

## フローインジェクション吸光光度法における高濃度塩の干渉 –シュリーレン効果及び塩効果による亜硝酸イオンの定量誤差–

七條 まりあ<sup>1</sup>, 二木 亮丞<sup>1</sup>, 大平 慎一<sup>2</sup>, 水口 仁志<sup>3</sup>, 田中 秀治<sup>1,4</sup>, 竹内 政樹<sup>1,4,\*</sup>

<sup>1</sup>徳島大学薬学部：770-8505 徳島県徳島市庄町 1-78-1

<sup>2</sup>熊本大学大学院先端科学研究部：860-8555 熊本県熊本市黒髪 2-39-1

<sup>3</sup>徳島大学大学院社会産業理工学研究部：770-8506 徳島県徳島市南常三島町 2-1

<sup>4</sup>徳島大学大学院医歯薬学研究部：770-8505 徳島県徳島市庄町 1-78-1

---

## Interference of High Degrees Salt on Spectrophotometric Flow Injection Analysis –Quantitative Error of Nitrite from Schlieren Effect and Salt Effect–

Maria Shichijo<sup>1</sup>, Ryosuke Niki<sup>1</sup>, Shin-ichi Ohira<sup>2</sup>, Hitoshi Mizuguchi<sup>3</sup>, Hideji Tanaka<sup>1,4</sup>, and Masaki Takeuchi<sup>1,4,\*</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokushima University, 1-78-1 Shomachi, Tokushima, 770-8505, Japan

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto, 860-8555 Japan

<sup>3</sup> Graduate School of Science and Technology, Tokushima University, 2-1 Minami-Josanjima, Tokushima, 770-8506, Japan

<sup>4</sup> Graduate School of Biomedical Sciences, Tokushima University, 1-78-1 Shomachi, Tokushima, 770-8505, Japan

Interference of high salt concentrations in spectrophotometric flow injection analysis is described. The spectrophotometric determination of nitrite with Griess reagent was used as a test model. Several percentage concentrations of sodium chloride, magnesium chloride, or magnesium sulfate solutions caused more than 10% positive interference in determining 0.040 mg L<sup>-1</sup> nitrite. This interference was attributed not only to the schlieren effect but to the salt effect, *i.e.*, the accelerated reaction of nitrite with the Griess reagent.

**Keywords** nitrite, Griess reaction, spectrophotometry, FIA, seawater, schlieren effect, salt effect.

---

### 1. 緒言

流れ系を用いるフローインジェクション分析法(FIA)は、バッチ式分析法と比較して迅速かつ高精度な測定が可能であり、薬学や環境科学、食品化学などの分野において広く利用されている[1]。その中でも、目的成分の検出に紫外可視分光光度計を用いるFIAは、JIS K 0170「流れ分析法による水質試験方法」(第1部～第9部)[2-10]にも採用されており、信頼性が高い分析手法である。

これまでに我々は、河口域の富栄養化あるいは海水中の窒素循環の動態を解明すべく、環境水に含まれる窒素化合物のフロー分析に取り組んできた[11-14]。河口域における亜硝酸イオン(NO<sub>2</sub>)、硝酸イオン(NO<sub>3</sub>)及びアンモニウ

ムイオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)は、主に生活・工業廃水や肥料、糞尿に由来するが、それらの濃度は水域の塩分濃度にも左右される。すなわち、水中の塩分濃度が増加すると、溶存酸素(DO)量は低下して嫌気的環境となるが[15]、NO<sub>2</sub>はきわめて不安定な物質であるため、そのような環境ではNH<sub>4</sub><sup>+</sup>に還元される[16]。一方で、DO量が豊富な好気的環境では、NO<sub>2</sub>は速やかにNO<sub>3</sub>に酸化される[16]。さらに、活性汚泥に生息する好塩、耐塩性のアンモニア酸化細菌(AOB)は、高塩分条件下でもNH<sub>4</sub><sup>+</sup>からNO<sub>2</sub><sup>-</sup>への酸化を促進するが、亜硝酸酸化細菌(NOB)では、塩分によりNO<sub>2</sub><sup>-</sup>からNO<sub>3</sub><sup>-</sup>への酸化が阻害される[15]。したがって、DO、AOB及びNOBへの塩分の影響の度合いにより、各窒素化学種の濃度は絶えず変化していく。

また、環境水中に高濃度に存在する塩分は、吸光光度法を用いるFIAの定量値にも影響を及ぼす。例えば、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の

---

\* To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: masaki.takeuchi@tokushima-u.ac.jp

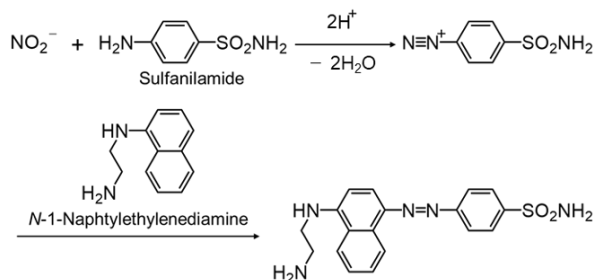


Fig. 1 Griess reaction.

FIA を海水試料に応用すると、試料中の  $\text{NO}_2$  濃度を過大評価してしまう [11,17-20]。一般に、この定量誤差は高濃度に存在する塩のシュリーレン効果が要因と考えられているが、共存塩による干渉については不明な点が残っている。

本研究では、Griess 反応 (Fig. 1) を用いるフローインジェクション吸光光度法による  $\text{NO}_2$  の定量を評価モデルとして、高濃度塩が FIA の定量誤差を引き起こす要因について検討した。海水には 3.0 から 3.5% の塩が含まれており、そのうちの 78% が塩化ナトリウム ( $\text{NaCl}$ )、9.6% が塩化マグネシウム ( $\text{MgCl}_2$ )、6.0% が硫酸マグネシウム ( $\text{MgSO}_4$ ) である [21]。また、「水質基準に関する省令」に定められている亜硝酸態窒素の水質基準値は  $0.04 \text{ mg L}^{-1}$  以下である [22]。本研究では、高濃度塩として質量対容量比濃度が数% の  $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$  及び  $\text{MgSO}_4$  を用い、 $\text{NO}_2$  濃度は  $0.040 \text{ mg L}^{-1}$  (亜硝酸態窒素濃度:  $0.012 \text{ mg L}^{-1}$ ) を用いて検討を行った。最初に、共存塩による  $\text{NO}_2$  の定量誤差を明らかにするとともに、その定量誤差をシュリーレン効果で説明できる割合について検討した。続いて、高濃度塩を含む  $\text{NO}_2$  水溶液をバッチ式分析法で測定することにより、共存塩が Griess 反応の反応速度に及ぼす影響について検討した。

## 2. 実験

### 2.1. 試薬と試料

超純水は Sartorius 製の Arium® 611DI を用いて製造した。 $\text{NO}_2$  標準試料は亜硝酸ナトリウム ( $\text{NaNO}_2$ ) を用い、Griess 反応の反応試液はスルファニルアミド、*N*-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩及び塩酸より調製した。高濃度塩試料の調製試薬は、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$  及び  $\text{MgSO}_4$  を用いた。いずれも特級試薬であり、 $\text{NaNO}_2$  はナカライテック、それ以外の試薬は関東化学から購入した。Table 1 に調製した高濃度塩試料のモル濃度と質量対容量百分率を示す。塩のモル濃度が等しいときのイオン強度比は、 $\text{NaCl} : \text{MgCl}_2 : \text{MgSO}_4 = 1 : 3 : 4$  である。また、塩試料の屈折率は屈折計 (PAL-RI, ATAGO, room temp.) により測定した。

Table 1 Molarity of salt samples and corresponding weight/volume percentage concentrations.

Conc. / mol L <sup>-1</sup>	w/v%		
	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	MgSO <sub>4</sub>
0.17	1.0	1.6	2.1
0.34	2.0	3.3	4.1
0.51	3.0	4.9	6.2
0.68	4.0	6.5	8.2

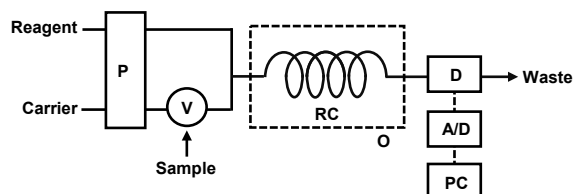


Fig. 2 Schematic of spectrophotometric flow injection analysis of nitrite. P, peristaltic pump; V, 6-way injection valve; RC, reaction coil; O, oven; D, detector; A/D, A/D converter; PC, computer.

### 2.2. 吸光度測定

Griess 反応を用いるフローインジェクション吸光光度法による高濃度塩中  $\text{NO}_2$  の定量及びシュリーレン効果が  $\text{NO}_2$  の定量に及ぼす影響を検討するためのフロー図を Fig. 2 に示す。電動 6 方バルブ (V, unit 401, Flow) よりキャリア ( $\text{H}_2\text{O}$ , 流量:  $0.20 \text{ mL min}^{-1}$ ) に注入された試料 ( $100 \mu\text{L}$ ) は、ペリスタポンプ (P, Rabbit, Rainin) により送液され、反応試液 (0.1% スルファニルアミド, 0.01% *N*-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩,  $1.1 \text{ mol L}^{-1}$  塩酸, 流量:  $0.20 \text{ mL min}^{-1}$ ) と合流後、オープン (O, CS-300C, Chromato Science,  $70^\circ\text{C}$ ) に収納された反応コイル (RC,  $0.96 \text{ mm i.d.}, 1.56 \text{ mm o.d.}, 0.5 \text{ m long}$  テフロンチューブ) を経て UV/Vis 検出器 (D, SPD-10A, Shimadzu,  $\lambda_{\text{anal}} = 540 \text{ nm}$ ) に到達する。検出信号は高精度アナログ入出力ターミナル (A/D, AIO-160802GY-USB, Contec) を介して、Windows OS 搭載コンピュータ (PC, Vostro 200, Dell) に記録される。

また、塩効果が  $\text{NO}_2$  の定量に及ぼす影響を検討するために、バッチ式分析法で  $\text{NO}_2$  を測定した。高濃度の  $\text{NaCl}$  を含む  $\text{NO}_2$  水溶液と反応試液 (0.1% スルファニルアミド, 0.01% *N*-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩,  $1.1 \text{ mol L}^{-1}$  塩酸) を体積比 1:1 で混合し、混合溶液の吸光度を紫外可視分光光度計 (DU-800, Beckman Coulter,  $\lambda_{\text{anal}} = 540 \text{ nm}$ ,  $10 \text{ mm cell}$ , room temp.) で経時的に測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 共存塩による亜硝酸イオンの定量誤差

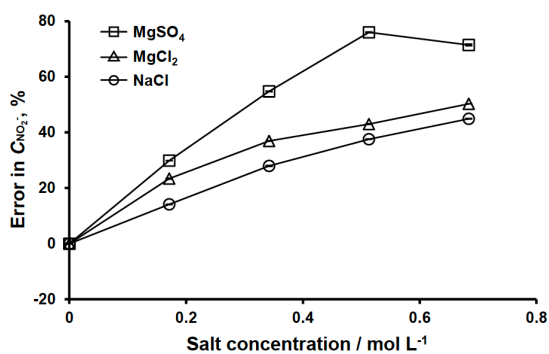


Fig. 3 Interference of salt on  $\text{NO}_2^-$  determination with flow injection mode shown in Fig. 2,  $n = 3$ .  $C_{\text{NO}_2^-}$  is the  $\text{NO}_2^-$  concentration estimated from the peak heights.

共存塩がフローインジェクション吸光光度法による  $\text{NO}_2^-$  の定量に及ぼす影響を検討するため、濃度既知の  $\text{NO}_2^-$  標準溶液 ( $0 - 0.080 \text{ mg L}^{-1}$ ) を Fig. 2 のフローシステムに導入し、得られたピーク高さより  $\text{NO}_2^-$  の検量線を作成した ( $r^2 = 0.9993$ )。続いて、 $0.040 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{NO}_2^-$  に共存塩として NaCl,  $\text{MgCl}_2$  あるいは  $\text{MgSO}_4$  を加えた試料を  $\text{NO}_2^-$  標準溶液と同様に測定した。得られたピーク高さを先に作成した  $\text{NO}_2^-$  検量線に内挿して  $\text{NO}_2^-$  濃度を算出し、Eq. 1 より、共存塩による  $\text{NO}_2^-$  の定量誤差 (Error in  $C_{\text{NO}_2^-}$ ) を求めた。

$$\text{Error in } C_{\text{NO}_2^-} = \left( \frac{C_{\text{w salt}}}{C_{\text{wo salt}}} - 1 \right) \times 100\% \quad 1)$$

ここで、 $C_{\text{w salt}}$  と  $C_{\text{wo salt}}$  は、それぞれ塩を含む  $0.040 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{NO}_2^-$  と塩を含まない  $0.040 \text{ mg L}^{-1}$   $\text{NO}_2^-$  標準溶液を測定したときのピーク高さから算出した  $\text{NO}_2^-$  濃度である。Fig. 3 に、共存塩濃度と  $\text{NO}_2^-$  の定量誤差の関係を示す。塩濃度の増加とともに定量誤差は増大する傾向がみられ、イオン強度の大きな塩ほどピーク高さに及ぼす影響は大きくなった ( $\text{MgSO}_4 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$ )。また、いずれの塩濃度においても  $\text{NO}_2^-$  濃度を過大評価しており、例えば、海水の塩濃度に近い  $0.51 \text{ mol L}^{-1}$  (3.0%) NaCl では、 $\text{NO}_2^-$  濃度を 40% 近くも過大評価していた。

### 3.2. シュリーレン効果の影響

ドイツ語の「シュリーレン」は、通常、人間の目には見えない透明な材料の光学的不均一性を表すのに使用される言葉である。シュリーレン効果と呼ばれる現象は、1672 年に Robert Hook によって発見された[23,24]。フローインジェクション吸光光度法では、イオン強度の異なる溶液がフローセル内を通過することで吸光度信号に変動が生じる現象をシュリーレン効果という。これは、屈折率の異なる試料・試薬及びキャリアがフローセル内を通過する際に、それ

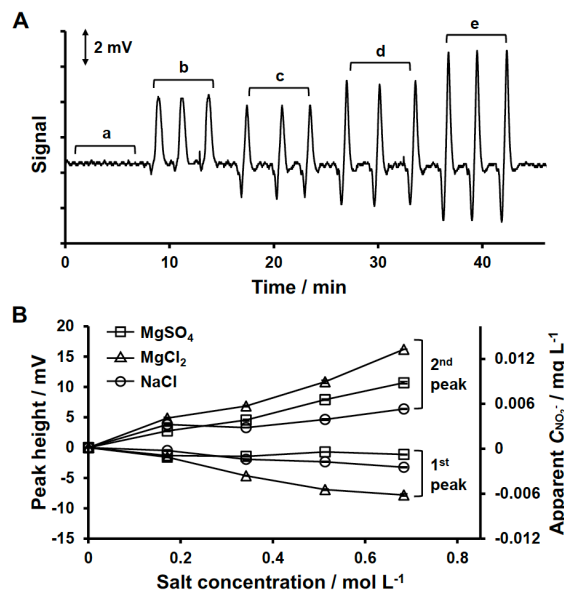


Fig. 4 Interference by schlieren effect, A: signal responses of NaCl measured with flow injection mode shown in Fig. 2,  $n = 3$ , NaCl concentration: a,  $0 \text{ mol L}^{-1}$ ; b,  $0.17 \text{ mol L}^{-1}$  (1.0%); c,  $0.34 \text{ mol L}^{-1}$  (2.0%); d,  $0.51 \text{ mol L}^{-1}$  (3.0%); e,  $0.68 \text{ mol L}^{-1}$  (4.0%), B: peak heights of NaCl,  $\text{MgCl}_2$ , and  $\text{MgSO}_4$  and apparent  $\text{NO}_2^-$  concentrations estimated from the peak heights,  $n = 3$ .

らの境界面に形成される放物線状の影が、光信号に影響を与えることが原因であると考えられる[20]。また、シュリーレン効果は濃度勾配だけではなく、温度勾配によっても引き起こされることが知られている[25]。

シュリーレン効果が  $\text{NO}_2^-$  の定量に及ぼす影響を検討するため、Fig. 2 のフローシステムを用いて、 $\text{NO}_2^-$  を含まない NaCl,  $\text{MgCl}_2$  及び  $\text{MgSO}_4$  水溶液を測定した。 $\text{NO}_2^-$  の非存在下では Griess 反応が進行しないため、出現したピークはシュリーレン効果によるものと判断できる。出力信号の一例として、NaCl 水溶液を測定したときの結果を Fig. 4A に示す。 $\text{NO}_2^-$  が存在しないにもかかわらず、最初にベースラインの下側に負のピーク (第 1 ピーク) が出現し、続いてベースラインの上側に正のピーク (第 2 ピーク) が現れた。負のピークはキャリア ( $\text{H}_2\text{O}$ ) と NaCl 試料の境界、正のピークは NaCl 試料とキャリアの境界における屈折率の違いに起因するシュリーレン効果と思われる。Fig. 4B に、共存塩濃度とシュリーレン効果により現れた第 1 ピークと第 2 ピークの高さ及びそれらを  $\text{NO}_2^-$  検量線を用いて算出した見かけ上の  $\text{NO}_2^-$  濃度の関係を示す。正のピークの高さは、塩濃度の増加とともに高くなる傾向が見られ、 $0.34 \text{ mol L}^{-1}$  以上では  $\text{MgCl}_2 > \text{MgSO}_4 > \text{NaCl}$  となった。

次に、Fig. 4B で示した塩溶液の濃度 ( $c, \text{mol L}^{-1}$ ) と屈折率 ( $n$ ) との関係を示す。

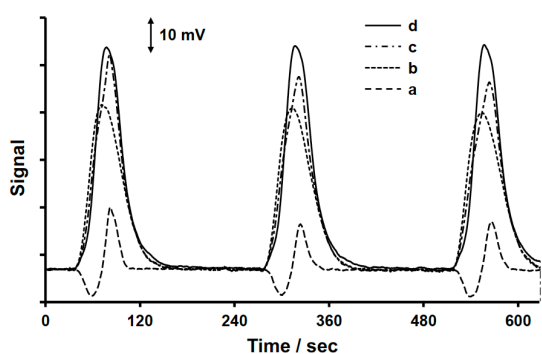


Fig. 5 Signal responses: a, 0.51 mol L<sup>-1</sup> (3.0%) NaCl; b, 0.040 mg L<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup>; c, superimposed a and b signals; d, 0.51 mol L<sup>-1</sup> (3.0%) NaCl spiked 0.040 mg L<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

$$n_{\text{NaCl}} = (0.0090 \pm 0.0004)c + 1.3339 \pm 0.0002, \\ r = 0.9966 \quad 2)$$

$$n_{\text{MgCl}_2} = (0.0223 \pm 0.0004)c + 1.3335 \pm 0.0001, \\ r = 0.9994 \quad 3)$$

$$n_{\text{MgSO}_4} = (0.0185 \pm 0.0005)c + 1.3337 \pm 0.0002, \\ r = 0.9987 \quad 4)$$

ここで、 $n_{\text{NaCl}}$ 、 $n_{\text{MgCl}_2}$ 及び $n_{\text{MgSO}_4}$ は、それぞれNaCl、MgCl<sub>2</sub>及びMgSO<sub>4</sub>水溶液の屈折率である。いずれの塩溶液においても屈折率は塩濃度の増加とともに直線的に上昇した。また、H<sub>2</sub>Oの屈折率(1.3337 ± 0.0003,  $n = 9$ )に対する差はMgCl<sub>2</sub> > MgSO<sub>4</sub> > NaClの順となり、Fig. 4Bの正のピークの高さの順と一致した。負のピークでもMgCl<sub>2</sub>が最も高くなったが、MgSO<sub>4</sub>ではほとんどピークが見られなかった。試料・試薬の粘性は、溶液の拡散だけでなく、キャリアとの境界面に形成される影の形状に大きな影響を及ぼす[26]。MgSO<sub>4</sub>水溶液は、NaCl、MgCl<sub>2</sub>に比べて粘性率が高いため、それらとは異なる形状の吸光度信号を示した可能性がある[27]。また、いずれの塩溶液においても、各濃度における正のピークの高さは負のピークの高さよりも大きいことから、塩によるシュリーレン効果はNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の定量において正の干渉に寄与していると言える。しかし、この干渉の度合いはMgCl<sub>2</sub> > MgSO<sub>4</sub> > NaCl (Fig. 4B)であるのに対して、共存塩による正の定量誤差はMgSO<sub>4</sub> > MgCl<sub>2</sub> > NaCl (Fig. 3)の順であったことから、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の定量誤差はシュリーレン効果だけでは説明できない。

続いて、塩溶液とNO<sub>2</sub><sup>-</sup>標準溶液の出力信号を重ねて合成信号を作成し、塩を加えたNO<sub>2</sub><sup>-</sup>標準溶液の出力信号と比較した。Fig. 5に、0.51 mol L<sup>-1</sup> (3.0%) NaCl水溶液及び0.040 mg L<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup>標準溶液の出力信号とこれら2つを重ね合わせた合成信号を、0.51 mol L<sup>-1</sup> NaClを含む0.040 mg L<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup>水

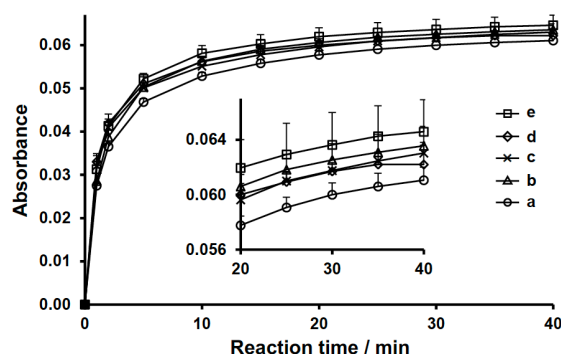


Fig. 6 Time variation of absorbance in NaCl spiked 0.040 mg L<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup> sample measured by batch spectrophotometry. NaCl concentration: a, 0 mol L<sup>-1</sup>; b, 0.17 mol L<sup>-1</sup> (1.0%); c, 0.34 mol L<sup>-1</sup> (2.0%); d, 0.51 mol L<sup>-1</sup> (3.0%); e, 0.68 mol L<sup>-1</sup> (4.0%),  $n = 3$ . Griess reagent was added to the sample at 0 min. The inset shows a magnified view of the vertical axis for 20 to 40 min data.

溶液の出力信号とともに示す。合成信号とNaCl含有NO<sub>2</sub><sup>-</sup>水溶液の出力信号を比べると、ピークの立ち上がり開始時間は一致している。しかし、ピークの頂点に達するまでの時間は合成信号にわずかな遅れが見られ、ピーク高さは合成信号の方が低くなった。以上の結果から、高濃度塩によるNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の定量誤差には、シュリーレン効果だけではなく、塩による他の影響も関与していると考えられる。

### 3.3. 塩効果の影響

溶液に塩類を添加したときに反応速度が変化する現象を塩効果、あるいは中性塩効果といい、第一種塩効果と第二種塩効果がある[28,29]。第一種塩効果は、液相のイオン反応において、塩類の添加が溶液のイオン強度を変化させることで、反応するイオンの活量係数が変化することが要因となっているものであり、第一種塩効果以外の塩効果、例えば、共通イオン効果が第二種塩効果である[28-30]。ここで、Fig. 2のフローシステムでは、試料と反応試液が合流してから約1分後に検出器に到達するため、Griess反応が平衡に達した定常状態ではなく、反応が定常状態に移行しつつある過渡状態で測定されている可能性が高い。したがって、塩の存在によりNO<sub>2</sub><sup>-</sup>とGriess試薬の反応速度が変化すると検出器における信号強度も変化する。そこで、高濃度塩を含むNO<sub>2</sub><sup>-</sup>水溶液をバッチ式の吸光度法で測定することにより、塩効果がNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の定量に及ぼす影響を検討した。なお、バッチ式分析法では、均一の液相の吸光度を測定するため、シュリーレン効果は生じない。Fig. 6に、NaClを含む0.040 mg L<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup>水溶液に反応試液を加えたときの混合溶液の吸光度と反応時間との関係を示す。反応開始直後

の過渡状態において、NaCl 含有試料の吸光度は NaCl を含まない NO<sub>2</sub> 水溶液よりも高くなっている。したがって、高濃度の NaCl の存在、すなわち塩効果により、Griess 反応の反応速度が増加していると言える。また、Griess 反応がほぼ定常状態に達していると考えられる 40 分後においても、NaCl 含有試料の方が高い吸光度を示していることから、NaCl によって反応生成物の生成量も増加していると思われる。以上の結果より、高濃度塩による塩効果は、FIA による NO<sub>2</sub> の定量において正の干渉に寄与していると言える。

#### 4. 結言

フローインジェクション吸光度法における高濃度塩の干渉について検討した。その評価モデルとして、Griess 反応による NO<sub>2</sub> の FIA を用いた。目的成分を 0.040 mg L<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup> としたとき、質量対容量百分率が数% の NaCl, MgCl<sub>2</sub> あるいは MgSO<sub>4</sub> は、いずれも正の定量誤差を及ぼすことを確認した。続いて、高濃度塩による干渉は、シュリーレン効果だけでなく、塩効果による NO<sub>2</sub><sup>-</sup> と Griess 試薬の反応速度の促進に起因することが明らかとなった。

#### 謝辞

本研究の一部は、徳島大学特別経費（多機能性人工エキソソーム (iTEX) 医薬品化実践を通じた操業人育成事業）の補助により行われました。

#### 文献

- [1] 本水昌二, 小熊幸一, 酒井忠雄: “分析化学実技シリーズ機器分析編 10 フローインジェクション分析”, 初版, 日本分析化学会編, (2014), (共立出版).
- [2] JIS K 0170-1:2019, 流れ分析法による水質試験方法—第 1 部:アンモニア態窒素 (2019).
- [3] JIS K 0170-2:2019, 流れ分析法による水質試験方法—第 2 部:亜硝酸態窒素及び硝酸態窒素 (2019).
- [4] JIS K 0170-3:2019, 流れ分析法による水質試験方法—第 3 部:全窒素 (2019).
- [5] JIS K 0170-4:2019, 流れ分析法による水質試験方法—第 4 部:りん酸イオン及び全りん (2019).
- [6] JIS K 0170-5:2019, 流れ分析法による水質試験方法—第 5 部:フェノール類 (2019).
- [7] JIS K 0170-6:2019, 流れ分析法による水質試験方法—第 6 部:ふっ素化合物 (2019).
- [8] JIS K 0170-7:2019, 流れ分析法による水質試験方法—第 7 部:クロム (VI) (2019).
- [9] JIS K 0170-8:2019, 流れ分析法による水質試験方法—第 8 部:陰イオン界面活性剤 (2019).
- [10] JIS K 0170-9:2019, 流れ分析法による水質試験方法—第 9 部:シアン化合物 (2019).
- [11] M. Takeuchi, M. Nomura, M. Shichijo, H. Tanaka: *J. Flow Inj. Anal.*, **35**, 59 (2018).
- [12] 七條まりあ, 田中秀治, 竹内政樹: *分析化学*, **71**, 283 (2022).
- [13] H. Yoshida, K. Inui, M. Takeuchi, H. Tanaka: *Anal. Sci.*, **28**, 523 (2012).
- [14] K. Inui, H. Yoshida, M. Takeuchi, H. Tanaka: *J. Flow Inj. Anal.*, **32**, 5 (2015).
- [15] 竹村泰幸, 木村晶典, 阿部憲一, 名取哲平, 大橋晶良, 原田秀樹, 上村繁樹, *水環境学会誌*, **33**, 159 (2010).
- [16] 国土交通省: 瀬戸内海総合水質調査, available from <<https://www.pa.cgr.mlit.go.jp/chiki/suishitu/yogokaisetu.htm>>, (accessed 2022-3-5).
- [17] K. Lin, P. Li, J. Ma, D. Yuan: *Talanta*, **195**, 613 (2019).
- [18] T. Fang, P. Li, K. Lin, N. Chen, Y. Jiang, J. Chen, D. Yuan, J. Ma: *Anal. Chim. Acta*, **1076**, 100 (2019).
- [19] B. Liu, H. Su, S. Wang, Z. Zhang, Y. Liang, D. Yuan, J. Ma: *Sens. Actuators B Chem.*, **237**, 710 (2016).
- [20] M. Hatta, J. Ruzicka, C. I. Measures, M. Davis: *Talanta*, **232**, 122354 (2021).
- [21] 日本埋立浚渫協会: 海の基本講座, available from <<https://www.umeshunkyo.or.jp/207/245/index.html>>, (accessed 2022-3-5).
- [22] 厚生労働省: 水質基準に関する省令等の一部を改正する省令 (平成 26 年 2 月 28 日厚生労働省令第 15 号) .
- [23] J. Rienitz: *Nature*, **254**, 293 (1975).
- [24] J. Rienitz: *Endeavour*, **21**, 77 (1997).
- [25] J. Suwanrut, N. Chantipmanee, W. Kamsong, S. Buring, T. Mantim, P. Saetear, D. Nacapricha: *Talanta*, **188**, 74 (2018).
- [26] T. Mantim, P. Saetear, S. Teerasong, S. Chan-Eam, K. Sereenonchai, N. Amornthammarong, N. Ratanawimarnwong, P. Wilairat, W. Meesiri, K. Uraisin, D. Nacapricha: *Pure Appl. Chem.*, **84**, 2015 (2012).
- [27] 社団法人日本化学会: “化学便覧基礎編”, 改訂 3 版, (1984), (丸善).
- [28] 吉村壽次: “化学辞典”, 第 2 版, (2009), (森北出版).
- [29] 山崎 昶: “法則の辞典”, (2006), (朝倉書店).
- [30] 社団法人日本分析化学会: “分析化学用語辞典”, (2011), (オーム社).

(Received March 11, 2022)

(Accepted May 9, 2022)