分析化学総説

水素化物生成/原子スペクトル法による化学種分析

中原 武利*

Chemical speciation by hydride generation-atomic spectrometry (Review)

Taketoshi NAKAHARA*

*Department of Applied Chemistry, Osaka Prefecture University, Sakai-shi, Osaka 593

(Received 6 March 1997)

Some hydride-forming elements, such as arsenic and selenium, occur in the environment and in biological systems in a number of different organic and inorganic molecular forms or species. Since the toxicity, bioavailability and transport of these elements are dependent on their species present, it is essential to selectively determine their individual species present in the studied samples. A variety of analytical techniques have been employed in numerous studies reported in the literature. Since a typical environmental or biological sample may contain several hydride-forming elements at low concentrations, the necessary requirements of an analytical technique are sensitivity and selectivity. Combinations of separation techniques (for species differentiation) with atomic spectrometric detectors (for selective and sensitive detection) are included in most hyphenated instrumental systems for their speciation. This paper presents an overview of the organizational aspects of hydride generation-atomic spectrometry (here including inductively coupled plasma-mass spectrometry) and gives an account of discussions on speciation analysis for eight hydride-forming elements, *i.e.*, arsenic, bismuth, germanium, lead, antimony, selenium, tin and tellurium. Particular emphasis is placed on numerous applications of this method to a number of practical samples in the literature.

Keywords : chemical speciation; hydride generation; atomic spectrometry; inductively coupled plasma-mass spectrometry; arsenic; bismuth; germanium; lead; antimony; selenium; tin and tellurium.

1 緒 言

近年、特に環境分析などの分野で、物質の動態に関連して物質循環過程の解明のために微量金属元素の総量のみならず種々の化学形態別の迅速で高感度・高精度な定量方法の確立に対する要望がますます大きくなってきた。これは、海水、河川水、湖水、地下水などの天然水中に存在する金属イオンが、各種の無機錯体、有機金属

錯体、高分子量の有機配位子との錯体、コロイド状態などの多種多様な形態で存在するからである。微量元素の中でも複数の酸化状態で存在する元素も数多くある。このような種々の化学形態で存在する金属イオン（元素）は、生物に対する影響（生体必須元素の欠乏症、毒性、更に生物学的利用能、bioavailability など）や化学的挙動が酸化状態によって大きく異なり、水圏の生物化学的あるいは地球化学的な寄与などを知る立場から、化学種別の定量並びに化学種中への金属イオンの分布を研究することや、化学種自身の分析化学的な研究をすることが

* 大阪府立大学工学部応用化学科: 593 大阪府堺市学園町 1-1

重要視されている。このような化学形態別の定性・定量分析、あるいは元素の溶存状態別分布に関する研究は、いわゆるケミカルスペシエーション (chemical speciation) や化学形態別分析とも呼ばれるが、本稿では化学形態別の定性・定量や分布などの意味を包括して“化学種分析”と呼ぶことにする。

天然水中などの溶液試料中の化学種分析は通常各種のクロマトグラフィー、電気化学的な方法、キャピラリー電気泳動などが利用される場合が多い。しかし、特に微量あるいは極微量の金属元素 (分子種) を対象にするときにクロマトグラフィーのみで分離・定量することは難しいので、金属元素の定量のために高感度な検出法 (検知システム) を組み合わせた分析方法が用いられる。分離システムには液体クロマトグラフィー (LC)、高速液体クロマトグラフィー (HPLC)、イオンクロマトグラフィー (IC)、超臨界流体クロマトグラフィー (SFC) などを用い、各種の原子スペクトル分析法を検出部として一体化した分析システムが研究・開発されている。このような分析システムを更に高感度化するために分離システムと検出部の間に水素化物生成法を組み込んで、ヒ素、ビスマス、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、セレン、スズ、テルルの化学種分析が盛んに行われており、本稿では、この水素化物生成/原子スペクトル分析法について総括的に述べた後、上記 8 元素ごとの化学種分析を、主に実際試料への応用例を中心に総説する。

2 水素化物生成/原子スペクトル分析

原子吸光分析、原子発光分析、原子蛍光分析などのいわゆる原子スペクトル分析 (本稿では誘導結合プラズマ質量分析も含めることにする) において、気体状で試料をアトマイザーやプラズマ中に導入する方法 (気相試料導入法) は理想的な手段の一つである。通常の溶液 (液体) 噴霧法と比較して気相試料導入法の特徴を挙げれば、次のような点である。すなわち、(1) 噴霧器 (ネブライザー) を必要としない、(2) 通常の噴霧器使用の場合には大抵約 2~15% 程度の噴霧 (試料導入) 効率であるが、気相試料導入法では理想的に 100% の導入効率を得られる、(3) アトマイザーやプラズマ中への試料の均一な導入が可能である等々である。水素化物発生は気相試料導入法の代表的な例であり、現在では原子スペクトル分析に幅広く利用され、既に各種の公定法にも採用されている。

ヒ素を金属亜鉛で気体状のヒ素水素化物 (アルシン) に還元する方法は、古くから Marsh 反応や Gutzeit 法としてよく知られていた。このアルシン発生法を利用し

て高感度原子吸光分析がはじめて報告されたのが 1969 年である¹⁾。それ以来、この水素化物発生法は種々の還元剤や発生方式などの検討が続けられ、ヒ素のほかにビスマス、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、セレン、スズ、テルルにも適用できることが分かり、急速に注目され、1970 年代に入って当初は原子吸光分析に利用され、更に誘導結合プラズマ (ICP)、直流アークプラズマ (DCP)、マイクロ波誘導プラズマ (MIP) などのプラズマ発光分析や原子蛍光分析にも漸次拡張されて、ごく最近では ICP 質量分析にも広く用いられている。

ここで、水素化物発生法を利用する原子スペクトル分析の長所を列举すれば、次のとおりである。

- (1) 分析元素を溶液マトリックスから水素化物気体として化学的に分離することができる。
- (2) 溶液噴霧の場合に比べて原子化部 (atomizer) あるいは励起源 (excitation source) への試料の導入効率が大幅に優れている。
- (3) 分析元素を水素化物として濃縮することになるので、非常に高い感度を得られる (後出の Table 2 参照)。
- (4) 幾つかの水素化物生成元素については無機・有機化学種の存在形態別の分析、すなわち化学種分析が可能である。
- (5) 自動・連続分析が容易である。

又、下記のような幾つかの問題点もある。

- (1) 水素化物の生成過程を中心に共存物質 (元素) による干渉を受けやすい。
- (2) 分析元素相互間に水素化物の生成速度や安定性に差異が見られるので、原子化部あるいは励起源中に水素化物を導入する前に捕集操作 (後述) を必要とする場合がある。しかし、この操作は上述の化学種分析に有用であるので必ずしも欠点とは言えない。
- (3) 分析元素によって水素化物の反応条件 (pH や試薬濃度など) の微妙な調整を必要とすることがある。
- (4) 分析元素の酸化状態 (酸化数) が水素化物生成に影響する。しかし、この点も化学種分析に活用されるので、必ずしも短所ではない。

以下に、水素化物発生法を用いる原子スペクトル分析について概説する²⁾が、既にこの分野に関連する解説・総説や参考書など^{2)~14)}が多数発表されているので参照していただきたい。

2・1 水素化物生成

2・1・1 水素化物 周期律表の IVA, VA, VIA 族元素の中で、水素と共有結合していわゆる水素化物

Table 1 Some properties of the hydride-forming elements¹⁰⁾

Element	Hydride		Melting point/ °C	Boiling point/ °C	Solubility in water/ μg ml ⁻¹
	Formula	Name			
As	AsH ₃	Arsine	-116.3	-62.4	696
Bi	BiH ₃	Bismuthine	-67	16.8	—
Ge	GeH ₄	Germane	-164.8	-88.1	Insoluble
Pb	PbH ₄	Plumbane	-135	-13	—
Sb	SbH ₃	Stibine	-88	-18.4	4100
Se	H ₂ Se	Hydrogen selenide	-65.7	-41.3	37700~68000
Sn	SnH ₄	Stannane	-146	-52.5	—
Te	H ₂ Te	Hydrogen telluride	-51	-4	Very soluble

(hydride) を生成し、原子スペクトル分析によって高感度に定量される元素はヒ素、ビスマス、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、セレン、スズ、テルルの 8 元素である。これらの元素の水素化物はすべて常温、常圧下で揮発性すなわち気体状である。このような水素化物の特性をまとめて Table 1 に示す。

原子スペクトル分析に利用される水素化物発生法は次の 3 段階 (過程) に大別される。第 1 段階では、試料溶液に還元剤を加えて分析元素の水素化物を生成する。第 2 段階では、生成した水素化物を反応容器から不活性ガス (アルゴンや窒素など) のキャリアーガスで原子化部あるいは励起源に輸送 (導入) する。最終の第 3 段階では、水素化物を分解して原子を生成し、原子スペクトルの測定が行われる。

2・1・2 水素化物生成反応 水素化物生成反応に用いられる還元系は大別すると次の 2 種類であり、いずれの場合にも発生期 (nascent) の水素が反応に寄与する。当初は、ヒ素、アンチモン、セレンに適用される亜鉛-塩酸 (又は硫酸との混酸) 還元系のような金属-酸還元系がよく用いられた。その後、水素化ホウ素ナトリウム-酸還元系が開発された。この還元系は上述の 8 元素すべての水素化物生成に適用することができ、反応時間が短く、更に亜鉛-塩酸還元系よりも還元力が強いため、現在では NaBH₄-塩酸還元系がもっぱら重用されている。水素化ホウ素ナトリウム (正式名称: テトラヒドロホウ酸ナトリウム, NaBH₄) を還元剤として用いる場合には次式により水素化物が生成する。

ここで、E は分析元素であり、 $m=n$ 又は $m \neq n$ であ

る。NaBH₄ は錠剤、粉末あるいは水溶液のいずれかの形態で用いられる。特に NaBH₄ が水溶液の形で使用できることから、この還元系は自動・連続分析やフローインジェクション分析にも適用することができる。NaBH₄ は試料溶液に加える方式がごく一般的であるが、NaBH₄ 錠剤に μl 量の試料溶液を滴下するユニークな方式も提案されている。NaBH₄-酸還元系における試料溶液の酸性度の調整には塩酸を用いる場合が多く、その最適な酸性度は分析元素によって若干異なる。すなわちヒ素、ビスマス、アンチモンは 1~9 M の範囲で酸性度の影響をあまり受けず、セレンの場合には 2.5~5 M、テルルでは 2.5~3.6 M、ゲルマニウムでは 1~3 M、鉛とスズの場合には 0.1~0.2 M が最適な酸性度である。ゲルマニウム、鉛、スズに対しては比較的低い最適酸性度であるために塩酸の代わりに酒石酸、リンゴ酸、シュウ酸などの有機酸も用いられる。又、鉛の場合には Table 1 に示すようにその水素化物が PbH₄ であることから、水素化物生成の前に Pb(II)→Pb(IV) の予備酸化のために二クロム酸カリウム、過酸化水素、過マンガン酸カリウムなどの酸化剤を添加する。NaBH₄-酸還元系で非常に希な例ではあるが、水素化物生成反応を非水溶媒中¹⁵⁾や界面活性剤を添加してミセル中¹⁶⁾で行う方法も報告されている。

上記の反応式 (1) では発生期の水素を得るのに還元剤を用いているが、ごく最近になり、電解によって生成した発生期の水素を利用する水素化物発生法^{17)~20)}も提案されている。

2・2 水素化物の輸送

分析元素の水素化物を生成する還元反応 [前出の反応式 (1)] の速度は、対象元素や還元系の種類によって異なり、又生成した水素化物の融点、沸点、安定性、水に対する溶解度などの特性 (Table 1 参照) も測定元素に

よって異なる。従って生成した水素化物を原子化部又は励起源に導くのに、一定時間捕集した後に導入する方式 (collection mode, 以下“捕集方式”と呼ぶ) と捕集することなく直ちにそのまま導入する方式 (direct-transfer mode, 以下“直接導入方式”と称する) とが採用され、更に自動化システムやフローインジェクション方式も種々検討されている。

2・2・1 捕集方式 一般的に言えば、金属-酸還元系の場合には捕集方式が適用されている。この方式では、発生した水素化物を、副生する過剰の水素とともにゴム風船や压力容器に一定時間 (あるいは一定圧力に達するまで) 捕集した後にコック操作を行って水素化物を原子化部 (又は励起源) に導入する。この方式は水素化物発生法が開発された初期には比較的良好に利用されたが、現在ではあまり用いられていない。この捕集方式の変形として、水素化物を、ガラス玉を詰めた U 字管中に液体窒素温度で低温捕集した後、その U 字管トラップを室温に加熱して再び気化した水素化物を原子化部 (又は励起源) に導入する低温捕集法があり、この方法は Holak¹⁾ によって初めて採用された。今ではこの方法が NaBH₄-酸還元系にもよく利用されており、特に捕集後再び加温する際にそれぞれの化学種に対応する水素化物が沸点順に気化するので化学種分析に利用される。この低温捕集法 (“cold trapping” と呼ばれる) で用いられる U 字管には何も詰めない場合もあるが、多くの場合ガラス玉¹⁾、シラン処理したガラス玉、シラン処理したガラスウール、より糸状のテフロン、更にガスクロマトグラフィー (GC) 用の固定相液体などが充てんされる。上述の“捕集”とは少し意味が異なるが、その変形として、生成した水素化物を加熱した黒鉛炉アトマイザーに捕そくしたり、吸収液に吸収・捕集する方法も検討されている。前者の方法で、比較的低い温度 (通常 200~800°C の範囲) に加熱したグラファイトチューブ内表面に水素化物を捕集 (“in-situ preconcentration” 又は “hot trapping” と呼ぶ) した後直ちに高温 (例えば 2700°C) で原子化する。この捕集方式に関して最新の総説¹⁴⁾が見られる。又、後者の場合の吸収液は硝酸銀、ヨウ化カリウム+ヨウ素、セリウム (IV)+ヨウ化カリウムなどの水溶液が用いられ、最終的にはその吸収液を用いて電気加熱 (黒鉛炉アトマイザーなど) 原子吸光分析を行う。

2・2・2 直接導入方式 還元剤として NaBH₄ が用いられるようになってから直接導入方式が急速に一般化した。これは金属-酸還元系に比べて水素化物生成反応のはるかに速いからである。この方式は又生成した水素

化物が比較的不安定である場合にも有効である (特に鉛やスズなど)。この方式の適用例は非常に数多くあるので、ここでは個々の例は示さないが、生成した水素化物を捕集することなくそのまま原子化部 (又は励起源) に導入するという考え方は次項で述べる自動化システムの出発点とも言える。

2・2・3 自動化システム 前述の捕集方式及び直接導入方式のいずれの場合にも一定量の試料溶液を反応容器に採取して水素化物を生成するバッチ方式であるので自動化は困難である。しかし、NaBH₄ を還元剤に用いるときには水素化物生成の還元反応が非常に速いことを利用して、NaBH₄ 溶液と試料溶液を別々に例えばペリスタ型ポンプで反応容器 (多くの場合には気液分離器) に送液して連続的に水素化物を発生させる自動又は半自動分析システムも数多く検討されており、既に市販装置にも採用されている。NaBH₄-酸還元系を用いて自動あるいは半自動分析を行うシステムは、原子吸光分析、ICP-AES、DCP-AES、ICP-MS に適用されている。この自動分析システムは、次の三つのタイプに大別される。第 1 のタイプはペリスタ型ポンプを用いる連続流れ方式 (continuous-flow method)、第 2 のタイプは注射器などに試薬を入れて加圧、注入するバッチシステム (batch method)、そして第 3 のタイプはフローインジェクション方式 {flow-injection analysis (FIA) method} である。原子スペクトル分析のための FIA-水素化物生成システムに関しては総説²¹⁾を参照されたい。

2・3 原子化方法

通常、発生した水素化物をアルゴン又は窒素キャリアガスで原子化部 (化学フレーム、加熱石英アトマイザー、黒鉛炉アトマイザーなど) や励起源 (ICP、DCP などのプラズマ) に導き、原子化や励起して原子スペクトル分析するので、ここでは原子吸光分析、原子発光分析、原子蛍光分析、ICP-MS に分けて述べることにする。

2・3・1 原子吸光分析 Holak¹⁾ が初めてヒ素の水素化物-原子吸光分析を行ったときには、原子化部としては当時から一般的な空気-アセチレンフレームが用いられた。従って、空気-アセチレンフレームや酸化二窒素-アセチレンフレームがよく用いられたが、このようなアセチレンを用いる化学フレームではフレーム自身による光源光の吸収が大きく (As 193.7 nm で約 60% 吸収)、水素化物生成元素の原子化には必ずしも良好な化学フレームとは言えなかった。その後アルゴン (空気)-水素フレームのような 200 nm 付近の短波長でもフ

レーム吸収の小さい (As 193.7 nm で約 15% 吸収) 低温フレイムが開発され、この種の化学フレイムが、比較的低い温度で原子化されるヒ素やセレンなどの水素化物/原子吸光分析に広く用いられるようになり、更に同様に窒素 (空気)-水素フレイムも低温フレイムとして用いられるようになってから、測定感度も著しく向上した。又、通常の空気-水素フレイムも用いられることがある。先述の反応式(1)から分かるように、水素化物生成反応では過剰量の水素が副生し、この水素を水素化物と一緒に T 字型石英管中に導き、少量の酸素又は空気を系内に混入しながら石英管内に水素拡散フレイムをつくり原子化を行う、いわゆる“flame-in-tube”アトマイザーの例が幾つか報告されている。この場合、酸素-水素フレイムや空気-水素フレイムが石英管内にできる。原子化部に化学フレイムを用いる場合には、化学フレイムに由来するバックグラウンド吸収やフレイムノイズのために SN 比を改善するには限度があることから、通常の化学フレイム原子吸光分析に用いられるスロットバーナーの上方位置に石英管を置いて空気-アセチレンフレイムでその石英管を外部加熱する方法、すなわち化学フレイム加熱石英管アトマイザーも開発された。石英管の代わりにアルミナ管も用いられる。次に、水素化物生成/原子吸光分析で最も広く用いられ、市販装置にも多く採用されているのが電気加熱を利用した石英管アトマイザーである。この原子化の方法では、上述の化学フレイム加熱石英管アトマイザーと同様に石英管内で生じた原子の滞留時間が比較的長く、フレイムガスによる原子蒸気の希釈がないこと、更に加熱温度が任意に調整できるので各分析元素に最適な温度に設定することができるなどの多くの利点がある。この石英管アトマイザーでは、石英管の内表面の状態も重要であり、時々薄いフッ化水素酸で汚れを洗浄することが望ましい。又、その石英管の形状、水素流量や石英管温度なども測定感度に影響を及ぼす。原子化に黒鉛炉アトマイザーを用いる場合には、既述のように、水素化物を吸収液に捕集した後その吸収液の μl 量を黒鉛炉アトマイザーに注入する方法と“*in-situ* preconcentration”の方法がある。しかし、もっと簡単には、発生した水素化物を捕集することなく、そのまま直接キャリアガスで高温 (例えば 2700°C) に加熱した黒鉛炉アトマイザーに導く方法もある。

2・3・2 原子発光分析 最もよく用いられている ICP では、水素化物生成反応において、式(1)に示すように大過剰の水素が副生し、この水素のような気体分子が通常の出力 ($\leq 2\text{ kW}$) の ICP 中に混入すると、プラズマが不安定になったり、場合によってはプラズマが

消えてしまうことがある。又、水素化物生成をバッチ方式で行うと、水素化物が水素と一緒に瞬間的に導入されるので、プラズマが乱されて再現性の良い測定結果を得ることが比較的困難である。従って、当初は水素化物を ICP に導入して ICP-AES を行うには、高出力 ($> 2\text{ kW}$) の ICP を用い、更に水素化物を連続的に発生・導入する方式が用いられ、又低出力 ($< 2\text{ kW}$) の ICP を用いて、バッチ方式で生成した水素化物を水素から分離するために液体アルゴンや液体窒素による低温捕集法を併用する方法が検討された。しかし、その後水素化物生成反応の条件を細かく調整したり、ICP の動作条件を最適化することによって、現在では一般的な 2 kW 以下の ICP でも十分に満足すべき結果を得ることができる。上述の ICP の場合に比べて適用例は極めて少ないが、バッチ方式で発生した水素化物を DCP 中に導入して、水素化物生成/DCP-AES を行うこともできる。更に、MIP では、多くの低出力 MIP-AES では、溶液は直接的に噴霧・導入することができないので、脱溶媒した後 MIP 中に導かれるのがごく一般的であることから、水素化物発生法の利用は、分析元素の分離、濃縮とともに好都合である。しかし、MIP ではプラズマが極めて低いマイクロ波出力 (大体 $100\sim 150\text{ W}$) で維持され、プラズマ自身が小さいので、水素化物とともに副生する過剰の水素などが MIP に導入されると、プラズマが維持できなくなり、消えてしまう。このために MIP-AES では水素化物の連続生成、導入は非常に困難であり、その結果報告例は少ない。最近、Bulska ら²²⁾ は、ヒ素、アンチモン、セレンの MIP-AES において、副生する過剰の水素から分析元素の水素化物を分離するのに、低温捕集法と“*in-situ* preconcentration”法を用い、両法を比較、検討した結果を報告している。

2・3・3 原子蛍光分析 原子蛍光分析は、原子吸光分析や原子発光分析と比べてあまり実用的な分析法ではない。その原子蛍光分析においても水素化物発生法を適用することは容易であり、これまでにかなり多くの研究が報告されている⁶⁾。水素化物生成/原子蛍光分析では、水素化物の発生によって分析元素が濃縮され、試料マトリックスから分離されるので、原子蛍光シグナルの測定には分散測光方式よりも非分散測光方式のほうがよく採用されている。

2・3・4 ICP-MS ICP-MS は超微量分析法 (後出の Table 2 参照) として発展し、普及している。Date ら²³⁾ は微量ヒ素の定量に水素化物生成/ICP-MS を初めて提案した。又、Powell ら²⁴⁾ は、水素化物生成/ICP-MS システムを用いてプラズマ出力、イオンレンズ配

Table 2 Detection limits (ng/ml) for the hydride-forming elements by several atomic and mass spectrometric techniques

Elemnt	FAAS ^{a)}		GFAAS ^{a)}		AES ^{a)}			AFS ^{a)}		ICP-MS ^{a)}	
	Solution nebuli- zation	Hydride genera- tion	Solution injection/ 20 µl	Hydride genera- tion ^{b)}	Solution nebuli- zation	Hydride generation		Solution nebuli- zation	Hydride genera- tion	Solution nebuli- zation	Hydride genera- tion
						ICP	MIP				
As	630	0.8	1.0	0.004	40	0.02	0.35	100	0.1	0.031	0.0015
Bi	44	0.2	0.5	0.003	50	0.3	—	5	0.005	0.004	0.0007
Ge	20	3.8	0.75	0.003	150	0.2	0.15	100	—	0.013	0.00001
Pb	17	0.6	0.25	0.44	8	1.0	—	10	—	0.01	0.01
Sb	60	0.5	0.75	0.003	200	0.08	0.5	50	0.1	0.012	0.00003
Se	230	1.8	1.5	0.001	30	0.03	1.25	40	0.06	0.37	0.001
Sn	150	0.5	1.0	0.002	300	0.05	2.0	50	1.2	0.01	0.0009
Te	44	1.5	0.5	0.038	80	0.7	—	5	0.08	0.032	0.001

a)FAAS: flame atomic absorption spectrometry; GFAAS: graphite furnace atomic absorption spectrometry; AES: atomic emission spectrometry; AFS: atomic fluorescence spectrometry; ICP-MS: inductively coupled plasma-mass spectrometry. b)With *in-situ* preconcentration.

置, サンプルガス流量, 水素化ホウ素ナトリウム濃度などの実験条件の最適化を行った。その後, 水素化物生成/ICP-MS の報告例も急速に増加しているが, 特に, 化学種分析への応用例については元素の各論の項で述べる。

2・4 水素化物生成/原子スペクトル分析法の感度 (検出限界)

現在までに報告されている水素化物生成/原子吸光分析 (化学フレイム原子吸光分析: FAAS, 黒鉛炉原子吸光分析: GFAAS), 水素化物生成/原子発光分析 (AES, ICP-AES, MIP-AES), 水素化物生成/原子蛍光分析 (AFS) 及び水素化物生成/ICP-MS の測定感度を検出限界値で表し, 通常の溶液噴霧法 (但し, GFAAS では 20- μ l 量の溶液注入法と水素化物生成の場合には “*in-situ* preconcentration” の方法を適用) による検出限界値との比較をまとめて Table 2 に示す²⁾。この表から明らかに, 水素化物発法法を利用することによって, 各原子スペクトル分析更には ICP-MS において, 測定感度の大幅な向上・改善が見られる。

2・5 干渉

水素化物発法法を用いる原子スペクトル分析における干渉は種々雑多である。スペクトル的でない (non-spectral) 干渉を Fig. 1 に分類して図示する¹³⁾。これらの諸過程における干渉はいずれも重視すべきであるが, 最も重要なものは, 特に水素化物生成反応過程での共存

元素による干渉 (Fig. 1 中での “liquid-phase interferences”) である。これまでの数多くの報告のほとんどすべてにおいて共存元素による干渉が検討されている。

2・5・1 化学干渉 水素化物発法法において共通して大きな干渉を示す共存元素 (陽イオン, 陰イオンなど) の典型的なものは, 金, コバルト, 銅, ニッケル, バラジウム, 白金, ロジウム, ルテニウムなどの金属元素や硝酸イオンなどである。更に, 水素化物生成元素も互いに比較的大きな干渉を示す。このような共存元素による干渉では, 大部分の還元剤が共存元素によって消費されたり, 共存元素が分析元素と不溶性化合物の生成や沈殿生成に伴う共沈現象などが考えられる。このような共存元素の干渉はほとんどの場合に減感干渉であり, 水素化物発法法を用いるすべての原子スペクトル分析に共通する現象である。従って, この種の化学干渉は溶液中での水素化物生成反応に関与するものであって, これまでも水素化物の生成過程を阻害するために起こる現象であると言われてきたが, 依然として目下のところ統一的な解明がなされていない。この点については今後とも大きな検討課題として残されている。

2・5・2 干渉の除去 前述のように, 共存元素による化学干渉の機構はいまだに必ずしも解明されていないが, その一方ではこの種の干渉を軽減もしくは除去しようとする試みが種々検討されている。以下にまとめて示す²⁾⁷⁾¹⁰⁾¹¹⁾。

- (1) 標準添加法を適用する。
- (2) 溶液の酸性度や還元剤濃度を再調整する。

Fig. 1 Classification of non-spectral interferences¹³⁾

(3) マスキング剤を添加する: EDTA, ヨウ化カリウム, チオ尿素, アスコルビン酸, リンゴ酸, 1,10-フェナントロリン, チオセミカルバジド, L-シスチン

(4) 干渉抑制元素を加える: 鉄(III), 銅, テルル, 水銀

(5) 分離を行う. この結果, 感度の向上・改善にもつながる.

1) 有機溶媒抽出. 2) 共沈分離: $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 水和 MnO_2 . 3) 共沈浮選. 4) キレート樹脂カラム: Chelex-100, ポリジチオカルバメイト樹脂, ポリアクリルアミドキシム, シリカゲル修飾カラム

3 化学種分析

水素化物生成元素のうちでヒ素, アンチモン, セレン, テルルは通常の溶液状態では2種類の酸化状態(原子価)で存在するので, それらの分別定量が無機化学種分析とも呼ばれている. 更に, 8元素のほとんどの水素化物生成元素は試料中で無機態のみならず種々の化学形態で存在し, それぞれの化学種の毒性や環境動態などの特性が著しく異なる場合がある. このようなときには試料中に存在する化学種を分別定量する必要がある. 本稿で述べる水素化物発生法を用いる原子スペクトル分析法を適用すれば比較的容易に化学種分析を行うことができる. 例えば, ヒ素の場合, Fig. 2に示すように種々のヒ素化合物がそれぞれ相当するヒ素水素化物を生成する²⁾. しかし, Fig. 2に示すヒ素の有機化合物の中でアルセノバタイン (AsB), アセチルコリン (AsC) など

は全く水素化物を生成しない. この場合には, 後述するように試料の前処理段階で無機化した後に水素化物発生法を適用する. 水素化物生成/原子スペクトル分析法による化学種分析では, 一般的に, 水素化物生成反応の前に共沈, 溶媒抽出, イオン交換, LC, HPLC, SFC, ICなどの分離・濃縮操作が行われ, 又水素化物生成後に分離の目的で既述の低温捕集法 (“cold trapping”) やGC (この場合は分離が目的であって, 検出は原子スペクトル分析で行う) などが組み合わせて用いられる. 特に, 低温捕集法を組み合わせて化学種分析を行う場合には, 一度生成したすべての種類の水素化物を, 例えば液体窒素温度で捕集した後, 加温 (放置しながら室温に戻すこともある) する過程で沸点の低い水素化物から順に再気化することで各水素化物が分離されて逐次定量されることになる.

現在では, 無機の化学種を含めて水素化物生成元素と有機化合物を形成している化学種を分別定量する化学種分析が幅広く行われているので, 以下に8元素の水素化物生成元素の化学種分析について元素別に述べる. 以下, 無機態化合物の総量では *i*-As, *i*-Sb などのように, 又有機態化合物の総量では *org.* As, *org.* Sb などのように略記する.

3.1 ヒ素

ヒ素は種々の形態で自然界に存在することがよく知られている (Fig. 2 参照) ので, ヒ素の無機・有機化合物を相当する水素化物に変換して同定や定量する方法はよく知られている. Fig. 2に示すように, 還元剤である NaBH_4 によって亜ヒ酸イオン [$\text{As}(\text{III})$] とヒ酸イオン

Fig. 2 Chemical forms of inorganic and organic compounds of arsenic and their corresponding hydrides²⁾

[As(V)] はアルシン (AsH_3) に、モノメチルアルソン酸 [MMAA] はモノメチルアルシン (CH_3AsH_2) に、ジメチルアルシン酸 [DMAA] はジメチルアルシン ($(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$) に、又トリメチルアルシン酸化物 [TMAO] はトリメチルアルシン ($(\text{CH}_3)_3\text{As}$) にそれぞれ還元 (変換) されるが、ほかのヒ素有機化合物は全く還元されない。無機態のヒ素の定量では As(V) と As(III) からアルシン生成効率が異なることから、水素化物生成反応を行う前に As(V) → As(III) の予備還元 (pre-reduction) を行い、その予備還元剤としてヨウ化カリウムが用いられる。しかし、Boampong ら²⁵⁾は、ヒ素の定量において pH 1 以下の酸性度では As(III) と As(V) は等しいシグナルを与えるので、総ヒ素 [As(III) + V] の定量では予備還元は必要でないと報告している。又、予備還元のための条件を変える (調整する) ことによって As(III) のみを水素化する、あるいは、As(III) と As(V) を同時に水素化することでヒ素を分別定量する方法も報告されている²⁶⁾²⁷⁾。

一方、海藻などの海産物中には Fig. 2 に示すような

複雑なヒ素有機化合物、例えば AsB やリボシルジメチルアルシン酸化物が含まれているが、これらの化合物は水素化物を生成しないので、あらかじめ水素化物を生成する化合物に分解しなければならない。この 2 種の化合物は 2 M 水酸化ナトリウム溶液中で 95°C で約 3 時間加熱することにより、次式に示すように NaBH_4 によ

って水素化物に還元することのできるトリメチルアルシン酸化物及びジメチルアルシン酸にそれぞれ分解される。この場合、アルカリで分解処理しない試料溶液を用いて水素化物発生法でまず無機態ヒ素とメチル化ヒ素化

Fig. 3 Schematic diagram of the photochemically assisted hydride generation-atomic absorption detection system³⁰⁾

合物（すなわち，MMAA と DMAA）を定量し，次いでもう一つの試料溶液をあらかじめ水酸化ナトリウムで分解処理し，AsB が存在すればトリメチルアルシンとして，又リボシルジメチルアルシン酸化物が含まれておればジメチルアルシンとして，より大きなシグナルを測定する．この 2 回の実験を通じて，ジメチルアルシンに対する前後のシグナルの差異から試料中のリボシルジメチルアルシン酸化物濃度を知り，そしてトリメチルアルシンに対する前後のシグナルの相違から試料中の AsB 濃度を求めることができる²⁸⁾．この分解処理の欠点は長時間を要することから，更に有効な他の分解法が

検討された．このような水素化物を生成しない有機態ヒ素化合物を，水素化物を生成するヒ素化合物に迅速に変換するのにオンライン UV 照射光酸化²⁹⁾³⁰⁾（on-line photo-oxidation）やオンライン加熱酸化³¹⁾³²⁾（最近ではマイクロ波加熱がよく用いられる）の操作が提案されている．これらの酸化分解では過硫酸塩などの酸化剤が添加される．特に，Howard ら³⁰⁾は，酸化剤として過硫酸塩の共存下でオンライン UV 照射光酸化による分解操作を用いて 10 種類のヒ素化合物 [As(III)，As(V)，MMAA，DMAA，AsB，AsC，*o*-，*p*-アルサルニル酸 (*o*-As，*p*-As)，フェニルアルソン酸 (PhAs)，水酸化テトラメチルアルソニウム (TMAH)] を分別定量する方法を報告している．その UV 照射光酸化を組み込んだ HPLC/水素化物生成/AAS システムの概略を Fig. 3 に示す．又，そのときに得られたクロマトグラムの典型的な例と分析特性をそれぞれ Fig. 4 及び Table 3 に示す．

これまでに報告されたヒ素の化学種分析の実際試料への応用例をまとめて Table 4 に示す．

3・2 ビスマス

ビスマスの酸化状態はただ 1 種類で，Bi(III) のみであり，この無機態のビスマスの水素化物生成/原子スペ

Fig. 4 Composite HPLC traces using photochemical decomposition: (A) compounds which are unaffected by photolysis; (B) compounds giving improved responses with photochemical preoxidation. Continuous trace, without irradiation; broken trace, with irradiation³⁰⁾

Concentrations ($\mu\text{g As/l}$): arsenite (33), arsenate (35), MMAA (33), DMAA (33), AsB (45), AsC (45), PhAs (72), *o*-As (81), *p*-As (43) and TMAH (44)

Table 3 Retention times and performance data for the determination of various arsenic species by anion-exchange chromatography using photo-oxidation hydride generation-AAS detection³⁰⁾

Species	Retention time/ min	Relative sensitivity ^{a)}	Reproducibility, RSD % ^{b)}	Detectn limit/ $\mu\text{g l}^{-1\text{c)}$	Abs. detectn. limit/ pg
Arsenite	2.9	1.00	1.7	0.47	78
Arsenate	9.3	1.10	2.0	0.37	61
MMAA	4.9	1.06	1.6	0.29	48
DMAA	3.3	0.99	2.6	0.31	52
AsB	3.7	1.01	3.3	0.14	23
AsC	3.2	1.10	1.1	0.30	50
<i>p</i> -As	6.0	1.01	1.2	0.39	65
<i>o</i> -As	7.4	0.98	1.5	0.16	27
PhAs	7.4	0.94	4.2	0.34	56
TMAH	4.3	0.98	ND ^{d)}	ND	ND

a) sensitivity (area/g of arsenic) of test compound relative to arsenite sensitivity. b) reproducibility from 10 replicate analyses. c) detection limits based on three times the standard deviation of the blank, concentration detection limits based on 166- μl injections. d) ND, not determined.

Table 4 Arsenic speciation in practical samples by hydride generation-atomic and mass spectrometry

As species determined	Sample	Notes	Detection	Reference
As(III)	Water(lake, river, sea, tap)	Extraction	AAS	33
	Water(sea, etc.)	Co-precipitation	AAS	34
	Water	Co-precipitation	AAS	35
	Urine	Ion exchange	ICP-AES	36
As(V)	Water(canal, sea, etc.)	Extraction	AAS	37
As(III, V)	Aqueous solutions	As (V) masked with Zr (IV)	AAS	38
	Biological samples	Selective leaching	AAS	39
	Nutrient solution, plant	Ion-exchange	AAS	40
	Water(geyser, river)	pH-selective reduction	AAS	41
	Water(lake)	KI addition	AAS	42
	Soil extracts	pH-selective reduction	AAS	43
	Lake sediment interstitial water	Citrate buffer	AAS	44
	Water(sea)	Extraction	AAS	45
	Water(sea)	Tartrate buffer	AAS	46
	Water(sea)	Co-precipitation	AAS	47
	Water	Hot trapping	AAS	48
	Water(river, spring)	sorbed on 'thiol cotton'	AAS	49
	Water(fresh)	KI addition	AAS	50
	Water(fishery)	FIA/cold trapping	AAS	27
	Water(well)	HPLC	ICP-AES	51
		Electrochemical HG	AAS	52
	As(III), total As	Citrate buffer	AAS	53
	HF	As (V) masked with fluoride	AAS	54
	As(III), i-As(III + V)	KI addition	AAS	55
	Water(river)	KI + ascorbic acid	AAS	26
As(III, V), total As	Food(marine, juices)	Extraction	AAS	56
As(III, V), MMAA	Soil, pore water	HPLC	AAS	57

As(III, V), MMAA, DMAA	Algae, marine food	Extraction	AAS	58
	Algae, mollusc, river-water	Cold trapping	AAS	59
	Lakeweed, sediment	Ion-exchange	AAS	60
	interstitial water			
	Liver homogenate	HPLC	AAS	61
	Sediment, fish, seawater	Ion-exchange	AAS	62
	Sediment, pore water	Cold trapping/GC	AAS	63
	Marine sediments	Ion-exchange	AAS	64
	Marine unicellular alga	Cold trapping/GC	AAS	65
	Micro-organisms	Cold trapping/GC	AAS	66
	Bottled water	HPLC	AAS	67
	Water(natural), urine	HPLC	MIP-AES	68
	Water(tap), human urine	HPLC	ICP-AES	69
	Water(ground), urine	FIA	AAS	70
	Water(sea, lake, river)	Extraction/cold trapping	AAS	71
	Urine	HPLC	AAS	72, 73
		FIA	AAS	74
	Water(sea)	Cold trapping	AAS	75
	Urine	FIA	AAS	76
	Urine, crab	FIA/MW digestion	AAS	77
	Serum samples	FIA/HPLC	AAS	78
	Water(natural)	Cold trapping	AAS	79, 80
		HPLC	ICP-MS	81
	Water(river)	'Cocktail' medium	AAS	82
	Water(sea)	IC	ICP-MS	83
	Water(river)	Cold trapping	AAS	84
	Water	Co-precipitation/cold trapping/GC	AAS	35
		HPLC	AAS	85
	Water(spiked mineral)	HPLC	ICP-AES	86
	Manufactured sea food	HPLC	AAS	87
	Fish extract	HPLC	ICP-AES	88
	Urine	HPLC/MW heating	AAS	32
As(III, V), MMAA, DMAA, AsB	Airborne particulate	Cold trapping/GC	AAS	89, 90
As(III, V), MMAA, DMAA, TMAA	Water(natural)	Cold trapping	AAS	91
As(III), i-As, MMAA, DMAA, MEAA	Water(lake, rain, river, sea, tap)	Cold trapping	AAS	92
As(III, V), i-As, MMAA, DMAA	Blood, urine	Ion-exchange	AAS	93
As(III, V), MMAA, DMAA, total As	Urine	Ion-exchange	AAS	94
i-As, org.As, DMAA	Water(ground, lake, river), urine	Cold trapping	AAS	95
i-As, MMAA, DMAA	Food, fish, meat, etc.	Extraction	AAS	96
	Estuarine sediment	Cold trapping/GC	AAS	97
	Water(estuarine)	Cold trapping	AAS	98
	Marine organisms	Extraction/ion-exchange	AAS	99
i-As(III + V), MMAA, DMAA	Water(estuarine, lake)	Cold trapping/GC	AAS	100
i-As, MMAA, DMAA, total As	Water(sea)	Cold trapping	AAS	101
i-As(III + V), MMAA, DMAA, TMAO	Water(sea)	Cold trapping	AAS	102
org.As	Fish, shrimps	Cold trapping	AAS	103
org.As(MMAA, DMAA, TMAO)	Clam tissue extract	Extraction/UV photolysis	AAS	104
AsB	Marine fauna(lobster, mussels, etc.)	Extraction/cold trapping	AAS	105
	Red crab meat	Extraction/HPLC	AAS	106

AsB, AsC, TMAH	Fish, liver oil, lobster, shrimp, urine	HPLC	AAS	107
i-As, org.As, MMAA, DMAA, TMAO	Air	Cold trapping	AAS	108
As(III, V), MMAA, DMAA, AsB, AsC	Marine organisms	HPLC/UV irradiation	ICP-AES	109
	Mineral water	LC/UV photo-oxidation	ICP-AES	110
	Environmental samples	HPLC/MW oxidation	AAS	111
	Water(mineral, waste)	HPLC/thermo-oxidation	AAS	31
As(III, V), MMAA, DMAA, AsB, AsC, TMAH	Biological tissue, aquatic plant material, urine, natural waters	Hot trapping/UV photo- oxidation or MW heating	AAS	112
As(III, V), MMAA, DMAA, AsB, AsC, <i>p</i> -aminophenylarsenate	Water(lake, liver)	IC/hot trapping	AAS	113
MMAA, DMAA, AsB, AsC	Human urine	HPLC/UV photo- oxidation	AAS	114
As(III, V), MMAA, DMAA, AsB, AsC, TMAH, arsenosugars	Seaweed products	HPLC at elevated column temperatures	AFS	115
AsB, total As	Manufactured seafood products	HPLC/MW heating	AAS	116

クトル分析の実例は数多くあるが、有機態のビスマスについての化学種分析の報告は皆無である。しかし、ごく最近になって、水素化物生成/ICP-MS によってモノメチル化されたビスマスの水素化物である BiMeH_2 が ^{209}Bi の質量数で検出されており、化学種分析の可能性のみが提案されている¹¹⁷⁾。

3・3 ゲルマニウム

ゲルマニウム [Ge(IV)] は、天然水などの環境水中に無機態 (i-Ge) やメチル化されたモノメチル化合物 (MMGe), ジメチル化合物 (DMGe), トリメチル化合物 (TMGe) の有機態で存在していることが知られているが、ゲルマニウムの水素化物生成/原子スペクトル分析法による化学種分析の応用例は非常に少ない^{117)~119)}。Hambrick ら¹¹⁸⁾ は、pH 6.5 (Tris 緩衝液+EDTA+NaCl) の液液条件下においてバッチ法で生成したゲルマニウムの水素化物物を 15% OV-3 シリコン油をコーティングした Chromosorb W-AW-DMCS カラム中に液体窒素温度の低温で捕集し、その後捕集カラムを昇温して再気化して黒鉛炉原子吸光分析で各ゲルマニウム水素化物物を検出した。その際の i-Ge, MMGe, DMGe, TMGe に対する保持時間は、それぞれ 17, 38, 59, 67 秒で、ゲルマニウムの検出限界はそれぞれ 155, 120, 175, 75 pg であった。本法を海水などの天然水中のゲルマニウムの化学種分析に応用したところ、海水中では、主として MMGe が 18~24, DMGe が

Fig. 5 Chromatograms of a wastewater treated in a sewage treatment plant (A) and that spiked with 5 pg of Ge as TMGe (B)¹¹⁹⁾

1: i-Ge; 2: MMGe; 3: DMGe; 4 and 5: not identified

$1.0\sim11.5\text{ ng l}^{-1}$ の濃度範囲で定量され、TMGe は雨水中でのみ検出され、その濃度は $0.2\sim1\text{ ng l}^{-1}$ であった。更に、Jin ら¹¹⁹⁾ は、無機態及び 3 種のメチル化有機態のゲルマニウムの化学種分析のためにバッチ方式の水素化物生成/ICP-MS を適用した。この場合、まず水素化物物は水蒸気と二酸化炭素のトラップを通過した後、液体窒素で冷却した石英ビーズ入りの U 字管に捕集される。その後、その U 字管を昇温するとそれぞれの沸点の順

Fig. 6 Organolead compounds occurring in environmental samples¹²¹⁾

に各水素化物が気化して ICP-MS で検出される。廃水中で得られた典型的なクロマトグラムを Fig. 5 に示す。この図からも明らかなように、上記の 4 種類のゲルマニウムのほかに、2 種類の未知のゲルマニウム化合物の存在も確認された。本法を用いて自然水や廃水中のゲルマニウムの化学種分析を行い、試料量が 7.5 ml で 0.1 pg のゲルマニウムの絶対検出限界及び 10 pg レベルでの相対標準偏差値で 1.5~5.2% の精度を得ている。

又、ごく最近になって、水素化物生成/ICP-MS によって底質試料中から i-Ge と MMGe が分別検出されている¹¹⁷⁾。更に、実試料への応用はなされていないが、上記の 4 種類のゲルマニウム化学種に加えてエチル化ゲルマニウム (MEGe, DEGe, TEGe) の液体クロマトグラフィーを併用した水素化物生成/ICP-AES による化学種分析の可能性も示されている¹²⁰⁾。

3・4 鉛

鉛は、Fig. 6 に示すように、自然界では種々の化学形態で存在し¹²¹⁾、特に有機鉛は環境水中では全鉛量の 0.1% 以下 (数 ng l^{-1} 程度) であり、大気中では 1% 以下 (数 ng m^{-3} 程度) であると言われているが、多くの有機鉛は極微量であってもその毒性が非常に強いので、化学種分析が望まれている。

有機鉛は Fig. 6 から明らかなように、テトラアルキル鉛化合物 (tetraalkyllead, TAL) [一般式 $\text{Me}_n\text{Et}_m\text{Pb}$ ($n, m=0, 1, 2, 3, 4, n+m=4$)] と、イオン性アルキル鉛化合物 (ionic alkyllead, IAL) [一般式 $\text{Me}_n\text{Et}_m\text{Pb}^{(4-m-n)+}$ ($n, m=0, 1, 2, 3, n+m \leq 3$)] に大別される。この中で TAL はそれ自体に揮発性が大いなので、水素化物生成反応の条件下で水素化物に変換 (還元) されることなく、容易に気化するため、石英管アトマイ

ザーを用いる AAS で高感度に化学種分析することができる¹²²⁾。一方、IAL、特にジアルキル鉛化合物やトリアルキル鉛化合物は、 NaBH_4 による水素化物生成のほかに、テトラエチルホウ酸ナトリウム [$\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$] によるエチル化、Grignard 試薬によるブチル化やプロピル化、更にフェニル化することによってそれぞれの揮発成分に変換されて定性・定量される場合が非常に多い。ここでは、報告例が比較的少ない水素化物生成による化学種分析について概説する。

鉛の水素化物である plumbane や alkylplumbanes は熱的に極めて不安定であるので GC 分離することはできないので、むしろ U 字管¹²³⁾や GC 担体を充てんしたカラム¹²⁴⁾中での低温捕集を行い、その後の昇温によって各水素化物が再気化、検出される。なお、鉛の水素化物は Table 1 に示すように、四価の鉛から生成するので、水素化物生成反応の直前に酸化剤を加えることが多い。Yamauchi ら¹²³⁾¹²⁵⁾は、TEL に暴露された人たちの尿中の i-Pb, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^{2+}$ [DEL], $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$ [TEL] の化学種分析を報告している。まず、溶媒抽出し、1% 硝酸に逆抽出した後、plumbane は 50 mM ニクロム酸カリウム-1.6 M リンゴ酸中で、diethylplumbane は 0.75 M 過酸化水素-4 mM 過塩素酸中で、triethylplumbane は 0.5 M リンゴ酸中で発生し、石英ウールを詰めた U 字管中に低温捕集してから、昇温で順次気化する水素化物を 1000°C に加熱した石英管アトマイザーに導き、原子吸光を測定した。このときの検出限界は、i-Pb で 0.1 μg 、DEL 及び TEL で 0.005 μg であった。

D'Ulivo ら¹²⁶⁾は、AFS によって i-Pb(II), $\text{Me}_2\text{Pb}^{2+}$, $\text{Et}_2\text{Pb}^{2+}$, Me_3Pb^+ , Et_3Pb^+ の化学種分析を行った。その際、i-Pb(II), $\text{Me}_2\text{Pb}^{2+}$, $\text{Et}_2\text{Pb}^{2+}$ の水素化物生成

Fig. 7 Schematic diagram of LC-HG-ICP-MS for lead speciation¹²⁸⁾

には過酸化水素の添加が必須であり, alkylplumbane の発生時には 0.1 mM EDTA によって i-Pb(II) をマスクングして plumbane の生成を抑制した。又, それぞれの水素化物生成時の酸性度 (塩酸濃度) の調整は厳密に行う必要があった。

Foster ら¹²⁴⁾は大気中の鉛の化学種分析を行うのに, GC 担体 (5% OV-275 をコーティングした Chromosorb W HP, 80~100 メッシュ) を充てんしたカラム中に生成した水素化物である plumbane (1), trimethylplumbane (0.2), tetramethylplumbane (0.1), ethylplumbane (1), diethylplumbane (1), triethylplumbane (1), tetraethylplumbane (0.5) を低温捕集し, その後で昇温し, 順次再気化する水素化物を “flame-in-tube” アトマイザーに導き, 原子吸光を測定した。なお, 括弧の数字は検出限界 ($\mu\text{g l}^{-1}$) である。

最近, Erber ら¹²⁷⁾は, イオン性アルキル鉛化合物 (IAL) の化学種分析のために, 新しい FIA/水素化物生成/黒鉛炉 (“hot trapping”) AAS システムを開発し, Me_3Pb^+ , Et_3Pb^+ , $\text{Me}_2\text{Pb}^{2+}$, $\text{Et}_2\text{Pb}^{2+}$ に対してそれぞれ 7, 21, 19, 25 ng Pb l^{-1} の検出限界を報告している。ごく最近, Yang ら¹²⁸⁾は, i-Pb, Me_3Pb^+ , Et_3Pb^+ の化学種分析のために, Fig. 7 に示すような LC/水素化物生成/ICP-MS システムを用いて 0.6~6 ng Pb l^{-1} の検出限界を得て, 都市の大気浮遊粉じん (標準試料) 中の鉛の化学種分析に適用した。その結果, 大気浮遊粉じん中の鉛はすべて i-Pb (無機鉛) であり, 標準値とよく一致する分析値が得られた。

3・5 アンチモン

アンチモンも生物体内での存在状態及びそれらが環境水中へ放出されたときの生物に対する毒性や生理活性などの観点から分別定量法が望まれている。その存在形態は, 無機態では三価のアンチモン [Sb(III)] と五価のアンチモン [Sb(V)] であり, 多くの場合には Sb(V) の形態が支配的である。又非常にまれであるが, アンチモンの有機態としてモノメチルスチビン酸 [$\text{CH}_3\text{SbO}(\text{OH})_2$, MMSA] とジメチルスチビン酸 [$(\text{CH}_3)_2\text{SbO}(\text{OH})$, DMSA] が ng l^{-1} のレベルで存在することも報告されている¹²⁹⁾。ヒ素と同様にテトラヒドロホウ酸ナトリウムで還元すると, それぞれの化学種に対応して発生する水素化物 (“スチビン” や “メチルスチビン”) が原子スペクトル分析で測定される。

無機態アンチモンの化学種分析では, 最初に Sb(III) のみを水素化して選択的に定量し, 次に別の試料溶液を用いて, ヨウ化カリウムなどで Sb(V) を Sb(III) に予備還元してから水素化し, アンチモンの含量 [Sb(III) + Sb(V)] を定量する。これらの前後の定量値の差異から Sb(V) の存在量を知ることができる。

又, 無機態及び有機態のアンチモンの化学種分析の唯一の具体的な報告例¹²⁹⁾によれば, 100 ml 量の試料を用いて, pH 6~7 の 19 mM Tris-HCl 緩衝液中で Sb(III) を, 30 mM HCl 中で MMSA と DMSA を, そして 29 mM KI-0.17 M HCl 中で Sb(III) + Sb(V) をそれぞれ水素化して, GC 担体 (15% OV-3 をコーティングした Chromosorb W-AWDMCS, 60~80 メッシュ) を充てんしたカラムに低温捕集し, その後の昇温に伴って再気

Table 5 Antimony speciation in practical samples by hydride generation-atomic and mass spectrometry

Sb species determined	Sample	Notes	Detection	Reference
Sb(III), Sb(V)	Waste water	Sb(V) masked with 0.1 M HF	AFS	130
		Sb(V) masked with 4 mg ml ⁻¹ Zr(IV)	AAS	131
	River and lake water	Sorbed on 'thiol cotton'	AAS	49
	Seawater	Continuous-flow or FIA	AAS	132
		Reduced at pH2	AAS	46
	Marine and lake sediment, soil	Slurried samples (<4 μm particle size)	AAS	133, 134
	Waste water	1 M malic or 0.5 M tartaric acid	ICP-AES	135, 136
		Reduced at pH 8	AAS	137
	Geothermal water	Reduced at pH 2	AAS	55
	River, lake, sea, rain water	Cold trapping	AAS	138
	Lake, estuarine, seawater	Cold trapping	AAS	139
	Natural water	HPLC	AAS, ICP-MS	140
	River, estuarine, seawater	Cold trapping	AAS	129
	MMSA, DMSA, trimethylstibine oxide	Sediments	ICP-MS	117

化する“スチビン”や“メチルスチビン”を“flame-intube”アトマイザーに導き、原子吸光を測定し、0.3～0.6 ng l⁻¹の検出限界が得られた。

ごく最近になって、水素化物生成/ICP-MSによって底質試料中からMMSAやDMSAのほかにトリメチルスチビン酸化物[(CH₃)₃SbO]が分別検出され、更にトリエチルスチビン酸化物[(C₂H₅)₃SbO]が存在する可能性があるとの報告も見られる¹¹⁷⁾。

これまでに報告されたアンチモンの化学種分析の実際試料への応用例をまとめてTable 5に示す。

3・6 セレン

淡水、海水、土壌、大気、食物、植物、人体などに含まれるセレンについては、無機態としては主として亜セレン酸イオン[selenite, SeO₃²⁻, Se(IV)]とセレン酸イオン[selenate, SeO₄²⁻, Se(VI)]であり、有機態ではジメチルセレン化物(dimethylselenide, DMSe), ジメチルジセレン化物(dimethyl diselenide, DMDSe), ジメチルセレノン(dimethylselenone), セレノメチオニン(selenomethionine, SeME), セレノシステイン(selenocysteine, SeCYS), トリメチルセレノニウム(trimethylselenonium, TMSe⁺)などの存在が知られて

いる。セレンの化学種分析の原理的な内容を分類すれば、次のようになる。

(1) 無機態セレンの化学種分析では、最初にSe(IV)のみを水素化して選択的に定量し、次に同一試料をもう一度(同量)用いて、あらかじめSe(VI)をSe(IV)に予備還元してから水素化し、セレンの含量[Se(IV)+Se(VI)]を定量する。これらの前後の定量値の差異からSe(VI)の存在量を知ることができる。このSe(VI)→Se(IV)の予備還元には、臭化カリウムや塩化第1スズの添加や4～5 M塩酸中で70～90℃で加温するなどが行われる^{2)42)141～146)}。

(2) 水素化して生成するセレン化水素(H₂Se)やアルキルセレン化物(Me₂Se, Me₂Se₂, Et₂Seなど)を低温捕集した後に、昇温して再気化する各水素化物を原子スペクトル分析で測定する¹⁴⁷⁾¹⁴⁸⁾。

(3) Se(IV)のみを選択的にイオン交換分離する¹⁴²⁾¹⁴³⁾⁴⁹⁾。まれにSe(VI), Se(IV)の両者をICで順次分離することもある¹⁵⁰⁾。

(4) 土壌や底質などの固体試料から特定の成分を選択的に溶出・分離する¹⁴²⁾¹⁵¹⁾。この場合には超音波照射がよく行われる。

(5) 特に、メチルセレン化物などに対してU字管を用

Fig. 8 Schematic diagram of the coupling of HPLC-microwave assisted digestion-hydride generation-AAS, ICP-AES and ICP-MS¹⁵⁶⁾

Table 6 Detection limit($\mu\text{g/l}$) for inorganic selenium, selenomethionine and selenoethionine in the chromatogram and for just Se(IV) by hydride generation-AAS, ICP-AES and ICP-MS in water and urine samples⁵⁶⁾

	Water				Urine			
	Inorganic Se	Se-Meth	Se-Eth	$\text{Se}^{\text{IV}*}$	Inorganic Se	Se-Meth	Se-Eth	$\text{Se}^{\text{IV}*}$
QC-AAS [†]	6.8	5	7.9	7.9	6.1	5	6.4	7.5
ICA-AES [†]	30	22	41	38	24	22	42	30
ICP-MS ^{††}	0.16	0.59	0.66	0.19	0.16	0.59	0.62	0.2

* Determined with MW switched off. [†] $100 \mu\text{g l}^{-1}$ of each selenocompound. ^{††} $5 \mu\text{g l}^{-1}$ of each selenocompound.

いて GC 的に分離・濃縮する¹⁴⁷⁾。

(6) HPLC で分離してから、各成分を水素化物にする^{152)~156)}。

(7) タンパク質と結合したセレン化合物をゲル濾過クロマトグラフィー (GPC) や等速電気泳動 (isotachopheresis) などを用いて分離する¹⁵⁷⁾。

なお、ごく最近に Gonzalez LaFuente ら¹⁵⁶⁾は、無機態セレンや含セレンアミノ酸を HPLC で分離し、酸化剤の存在下でマイクロ波加熱によって酸化分解したのち、水素化物生成/AAS, ICP-AES, ICP-MS で定量した結果を報告している。そのときの装置の概略を Fig. 8 に図示し、純水及び尿中での各成分の検出限界の比較を Table 6 に示す。

これまでに報告されたセレンの化学種分析の実際試料への応用例をまとめて Table 7 に示す。

3・7 スズ

有機態のスズは毒性が大きいため、環境試料や生体試料中での化学種分析の必要性が非常に高い。スズ有機化学種は工業製品 (船底塗料などへの添加物、プラスチックの可塑剤、触媒など)、3 あるいは 4 置換の有機スズなどの自然界での変化 (漸崩) や無機スズ (i-Sn) の生物学的メチル化 (biological methylation) などに起因する。有機スズの化学種は、主としてメチルスズ化合物 (mono-, di- and tri-methyltins, 以下 methyltins と略記する)、エチルスズ化合物 (mono-, di- and tri-

Table 7 Selenium speciation in practical samples by hydride generation-atomic and mass spectrometry

Se species determined	Sample	Notes	Detection	Reference
Se(IV)	Seawater	Hot trapping	AAS	158, 159
	Mineral water	H ₂ Se collected in Ce(IV)-KI solution	AAS	160
	River water	HPLC	AES	161
Se(IV, VI)	Ground water	IC	AAS	162
	Lake water	Pre-reduction in HCl	AAS	42
	Water	Membrane gas-liquid separator	AAS	163
		HPLC/MW heating	AFS	152
	Water(lake, river, sea)	Cold trapping	AAS	141
	Tap water and haemodialysis samples	FIA	AFS	144
	Citric fruit juices, geothermal waters	FIA/MW heating	AAS	145
	Urine	LC	ICP-AES	36
	Synthetic mixtures	LC-IC	ICP-AES	150
	Tap water	HPLC/MW heating	AAS	154
Se(IV, VI), TMS ⁺				
Se(IV, VI), DMSe, DMDSe	Natural waters(lake, marsh, rain, sea)	Cold trapping	AAS	147
Se(IV, VI), Se ²⁻ , Se ⁰	Fish, plankton, planktonic detritus, oyster, sediments	Cold trapping	AAS	142
Se(IV, VI), Se ⁰	Fly ash, sludge	Leaching with HNO ₃ or HCl at 70°C	AAS	164
Se(IV), Se(IV) + Se(VI), total Se	Water(drinking, fresh)	FIA/cold trapping	AAS	149
Se(IV, VI), Se(IV) + org. Se, total Se	Seawater(harbor)	Ion exchange	AAS	143
Se(IV, VI), Se ²⁻ + Se ⁰ , methylated Se	Sediment-water extracts	Cold trapping	AAS	148
Se(IV, VI), selenoaminoacids	Spiked urine	HPLC	AAS	155
Se(IV) + Se(VI), Se ⁰ , org. Se	Sediments(fresh water, marine)	Cold trapping	AAS	151
Protein- bound Se	Serum protein fractions (human)	Isotachopheresis/cold trapping	AAS	157
Se-methionine	Nutritional supplements	HPLC	AAS	153
Se(IV, VI), Se-methionine, Se-ethionine, Se-cystine	Spiked tap water	FIA/MW heating	AAS	146
Se(IV), i-Se, Se-methionine, Se-ethionine	Human urine	HPLC	AAS, ICP-AES, ICP-MS	156

ethyltins, 以下 ethyltins と略記する), ブチルスズ化合物 (mono-, di- and tri-butyltins, 以下 butyltins と略記する), オクチルスズ化合物 (mono-, di- and tri-octyltins, 以下 octyltins と略記する), フェニルスズ化

合物 (mono-, di- and tri-phenyltins, 以下 phenyltins と略記する) などで, 非常に多種類である. このようなスズの化学種, 特にメチルスズ化合物¹⁶⁵⁾は, 自然水(海水, 湖水, 河口水など), 底質, 生物, 藻類, 海産

Fig. 9 Schematic diagram of hydride generation-ICP-MS system for determination of tin(IV) and organotin compound species¹⁷⁹⁾

a: reaction vessel; b: sample solution; c: peristaltic pump; d: Chromosorb GAW; e: heater; f: ribbon heater; g: nebulizer

物、尿等にごく微量濃度 ($\text{ng l}^{-1} \sim \text{ng g}^{-1}$) で含まれる。

一般に固体試料から、有機態スズは有機溶媒に抽出したり¹⁶⁶⁾¹⁶⁸⁾、酢酸等に溶出した後に定量される^{169)~172)}。一方、水試料は直接分析されることは少なく、多くの場合には主として次のような濃縮操作を必要とする。

(i) 生成したスズの水素化物を、適当なクロマトグラフィー用の担体を充てんしたカラムに低温捕集して、その後昇温につれて順次再気化するスズの水素化物を測定する³⁵⁾¹⁷³⁾。

(ii) 2-hydroxy-2,4,6-cycloheptatrien-1-one (トロポロン)¹⁶⁹⁾¹⁷⁵⁾やジチゾンなどの存在下で溶媒抽出を行う。

(iii) カラム (例えば、 C_{18} をコーティングしたシリカゲルを詰めたカラム) 中に大量の試料 (例えば 1000 ml 量) を流して捕集・濃縮を行う。

(iv) 生成したスズの水素化物を GC や HPLC のカラム中に導入する。

ごく最近に水素化物生成/ICP-MS を用いた興味深いスズの化学種分析が報告された¹¹⁷⁾¹⁷⁹⁾。Krupp ら¹¹⁷⁾は、底質中のスズの化学種分析を行うために、生成した水素化物を、10% SP-2100 をコーティングした Spelcoport

を充てんしたカラム中に低温捕集し、ICP-MS した。このとき質量分析されたスズの水素化物は、 SnMeH_3 、 SnMe_2H_2 、 SnMe_3H 、 SnBuH_3 、 SnBuMeH_2 、 SnBuMe_2H 、 SnBu_2H_2 の 7 種で、 $0.1 \sim 12 \text{ ng g}^{-1}$ の濃度範囲で定量された。又、佐藤ら¹⁷⁹⁾は、海水中の有機スズ化合物の化学種分析に水素化物パーミアントラップ法を用いて ICP-MS を行った。その装置の概略を Fig. 9 に示す。生成した水素化物を、3% SP-2100 をコーティングした Chromosorb GAW DMCS を詰めたカラム中に低温捕集し、その後昇温で再気化した水素化物を ICP-MS してトリフェニルスズ (TPT)、ジフェニルスズ (DPT)、モノフェニルスズ (MPT)、トリブチルスズ (TBT)、ジブチルスズ (DBT)、モノブチルスズ (MBT)、スズ (IV) (i-Sn) の定量を行った。そのときに得られた検出限界は、i-Sn 0.02, MBT 0.03, MPT 0.04, DBT 0.33, TBT 0.87, DPT 1.33, TPT 10.78 ng ml^{-1} であった。

これまでに報告されたスズの化学種分析の実際試料への応用例をまとめて Table 8 に示す。

3・8 テルル

テルルの酸化状態は、セレンと同じように +4 と +6

Table 8 Tin speciation in practical samples by hydride generation-atomic and mass spectrometry

Se species determined	Sample	Notes	Detection	Reference	
Butyltins	Seawater	Extraction of hydrides into CH ₂ Cl ₂	AAS	176	
		GC separation	AAS	180	
		HPLC	AAS	181	
		Solvent extraction	AAS	175	
		Non-homogeneous distribution	AAS	182	
		HPLC/long-term storage of samples	AAS	178, 183	
		Ion-exchange LC	AAS	184	
		River sediment	Cold trapping/GC	AAS	185, 186
	Shellfish	Cold trapping/GC	AAS	187	
	Suspended matter, sediments, algae, mussel tissue	GC separation	AAS	188	
	Sediments, sea water	Solvent extraction	AAS	168	
	Urine	GC separation	AAS	189	
	Methyltins	Estuarine sediments	Cold trapping	AAS	190
		Macroalgae	Cold trapping	AAS	191
Sediments		Cold trapping/GC	AAS	170	
i-Sn, butyltins	Seawater	Cold trapping	AES	192	
		Cold trapping	AAS	35	
		Extraction of hydrides into CH ₂ Cl ₂	AAS	177	
i-Sn, methyltins	Sediments	Cold trapping	AAS	169	
	Seawater	Cold trapping	AAS, AES	173	
	Seawater, marine organisms, fish, clam juice	Solvent extraction	AES	167	
	Water samples, coral, egg shell, urine	Cold trapping	AES	165	
Butyltins, monomethyltin	Sediment	Cold trapping/GC separation	AAS	193	
Butyltins, triphenyltin	Marine mussel	HPLC	ICP-AES	194	
Ethyltins, butyltins	Environmental water	Cold trapping	AAS	195	
Methyltins, butyltins	Sediments	Cold trapping/GC separation	AAS	172	
Tributyltin, tripropyltin	Seawater	GC separation	MIP-AES	196	
i-Sn, butyltins, phenyltins	Seawater	Purge-and-trap	ICP-MS	179	
i-Sn, methyltins, butyltins	Seawater	GC separation	AAS	197	
	Water samples	Cold trapping	AAS	174	
	Natural waters, marine algae, sediments	Cold trapping	AAS	198	
	Oysters	Cold trapping	AAS	166	
	Sediments(river, harbor)	GC separation	ICP-MS	117	
	Artificial mixtures	HPLC or GC separation	AAS	199	
i-Sn, methyltins, ethyltins, butyltins, phenyltins	Natural waters	Pretreatment with bromine and HNO ₃	AFS	200	
i-Sn, methyltins, ethyltins, butyltins, octyltins, phenyltins, miscellaneous organotins	Waters, shellfish	Cold trapping	AAS	201	

の2種類で、亜テルル酸イオン [tellurite, TeO_3^{2-} , Te(IV)] とテルル酸イオン [tellurate, TeO_4^{2-} , Te(VI)] の形態がよく知られている。この無機態のテルルの水素化物生成/原子スペクトル分析法による化学種分析の実例は極めて少ない⁽³⁶⁾⁽⁴²⁾⁽⁴⁹⁾⁽²⁰²⁾⁽²⁰³⁾。この無機態テルルの化学種分析では、最初に Te(IV) のみを水素化して選択的に定量し、次に同一試料をもう一度 (同量) 用いて、あらかじめ Te(VI) を Te(IV) に予備還元してから水素化し、テルルの含量 [$\text{Te(IV)} + \text{Te(VI)}$] を定量する。これらの前後の定量値の差異から Te(VI) の存在量を知ることができる。この $\text{Te(VI)} \rightarrow \text{Te(IV)}$ の予備還元には、三塩化チタン⁽⁴⁹⁾、過酸化水素⁽⁴⁹⁾、チオ尿素⁽²⁰⁴⁾を添加したり、2~6 M 塩酸中で 10~20 分間煮沸する⁽²⁰²⁾などが行われる。更に Te(IV) と Te(VI) の分別定量にポリジチオカルバメイト樹脂への選択的な pH 依存性 (selective pH complexation) を利用した分別定量の例⁽³⁶⁾も報告されている。このような Te(IV) と Te(VI) の分別定量を海水、湖水、雨水などの水試料⁽⁴²⁾⁽⁴⁹⁾⁽²⁰²⁾⁽²⁰³⁾ (AAS) や尿⁽³⁶⁾ (ICP-AES) の分析に応用した例がわずかに見られる。

有機態のテルルについての化学種分析の報告は皆無であるが、ごく最近になって、底質の水素化物生成/ICP-MS の際にジメチル化されたテルルである TeMe_2 が、 ng g^{-1} の濃度レベルで検出されたとの報告があり、化学種分析の可能性が示されている⁽¹⁷⁷⁾。

4 結 言

本稿で述べたような化学種分析は最近になり多方面で検討されており、微量元素の自然環境や生体などでのように存在し、分布し更には動態 (変動) しているかを時間的・空間的に把握することが可能になりつつある。これまでの化学種分析は、そのはん用性や簡便性などから AAS が主流であったが、これからは ICP-MS を用いてより高感度化が進行するであろう。又、分離法としては、HPLC に加えて SFC や CE なども多く用いられることと思われる。更にはより多くの種類の微量元素、より多くの化学種 (存在形態) に対して、観測現場 (“オンサイト”), *in situ*, *in vivo* 分析にも適用される、新しい化学種分析の開発・出現が期待される。

限られた情報、誌面さらには著者自身の時間的な制約の中で、水素化物生成/原子スペクトル分析法 (本稿では ICP-MS も含めた) について総括的に述べ、ヒ素、ビスマス、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、セレン、スズ及びテルルの 8 元素の化学種分析について、元素ごとにあるいは定量された化学種ごとに実際に種々の試料

に応用された報告例を中心に総説した。しかし、本稿は必ずしも網羅的に解説したものではないので、実際の応用に際して非常に重要になる試料の前処理や保存などについては全く触れていない。このように本稿で欠けている点については、ここに引用した文献の原本を参照いただき、更には広範囲に化学種分析に関して取り扱った、優れた幾つかの総説・解説^{(205)~(211)}や著書^{(212)~(216)}を見ていただければと願っている。

終わりに、本稿での図表の引用を許可された著者、学会、出版社などの関係各位に深謝します。又、今回執筆の機会を与えていただき、種々有益なご助言をいただいた名古屋大学工学部千葉光一先生に感謝申し上げます。

文 献

- 1) W. Holak: *Anal. Chem.*, **41**, 1712 (1969).
- 2) T. Nakahara: “*Advances in Atomic Spectroscopy*”, Edited by J. Sneddon, Vol. 2, pp. 139-178 (1995), (JAI Press, Greenwich, Connecticut).
- 3) W. B. Robins, J. A. Caruso: *Anal. Chem.*, **51**, 889A (1979).
- 4) R. G. Godden, D. R. Thomerson: *Analyst* (London), **105**, 1137 (1980).
- 5) M. Verlinden, H. Deelstra, E. Adriaenssens: *Talanta*, **28**, 637 (1981).
- 6) 中原武利: ぶんせき (*Bunseki*), **1982**, 904.
- 7) T. Nakahara: *Prog. Anal. At. Spectrosc.*, **6**, 163 (1983).
- 8) J. Dedina: *Prog. Anal. At. Spectrosc.*, **11**, 251 (1988).
- 9) 中原武利: プラズマスペクトロスコピー, **8**, 156 (1988).
- 10) T. Nakahara: “*Sample Introduction in Atomic Spectroscopy*”, Edited by J. Sneddon, Analytical Spectroscopy Library Vol. 4, Chapter 10 (1990), (Elsevier, Amsterdam).
- 11) T. Nakahara: *Spectrochim. Acta Rev.*, **14**, 95 (1991).
- 12) A. D. Campbell: *Pure Appl. Chem.*, **64**, 227 (1992).
- 13) J. Dedina, D. L. Tsalev: “*Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*”, (1995), (John Wiley, West Sussex).
- 14) H. Matusiewicz, R. E. Sturgeon: *Spectrochim. Acta*, **51B**, 377 (1996).
- 15) J. M. Rabadam, J. Galban, J. C. Vidal, J. Aznarez: *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 45 (1990).
- 16) M. R. Fernandez de la Campa, E. Segovia Garcia, M. C. Valdes-Hevia y Temprano, B. Aizpun Fernandez, J. M. Marchante Gayon, A. Sanz-Medel: *Spectrochim. Acta*, **50B**, 377 (1995).
- 17) Y. Lin, X. Wang, D. Yuan, P. Yang, B. Huang, Z. Zhuang: *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 287 (1992).
- 18) A. Brockmann, C. Nonn, A. Golloch: *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 397 (1993).
- 19) D. M. Hueber, J. D. Winefordner: *Anal. Chim.*

- Acta*, **316**, 129 (1995).
- 20) W.-W. Ding, R. E. Sturgeon: *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 421 (1996); *Spectrochim. Acta*, **51B**, 1325 (1996).
- 21) B. Welz, M. Sperling: *Pure Appl. Chem.*, **65**, 2465 (1993).
- 22) E. Bulska, P. Tschöpel, J. A. C. Broekaert, G. Tolg: *Anal. Chim. Acta*, **271**, 171 (1993).
- 23) A. R. Date, A. L. Gray: *Spectrochim. Acta*, **38B**, 29 (1983).
- 24) M. J. Powell, D. W. Boomer, R. J. McVicar: *Anal. Chem.*, **58**, 2864 (1986).
- 25) C. Boampong, I. D. Brindle, C. M. C. Ponzoni: *J. Anal. At. Spectrom.*, **2**, 197 (1987).
- 26) W. Drihaus, M. Jekel: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **343**, 352 (1992).
- 27) M. Burguera, J. L. Burguera, M. R. Brunetto, M. de la Guardia, A. Salvador: *Anal. Chim. Acta*, **261**, 105 (1992).
- 28) T. Kaise, H. Yamauchi, T. Hirayama, S. Fukui: *Appl. Organomet. Chem.*, **2**, 339 (1988).
- 29) R. H. Atallah, D. A. Kalman: *Talanta*, **38**, 167 (1991).
- 30) A. G. Howard, L. E. Hunt: *Anal. Chem.*, **65**, 2995 (1993).
- 31) M. A. Lopez, M. M. Gomez, M. A. Palacios, C. Camera: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **346**, 643 (1993).
- 32) X.-C. Le, W. R. Cullen, K. J. Reimer: *Talanta*, **41**, 495 (1994).
- 33) D. Chakraborti, F. C. Adams, K. J. Irgolic: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **323**, 340 (1986).
- 34) S. Nakashima: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **341**, 570 (1991).
- 35) R. Ritsema: *Mikrochim. Acta*, **109**, 61 (1991).
- 36) P. Fodor, R. M. Barnes: *Spectrochim. Acta*, **38B**, 229 (1983).
- 37) J. T. van Elteren, N. G. Haselager, H. A. Das, C. L. de Ligny, J. Agterdenbos: *Anal. Chim. Acta*, **252**, 89 (1991).
- 38) S. Nakashima: *Analyst* (London), **104**, 172 (1979).
- 39) P. Weigert, A. Sappl: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **316**, 306 (1983).
- 40) R. L. Gerhoffer, D. J. von Willert: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **331**, 42 (1988).
- 41) J. Aggett, A. C. Aspell: *Analyst* (London), **101**, 341 (1976).
- 42) H. W. Sinemus, M. Melcher, B. Welz: *At. Spectrosc.*, **2**, 81 (1981).
- 43) P. H. Masscheleyn, R. D. Delaune, W. H. Patrick, Jr.: *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1414 (1991).
- 44) J. Aggett, M. R. Kriegman: *Analyst* (London), **112**, 153 (1987).
- 45) S. A. Amankwah, J. L. Fasching: *Talanta*, **32**, 111 (1985).
- 46) M. Yamamoto, K. Takada, T. Kumamaru, M. Yasuda, S. Yokoyama, Y. Yamamoto: *Spectrochim. Acta*, **36B**, 671 (1981).
- 47) J. Ueda, S. Kaya: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1496 (1992).
- 48) M. Burguera, J. L. Burguera: *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 229 (1993).
- 49) M.-q. Yu, G.-q. Liu, Q. Jin: *Talanta*, **30**, 265 (1983).
- 50) 辻 治雄, 玉利裕三, 片桐さやか, 山崎賢司, 日下 譲: 分析化学 (Bunseki Kagaku), **40**, T97 (1991).
- 51) D. S. Bushee, I. S. Krull, P. R. Demko, S. B. Smith: *J. Liq. Chromatogr.*, **7**, 861 (1984).
- 52) D. Schaumlöffel, B. Neidhart: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **354**, 866 (1996).
- 53) D. Silberman, W. R. Harris: *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **17**, 73 (1984).
- 54) H. Bombach, E. Weinhold: *Mikrochim. Acta*, **1**, 229 (1989).
- 55) H. Sakamoto, M. Kamada, N. Yonehara: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3471 (1988).
- 56) W. Holak, J. J. Specchio: *At. Spectrosc.*, **12**, 105 (1991).
- 57) S. J. Haswell, P. O'Neill, K. C. C. Bancroft: *Talanta*, **32**, 69 (1985).
- 58) Y. Shibata, K. Jin, M. Morita: *Appl. Organomet. Chem.*, **4**, 255 (1990).
- 59) A. G. Howard, M. H. Arba-Zavar: *Analyst* (London), **106**, 213 (1981).
- 60) J. Aggett, R. Kadwani: *Analyst* (London), **108**, 1495 (1983).
- 61) T. Mitani, S. Uchiyama, Y. Sato: *J. Chromatogr.*, **391**, 161 (1987).
- 62) M. Ochsenkun-Petropulu, K.-M. Ochsenkuhn, I. Milonas, G. Parissakis: *Can. J. Appl. Spectrosc.*, **40**, 65 (1995).
- 63) L. Ebdon, S. Hill, A. P. Walton, R. W. Ward: *Analyst* (London), **113**, 1159 (1988).
- 64) E. G. Soto, M. C. V. Lojo, E. A. Rodriguez, J. N. Dourado, D. P. Rodriguez, E. F. Fernandez: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **355**, 713 (1996).
- 65) W. R. Cullen, L. G. Harrison, H. Li, G. Hewitt: *Appl. Organomet. Chem.*, **8**, 313 (1994).
- 66) W. R. Cullen, H. Li, G. Hewitt, K. J. Reimer, N. Zalunardo: *Appl. Organomet. Chem.*, **8**, 303 (1994).
- 67) C. T. Tye, S. J. Haswell, P. O'Neill, K. C. C. Bancroft: *Anal. Chim. Acta*, **169**, 195 (1985).
- 68) J. M. Costa-Fernandez, F. Lunzer, R. Pereiro-Garcia, A. Sanz-Medel, N. Bordel-Garcia: *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 1019 (1995).
- 69) Y. M. Liu, M. L. F. Sanchez, E. B. Gonzalez, A. Sanz-Medel: *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 815 (1993).
- 70) A. Chatterjee, D. Das, B. K. Mandal, T. R. CChowdhury, G. Samanta, D. Chakraborti: *Analyst* (London), **120**, 643 (1995).
- 71) H. Hasegawa, Y. Sohrin, M. Matsui, M. Hojo, M. Kawashima: *Anal. Chem.*, **66**, 3247 (1994).
- 72) B. S. Chana, N. J. Smith: *Anal. Chim. Acta*, **197**, 177 (1987).

- 73) E. Hakala, L. Pyy: *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 191 (1992).
- 74) A. J. L. Murer, A. Abildtrup, O. M. Oulsen, J. M. Christensen: *Talanta*, **39**, 469 (1992).
- 75) P. Michel, B. Averty, V. Colandini: *Mikrochim. Acta*, **109**, 35 (1992).
- 76) A. J. L. Murer, A. Abildtrup, O. M. Pulsen, J. M. Christensen: *Analyst* (London), **117**, 677 (1992).
- 77) X.-C. Le, W. R. Cullen, K. J. Reimer: *Talanta*, **40**, 185 (1993).
- 78) X. Zhang, R. Cornelis, J. de Kimpe, L. Mees: *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 1075 (1996).
- 79) 田中 茂, 金子正秀, 今野芳幸, 橋本芳一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **32**, 535 (1983).
- 80) 田中 茂, 中村 優, 岸 洋子, 橋本芳一: 公害と対策, **22**, 524 (1986).
- 81) C.-j. Hwang, S.-J. Jiang: *Anal. Chim. Acta*, **289**, 205 (1994).
- 82) R. K. Anderson, M. Thompson, E. Culbard: *Analyst* (London), **111**, 1143 & 1153 (1992).
- 83) M. L. Magnuson, J. T. Creed, C. A. Brochoff: *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 893 (1996).
- 84) 田中 茂, 中村 優, 岸 洋子, 橋本芳一: 日本化学会誌, **1986**, 727.
- 85) J. Stummeyer, B. Harazim, T. Wippermann: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **354**, 344 (1996).
- 86) G. Rauret, R. Rubio, A. Pardo: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **340**, 157 (1991).
- 87) D. Velez, N. Ybanez, R. Montoro: *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 271 (1996).
- 88) R. Rubio, A. Pardo, J. Alberti, G. Rauret: *Mikrochim. Acta*, **109**, 39 (1992).
- 89) H. Mukai, Y. Ambe: *Anal. Chim. Acta*, **193**, 219 (1987).
- 90) H. Mukai, Y. Ambe, T. Muku, K. Takeshita, T. Fukuma: *Nature* (London), **324**, 239 (1986).
- 91) M. O. Andrae: *Anal. Chem.*, **49**, 820 (1977).
- 92) R. J. A. Van Cleuvenbergen, W. E. van Mol, F. C. Adams: *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 169 (1988).
- 93) V. Foa, A. Colombi, M. Maroni, M. Burati, G. Calzaferri: *Sci. Total Environ.*, **34**, 241 (1984).
- 94) M. Burati, G. Calzaferri, G. Caravelli, A. Colombi, M. Maroni, V. Foa: *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **17**, 25 (1984).
- 95) A. U. Shaikh, D. E. Tallman: *Anal. Chim. Acta*, **98**, 251 (1978).
- 96) H. Muenz, W. Lorenzen: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **319**, 395 (1984).
- 97) L. Ebdon, A. P. Walton, G. E. Millward, M. Whitfield: *Appl. Organomet. Chem.*, **1**, 427 (1987).
- 98) A. G. Howard, S. D. W. Comber: *Mikrochim. Acta*, **109**, 27 (1992).
- 99) W. A. Maher: *Anal. Chim. Acta*, **126**, 157 (1981).
- 100) A. P. Walton, L. Ebdon, G. E. Millward: *Anal. Proc.*, **23**, 422 (1986).
- 101) S. D. W. Comber, A. G. Howard: *Anal. Proc.*, **26**, 20 (1989).
- 102) A. G. Howard, S. D. W. Comber: *Appl. Organomet. Chem.*, **3**, 509 (1989).
- 103) H. Norin, A. Christakopoulos: *Chemosphere*, **11**, 287 (1982).
- 104) W. R. Cullen, M. Dodd: *Appl. Organomet. Chem.*, **2**, 1 (1988).
- 105) J. S. Edmonds, K. A. Francesconi: *Nature* (London), **26**, 436 (1977).
- 106) S. Matsuto, R. A. Stockton, K. J. Irgolic: *Sci. Total Environ.*, **48**, 133 (1986).
- 107) G. M. Momplaisir, J.-S. Blais, M. Quintiero, W. D. Marshall: *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 1448 (1991).
- 108) 田中 茂, 金子正秀, 橋本芳一: 日本化学会誌, **1984**, 637.
- 109) J. Alberti, R. Rubio, G. Rauret: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **351**, 415 (1995).
- 110) R. Rubio, A. Pardo, J. Alberti, G. Rauret: *Anal. Chim. Acta*, **283**, 160 (1993).
- 111) M. A. Lopez-Gonzalez, M. M. Gomez, C. Camara, M. A. Palacios: *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 291 (1994).
- 112) S. N. Willie: *Spectrochim. Acta*, **51B**, 1781 (1996).
- 113) H.-b. Han, Y.-b. Liu, Z.-m. Ni: *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 1085 (1993).
- 114) X. Zhang, R. Corneilis, J. de Kimpe, L. Mees: *Anal. Chim. Acta*, **319**, 177 (1996).
- 115) X. C. Le, M. Ma, N. A. Wong: *Anal. Chem.*, **68**, 4501 (1996).
- 116) D. Velez, N. Ybanez, R. Montoro: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 91 (1997).
- 117) E. M. Krupp, R. Grumping, U. R. R. Furchtbar, A. V. Hirner: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **354**, 546 (1996).
- 118) G. A. Hambrick, III, P. N. Froelich, Jr., M. O. Andrae, B. L. Lewis: *Anal. Chem.*, **56**, 421 (1984).
- 119) K. Jin, Y. Shibata, M. Morita: *Anal. Chem.*, **63**, 986 (1991).
- 120) A. Pardo, R. Rubio, G. Rauret: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **351**, 449 (1995).
- 121) R. Lobinski, W. M. R. Dirks, J. Szpunar-Lobinska, F. C. Adams: *Anal. Chim. Acta*, **286**, 381 (1994).
- 122) C. Nerin, S. Olavide, J. Cacho: *Anal. Chem.*, **59**, 1918 (1987).
- 123) H. Yamauchi, F. Arai, Y. Yamamura: *Ind. Health*, **19**, 115 (1981).
- 124) P. Foster, M. Laffond, R. Perraud, P. Baussand, V. Jacob: *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **28**, 1 (1987).
- 125) Y. Yamamura, F. Arai, H. Yamauchi: *Ind. Health*, **19**, 125 (1981).
- 126) A. D'Ulivo, R. Fuoco, P. Papoff: *Talanta*, **33**, 401 (1986).
- 127) D. Erber, J. Bettmer, K. Cammann: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **349**, 738 (1994).
- 128) H.-J. Yang, S.-J. Jiang: *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**,

- 963 (1995).
- 129) M. O. Andreae, J.-F. Asmode, P. Foster, L. Van't dack: *Anal. Chem.*, **53**, 1766 (1981).
- 130) K. Tsujii: *Anal. Lett.*, **14**, 181 (1981).
- 131) S. Nakashima: *Analyst* (London), **105**, 732 (1980).
- 132) M. B. de la Calle Guntinas, Y. Madrid, C. Camara: *Anal. Chim. Acta*, **252**, 161 (1991).
- 133) M. B. de la Calle Guntinas, Y. Madrid, C. Camara: *Analyst* (London), **116**, 1029 (1991).
- 134) M. B. de la Calle Guntinas, Y. Madrid, C. Camara: *Mikrochim. Acta*, **109**, 149 (1992).
- 135) T. Nakahara, N. Kikui: *Anal. Chim. Acta*, **172**, 127 (1985).
- 136) T. Nakahara, T. Wasa: *Chem. Express*, **1**, 527 (1986).
- 137) M. Yamamoto, K. Urata, Y. Yamamoto: *Anal. Lett.*, **14**, 21 (1981).
- 138) 田中 茂, 中村 優, 横井英夫, 湯村正徳, 橋本芳一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **35**, 116 (1986).
- 139) A. T. Campbell, A. G. Howard: *Anal. Proc.*, **26**, 32 (1989).
- 140) P. Smichowski, Y. Madrid, M. B. de la Calle Guntinas, C. Camara: *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 815 (1995).
- 141) S. C. Apte, A. G. Howard: *J. Anal. At. Spectrom.*, **1**, 379 (1986).
- 142) G. A. Cutter: *Anal. Chem.*, **57**, 2951 (1985).
- 143) K. Itoh, M. Chikuma, M. Nishimura, T. Tanaka, M. Tanaka, M. Nakayama, H. Tanaka: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **333**, 102 (1989).
- 144) D. W. Bryce, A. Izquierdo, M. D. Luque de Castro: *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 1059 (1995).
- 145) J. L. Burguera, P. Carrero, M. Burguera, C. Rondon, M. R. Brunetto, M. Galignani: *Spectrochim. Acta*, **51B**, 1837 (1996).
- 146) J. M. Gonzalez LaFuente, M. L. Fernandez Sanchez, J. M. Marchante-Gayon, J. E. Sanchez Uria, A. Sanz-Medel: *Spectrochim. Acta*, **51B**, 1849 (1996).
- 147) G. A. Cutter: *Anal. Chim. Acta*, **98**, 59 (1978).
- 148) P. H. Masscheleyn, R. D. Delaune, W. H. Patrick, Jr.: *Spectrosc. Lett.*, **24**, 307 (1991).
- 149) U. Ornmark, A. Olin: *Talanta*, **41**, 67 (1994).
- 150) 中田文夫, 砂原広志, 松尾 博, 熊丸尚宏: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **35**, 439 (1986).
- 151) D. J. Velinsky, G. A. Cutter: *Anal. Chim. Acta*, **235**, 419 (1990).
- 152) L. Pitts, A. Fisher, P. Worsford, S. J. Hill: *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 519 (1995).
- 153) G. Matni, R. Azani, M. R. Van Calsteren, M. C. Bissonnette, J. S. Blais: *Analyst* (London), **120**, 395 (1995).
- 154) M. G. Cobo-Fernandez, M. A. Palacios, D. Chkraborti, P. Quevauviller, C. Camara: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **351**, 438 (1995).
- 155) J. M. Marchante-Gayon, J. M. Gonzalez, M. L. Fernandez, E. Blanco, A. Sanz-Medel: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **355**, 615 (1996).
- 156) J. M. Gonzalez LaFuente, M. L. Fernandez Sanchez, A. Sanz-Medel: *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 1163 (1996).
- 157) J. Piwonka, G. Kaiser, G. Toelg: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **321**, 225 (1985).
- 158) R. E. Sturgeon, S. N. Willie, S. S. Berman: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **323**, 788 (1986).
- 159) S. N. Willie, R. E. Sturgeon, S. S. Berman: *Anal. Chem.*, **58**, 1140 (1986).
- 160) D. L. Tsalev, P. B. Mandjukov: *Microchem. J.*, **35**, 83 (1987).
- 161) L. A. Colon, E. F. Barry: *J. High Resolut. Chromatogr.*, **14**, 608 (1991).
- 162) D. R. Roden, D. E. Tallman: *Anal. Chem.*, **54**, 307 (1982).
- 163) M. Yamamoto, K. Takada, T. Kumamaru, M. Yasuda, S. Yokoyama, Y. Yamamoto: *Anal. Chem.*, **59**, 2446 (1987).
- 164) C. Ericzon, J. Pettersson, M. Andersson, A. Olin: *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 1524 (1989).
- 165) R. S. Braman, M. A. Tompkins: *Anal. Chem.*, **51**, 12 (1979).
- 166) J. S. Han, J. H. Weber: *Anal. Chem.*, **60**, 316 (1979).
- 167) I. S. Krull, K. W. Panaro: *Appl. Spectrosc.*, **39**, 960 (1985).
- 168) P. Quevauviller, O. F. X. Donard: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **339**, 6 (1991).
- 169) A. Astruc, R. Lavigne, V. Desauziers, R. Pinel, M. Astruc: *Appl. Organomet. Chem.*, **3**, 267 (1989).
- 170) M. Astruc, R. Pinel, A. Astruc: *Mikrochim. Acta*, **109**, 73 (1992).
- 171) L. Randall, J. S. Han, J. H. Weber: *Environ. Technol. Lett.*, **7**, 571 (1986).
- 172) L. Schebek, M. O. Andreae, H. J. Tobschall: *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **45**, 257 (1991).
- 173) M. O. Andreae, J. T. Byrd: *Anal. Chim. Acta*, **156**, 147 (1984).
- 174) O. F. X. Donard, S. Rapsomanikis, J. H. Weber: *Anal. Chem.*, **58**, 772 (1986).
- 175) M. O. Stallard, S. Y. Cola, C. A. Dooley: *Appl. Organomet. Chem.*, **3**, 105 (1989).
- 176) M. Chamsaz, J. D. Winefordner: *Spectrosc. Lett.*, **20**, 917 (1987).
- 177) Z.-m. Ni, H.-b. Hang, A. Li, B. He, F.-z. Xu: *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**, 385 (1991).
- 178) A. O. Vakirs, P. F. Seligman, G. J. Olson, F. E. Brinckman, C. L. Matthias, J. M. Bellama: *Analyst* (London), **112**, 17 (1987).
- 179) 佐藤幸一, 郡 宗幸, 大河内春乃: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 575 (1996).
- 180) S. Clark, P. J. Craig: *Appl. Organomet. Chem.*, **2**, 33 (1988).
- 181) L. Ebdon, S. Hill, P. Jones: *Talanta*, **38**, 607 (1991).
- 182) P. M. Stang, D. R. Bower, P. F. Seligman: *Appl. Organometal. Chem.*, **3**, 411 (1989).

- 183) A. O. Valkirs, M. O. Stallard, P. M. Stang, S. Frank, P. F. Seligman: *Analyst* (London), **115**, 1327 (1990).
- 184) G. Schulze, C. Lehmann: *Anal. Chim. Acta*, **288**, 215 (1994).
- 185) Y. Cai, S. Rapsomanikis, M. O. Andreae: *Mikrochim. Acta*, **109**, 67 (1992).
- 186) Y. Cai, S. Rapsomanikis, M. O. Andreae: *Anal. Chim. Acta*, **274**, 243 (1993).
- 187) F. Pannier, A. Astruc, M. Astruc: *Anal. Chim. Acta*, **287**, 17 (1994).
- 188) P. Quevauviller, F. M. Martin, C. Belin, O. F. X. Donard: *Appl. Organomet., Chem.*, **7**, 149 (1993).
- 189) D. Dyne, B. S. Chana, N. J. Smith, J. Cocker: *Anal. Chim. Acta*, **246**, 351 (1991).
- 190) O. F. X. Donard, J. H. Weber: *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1104 (1985).
- 191) O. F. X. Donard, J. H. Weber: *Nature* (London), 339 (1988).
- 192) P. W. Balls: *Anal. Chim. Acta*, **197**, 309 (1987).
- 193) F. M. Martin, C.-M. Tseng, C. Belin, P. Quevauviller, O. F. X. Donard: *Anal. Chim. Acta*, **486**, 343 (1994).
- 194) P. Rivaro, L. Zaratina, R. Frache, A. Mazzucotelli: *Analyst* (London), **120**, 1937 (1995).
- 195) L. Randall, O. F. X. Donard, J. H. Weber: *Anal. Chim. Acta*, **184**, 197 (1986).
- 196) T. M. Dowling, P. C. Uden: *J. Chromatogr.*, **644**, 153 (1993).
- 197) M. Chamaz, I. M. Khasawneh, J. D. Winefordner: *Talanta*, **35**, 519 (1988).
- 198) V. F. Hodge, S. L. Seidel, E. D. Goldberg: *Anal. Chem.*, **51**, 1256 (1979).
- 199) D. Thorburn Burns, F. Glockling, M. Harriott: *Analyst* (London), **106**, 921 (1981).
- 200) A. D'Ulivo: *Talanta*, **35**, 499 (1988).
- 201) R. Pinel, H. Madiec: *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **27**, 265 (1986).
- 202) M. O. Andreae: *Anal. Chem.*, **56**, 2064 (1984).
- 203) S. Nakashima, M. Yagi: *Anal. Chim. Acta*, **157**, 187 (1984).
- 204) H. Uggerud, W. Lund: *J. Anal. At. Spectrom.*, **10**, 405 (1995).
- 205) N. P. Vela, L. K. Olson, J. A. Caruso: *Anal. Chem.*, **65**, 585A (1993).
- 206) S. J. Hill, M. J. Bloxham, P. J. Worsfold: *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 499 (1993).
- 207) J. Szpunar-Lobinska, C. Witte, R. Lobinski, F. C. Adams: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **351**, 351 (1995).
- 208) M. J. Tomlinson, L. Lin, J. A. Caruso: *Analyst* (London), **120**, 583 (1995).
- 209) 平木敬三, 中口 譲: ぶんせき (*Bunseki*), **1994**, 1020.
- 210) 一色健司: ぶんせき (*Bunseki*), **1995**, 645.
- 211) 横井邦彦: ぶんせき (*Bunseki*), **1996**, 108.
- 212) R. M. Harrison, S. Rapsomanikis: "Environmental Analysis Using Chromatography Interfaced with Atomic Spectroscopy", (1989), (Wiley, New York).
- 213) G. E. Batley: "Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems", (1989), (CRC Press, Boca Raton).
- 214) I. S. Krull: "Trace Metal Analysis and Speciation", (1991), (Elsevier, Amsterdam).
- 215) P. C. Uden: "Element-Specific Chromatography Detection by Atomic Emission Spectroscopy", ACS Symposium Series 479, (1992), (American Chemical Society, Washington, D.C.).
- 216) S. Caroli: "Element Speciation in Bioinorganic Chemistry", Chemical Analysis Series Vol. 135, (1996), (Wiley, New York).

要 旨

自然界や生体などには多くの微量元素が種々の有機や無機の化合物形態(化学種)で含まれ、その役割、毒性、動態などが相異なる。このような化学種を定性・定量することが最近特に要望され、数多くの研究が発表されている。このための分析方法としては感度と選択性が必要とされることから水素化物生成/原子スペクトル分析法(本稿では ICP 質量分析をも含めた)による化学種分析について総説した。まず、水素化物生成/原子スペクトル分析法について総括的に述べた。そしてこの手法が適用できる 8 種の水素化物生成元素であるヒ素、ビスマス、ゲルマニウム、鉛、アンチモン、セレン、スズ及びテルルの化学種分析について元素ごとにあるいは定量された化学種ごとに実際に種々の試料に応用された報告例を中心に分類しながら総説した。