

## 水素化物発生—原子分光法による水素化物発生元素の定量

Determination of Hydride Forming Elements  
by Hydride Generation Atomic Spectrometry

理学部 基礎化学科 檜 崎 久 武

Department of Chemistry, Faculty of Science,  
Hisatake NARASAKI

This review describes the author's work on the determination of hydride forming elements by hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS), inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) using electric devices. The author sets up hydride generation apparatus where hydride is generated in a mixing coil and separated from the solution in a gas-liquid separator. The system is operated with variable speed peristaltic pumps and pinch valves by manipulating electromagnetic relays and timers. The apparatus are attached to AAS, ICP-AES and ICP-MS instruments, respectively. Interfering elements such as transition metals are removed by Chelex 100 resin separation. AAS is the most convenient to determine stable hydride forming elements, but is not reliable for unstable hydrides. ICP is useful for all the hydride generation elements. ICP-MS is sensitive for the elements, but matrix elements should be eliminated before determination.

### 1. はじめに

分析センターに誘導結合プラズマ-発光分光分析装置Leeman Labs PSW-1000UV及び誘導結合プラズマ-質量分析装置JMS-PLASMAX-1が設置され、筆者の水素化物発生(hydride generation、HG)による水素化物発生元素の定量も原子吸光法(atomic absorption spectrometry、AAS)から誘導結合プラズマ-発光分光法(inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry、ICP-AES)及び誘導結合プラズマ-質量分析法(inductively coupled plasma-mass spectrometry、ICP-MS)へと移っていった。筆者の水素化物発生法による原子吸光法、誘導結合プラズマ-発光分光法及び誘導結合プラズマ-質量分析法について総説させていただきたいと思う。

1955年にオーストラリアのWalshにより原子吸光分析が開発され<sup>1)</sup>、化学分析に応用されるようになってから、微量元素の分析感度は従来の吸光分析に代わり飛躍的に向上したが、原子吸光分析により原子化されにくい元素として(1)ケイ素、タングステン等の酸化されやすい元素、(2)リン、イオウ等の非金属及び(3)ヒ素、セレン等の半金属(metalloid)が残った。発光分光法として、1964年-1965年にGreenfield<sup>2)</sup>及びFassel<sup>3)</sup>により誘導結合プラズマ-発光分光法が創始され、さらに誘導結合プラズマ-発光分光法は1980年にHoukにより質量分析と結合され<sup>4)</sup>、上記の(1)及び(2)についてはICP-AES及びICP-MSにより、さらに感度は向上した。(3)のヒ素、セレン等については原子吸光分析においてHolakにより、直接原子化しないで、亜鉛末で水素化して発生した水素化物を熱分解して原子化する方法が開発され<sup>5)</sup>、さらに還元剤としてテトラヒドロホウ酸(Ⅲ)ナトリウム(sodium tetrahydroborate(Ⅲ)、

SBH)が用いられるようになってから感度及び選択性が飛躍的に向上した<sup>6)</sup>。ICP-AES及びICP-MSにおいても水素化物発生元素の高感度定量については水素化物発生法が応用された。

一方、国際的にはWHO(国際保健機構)やEPA(アメリカ環境保護庁)により、飲料水の規制が強化され、わが国においても1993年12月から水質基準に関する省令(平成4年 厚生省令第69号)が改定・施行され、基準項目としてヒ素及びセレンは10ppb以下に規制され、監視項目としてアンチモンは2ppb以下に規制され、いずれも検査方法としては水素化物発生法が採用された。そのためヒ素、セレン等の水素化物発生元素の高感度な分析は実用的にも急務となった。

## 2. 水素化物発生法の概要

表1に水素化物発生元素の性質を示す<sup>7)</sup>。水素化物発生法の原理についてヒ素を例にとり説明すると、下記の化学反応式に示すように、テトラヒドロホウ酸(Ⅲ)ナトリウムにより、ヒ素(V)はヒ素(Ⅲ)に還元され、さらにヒ素(Ⅲ)は還元されてアルシンになる。加熱石英炉に送られたアルシンはヒ素と水素に熱分解する。

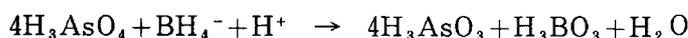


Table 1. Properties of hydride forming elements

Element	Name	Formula	m.p.	b.p.	Solubility ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )
As	Arsine	$\text{AsH}_3$	-116.3	-62.4	696
Se	Hydrogen selenide	$\text{H}_2\text{S}$	-65.7	-41.3	37700-68000
Sb	Stibine	$\text{SbH}_3$	-88	-18.4	4100
Sn	Stannane	$\text{SnH}_4$	-146	-52.5	-
Pb	Plumbane	$\text{PbH}_4$	-135	-13	-
Ge	Germane	$\text{GeH}_4$	-164.8	-88.1	Insoluble
Bi	Bismuthine	$\text{BiH}_3$	-67	16.8	-
Te	Tellurium hydride	$\text{H}_2\text{Te}$	-51	-4	Very soluble

## 3. 水素化物発生-原子吸光法(HG-AAS)

図1に筆者の水素化物発生-原子吸光法の装置を示す<sup>8)</sup>。ヒ素を例にとり説明すると、2台のペリスタリック・ポンプ(5-6)により試料溶液とテトラドロホウ酸(Ⅲ)ナトリウム溶液は混合コイルにおいて混合され、発生したアルシンは気-液分離器(8)により溶液と分離され、さらに水によって冷却されたトラップ(10)により水分を除去されて加熱石英炉(12)へ送られる。アンチモン及び鉛の定量では測定波長が長いので、トラップ(10)は省略される。水素化物-原子吸光法における最大の問題は発生した水素化物(気体)を迅速に溶液から分離して加熱石英炉に送り込むことにある。水素化物を連続して送り込むと加熱石英炉が劣化する。水素化物を液体窒素で捕集してから加熱・放出する方法もあるが、操作が煩雑である。そこで筆者は電気デバイスを用いて水素化物を気-液分離器に捕集してから加熱石英炉へ自動的

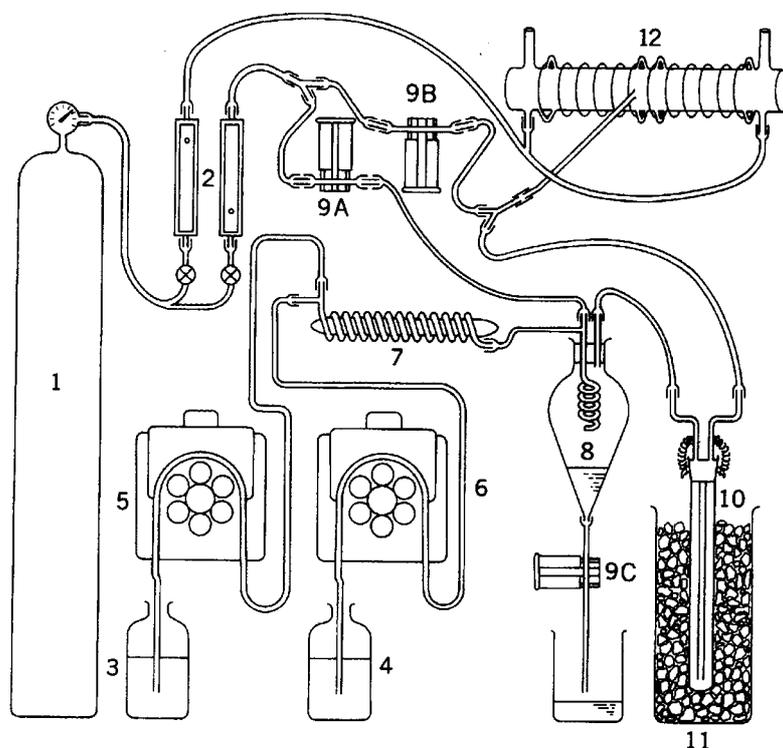


Fig.1. Schematic diagram of the hydride generation system for the determination of arsenic and selenium by atomic absorption spectrometry: (1) nitrogen gas cylinder, (2) flow meters, (3) sample solution container, (4) sodium tetrahydroborate (III) solution container, (5) peristaltic pump for the sample solution, (6) peristaltic pump for the sodium tetrahydroborate (III) solution, (7) Pyrex glass mixing coil, (8) 50-ml Pyrex glass gas-liquid separator, (9A) to (9C) electromagnetic solenoid pinch valves, (10) dehydration trap, (11) ice bath, (12) electrically heated quartz furnace.

に送り込む装置を開発した。なお当初は手動で操作を行っていた<sup>9)</sup>。

図2に水素化物発生に用いた電気回路を示す。開型・押しボタン・スイッチ1 (PBS NO-1)を押すと、リレーMY4(1)の自己保持回路が作動して試料溶液が導入され、一定時間後に単極双投タイマー(H 3CA-A)が作動して停止する。2極双投スイッチ(DPDT)を切替えると、記録計が作動を開始する。そこで、開型・押しボタン・スイッチ2 (PBS NO-2)を押すと、リレーMY4(2)の自己保持回路が作動して試料溶液とテトラヒドロホウ酸(III)ナトリウム溶液が混合され、一定時間後に2極双投タイマー(H 3CA-8)が作動して水素化物は加熱石英炉へ掃引される。開型・押しボタン・スイッチ3 (PBS NO-3)と閉型・押しボタン・スイッチ1 (PBS NC-1)はキャリア・ガスの流路をバイ・パス・モードから掃引モードへと切替えるためのものである。閉型・押しボタン・スイッチ2 (PBS NC-2)を押すと、気-液分離器の中の溶液が排出される。

図3は自己保持回路について解説したものである。押しボタン・スイッチ(PBS)を押すと、リレーが自己保持され、タイマーに印加されるが、一定時間後にタイマーの瞬時接点が作動すると、リレーの自己保持も解放される。図4は試料溶液の置換と混合に用いる電気回路の解説である。試料溶液を置換する時はペリスタリック・ポンプに内蔵されている10k $\Omega$ の可変抵抗( $R_1$ )のみにより迅速に置換されるが、試料溶液とテトラヒドロホウ酸(III)ナトリウム溶液が混合される時は試料溶液用のペリスタリック・ポンプに5k $\Omega$ ( $R_2$ )の可変抵抗が並列に接続されているため、全体の抵抗が減少して試料溶液はテトラヒドロホウ酸(III)ナトリウム溶液とゆっくりと混合される。

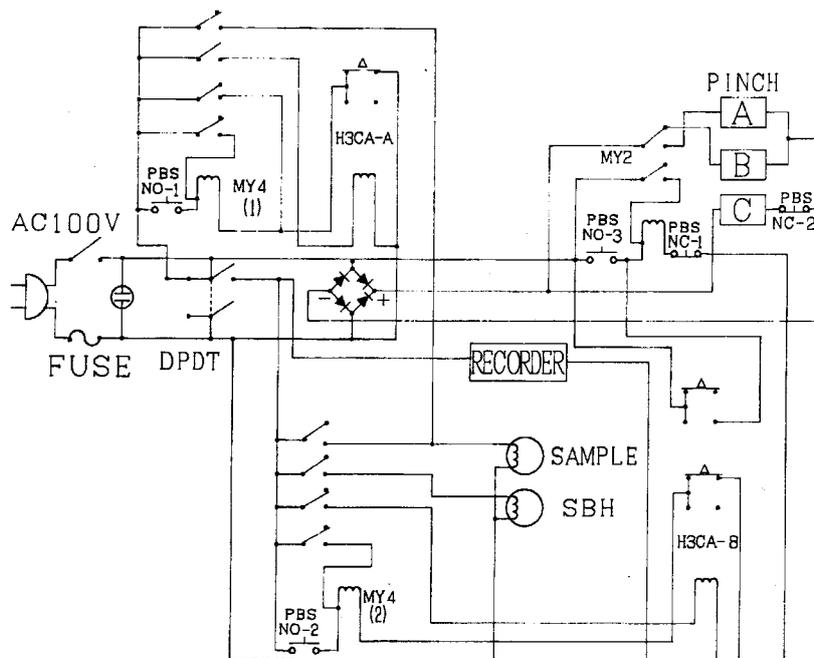


Fig.2. Electrical circuit diagram for the hydride generation system by atomic absorption spectrometry: PBS, push-button switch; NO, normally opened; NC, normally closed; DPDT, double pole double throw switch; MY2, double pole electromagnetic relay; MY 4, quadruple pole electromagnetic relay; H3CA-A, single pole double throw timer; H3 CA-8, double pole double throw timer; PINCH, electromagnetic solenoid pinch valves; SAMPLE, peristaltic pump for the sample solution; SBH, peristaltic pump for the sodium tetrahydroborate (III) solution.

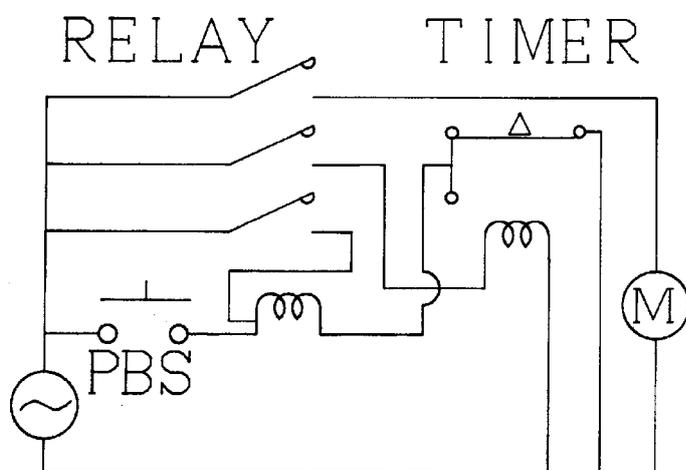


Fig.3. Self-retained circuit. When PBS is pressed, RELAY is self-retained and TIMER is energized. After TIMER has been up, RELAY is off.

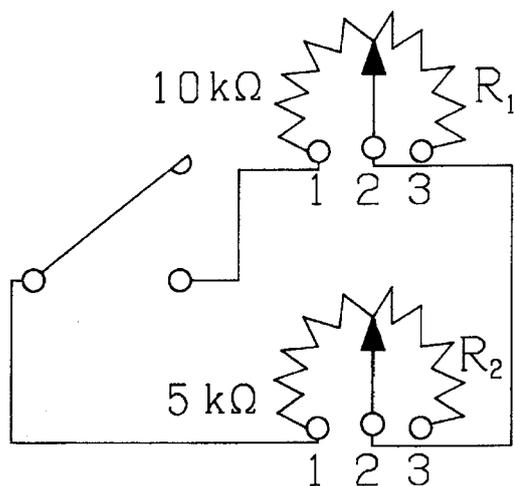


Fig.4. Illustration of electrical circuit diagram of the peristaltic pump for the sample solution. The sample solution is replaced quickly with the 10-kΩ variable resistor ( $R_1$ ) contained in the pump in the injection mode. The sample solution is mixed slowly in the mixing mode, since a 5-kΩ variable resistor ( $R_2$ ) is inserted in parallel with  $R_1$ .

## 4. 元素別概説

### 4. 1 ヒ素

ヒ素には3価と5価があり、ヒ素(V)はヒ素(III)に還元されてからアルシンになるので、ヒ素(III)の方が感度が高い。ヒ素(III)とヒ素(V)の含量を定量するためには、原子価をいずれか一方に揃えておく必要がある。試料を酸化分解して溶液を調整した場合には、ヒ素(V)として定量する。圧力スイッチを用いて圧力をかけてアルシンを発生させると、両者の差はなくなる<sup>10)</sup>。

### 4. 2 セレン

セレンには4価と6価があるが、セレン(VI)は水素化物を生成しないので、セレン(VI)は、あらかじめセレン(IV)に還元しておく必要がある。還元剤としては専ら塩酸が用いられる。



### 4. 3 アンチモン

アンチモンには3価と5価があるが、アンチモン(V)は水素化物を生成しないので、アンチモン(V)は、あらかじめアンチモン(III)に還元しておく必要がある。還元剤としてはアスコルビン酸が用いられる<sup>11)</sup>。

### 4. 4 スズ

スズには2価と4価があるが、スズ(II)は水素化物を生成しないので、スズ(II)はあらかじめ硫酸でスズ(IV)に酸化しておく必要がある。筆者らは荒川のスズの定量<sup>12)</sup>及び果汁中のスズのフェニルフルオロン吸光分析法との比較を行なった<sup>13)</sup>。

### 4. 5 鉛

鉛には2価と4価があるが、溶液中では鉛(II)として存在するが、プランバンは4価なので、酸化剤としてペルオクソ二硫酸カリウム、二クロム酸カリウム、過酸化水素水などが用いられる。AASにおける鉛の発生にはかなり変動がある。

## 5. 試料別概説

### 5. 1 植物標準試料

分析操作の正確さを確認するために、筆者は植物標準試料としてアメリカ国立標準技術研究所(NIST)のOyster Tissue, Orchard Leaves, Pine Needles, Wheat Flour, Rice FlourやカナダのNational Research CouncilのLobster Hepatopancreas等を用いている。植物標準試料は硝酸、硫酸及び過塩素酸により有機物を分解し、フッ化水素酸によりシリカを分解して、キレート樹脂で遷移金属を分離してから定量する。キレート樹脂上で水素化物を発生させると、キレート樹脂による溶離を省略することができる<sup>14, 15)</sup>。

### 5. 2 河川水

河川水についても硝酸、硫酸及び過塩素酸を加えて濃縮し、フッ化水素酸によりシリカを分解して、キレート樹脂で遷移金属を分離してから定量する。表2に荒川のヒ素、セレン、アンチモン及びスズの分析結果を示す。図5に荒川の略図を示す。これらの元素はかつての秩父鉾山の影響で、上流の三峰では中流よりも高くなっている<sup>16, 17)</sup>。

### 5. 3 金属

キレート樹脂で遷移金属を分離し、さらに溶出した微量の遷移金属はキレート化剤でマスクングしてから定量する。筆者らは銅及びニッケル地金中のヒ素及びセレンの定量を行なった<sup>18, 19)</sup>。

### 5. 4 油脂及び高分子

バター、マーガリン等の油脂やオレフィン系の高分子は湿式法でも最も分解しにくい試料なので、酸素ポンプを用いて分解した<sup>20, 21)</sup>。

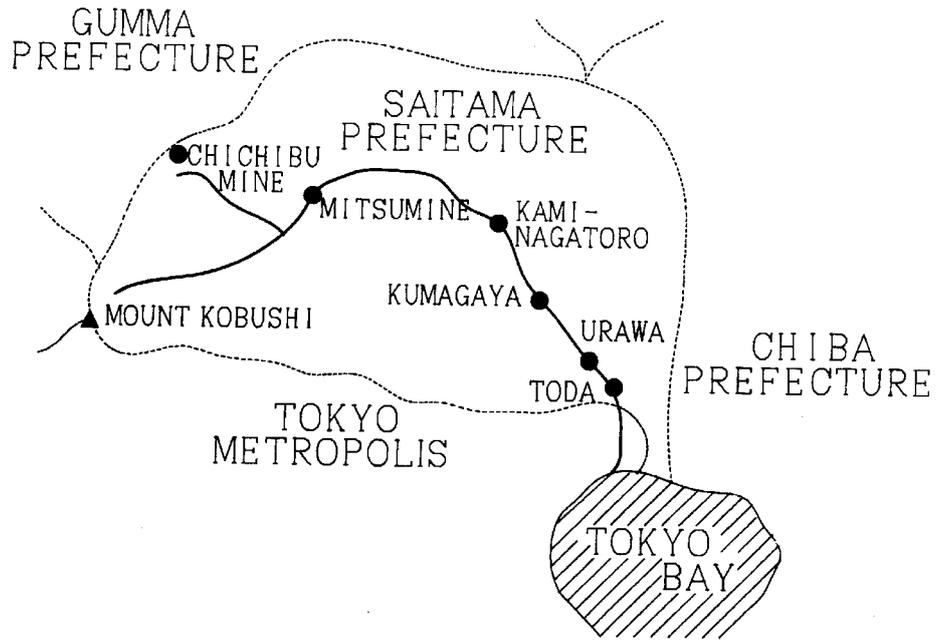


Fig. 5. Map of River Arakawa.

Table 2. Analytical results of trace elements (ppb) in River Arakawa

Element	As	Se	Sb	Sn
Site				
Mitsumine	2.49±0.02	0.21±0.05	0.42-0.42	0
Kami-Nagatoro	1.06±0.12	0.04±0.12	0.16-0.18	0.05-0.07
Kumagaya	1.30±0.07	0.07±0.05	0.18-0.20	0.26-0.41
Urawa	1.57±0.09	0.08±0.02	0.27-0.31	0.35-0.55
Toda	0.75±0.04	0.19±0.08	0.31-0.39	0.35-0.55
Method	ICP	ICP	AAS	AAS

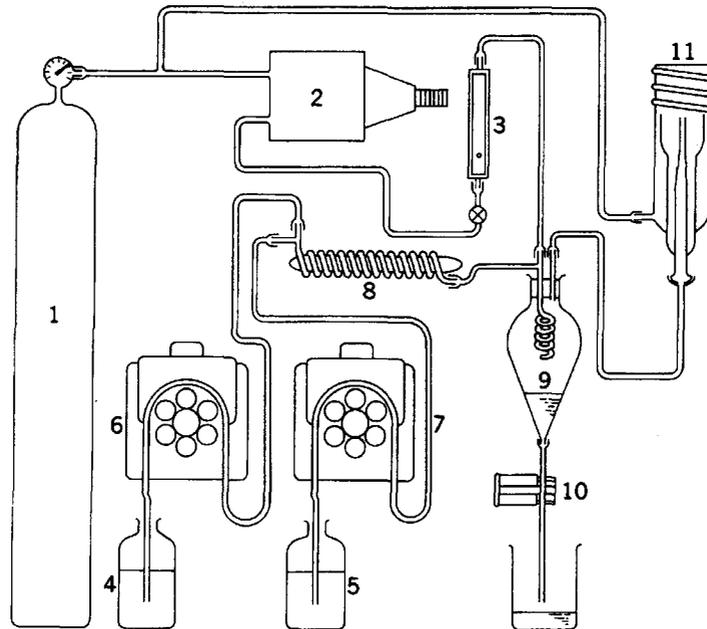


Fig.6. Schematic diagram of the hydride generation system by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: (1) argon gas cylinder, (2) pressure regulator, (3) flow meter, (4) sample solution container, (5) sodium tetrahydroborate (III) solution container, (6) peristaltic pump for the sample solution, (7) peristaltic pump for the sodium tetrahydroborate (III) solution, (8) Pyrex glass mixing coil, (9) 50-ml Pyrex glass gas-liquid separator, (10) electromagnetic solenoid pinch valve, (11) plasma torch.

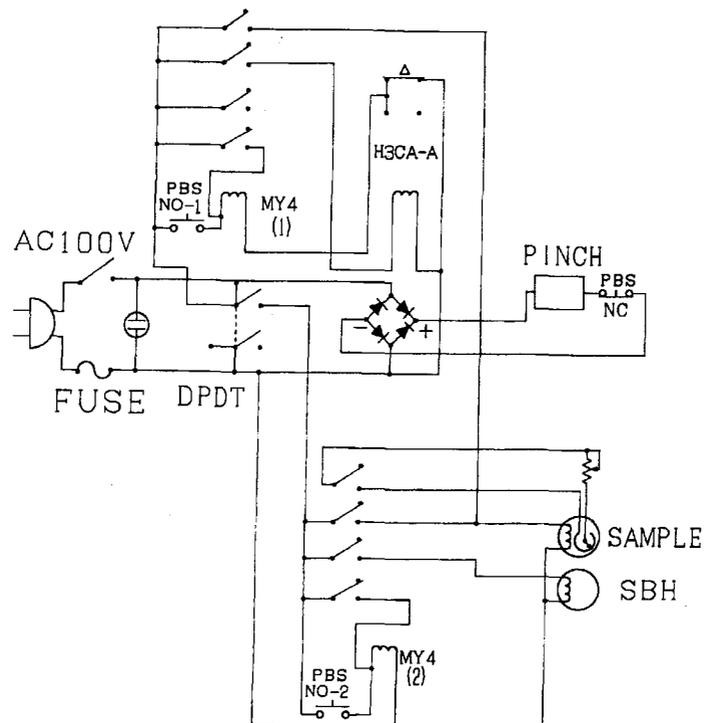


Fig.7. Electrical circuit diagram for the hydride generation system by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: PBS, push-button switch; NO, normally opened; NC, normally closed; DPDT, double pole double throw switch; MY4, quadruple pole electromagnetic relay; H3CA-A, single pole double throw timer; PINCH H, electromagnetic solenoid pinch valves; SAMPLE, peristaltic pump for the sample solution; SBH, peristaltic pump for the sodium tetrahydroborate (III) solution. The circuit by ICP-MS is the same as shown in Fig.7.

## 6. 水素化物発生-誘導結合プラズマ-原子発光法(HG-ICP-AES)

図6に筆者の水素化物発生-誘導結合プラズマ-原子発光法の装置を示す<sup>22)</sup>。図1と同じく、気-液分離器(9)で分離された水素化物は圧力調整器(2)より供給されるアルゴンによりプラズマ・トーチ(11)へ送られる。水素の大量発生によるプラズマの消火が懸念されたが、筆者の装置では気-液分離器(9)が閉じられていて効率よく水素化物が発生するため、消火は起こらなかった。水素化物発生-誘導結合プラズマ-原子発光法では水素化物が連続的にトーチへ送られるので、AASに比較して妨害イオンの許容量が大きい。

図7に水素化物発生-誘導結合プラズマ-原子発光法に用いた電気回路を示す。誘導結合プラズマ-原子発光法では水素化物が連続的にトーチへ送られるので、回路は原子吸光法の場合より簡略化されている。

## 7. 水素化物発生-誘導結合プラズマ-質量分析法(HG-ICP-MS)

図8に筆者の水素化物発生-誘導結合プラズマ-質量分析法の装置を示す。装置への水分の導入を防ぐために図1と同様にトラップを取付けた。電気回路は誘導結合プラズマ-原子発光法の場合と同じである。表3に示すように、ヒ素では試料溶液の塩酸による $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ との重なりは分解能10000で完全に分離された。表4に示すように、セレンの同重体には74、76、77、78、80、82があり、いずれもアルゴン等とのスペクトルの重なりがみられるが、 $^{82}\text{Se}$ と $^{65}\text{Cu}^{17}\text{O}$ はスペクトルとして図9に示すように分離して定量することができた。ヒ素の場合には塩酸の代わりに硝酸を用いることにより、四重極質量分析計でも測定することができるが、セレンの場合にはPLASMAX-1のような高分解能質量分析計でないと、定量することができない。

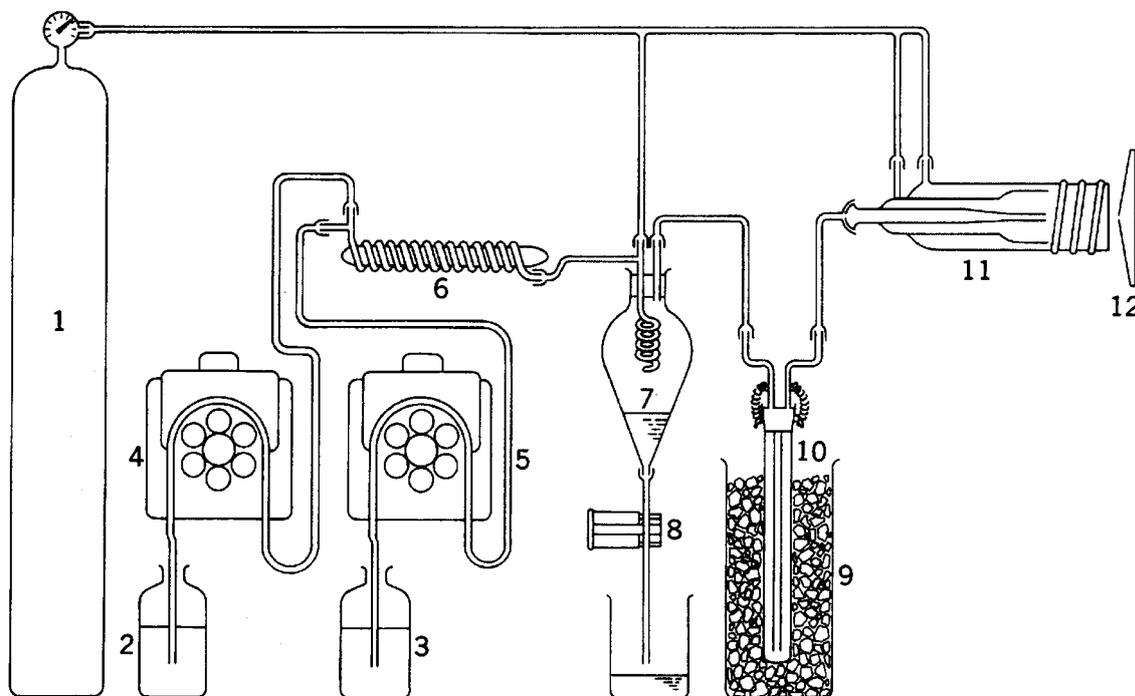


Fig.8. Schematic diagram of the hydride generation system by inductively coupled plasma-mass spectrometry: (1) argon gas cylinder, (2) sample solution container, (3) sodium tetrahydroborate (III) solution container, (4) peristaltic pump for the sample solution, (5) peristaltic pump for the sodium tetrahydroborate (III) solution, (6) Pyrex glass mixing coil, (7) 50-ml Pyrex glass gas-liquid separator, (8) electromagnetic solenoid pinch valve, (9) ice bath, (10) dehydration trap, (11) plasma torch, (12) sampling cone.

Table 3. Interference of arsenic with main isobars

Isobar	M/z	Abundance ratio	Resolution
$^{75}\text{As}$	74.921596	100	
$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$	74.931236	75.5	-7772.45
$^{38}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$	74.928635	0.02	-10644.3

Table 4. Interference of selenium with main isobars

Isobar	M/z	Abundance ratio	Resolution
$^{74}\text{Se}$	73.922477	0.90	
$^{40}\text{Ar}^{34}\text{S}$	73.930251	4.19	-9509.44
$^{76}\text{Se}$	75.919207	9.00	
$^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$	75.929929	0.67	-7081.19
$^{77}\text{Se}$	76.919908	7.60	
$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$	76.928286	24.13	-9181.68
$^{78}\text{Se}$	77.917304	23.60	
$^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$	77.925115	0.12	-9975.83
$^{80}\text{Se}$	79.916521	49.7	
$^{40}\text{Ar}_2$	79.924766	99.2	-9693.23
$^{82}\text{Se}$	81.916709	9.2	
$^{65}\text{Cu}^{17}\text{O}$	81.926923	0.01	-8020.54
$^{82}\text{Kr}$	81.913483	11.6	25392.2

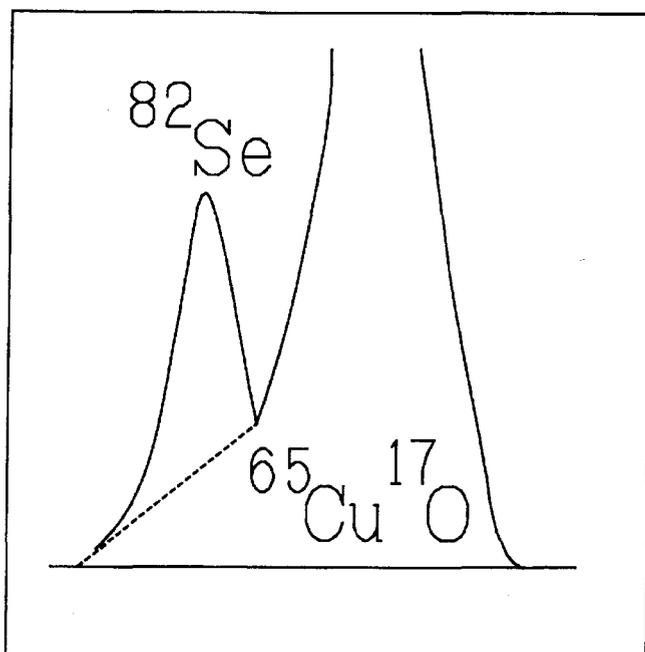


Fig. 9. Separation of spectra between  $^{82}\text{Se}$  and  $^{65}\text{Cu}^{17}\text{O}$  : resolution, 10000; filter, 1000 Hz ; sweep width, 1000 ppm; sweep range, 0.1 ppm; switching rate, 1000 ms.

## 8. 水素化物発生法としての原子吸光法、誘導結合プラズマ-原子発光法及び誘導結合プラズマ-質量分析法の比較

### 8. 1 水素化物発生-原子吸光法

機器が安価で、中空陰極ランプの発光強度はバックグラウンドより圧倒的に強いので、低い波長分解能でも精度よく定量することができる。筆者の装置のように、発生した水素化物を気-液分離器に捕集してから加熱石英炉へ送り込む方法では、気-液分離器の汚染による水素化物発生元素の発生効率が元素の種類によって大きく変動するので、感度の変化が激しい。ヒ素及びアンチモンの水素化物は安定であるが、セレンは感度の変化が激しく、鉛はさらに激しい。原子吸光法で測定できる元素についてはICP-AESやICP-MSで測定することもないといえる。

### 8. 2 水素化物発生-誘導結合プラズマ-原子発光法

機器が高価であり、高価なアルゴンを多量に使用するが、連続法では安定に水素化物を発生し、定量範囲が広い。アルゴン・プラズマにより多くの共存元素が発光するので、分光干渉を起こしやすく、高い波長分解能を必要とする。

### 8. 3 水素化物発生-誘導結合プラズマ-質量分析法

機器がICP-AESよりもさらに高価であり、装置の調整に手間がかかり、高価なアルゴンも使用するが、さらに感度が高い。真空系への無機塩の導入を避けるため、できるだけ塩の少ない溶液を調製することが望ましいが、水素化物発生法ではテトラヒドロホウ酸(Ⅲ)ナトリウム溶液の濃度を低下させると、妨害イオンの許容量が低下する。

## 文献

- 1) A. Walsh : Spectrochim. Acta, **7**, 108 (1955).
- 2) S. Greenfield, I. L. Jones and C. T. Berry : Analyst, **89**, 713 (1964).
- 3) R. H. Wendt and V. A. Fassel : Anal. Chem., **37**, 920 (1965).
- 4) R. Houk, V. A. Fassel, H. J. Svec, A. L. Gray and C. E. Taylor : Anal. Chem., **52**, 2283 (1980).
- 5) W. Holak : Anal. Chem., **41**, 1712 (1968).
- 6) F. J. Schmidt, J. L. Royer : Anal. Lett., **6**, 17 (1973).
- 7) J. Dedina and D. L. Tsalev : "Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry", p.19 (1995), (Wiley).
- 8) H. Narasaki : J. Anal. At. Spectrom., **3**, 517 (1988).
- 9) H. Narasaki : Fresenius Z. Anal. Chem., **321**, 464 (1985).
- 10) H. Narasaki and M. Ikeda : Anal. Chem., **56**, 2059 (1984).
- 11) H. Narasaki : Anal. Sci., **2**, 371 (1986).
- 12) H. Narasaki and M. Ikeda : Fresenius J. Anal. Chem., **336**, 5 (1990).
- 13) 檜崎久武, 木村幸江 : 分析化学, **38**, T95 (1986).
- 14) H. Narasaki, Y. Kato and H. Kimura : Anal. Sci., **8**, 893 (1992).
- 15) 曹 俊彦, 檜崎久武 : 分析化学, **43**, 169 (1994).
- 16) H. Narasaki : 知識情報学会誌, **4**, 79 (1994).
- 17) H. Narasaki and Cao Jun Yan : Microchem. J. 印刷中.
- 18) H. Narasaki : Anal. Sci., **2**, 141 (1986).

- 19) 榑崎久武, 小川 剛, 松島郁代 : 分析化学, **35**, T73 (1986).
- 20) H. Narasaki : Anal. Chem., **54**, 2481 (1985).
- 21) 榑崎久武 : ぶんせき, **1990**, 584.
- 22) H. Narasaki and Cao Jun Yan : At. Spectrosc. 投稿中.