

## プロジェクト2

### 機能性有機物質を用いる高選択的分離分析システムの開発と その環境汚染物質分析への応用

洪川雅美（応用分子化学科）

#### 1. 緒言

高速液体クロマトグラフィー(HPLC)は優れた分離分析法であり、多くの分野で利用されている。しかし、各分野における研究の発展や社会の要請の高まりとともに、分析対象となる物質の種類は増加の一途をたどっており、さらにまた多量かつ多種類の共存物質から極微量の目的物質を分離定量する要求が強まっている。この要求に応えるには、新規な分離選択性を有する HPLC システムの構築が必要である。本研究は種々の機能性有機物質を分離材料として用い、環境に優しく特異的選択性を持つ新しい分離法を開発することを目的とするものである。本年度における研究経過および成果を下記の項目について報告する。

#### 2. 逆相 HPLC による金属イオンの新規分離法の開発

これまでに、酸化還元触媒機能をもつ多孔質グラファイトカーボンカラム、またはグラファイトを作用電極とする電解セルを分離場内に組み込んだ酸化還元化学種変換 HPLC システムを構築し、金属錯体の新しい選択的分離法としての有用性を示してきた。<sup>1-3)</sup> これは2つの分離カラムの中間に電解セルを設置して化合物を酸化還元反応によって化学種変換し、変換前後の化合物の分離カラム内での移動速度を変化させて選択的分離を目指すものである。これまでの研究で、各種の金属イオン混合物からコバルトを EDTA または DCTA（ジアミノシクロヘキサン四酢酸）錯体として選択的に分離できることが明らかになった。一方、この過程で、ODS カラムをイオン対試薬で処理した場合と処理しない場合とで、いくつかの金属 DCTA 錯体の保持挙動が特異的に変化することを見出した。これまでの EDTA や DCTA などのアミノポリカルボン酸の金属錯体の研究は、イオンクロマトグラフィーまたは逆相イオン対クロマトグラフィーを用いた陰イオンと金属イオンの同時分析や、アミノポリカルボン酸の分析を目的としたものが多く、錯体の保持挙動に関する系統的な研究は行われていない。そこで本年度は、金属-DCTA 錯体の特異的な保持挙動について詳細

な調査を行い、これを利用した逆相 HPLC における金属イオンの新規分離法の開発を目的として研究を行った。<sup>4,5)</sup>

【実験】 分離カラムは Capcell Pak C18 UG120 (1.5 x 150mm)を用いた。溶離液は所定の pH に調整した 0.1M 酢酸緩衝溶液、0.1M リン酸緩衝溶液、および 10mM Bis-Tris - HCl / 0.1M NaCl 溶液にアセトニトリルを添加したものと添加しないものを用いた。試料は 2 価および 3 価の金属-DCTA 錯体および金属-EDTA 錯体を用いた。分離カラムはトリメチルステアリルアンモニウムイオン(TMSA)を含む溶液を流して処理した場合(TMSA/ODS 系)、及び処理しない場合(ODS 系)について比較した。

【結果と考察】 Fig. 1 に TMSA/ODS 系および ODS 系における金属-DCTA 錯体のクロマトグラムを示す。TMSA/ODS 系では、金属-DCTA 錯体は-2の電荷をもつ2価錯体群の保持が大きく、-1の電荷をもつ3価錯体群と分離して溶出している。金属-EDTA 錯体についても同様の傾向が見られた。これは固定相が陰イオン交換性を有しているためと考えられる。金属-DCTA 錯体の保持時間を同一の pH (=6) で比較すると、全体として 10mM Bis-Tris - HCl / 0.1M NaCl 溶液の方が 0.1M 酢酸緩衝溶液や 0.1M リン酸緩衝溶液よりも小さくなったが、錯体の溶出順には変化がなかった。10mM Bis-Tris - HCl / 0.1M NaCl 溶液で保持が小さいのは、塩化物イオンの溶出力が酢酸イオンやリン酸二水素イオンより強いためであると考えられる。

一方、ODS 系では金属-DCTA 錯体は十分な保持を示すのに対し、金属-EDTA 錯体は全く保持しなかった。これは DCTA がもつシクロヘキサン環の疎水性によるものと考えられる。また、ODS 系における金属 DCTA 錯体は、TMSA/ODS 系と異なり、金属錯体の電荷の違いによる保持の差が見られない。溶離液の組成を変えてその保持挙動を調べたところ、溶離液の種類や pH の変化により溶出順に変化はなかった。溶離剤の種類による保持の変化が見られなかったことは、陰イオンと金属 DCTA 錯体とのイオン交換は無視できること

を示している。一方、イオン強度の増加により全ての錯体の保持が増大していることがわかった。これはイオン強度の増大によって疎水性相互作用が大きくなったためと考えられる。ここで、pH6に調整した10mM Bis-Tris-HCl緩衝溶液に各濃度のNaClを加えた溶離液を用い、イオン強度による保持係数の変化について検討した。イオン強度0.1-1.0Mでは全ての金属-DCTA錯体の保持はイオン強度が増加すると大きくなった。また、その変化は2価錯体の方が3価錯体より大きい。これにより、イオン強度1.0Mの系において2価錯体群からのPb(II)錯体及びCu(II)錯体、また3価のCo(III)錯体、Fe(III)錯体及びCr(III)錯体の相互分離が可能であることが明らかになった。

次に、TMSA/ODS系とODS系における金属DCTA錯体とEDTA錯体の保持挙動について比較検討した。金属-EDTA錯体はTMSA処理することにより2価錯体、3価錯体ともに保持が増大した。金属-DCTA錯体は2価錯体の保持はわずかに増加したが、Cr(III)錯体の保持は変化せず、Fe(III)錯体とCo(III)錯体の保持が減少したため、Cr(III)錯体とFe(III)錯体の溶出順に逆転が生じた。また、TMSA/ODS系では金属-DCTA錯体と金属-EDTA錯体の保持は、同じ電荷を有する2価錯体どうし、3価錯体どうしが接近し、特に3価錯体についてはほぼ同じ位置に溶出した。この結果は、金属-EDTA錯体と金属-DCTA錯体がTMSA/ODS系では類似した保持挙動を示すことを示唆している。TMSAによるカラムの処理はイオン交換相互作用により錯体の保持に及ぼす電荷の効果を増大させるだけでなく、固定相の極性を増大させることになるため、金属-DCTA錯体と固定相との疎水性相互作用を減少させると推測される。

以上の結果より、ODS系およびTMSA/ODS系における金属-DCTA錯体の特異的な保持を利用して混合金属試料の分離を行った。その結果をFig.2に示す。同一の電荷をもつ金属錯体については、ODS系ではCo(III)、Fe(III)およびCr(III)を、TMSA/ODS系では他の2価錯体群からPb(II)及びCu(II)を相互分離できることが明らかになった。

本法は、これまでに全く報告例のない新しい金属イオンの分離法であり、多くが同一の電荷を有する分離困難な希土類元素にも適用できるものと期待される。

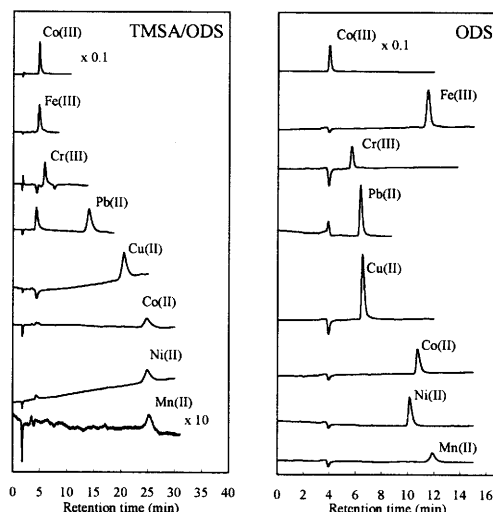


Fig. 1 Chromatograms of metal-DCTA complexes obtained on the ODS or TMSA/ODS system.

Eluent: 0.1M NaCl / 10mM Bis-tris-HCl buffer (pH 6)

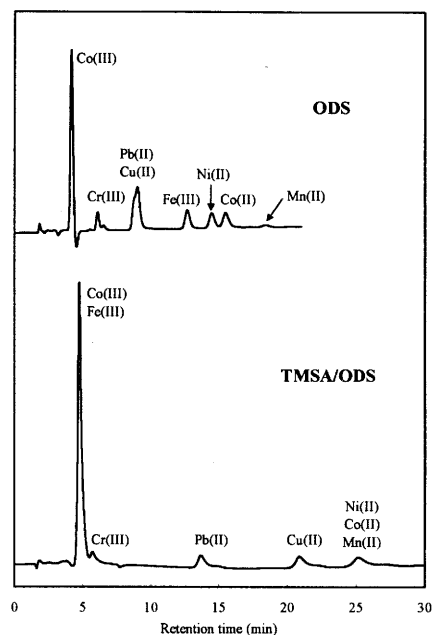


Fig. 2 Separation of metal-DCTA complexes by the ODS or TMSA/ODS system.

Eluent: ODS; 1.0M NaCl / 10mM Bis-tris-HCl buffer (pH 6), TMSA/ODS; 0.1M NaCl / 10mM Bis-tris-HCl buffer (pH 6)

### 3. 吸光および蛍光検出 HPLC による環境水中の微量アルミニウムの分析

アルミニウムは、極微量でも体内に摂取されると神経毒性を示すことが知られているほか、近年アルツハイマー病を発症させる原因としても疑われ、飲料水からのアルミニウムの摂取量とアルツハイマー病の発症頻度の関係について報告されている。微量アルミニウムの分析法として一般に使用されているのは、黒鉛炉原子吸光法や誘導結合プラズマ原子発

光法であるが、近年、簡便で高感度な分析法として HPLC を利用した方法が報告されている。しかし、アルミニウムの微量分析においては、空気中の塵や、試薬、容器からの汚染のために、ppb ないしそれ以下のレベルでの正確な定量はきわめて困難であり、高感度な検出器の使用が必ずしも有効ではない。本研究では、より汎用されている吸光検出器および蛍光検出器を用いた HPLC による飲料水ならびに環境水中のアルミニウムの高感度分析法の確立を目的として検討を行なった。空気中からのアルミニウム汚染を防ぐために、すべての操作をクリーンルーム内で行うと共に、試薬、器具に関しても細心の注意を払い、実験室環境からのアルミニウム汚染を最大限に排除した条件下で安定かつ信頼性の高いデータを得ることを目標とした。プレカラム誘導体化試薬としては、アルミニウムイオンと安定な錯体を形成する 5-スルホ-8-キノリノール (HQS) を用い、逆相イオン対モードで HPLC 分離を行なった。

**【実験】** 操作はすべてクラス 100 のクリーンルーム内で行った。またガラス器具からのアルミニウム汚染を回避するため、実験にはすべてポリプロピレン製の器具を使用した。カラムは東京化成製 Kaseisorb LC ODS 2000 (4.6 mm I.D.×150 mm)、溶離液には 70 mM NaCl, 7 mM TBABr, 0.3 mM HQS, 10 mM Bis-Tris 緩衝溶液(pH 7)を含む 18 %アセトニトリル-水を用いた。カラム温度は 25℃、流速は 1 ml/min とした。試料注入量は 100  $\mu$ l とした。吸光検出における検出波長は 254 nm、蛍光検出における励起・検出波長はそれぞれ 366 nm, 510 nm とした。実試料としては、水道水ならびに市販のミネラルウォーター、日本分析化学会認証の河川水標準物質 (アルミニウム濃度: 13.4 $\pm$ 0.7 ppb) を用いた。水道水及び市販のミネラルウォーターは、Merck 製 ultrapure 級の塩酸を用いて pH 3 に調整した。これを超音波処理した後、メンブランフィルターでろ過し、希釈したものを試料溶液とした。希釈は、溶離液成分を高濃度で含む溶液をあらかじめ調製し、試料調製後の溶液濃度が溶離液と等しくなるように飲料水に添加することにより行った。河川水標準物質については、メンブランフィルターでろ過し、ろ液を完全乾固させた後、塩酸により残渣を溶解し溶離液で希釈して試料溶液とした。

**【結果と考察】** 溶離液には Al-HQS 錯体の解離を抑制するために HQS を 0.3 mM 添加した。また、溶液中にリン酸イオンやフッ化物

イオンが共存すると、アルミニウムはこれらの陰イオンと HQS との混合配位子錯体を形成し、クロマトグラムに 2 つ以上のピークが現れる<sup>6-8)</sup>。そこで、本研究では配位能をもたない Bis-Tris を緩衝剤として用いることにした。本実験系においてアルミニウムは、陰イオン性の Al-HQS 錯体として存在するため<sup>6-8)</sup>、イオン対試薬としてはテトラブチルアンモニウムイオンを使用した。また、溶離液のイオン強度は NaCl (suprapur) により調整した。吸光検出 HPLC による Al-HQS 錯体の検量線は、0.5 ppb から 100 ppb の範囲で良好な直線関係を示し、検出限界は 0.05 ppb であった。一方、蛍光検出 HPLC による検出限界は 0.04 ppb で、共存物質による妨害が非常に少ない選択的な分離定量が可能となった。操作をすべてクラス 100 のクリーンルームで行ったことで実験室環境からのアルミニウム汚染を最大限に排除し、非常に高精度なアルミニウムの定量が可能となったと考えられる。吸光検出 HPLC により、水道水及び市販のミネラルウォーター中のアルミニウムの定量を行ったところ、絶対検量線法及び標準添加法いずれによってもほぼ一致した値が得られた (Table 1)。市販のミネラルウォーター中のアルミニウムの濃度はいずれも 1 ppb 以下と低濃度で、試料 3 と 4 については定量限界以下であった。試料 5 と 6 は、同じ商品であるが 5 はガラス瓶に入ったもの、6 はアルミ缶に入ったものである。同じ商品でもガラス瓶よりアルミ缶入りの方が若干高いアルミニウム含有量を示した。一方、水道水中のアルミニウム濃度は約 10~20 ppb であり、採水した地域によってアルミニウム含有量にやや違いがあることが明らかになった。水道水では、原水の濁りを取り除くために用いられる凝集沈殿剤の残留により、高いアルミニウム濃度を示したと考えられる。これらの結果は、汎用の吸光検出 HPLC を用いて飲料水中の ppb レベルの微量アルミニウムを定量できることを示している<sup>9)</sup>。しかしながら、吸光検出 HPLC 法では、河川水のような複雑なマトリクスを持つものを試料とした場合、クロマトグラムのベースラインが乱れ、アルミニウムのピークを同定することが不可能であった。これに対して蛍光検出 HPLC 法では、河川水を試料とした場合でもベースラインの乱れはほとんど見られず、明確なアルミニウムのピークを観測することができた (Fig. 3)。河川水標準物質について定量を行った結果、絶対検量線法では 14.7 ppb、標準添加法では 14.6 ppb となり、認証値とよく

一致する値が得られた(Table 1)。このことから、本研究で構築した蛍光検出 HPLC 法を用いることで、より複雑な試料中のアルミニウムの分析も可能であると考えられる。

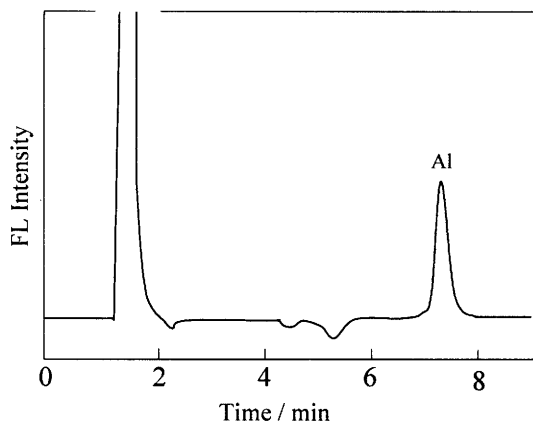


Fig. 3 Chromatogram of a river water sample

Mobile phase: 7 mM TBABr, 70 mM NaCl, 0.3 mM HQS, 10mM Bis-Tris (pH 7), 18 % (w/v) CH<sub>3</sub>CN

Sample: reference material of river water, sample No. 7 shown in Table 1

Injection volume: 100  $\mu$ l

Detection: fluorimetric detection

Table 1 Determination of aluminum in environmental water samples

Sample No.	Concentration of Al / ppb		Detection methods <sup>b</sup>
	Working curve method	Standard addition method	
1	19.5	19.7	A
2	13.2	14.3	A
3	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	A
4	n.d. <sup>a</sup>	n.d. <sup>a</sup>	A
5	0.4	0.4	A
6	0.6	0.6	A
7	14.7	14.6	F

a. n.d. = not determinable.

b. A: absorptiometric detection, F: fluorimetric detection.

Samples No. 1 and 2 are tap water samples in two different cities in Japan.

Samples No. 3 to 6 are commercial drinking water samples obtained from different companies. Samples No. 3 and 4 are made in Japan and are contained in polyethylene terephthalate bottles. Samples No. 5 and 6 are made in France and are contained in a glass bottle and an aluminum can, respectively.

Sample No. 7 is a standard reference material of river water. The certified value of Al is 13.4  $\pm$  0.7 ppb.

#### 4. オンライン固相抽出-LC/MS による海水中のイオン性界面活性剤の分析

陰イオン界面活性剤(AS)は、洗剤や乳化剤などの主原料として使用され、河川水中に数十 ppb から数 ppm のレベルで高濃度に存在し

ている。一方、陽イオン界面活性剤(CS)は、リンスの主原料として使用され、河川水中の存在量は AS の数百から数千分の 1 と非常に低濃度であるが、殺菌消毒性があるため水生生物への影響が危惧されている。これまで、AS については蛍光検出 HPLC あるいは GC/MS によって高感度な分析が可能になっているが、CS については分析法が確立されていない。そこで本研究では、環境水中に存在する極微量の CS の分離定量法の確立を目的とし、これまで親水性高分子ゲルカラムを用いた電気伝導度検出 HPLC システム及び LC/MS システムについて検討を行ってきた。その結果、従来の間接吸光度検出 HPLC について報告されている値より一桁以上低い ppb レベルの検出限界を与える高感度な電気伝導度検出 HPLC システムを構築するとともに、移動相成分として使用するアセトニトリルの濃度低減に成功した。<sup>10, 11)</sup>また、LC/MS システムでは ppt レベルの非常に低い検出限界が得られた。これらのシステムと、バッチ法及びオンラインでの固相抽出による試料の前濃縮の組み合わせにより、河川水中の CS の簡便かつ迅速な定量法を確立することができた。<sup>11, 12)</sup>一方、LC/MS システムを用いた AS の定量法についても検討を行い、アセトニトリル濃度のグラジェント溶出により、AS として代表的な直鎖アルキルベンゼンスルホン酸(LAS)の、同族体及び異性体の種別分離定量に成功した。<sup>13)</sup>さらに、河川水中に存在する AS と CS の同時種別分析法についても検討を行い、LC/MS により河川水中の ppt レベルの CS と、その数百倍存在する AS の同時定量が可能であることを示した。<sup>14-15)</sup>本年度は、さらに低濃度と考えられる海水試料を対象として、オンライン固相抽出システムを LC/MS に組み込んだ、より高感度な CS 及び AS の分離定量法の確立を目的として、基礎的検討を行った。

【実験】 AS 標準試料としては、LAS 標準溶液(アルキル基の炭素鎖長が 10 から 14 の同族体の混合物)を使用した。また、CS 標準試料としては、セチルトリメチルアンモニウムイオン(CTMA)及び、トリメチルステアリルアンモニウムイオン(TMSA)を使用した。(分離カラムは、Shodex MSpak GF310 4D (4.6 mm I.D.×150 mm, 粒径 6  $\mu$ m)を用いた。溶離液としては、ジ-n-ブチルアンモニウムアセテート(DBAA)を 0.8 mM 含む 0.2 M 酢酸 / 29 %アセトニトリル (DBAA 溶離液)と、4,4'-ジピリジルを 0.4 mM 含む 0.8 mM 塩酸 / 30 %アセトニトリル(ジピリジル溶離液)を使用した。

ASの溶出は、アセトニトリル濃度(w/v)29%から35%のグラジェントにより行った。検出器はWaters ZMDを使用した。イオン化はエレクトロスプレー法により行い、AS及びCSの分子イオンについてそれぞれネガティブ及びポジティブモードでの選択イオンモニタリング(SIM)により定量を行った。試料の濃縮は、GL-Pak PLS-3を用いたバッチ固相抽出法及びオンライン固相抽出法により行った。PLS-3からの試料の溶出には、4 mM 4,4'-ジピリジル/8 mM HCl/75%アセトニトリルを使用した。分析は、溶出液をカラムに20 µl注入することにより行った。オンライン固相抽出カラムには、Shodex MSPak GF 4A (4.6 mm I.D. ×10 mm, 粒径9 µm)を用い、吸着とは逆の方向からカラムに溶離液を流すことで、試料の溶出と分離カラムへの導入を行った。

【結果と考察】 まず初めに、海水試料中に含まれるCS及びASの濃度を見積もるため、船橋市の海老川河口付近の湾岸で採水を行い、これまで本研究で構築してきたバッチ固相抽出-LC/MS法を用いて定量を行った。その結果、CTMAとTMSAは、それぞれ7.8 ppt(回収率59%)及び22 ppt(同45%)、またLASは合計約13 ppb(回収率約80%)溶存していることが分かった(Table 2)。これらの結果と海老川河川水中のCS及びASの定量値を比較したところ、海水中のCTMAは河川水の約1/160、TMSAは約1/240となり、LASは約1/70であることが分かった。ASと比べてCSが海水試料での濃度の低下が大きかったことは表面吸着性の高いCSが河口に移動するに従って、泥や浮遊物に吸着したためと考えられる。また、海水試料におけるCSの回収率は、河川水試料(回収率92%以上)<sup>15, 16)</sup>と比べて明らかに低

い値を示した。これまで、バッチ固相抽出-LC/MS法を用いた種々の河川水試料中の分析結果においても、低濃度のCSを含む試料では回収率が低くなることが示されてきた。一般に、試料濃度が低くなれば、器具表面などへの吸着により失われた試料の割合が相対的に大きくなるため、回収率が低下すると考えられる。しかしながら、これらの河川水と同程度の濃度(約300 ppt)の標準試料を用いた回収実験では、ほぼ100%の回収率を示した。このことから、固相抽出あるいはMS検出いずれかの段階において、何らかのマトリクスの影響が関係していると推測される。これらの低回収率の原因については現在検討中である。今回測定に使用した海水試料は、河川水試料の採水地より約2kmしか離れていない河口から採水したものであるが、河口から離れた海水中の陽イオン界面活性剤の濃度はさらに低くなっていると考えられる。よって、海水中に存在する極低濃度の陽イオン界面活性剤の分離定量を行なうために、より高倍率の濃縮が可能なオンライン固相抽出-LC/MSシステムの開発が必要であると考え、条件検討を試みた。条件検討には、CS及びASの標準物質を、それぞれ3.0 ppt, 3.5 ppbの濃度で模擬海水(3.5% NaCl/0.1 M HCl/0.8 mM 4,4'-ジピリジル/水)に溶解した溶液を試料として使用した。まず、溶離液について検討した結果、DBAA溶離液では回収率が数%と低く、また良好な再現性が得られなかった。一方、ジピリジル溶離液では、回収率は20%であったが再現性の良い結果が得られたため、ジピリジル溶離液を用いて更に条件検討を行なうことにした。その結果、オンライン固相抽出-LC/MSシステムを用いることにより、50 mlの試料を用いた場合約500倍濃縮が可能となり、検出限界はCSについては0.02 pptと見積もられた。この結果は本法によりpptレベル以下のCSの極微量分析が可能であることを示している。また、オンライン固相抽出-LC/MSシステムにおける低回収率の原因について調べた結果、試料溶液の調製に使用したガラス製のメスフラスコの内壁に、大部分のCSが吸着していることが分かった。さらに、テフロン製、ポリスチレン製の容器を用いての検討も行ったが、ほぼ同様の結果となった。このことより、CSの極微量分析には、容器壁面へのCSの吸着の抑制が必要であることが示唆された。<sup>17)</sup>

Table 2 Determination of CS and AS in the sea water sample

CS	Concentration / ppt	Recovery <sup>a</sup> / %
CTMA	7.8	59
TMSA	22	45
total	29.8	
AS	Concentration / ppb	Recovery <sup>a</sup> / %
C10-LAS	0.4	88
C11-LAS	3.6	87
C12-LAS	6.4	81
C13-LAS	2.2	73
C14-LAS	n.d. <sup>b</sup>	70
total	12.6	

a. Average of the recovery obtained by spiking standard samples to the water samples. The spike levels are 15 to 30 ppt and 1.25 to 12.5 ppb for CS and AS, respectively.

b. n.d. = not determinable.

## 5. 参考文献

- 1) M. Shibukawa, A. Unno, T. Miura, A. Nagoya, K. Oguma, "On-Column Redox Derivatization Using Catalytic Activity of Porous Graphitic Carbon Stationary Phase: An Approach to Enhancement of Separation Selectivity of Liquid Chromatography", *Anal. Chem.*, **75**, 2775 (2003).
- 2) 齊藤和憲, 中原敦, 中山憲子, 渋川雅美, 酸化還元化学種変換液体クロマトグラフィーシステムの開発, 第4回分析化学東京シンポジウム2000講演要旨集, p141.
- 3) 齊藤和憲, 渋川雅美, オンライン酸化還元化学種変換 HPLC による伸銅中の微量コバルトの定量, 日本分析化学会第51年会講演要旨集, p.342 (2002).
- 4) 齊藤和憲, 渋川雅美, 逆相 HPLC における金属-DCTA 錯体の保持挙動, 第64回分析化学討論会講演要旨集, p180 (2003).
- 5) 齊藤和憲, 渋川雅美, 逆相 HPLC による金属-DCTA 錯体の分離, 日本分析化学会第52年会講演要旨集, p30 (2003).
- 6) Y. Q. Feng, M. Shibukawa, K. Oguma, "Retention Behaviour of Metal Complexes with 5-Sulphoquinoline-8-ol in Reversed-Phase Ion-Pair Liquid Chromatography", *Chromatographia*, **41**, 532 (1995).
- 7) Y. Q. Feng, M. Shibukawa, K. Oguma, "Equilibrium and Kinetic Studies of Ligand-Exchange Reaction of Aluminum(III)-5-Sulfoquinoline-8-ol Complex with Phosphate Ion by Reversed-Phase Ion-Pair Liquid Chromatography", *J. Chromatogr. Sci.*, **34**, 425 (1996).
- 8) Y. Q. Feng, M. Shibukawa, K. Oguma, "Equilibrium and Kinetic Studies of Ligand Exchange Reaction of Aluminum(III)-5-Sulfoquinoline-8-ol Complex with Fluoride Ion by Reversed-Phase Ion-Pair Liquid Chromatography", *Anal. Sci.*, **13**, 217 (1997).
- 9) 岩野真希, 平野愛弓, 西垣敦子, 渋川雅美, 吸光検出逆相イオン対高速液体クロマトグラフィーによる飲料水中の微量アルミニウムの定量, *分析化学*, **52**(9), 719-724 (2003).
- 10) M. Shibukawa, R. Eto, A. Kira, F. Miura, K. Oguma, H. Tatsumoto, H. Ogura, A. Uchiumi, "Separation and Determination of Quaternary Ammonium Compounds by High-Performance Liquid Chromatography with a Hydrophilic Polymer Column and Conductometric Detection", *J. Chromatogr. A*, **830**, 321 (1999).
- 11) 西垣敦子, 小島和茂, 渋川雅美, 電気伝導度検出/HPLC および LC/MS による環境水中の陽イオン界面活性剤の分離定量, *Separation Sciences 2002 講演要旨集*, p.99-100 (2002).
- 12) 西垣敦子, 渋川雅美, LC/MS による環境水中の陽イオン界面活性剤の分離定量, 日本分析化学会第51年会講演要旨集, p.317 (2002).
- 13) Atsuko Nishigaki, Chiaki Kuroiwa, Masami Shibukawa, "Characterization and Determination of Linear Alkylbenzenesulfonates in Environmental Water Samples by High-Performance Liquid Chromatography with a Hydrophilic Polymer Column and Electrospray Ionization Mass Spectrometric Detection", *Anal. Sci.*, **20**, 994 (2004).
- 14) 西垣敦子, 渋川雅美, LC/MS による陰イオン及び陽イオン界面活性剤の同時分析, 第64回分析化学討論会講演要旨集, p.46 (2003).
- 15) 西垣敦子, 黒岩千秋, 渋川雅美, 親水性高分子ゲルカラムを用いた吸光検出 HPLC および LC/MS による河川水中の陰イオン界面活性剤の分離定量, *Separation Sciences 2003 講演要旨集*, p.29-32 (2003).
- 16) 渋川雅美, 西垣敦子, 小島和茂, 第20回イオンクロマトグラフィー討論会講演要旨集, p.14-15 (2003).
- 17) 宮崎香名, 西垣敦子, 齊藤和憲, 渋川雅美, LC/MS による環境水中のイオン性界面活性剤の分析における前処理法の検討, 日本化学会第84春季年会講演予稿集 I p.563 (2004).