

## 超低温捕集を用いた水素化物発生 - 原子吸光法によるSb, Seの高感度分析

High Sensitive AA Analysis of Sb, Se by using ultra low temperature trapping of hydride

### はじめに

#### Introduction

水素化物発生 - 原子吸光法は、高感度な分析法であると同時に試料中の共存成分によるバックグラウンドの影響を受けにくい点などから、ヒ素やアンチモン、セレンといった半金属元素の一般分析法として、環境を始めとする多くの分野で広く用いられています。

現行の水素化物発生 - 原子吸光法において、試料溶液は、水素化物発生装置に連続的に吸引され、その反応部で生成した水素化物は、アルゴンガスをキャリアとして、随時、原子吸光分光光度計の原子化部に送られます。原子化部には、加熱した石英セルが設置されており、ここに送り込まれた水素化物は、水素結合が断ち切れ、原子化されます。この方式における感度は、試料溶液中の目的元素が水素化物に変化するのに要する時間と水素化物の発生量に依存しているため、自ずと限界を持つことになります。

原子吸光分析における高感度分析法としては、電気加

熱原子化法も広く用いられていますが、この方法においては、試料の最大注入量が電気炉内のグラファイトチューブの容積によって規定されるため、その感度にも限界があります。さらに、電気加熱原子化法において、試料の大量注入が行われた際には、共存成分の量も同様に増大するため、多くの場合、それによる妨害が問題となります。

「共存成分の妨害は小さく、かつ感度の向上は大きく」という2つの要求を満足するためには、発生した水素化物を一旦、捕集した後、一気に原子化部へ導入する方法が有効です。この手法において、得られる信号は、試料の導入量に比例するため、試料量を増やすことがそのまま感度向上につながります。

今回、水素化物の発生とその超低温捕集を行う自動システムを用いて、アンチモンとセレンの高感度分析を行いましたので紹介します。

M. Takasaka

### 測定方法と装置の構成要素

#### Measurement method and system component

適量の塩酸等のバッファー液を満した反応槽に試料溶液を一定量導入した後、還元剤として水素化ホウ素ナトリウムの注入を行うと、試料溶液中のヒ素やアンチモン、セレンといった半金属元素は、発生期の水素により還元され、水素化物に変化します。発生した水素化物はキャリアガスによって捕集部に導かれますが、その前段にある低温にされたガス洗浄瓶を通過する際に、ガス中の水分が除去されます。除湿後のガスは、捕集部の液体窒素で冷却されたU字管に導かれます。水素化物は、吸着材として石英ウールが充填されたこのU字管に捕集されます。捕集終了後に、U字管を液体窒素から引き出すと、その

温度上昇に伴い、捕集されていた水素化物が気化します。この気化した水素化物を原子吸光分光光度計の加熱石英セルに導入し、そこで原子化することで測定が行われます。

この自動システムの主だった構成は次のとおりです。

- 1) 反応部：  
試料、試薬を導入して、水素化物の生成を行う部分
- 2) 除湿部：  
ガスには、発生した水素化物以外に水分が含まれるため、この除湿を行う部分
- 3) 捕集部：  
水素化物の捕集を行う部分

Table 1 反応条件  
Condition of reagent

試薬 / 試料	濃度	注入量
塩酸	6M	10.0mL
水素化ホウ素ナトリウム	10%	2.0mL
試料	10ng/mL	0.5mL

## 装置の条件

Condition of system

Fig.1に本システムのブロックダイアグラム, Table1に反応条件を示します。今回, 測定を行ったアンチモン, セレンの絶対量はいずれも $10\text{ng/mL} \times 0.5\text{mL} = 5\text{ng}$ となります。今回, バッファー液として6Mの塩酸を, 還元剤として10%水素化ホウ素ナトリウム溶液を用いています。バッファー液と還元剤の種類や濃度, 注入量は試料の組成や注入量に応じて変更可能です。

除湿部は, エチレングリコールを不凍液として用いて

おり,  $-15$  に冷却されています。水素化物発生法では, 通常, キャリアガスとしてアルゴンガスが用いられますが, 捕集用U字管の冷却のために使用している液体窒素の沸点 ( $-196$ ) では, アルゴンガスが凍結するため, このシステムのキャリアガスにはヘリウムガスが用いられています。

水素化物は最終導入部である $850$  に加熱された石英セルで原子化されます。

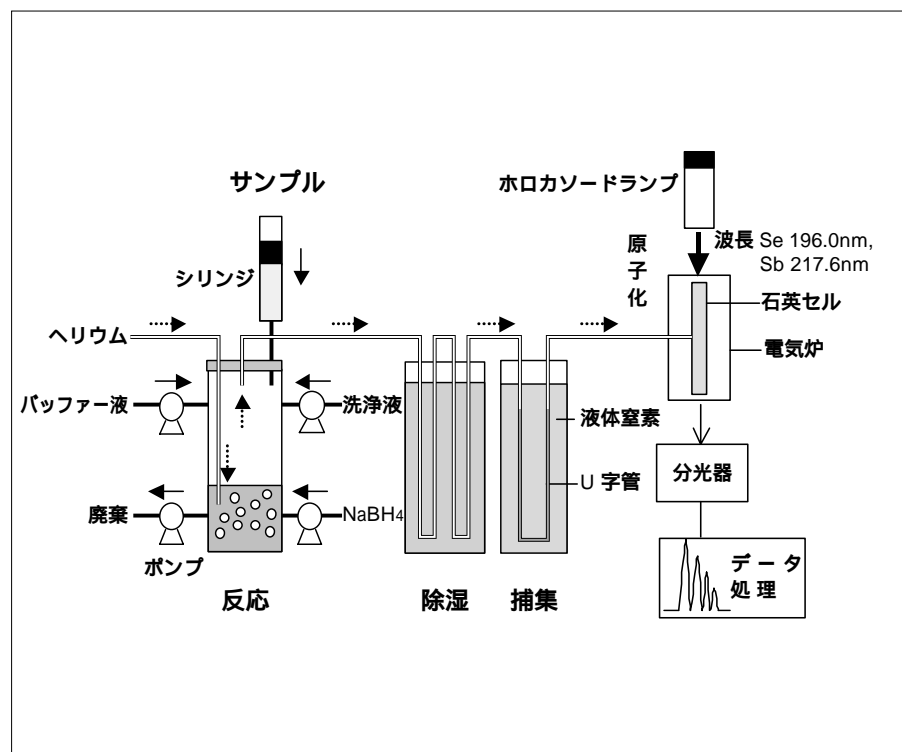


Fig.1 本システムのブロックダイアグラム  
Block diagram of this system

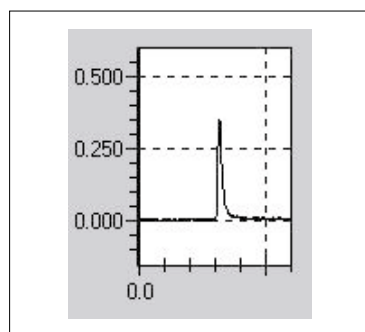


Fig.2 アンチモンのピークプロファイル  
Peak profile of Sb

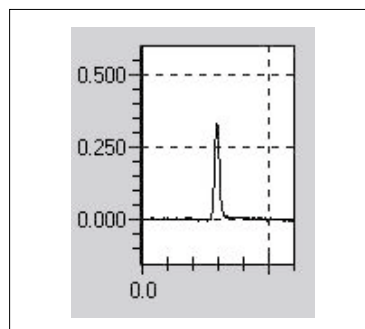


Fig.3 セレンのピークプロファイル  
Peak profile of Se

## まとめ

Conclusion

現行の水道法において, 基準項目であるセレンと要監視項目であるアンチモンの水質基準は, それぞれ $10\text{ng/mL}$ ,  $2\text{ng/mL}$ となっています。また, 環境基準においても同じ基準値が採用されています。これら基準値の $1/10$ の濃度まで検出できることが, 分析装置の感度として求められています。今後, 基準値の見直しや改正等で更に低濃度の測定が要求されることも予想され, 感度向上への期待は大きいと考えられます。

本システムにおいて,  $5\text{ng}$ のアンチモンとセレンのピーク高さは, それぞれ $0.38$ ,  $0.33\text{Abs.}$ が得られています。これらのピークプロファイルをFig.2, Fig.3に示しました。今回の分析は $10\text{ng/mL}$ の試料を $0.5\text{mL}$ 注入したのですが,

測定は絶対量で行われますので,  $1\text{ng/mL}$ の試料を $5\text{mL}$ 注入した場合にも同等の結果が得られます。ピーク高さで $0.0044\text{Abs.}$ を定量下限とする場合のアンチモンとセレンの絶対量は, それぞれ $0.06$ ,  $0.07\text{ng}$ となります。このように試料の大量導入により高感度分析が実現され, しかもバックグラウンドなどの共存成分による影響を受けにくい点からも超低温捕集 - 水素化物発生 - 原子吸光法は非常に有効な分析法と言えるでしょう。

また, 本システムでは, バッファー液のpHを変えることで還元反応の制御を簡便に行えるため, 目的元素の試料中における存在形態別の測定にも利用できる応用範囲の広い装置といえるでしょう。

**島津製作所** 分析計測事業部  
応用技術部

島津分析コールセンター

●東京 ☎(03)3219-1691  
●京都 ☎(075)813-1691

いろいろな分析アプリケーションニュース類は  
<http://www.an.shimadzu.co.jp/support/lib/an/an.htm>  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm> (会員制サイト)  
でご覧いただけます。