イオン及び2価陽イオンを同時分析した。Tarter⁵⁴⁾は、陽イオンと陰イオンの同時分析のための幾つかのシステムを論述している。

5.4 新サプレッサー

バックグラウンド電気伝導度を下げたための新しい方法が提案されている。Okada⁵⁵⁾は、溶離液として用いたヨウ化水素を、分離カラム後に過酸化水素でヨウ素に酸

化して電気伝導度を低下させる方法を報告した。Sato⁵⁶⁾は、溶離液としてキレート剤溶液を用いて、分離カラム後に金属を添加して電気伝導度を低下させる方法を提案した。又、Gjerde⁵⁷⁾は、カラム溶出液にイオン交換体コロイドを加える方法を考案した。

5.5 増感型

田中ら⁵⁸⁾⁵⁹⁾は、イオン排除ICによるアンモニウムイオンの分析において、導電率増大カラム又はイオン交換膜チューブを用いて高感度化を図っている。

6 吸光度検出 IC

従来から、紫外吸収の大きな幾つかのイオン性物質の検出には、直接吸光度検出法が用いられていた。これに対して、紫外吸収がないか、あるいは小さいために、直接には吸光度検出できない他の多くのイオン性物質の検出に間接吸光度検出法が開発されて以来、この方法に関する報告が飛躍的に増加している。そこで、ここでは主として間接吸光度検出 IC に焦点を絞って、最近の基礎研究を述べる。

6.1 検出器

間接吸光度検出 IC のための検出器に関する研究は少ないが、次の報告がある。Yokoyama⁶⁰⁾は、市販の検出器について、間接吸光度検出のダイナミックレンジ、ノイズ、ドリフトに関する比較を行った。Berthod⁶¹⁾は、蛍光用に開発した光照射ダイオードを用いて、検出感度の向上を図った。

6.2 間接吸光度検出型

間接吸光度検出法と他の検出法の感度比較が報告されている。早川ら⁶²⁾は、間接吸光度検出と電気伝導度検出の両方に使用できるフタル酸を共通溶離剤として、両者の検出感度を比較し、弱酸類は前者のほうが高く、強酸類は後者のほうが高いと報告した。Jurkiewicz⁶³⁾は、4-アミノ-1-ナフトレンスルホン酸塩あるいは6,7-ジヒドロキシ-2-ナフトレンスルホン酸塩を溶離剤として、陰イオンの間接吸光度、間接蛍光及び電気伝導度検出を比較した。又、Mingjia⁶⁴⁾は、臭化セチルトリメチルアンモニウムを溶離剤とする逆相系で、有機陰イオンの間接吸光度、電気化学、電気伝導度検出を比較した。

一方、「溶離剤の溶出力が強いほど、又単位濃度当たりの吸光度が大きいほど、検出感度は向上する」という間接吸光度検出法の基本原理に基づいて、溶離剤の開発・改良が盛んである。陰イオン分析では、Jardy⁶⁵⁾

及び Miura⁶⁶⁾の4個のカルボキシル基を持つピロメリット酸、Sato²³⁾の2個のスルホン酸基を持つタイロン、及び Maki⁶⁷⁾の2個のスルホン酸基と2個の芳香環を持つ2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸塩が報告された。陽イオン分析でも、Hayakawa⁶⁸⁾は、溶出力と紫外吸収のいずれもが銅(II)イオンより大きいトリエチレンテトラミン-銅(II)錯体を報告し、又 Haddad⁶⁹⁾は、芳香族アミン類について検索を行うなど、新しい溶離剤に関する研究が進んでいる⁷⁰⁾。逆相カラムを用いる系でも、間接吸光度検出 IC に利用できる、紫外・可視吸収のあるイオン対試薬が紹介されている⁷¹⁾。

多種のイオンの一斉分析は、間接吸光度検出においても大きな課題であり、それを目的とした溶離液が報告されている。Sato⁷²⁾は、1価陽イオンと2価陽イオンの同時分析に、ベンジルアミン-クエン酸-エチレンジアミン四酢酸-銅(II)溶離液あるいは臭化ジヘプチルピリジニウム-クエン酸溶離液を用いた。又、陰イオンと多価金属イオンの同時分析を目的に、陰イオン性のキレート剤が溶離液に用いられている。Hayakawa⁶⁸⁾は、エチレンジアミン四酢酸-銅(II)錯体溶離液を、Schwedt⁷³⁾は、1,2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸溶離液を報告しているが、いずれの場合も、多価金属イオンは陰イオン性の錯体を生成する。一方、Yamamoto⁷⁴⁾は、システムピークの近傍に溶出するピークほど増感効果が大いことを利用して、多量の酢酸と他の微量有機酸の一斉分析を可能にした。

間接吸光度検出法の特徴の一つに、炭酸水素イオンや有機酸類などの弱酸イオンが強酸イオンと同じ条件で、しかも同じ感度で分析できることがある。このうち炭酸水素イオンは、空気中の二酸化炭素が中性以上の pH の溶離液に溶解するために、微量分析が著しく妨害される。Hayakawa⁷⁵⁾は、窒素ガスを溶離液に連続的に送り込んで二酸化炭素を除去し、実用上この問題を解決した。

6.3 ポストカラムイオン置換型

紫外・可視吸収がない分析対象イオンを、カラム分離後にイオン交換カラム又はファイバークラムで紫外・可視吸収の大きなイオンに置換して吸光度検出する方法が、Ishii⁷⁶⁾及び Galante⁷⁷⁾により報告された。

7 その他の検出法を用いた IC

酸化還元性のイオンの検出には電気化学検出器が用いられているが、高田⁷⁸⁾は、ICへの応用に関するこれまでの研究をまとめている。Ramstad⁷⁹⁾は、水銀電極や

固体電極を用いた微分二重層容量測定法の利用を報告した。又、Kordoroubaら⁸⁰⁾は、サプレッサーと組み合わせて、試料イオンの溶出に伴うpH低下に起因する信号を利用すれば、電気化学検出器で酸化還元性のないイオンも検出できることを見いだした。これら以外の電気的検出として、Trojanowiczら⁸¹⁾のpH電極やPungorら⁸²⁾のオシロメトリック検出器の利用なども報告されている。

吸光度検出以外の光学的検出として、Takeuchiら⁸³⁾及びBächmannら⁸⁴⁾は、蛍光検出器を使用した間接検出法を報告した。又、Henionら⁸⁵⁾は、サプレッサーを用いて、カラム溶出液からバックグラウンド成分を除去し、ICへの質量分析計の導入を可能にした。

8 試料処理の自動化

8-1 誘導化

IC分析できない、あるいはしにくい化合物を、分析が容易なイオン性物質に誘導して分析する試みが報告されている。その一つに、酵素固定化カラムを用いる方法がある。Uchiyamaら⁸⁶⁾は、クレアチニンデイミナーゼ固定化カラムを用いて、遊離するアンモニウムイオンをICに導入して、クレアチニンを分析する方法を考案した。又、Hayakawaら⁸⁷⁾は、分析カラムの直前にカルボキシシルエステラーゼ固定化カラムを導入して、遊離する有機酸イオンとして、カルボキシシルエステル類を間接吸光度検出した。一方Douら⁸⁸⁾は、ICへの光反応の導入を報告した。

8-2 濃縮、クリーンアップ

実際のIC分析では、試料の濃縮やクリーンアップが重要な課題であり、その自動化に関する幾つかの報告がある。Bächmannら⁸⁹⁾は、霧・雲中のイオン分析に、濃縮・カラムスイッチングシステムを用いた。Rokushikaら⁹⁰⁾は、海水中の無機陰イオンを分析するために、塩化物イオンの妨害を、分離カラム後に目的イオンを含む部分をループ内に分取して再注入する方法で除去した。Jonesら⁹¹⁾は、環境水・飲料水の陰イオン分析を妨害するマグネシウム、カルシウムをあらかじめ陽イオン交換膜チューブで除去した。一方Gamohら⁹²⁾は、血清中のタンパクをポリメタクリレート樹脂を充てんしたカラムで除去して、陰イオンを分析する自動カラムスイッチングシステムを報告した。

IC分析のための試料の前処理に関しては、Haddadら^{93)~95)}及びImaiら⁹⁶⁾の総説があるが、これらの中にも自動化に関する幾つかの試みが紹介されており、参考に

なろう。

9 おわりに

ICは、既にEPA(米国環境保護庁)の環境分析法として採用され、ISO(国際標準化機構)でも標準化が進んでいる。一方我が国でも、現在までにJIS(日本工業規格)の坑水排水試験法、超純水中の陰イオンの試験法、工業用水・工場排水試験法、環境庁・大気汚染物質測定法指針、衛生試験法、あるいは上水試験法などに取載され、更に多くの領域で公定法化が進むすう勢にある。従って、多様な実際試料に適用できる前処理をどのように考えていくかが、今後のICの研究ではますます重要になると予想される。残念ながら、本稿では対象を主に基礎研究に絞らざるを得なかったため、実際試料の前処理に関する研究の多くは紹介することができなかった。これらについては、読者の方々が個々に対応していただくように願う次第である。

文 献

- 1) R. E. Smith: "Ion Chromatography Application", (1988), (CRC Press, Boca Raton).
- 2) O. Shpigun, Y. A. Zolotov: "Ion Chromatography in Water Analysis", (1988), (Ellis Horwood, Chichester).
- 3) P. R. Haddad, P. E. Jackson: "Ion Chromatography, Principles and Applications", (1990), (Elsevier, Amsterdam).
- 4) 及川紀久雄, 砂原広志, 田中一彦, 二木安之, 本間春雄, 松下 駿, 武藤義一, 村野健太郎: "イオンクロマトグラフィ", 日本分析化学会編, 機器分析実技シリーズ, (1988), (共立出版).
- 5) J. S. Fritz: *J. Chromatogr.*, **439**, 3 (1988).
- 6) P. K. Dasgupta: *J. Chromatogr. Sci.*, **27**, 422 (1989).
- 7) W. T. Frankenberg, Jr., H. C. Mehra, D. T. Gjerde: *J. Chromatogr.*, **504**, 211 (1990).
- 8) M. L. Marina, J. C. Diez-Masa, M. V. Dabrio: *J. Liq. Chromatogr.*, **12**, 1973 (1989).
- 9) G. Schill, E. Arvidsson: *J. Chromatogr.*, **492**, 299 (1989).
- 10) 早川和一, 宮崎元一: 衛生化学, **34**, 210 (1988).
- 11) 早川和一, 宮崎元一: ぶんせき, **1991**, 11.
- 12) Y. Baba: *J. Chromatogr.*, **485**, 143 (1989).
- 13) D. T. Gjerde: *J. Chromatogr.*, **439**, 49 (1988).
- 14) Y. Baba, M. Fukuda, N. Yoza: *J. Chromatogr.*, **458**, 385 (1988).
- 15) M. Lederer: *J. Chromatogr.*, **452**, 265 (1988).
- 16) P. R. Haddad, R. C. Foley: *J. Chromatogr.*, **500**, 301 (1990).
- 17) J. Hradil, F. Švec, A. A. Aratskova, L. D. Belyakova, V. I. Orlov: *J. Chromatogr.*, **509**, 369 (1990).
- 18) T. B. Hoover: *Sep. Sci. Technol.*, **17**, 295 (1982).
- 19) M. Maruo, N. Hirayama, T. Kuwamoto: *J. Chromatogr.*, **481**, 315 (1989).
- 20) N. Hirayama, T. Kuwamoto: *J. Chromatogr.*, **508**, 51 (1990).
- 21) T. Iwachido, N. Hayama: *Anal. Sci.*, **6**, 307 (1990).
- 22) D. Midgley, R. L. Parker: *Talanta*, **36**, 1227 (1989).
- 23) H. Sato: *Anal. Chim. Acta*, **206**, 281 (1988).

- 24) A. Yamamoto, A. Matsunaga, M. Ohto, E. Mizukami, K. Hayakawa, M. Miyazaki : *J. Chromatogr.*, **482**, 145 (1989).
- 25) H. Sato : *Anal. Chem.*, **62**, 1567 (1990).
- 26) J. Ståhlberg, A. Bartha : *J. Chromatogr.*, **456**, 253 (1988).
- 27) J. Ståhlberg, I. Hägglund : *Anal. Chem.*, **60**, 1958 (1988).
- 28) A. Bartha, G. Vigh, J. Ståhlberg : *J. Chromatogr.*, **506**, 85 (1990).
- 29) E. Arvidsson, L. Hackzell, G. Schill, D. Westerlund : *Chromatographia*, **25**, 430 (1988).
- 30) N. E. Hoffman, J. C. Liao : *J. Chromatogr. Sci.*, **28**, 428 (1990).
- 31) J. Ståhlberg, M. Almgren : *Anal. Chem.*, **61**, 1109 (1989).
- 32) E. Arvidsson, J. Crommen, G. Schill, D. Westerlund : *J. Chromatogr.*, **461**, 429 (1989).
- 33) B. Kondratjonok, G. Schwedt : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **332**, 333 (1988).
- 34) J. Hradil, F. Švec, A. A. Aratskova, L. D. Beljakova, V. I. Orlov, Y. I. Yashin : *J. Chromatogr.*, **475**, 209 (1989).
- 35) C.-E. Lin, Y.-H. Yang, M.-H. Yang : *J. Chromatogr.*, **515**, 49 (1990).
- 36) L. M. Warth, J. S. Fritz : *J. Chromatogr. Sci.*, **26**, 630 (1988).
- 37) T. Iwachido, T. Ikeda, M. Zenki : *Anal. Sci.*, **6**, 593 (1990).
- 38) T. Takeuchi, E. Suzuki, D. Ishii : *Chromatographia*, **25**, 480 (1988).
- 39) D. M. Brown, D. J. Pietrzyk : *J. Chromatogr.*, **466**, 291 (1989).
- 40) J.-F. Jen, K. E. Daugherty, J. G. Tarter : *J. Chromatogr.*, **436**, 86 (1988).
- 41) D. Qi, T. Okada, P. K. Dasgupta : *Anal. Chem.*, **61**, 1383 (1989).
- 42) T. Okada, P. K. Dasgupta, D. Qi : *Anal. Chem.*, **61**, 1387 (1989).
- 43) D. L. Strong, P. K. Dasgupta : *Anal. Chem.*, **61**, 939 (1989).
- 44) Z. W. Tian, R. Z. Hu, H. S. Lin, J. T. Wu : *J. Chromatogr.*, **439**, 159 (1988).
- 45) 太田一徳, 松井春夫, 田中一彦 : 分析化学, **39**, 457 (1990).
- 46) G. C. Conklin, J. L. Smith, G. W. Gross : *J. Chromatogr. Sci.*, **26**, 80 (1988).
- 47) T. Murayama, T. Kubota, Y. Hanaoka, S. Rokushika, K. Kihara, H. Hatano : *J. Chromatogr.*, **435**, 417 (1988).
- 48) J. Haginaka, J. Wakai, H. Yasuda, T. Nomura : *J. Chromatogr.*, **447**, 373 (1988).
- 49) T. Okada : *Anal. Chim. Acta*, **230**, 9 (1990).
- 50) W. R. Jones, P. Jandik, A. L. Heckenberg : *Anal. Chem.*, **60**, 1977 (1988).
- 51) 浜田尚樹, 八木孝夫 : 分析化学, **39**, 411 (1990).
- 52) H. C. Mehra, K. D. Huysmans, W. T. Frankenberger, Jr. : *J. Chromatogr.*, **508**, 265 (1990).
- 53) S. Reiffenstahl, G. Bonn : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **332**, 130 (1988).
- 54) J. G. Tarter : *J. Chromatogr. Sci.*, **27**, 462 (1989).
- 55) T. Okada : *Anal. Chem.*, **60**, 1666 (1988).
- 56) H. Sato, A. Miyazaki : *Anal. Chem.*, **61**, 122 (1989).
- 57) D. T. Gjerde, J. V. Benson : *Anal. Chem.*, **62**, 612 (1990).
- 58) 田中一彦, 黒川利一, 中島良三, J. S. Fritz : 分析化学, **37**, 99 (1988).
- 59) 黒川利一, 田中一彦, 中島良三, 松井春夫 : 分析化学, **38**, T109 (1989).
- 60) Y. Yokoyama, H. Sato : *J. Chromatogr. Sci.*, **26**, 561 (1988).
- 61) A. Berthod, M. Glick, J. D. Winefordner : *J. Chromatogr.*, **502**, 305 (1990).
- 62) 中村誠治, 今泉範子, 早川和一, 宮崎元一 : 分析化学, **38**, 573 (1989).
- 63) K. Jurkiewicz : *J. Liq. Chromatogr.*, **12**, 2145 (1989).
- 64) W. Mingjia, V. Pacáková, K. Štulík, G. A. Sacchetto : *J. Chromatogr.*, **439**, 363 (1988).
- 65) A. Jardy, M. Caude, A. Diop, C. Curvale, R. Rosset : *J. Chromatogr.*, **439**, 137 (1988).
- 66) Y. Miura, J. S. Fritz : *J. Chromatogr.*, **482**, 155 (1989).
- 67) S. A. Maki, N. D. Danielson : *J. Chromatogr. Sci.*, **28**, 537 (1990).
- 68) K. Hayakawa, M. Miyazaki : *LC·GC*, **6**, 508 (1988).
- 69) P. R. Haddad, R. C. Foley : *Anal. Chem.*, **61**, 1435 (1989).
- 70) 青木豊明 : ぶんせき, **1990**, 303.
- 71) 伊藤一明 : ぶんせき, **1990**, 150.
- 72) K. Sato : *J. Chromatogr.*, **469**, 339 (1989).
- 73) G. Schwedt, B. Kondratjonok : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **332**, 855 (1989).
- 74) A. Yamamoto, A. Matsunaga, E. Mizukami, K. Hayakawa, M. Miyazaki : *Eisei Kagaku*, **36**, 332 (1990).
- 75) K. Hayakawa, S. Kitamoto, N. Okubo, S. Nakamura, M. Miyazaki : *J. Chromatogr.*, **481**, 323 (1989).
- 76) D. Ishii, T. Takeuchi : *J. Liq. Chromatogr.*, **11**, 1865 (1988).
- 77) L. J. Galante, G. M. Hieftje : *Anal. Chem.*, **60**, 995 (1988).
- 78) 高田芳矩, 武藤義一 : 分析化学, **38**, 293 (1989).
- 79) T. Ramstad : *Anal. Lett.*, **22**, 2123 (1989).
- 80) V. Kordorouba, M. Pelletier : *J. Liq. Chromatogr.*, **11**, 2271 (1988).
- 81) M. Trojanowicz, M. E. Meyerhoff : *Anal. Chem.*, **61**, 787 (1989).
- 82) F. Pál, E. Pungor, E. Kováts : *Anal. Chem.*, **60**, 2254 (1988).
- 83) T. Takeuchi, M. Murayama, D. Ishii : *Chromatographia*, **25**, 1072 (1988).
- 84) K. Bächmann, K.-H. Blaskowitz : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **333**, 15 (1989).
- 85) J. J. Conboy, J. D. Henion, M. W. Martin, J. A. Zweigenbaum : *Anal. Chem.*, **62**, 800 (1990).
- 86) S. Uchiyama, Y. Tofuku, S. Suzuki, G. Muto : *Anal. Sci.*, **4**, 423 (1988).
- 87) K. Hayakawa, S. Nakamura, K. Inaki, M. Miyazaki : *Anal. Sci.*, **5**, 691 (1989).
- 88) L. Dou, I. S. Krull : *J. Chromatogr.*, **499**, 685 (1990).
- 89) K. Bächmann, K.-H. Blaskowitz, H. Bukatsch, S. Pohl, U. Sprenger : *J. Chromatogr.*, **382**, 307 (1989).
- 90) P. F. Subosa, K. Kihara, S. Rokushika, H. Hatano, T. Murayama, T. Kubota, Y. Hanaoka : *J. Chromatogr. Sci.*, **27**, 680 (1989).
- 91) W. R. Jones, P. Jandik : *J. Chromatogr. Sci.*, **27**, 449 (1989).
- 92) K. Gamoh, T. Yagi : *Anal. Sci.*, **4**, 433 (1988).
- 93) P. E. Jackson, P. R. Haddad : *J. Chromatogr.*, **439**, 37 (1988).
- 94) P. R. Haddad, P. E. Jackson : *J. Chromatogr.*, **447**, 155 (1988).
- 95) P. R. Haddad : *J. Chromatogr.*, **482**, 267 (1989).
- 96) H. Imai, T. Masujima, I. M.-Wada, G. Tamai : *Anal. Sci.*, **5**, 389 (1989).