

電気加熱原子化法（ファーンズ法）における グラファイトチューブの使い分けについて

How to select the species of graphite tubes for Electro-Thermal Atomization method

電気加熱原子化法（ファーンズ分析法）では、グラファイトチューブを元素や、サンプルに応じて使い分けることが効果的です。現在グラファイトチューブとして広く使用されているものには、高密度グラファイトチューブ（以下高密度チューブ）、パイロ化グラファイトチューブ（以下パイロ化チューブ）、プラットフォーム型グラファイトチューブ（以下プラットフォームチューブ）の三種類あります。高密度チューブは、通常のグラファイトでできており、最も広く使用されています。グラファイトの性質から、多孔質であるため、注入したサンプル溶液が、ある程度グラフィットの壁面に浸透していきます。一方、パイロ化チューブは、その表面に金属光沢が

あるのが特徴ですが、これは、高密度チューブの表面にCVD法により、パイロ層を生成させたもので、高密度チューブに比べて表面が密になっているため、サンプル溶液の染み込みは少なくなります。プラットフォームチューブは、グラファイトチューブ内にグラファイト製のサンプル溶液を入れるための窪みのある板（プラットフォーム）が装着されています。島津のプラットフォームチューブのプラットフォームは100%パイロカーボンでできています。

今回、これらグラファイトチューブの使い分けの目安を提示します。

高密度グラファイトチューブを使用する場合

In case of high density graphite tubes

高密度チューブは、多くの元素の測定に使用されますが、とくに原子化温度の低い元素で良く用いられます。たとえば、Cd,Pb,Na,K,Zn,Mgなどです。また、高濃度試料で測定感度を落とすために用いられる場合があります。たとえば、Al,Fe,Cuなどは、パイロ化チューブを使用すれば、1ppb程度の測定が可能ですが、高密度チューブでは、100ppbレベルまで測定領域を落とすことが可能です。例として、Cuを高密度とパイロ化チューブで測定した場合の検量線をFig.2に示します。同じような吸光度ですが、測定点が高密度チューブでは20,40,60ppbで、パイロ化チューブでは2,4,6ppbとなっています。

パイロ化グラファイトチューブを使用する場合

In case of pyro-coated graphite tubes

一般にパイロ化チューブに有効な元素は、グラファイトチューブの主成分である炭素と結合し易い（カーバイドを生成しやすい）もので、代表的なものに、Ni,Ca,Ti,Si,V,Moなどがあります。高密度チューブでは、サンプルがグラファイト内に染み込みやすく、元素とカーボンの接触面積が大きくなりますが、パイロ化チューブの場合は、それが小さくなるため、カーバイドの生成が抑えられ、感度が良くなります。ピークプロファイルを比べても、パイロ化チューブで測定した場合は、鋭いものが観察されるのに比べ、高密度チューブでは、ややブロードなピークが観察されます。その例をCuについてFig.1に示します。しかし、パイロ化チューブの場合、サ

ンプル中の酸濃度の影響を受けやすかったり、チューブ内でのサンプルの広がり方にばらつきが出やすいため高密度グラファイトチューブにくらべ、再現性がやや劣るなどの傾向があります。酸濃度における感度への影響はFig.3をご参照ください。プラットフォームチューブや、高密度チューブに比べ、酸濃度の変化によって、感度が大きく変化していることがわかります。

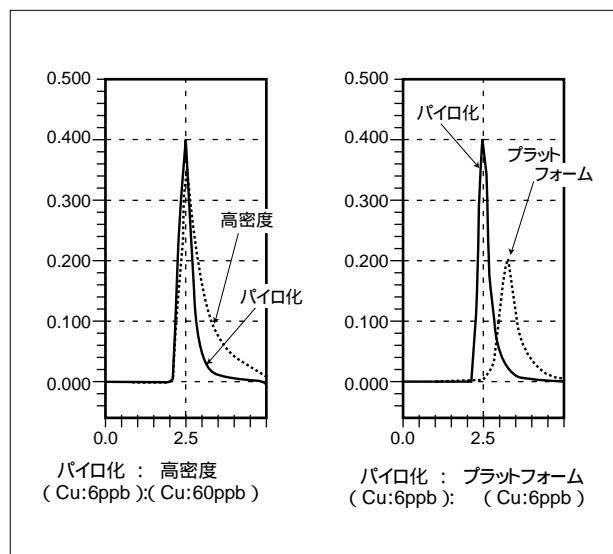


Fig.1 原子化ピークプロファイルの比較（左：パイロ化チューブと高密度チューブ、右：プラットフォームチューブとパイロ化チューブ）
Comparison of peak profiles (Right : between the high density graphite tube and the pyro-coated graphite tube, Left : between the pyro-coated graphite tube and the platform type graphite

プラットフォーム形チューブを使用する場合

In case of platform type graphite tubes

プラットフォームチューブはFig.4に示しますように、プラットフォーム上にサンプル溶液を注入し加熱するところに特徴があります。電気加熱原子化法の場合、グラファイトチューブは、まず、壁面が加熱されます。そのため通常のチューブでは、壁面が加熱されるとともに、サンプルが加熱され、原子化されます。プラットフォームチューブの場合、サンプルが原子化されるのは、チューブ内全体の温度が原子化温度に達してからになります（Fig.5を参照ください）。このため、プラットフォームチューブによる測定では、プラットフォームチューブの材質がパイロであるにもかかわらず、原子化ピークがややブロードになります（Fig.1を参照ください）。また、

加熱プログラムの温度も通常のパイロ化チューブに比べて高めに設定する方が有効です。しかし、この加熱機構の違いによって、プラットフォームチューブを使用したときの方が、サンプルの液性の影響を受けにくくなります。理由は、壁面加熱の場合、原子化されても、チューブの中央部の温度が低いいため、原子の再結合などが起こりやすくなるのに対し、プラットフォームチューブではそれらが起こりにくいためとされています。Fig.3に示しますように、酸濃度が大きく変化しても、感度変化が小さくなっています。また、バックグラウンド信号が生じて、原子化による信号の出るタイミングにズレが生じるなどの効果があります。よって、生体試料や、排水、海水など複雑なマトリックスのサンプル溶液に有効になります。

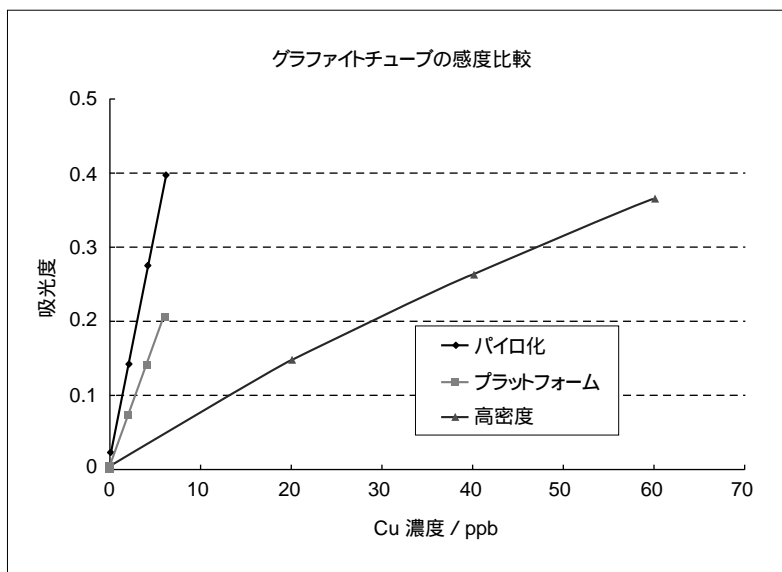


Fig.2 グラファイトチューブの種類による感度の比較
Comparison of the sensitivity among the species of graphite tube

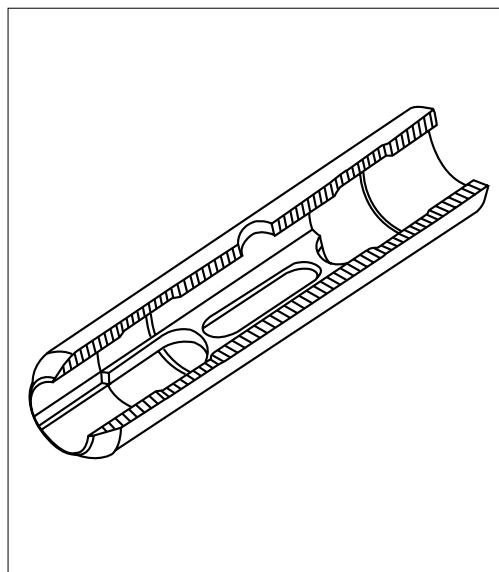


Fig.4 プラットフォーム形グラファイトチューブ
Platform type graphite tube

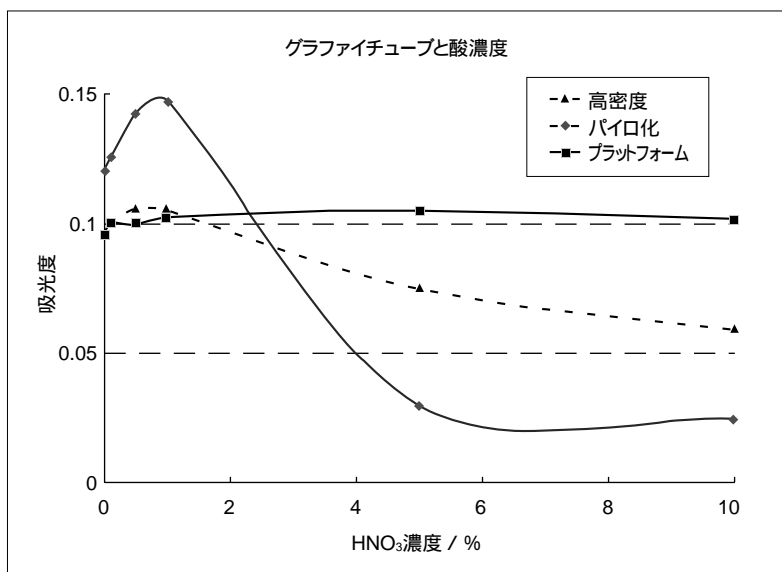


Fig.3 グラファイトチューブの種類と硝酸濃度が鉛の感度におよぼす影響
(Pb:5ppb 10 μ L注入)
Effect of nitric acid concentration on the sensitivity of Pb among the species of graphite tube

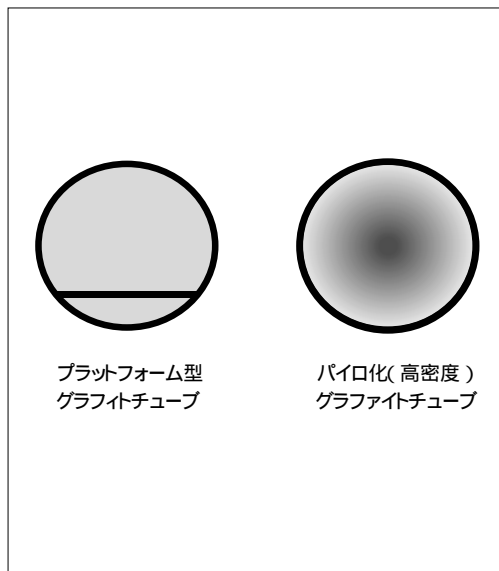


Fig.5 原子化時の温度分布イメージ
(低温度を低い色で示しています。)
The image of temperature distribution on atomized stage

⊕ 島津製作所 分析機器事業部
応用技術部

● 京都カスタマーサポートセンター 604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1 ☎(075)823-1186
● 東京カスタマーサポートセンター 259-1304 神奈川県秦野市堀山下380-1 ☎(0463)88-8660

SHIMADZU CORPORATION
INTERNATIONAL MARKETING DIVISION

3, Kanda-Nishikicho 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8448, Japan
Phone : (03) 3219-5641 FAX : (03) 3219-5710
Cable Add. : SHIMADZU TOKYO