

総合論文

タングステン及びモリブデンを原子化部に用いる原子吸光分析

金子 聡^{®1}, 勝又 英之¹, 鈴木 透², 太田 清久¹

金属を原子化部に用いた原子吸光分析法は、環境試料や生体試料中の微量元素の定量法として魅力ある分析法の一つである。著者らは、タングステンやモリブデンチューブアトマイザーを用いて各種元素の原子化特性を検討し、微量元素の高感度な定量法の開発を行ってきた。本論文では、タングステン及びモリブデンチューブアトマイザーによる原子化特性を述べるとともに、スラリーサンプリング法への応用、金属線を利用した予備濃縮法への応用などについても概説する。

1 緒 言

1955年Walshによって創始された原子吸光分析法(AAS)は、今なお環境管理や品質管理のための分析法として、広範な分野で用いられており、JISなど多くの公定分析方法としても採用されている。原子化にフレームを用いるフレーム原子吸光分析法(FAAS)は、分析操作が非常に簡便であり、装置も比較的安価であるため、実用分析上重要な役割を果たすようになってきているが、感度が悪く、定量分析には少なくとも数mLの試料を必要とするため、分析技術者から極微量試料で高感度に分析できる方法のニーズが引き続いて出されている。

黒鉛炉原子吸光法(GFAAS)は、試料量が5~20µLの極少量で分析ができ、元素によって違いはあるが、ppbからサブppbレベルの測定が可能である^{1)~3)}。黒鉛炉を用いる場合には、高温が得られ、炭素表面等による還元などにより、原子化状態を作るのに好条件がそろっているため、高い感度を示し、微量元素の実用分析法として着実に定着しつつある。黒鉛炉の改良として、金属ボートの挿入やパイロ化処理などが開発されてきているが、メタル炉を用いることも改良の一つの方向である。メタル炉では、昇温速度が大きいことや、炉中の温度分布が小さいなどの利点を有しており、今後の開発研究が期待されている。メタル炉の材料としては、タングステン、モリブデン、タantal、白金などの純金属、タングステン-レニウムなどの合金が用いられている^{1)~6)}。これらの金属のうち、タングステン(mp: 3382°C)の融点がいちばん高く、タantal(mp: 2850°C)、モリブデン(mp: 2622°C)がこれに次ぐ融点

をもっている。

本総合論文では、著者らが中心となって開発している金属管アトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法に関する研究成果について、原子化特性及び干渉除去方法などの基礎について概説し、スラリーサンプリング法や金属線への吸着を利用した予備濃縮法などへの応用も述べる。金属アトマイザーの形状としては、コイル状、フィラメント、ボート状などのオープン形状のアトマイザー、チューブ状などのクローズド形状のアトマイザーに分類されるが、原理的にはオープン形状よりクローズド形状のほうが原子化特性に優れていると考えられている^{4)~6)}。

2 金属チューブアトマイザーの原子化特性

2.1 タングステンチューブアトマイザー^{7)~16)}

タングステンチューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法により、ゲルマニウム⁷⁾、バナジウム⁸⁾、チタン¹³⁾、アルミニウム¹⁴⁾、ロジウム¹⁵⁾、コバルト¹⁶⁾など多数の元素の定量を行ってきた。これらの中でチタン、コバルト、ロジウム、アルミニウムのタングステンチューブアトマイザーにおける原子化特性を以下に述べる。

2.1.1 チタン¹³⁾ タングステンチューブアトマイザー(34×1.8mm)におけるチタンの原子化特性を検討した。まず、タングステンアトマイザーの昇温速度の影響を検討した(Fig. 1)。様々な昇温速度(3.7~9.9°C/ms)におけるチタンの吸光信号を調べた。昇温速度が増加するにつれて、チタンの吸光信号はシャープになった。チタン信号の出現温度は1830°Cであり、この温度は昇温速度と無関係であった。しかしながら、吸光信号のピーク位置の温度は昇温速度と相関があった。アトマイザーの寿命を考慮して、最適昇温速度は8.3°C/msとした。このときの原子化温度は2480°Cであった。チタン吸光度へのパージガスの影響を調べた(Fig. 2)。アルゴン500mL/minでは、

¹ 三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻: 514-8507 三重県津市栗真町屋町 1577

² 三重大学環境保全センター: 514-8507 三重県津市栗真町屋町 1577

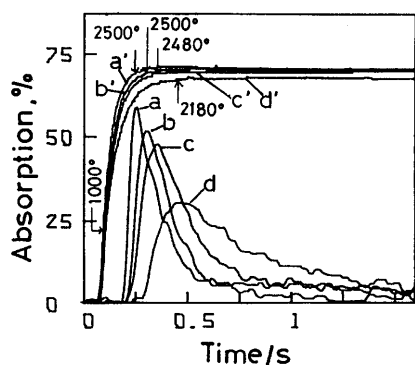


Fig. 1 Effect of heating rate on the tungsten atomizer on atomic absorption of titanium

a and a': 9.9°C/ms; b and b': 8.3°C/ms; c and c': 6.5°C/ms; d and d': 3.7°C/ms; a-d: atomization profiles; a'-d': temperature increasing; titanium 10 ng; purge gas: 480 mL/min Ar + 20 mL/min H₂. Reproduced from Ref. 13 with permission, copyright 1991, The Japan Society for Analytical Chemistry.

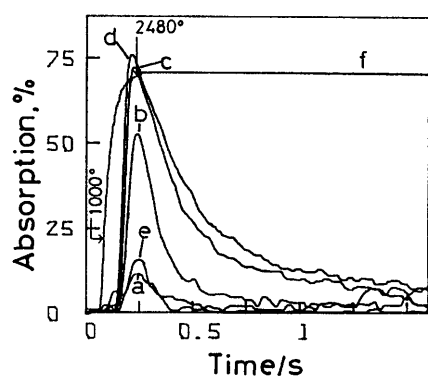


Fig. 2 Effect of purge gas on atomic absorption of titanium

a: 500 mL/min Ar; b: 480 mL/min Ar + 20 mL/min H₂; c: 300 mL/min Ar + 200 mL/min H₂; d: 200 mL/min Ar + 300 mL/min H₂; e: 500 mL/min H₂; f: temperature increasing; titanium 10 ng; heating rate 8.3°C/ms. Reproduced from Ref. 13 with permission, copyright 1991, The Japan Society for Analytical Chemistry.

非常に低かった吸光信号が、水素を添加するにつれて大きくなり、アルゴン 200 mL/min + 水素 300 mL/min で最も高い吸光信号が得られた。それ以上水素を添加すると、チタンの吸光信号は減少した。この挙動は、水素の大きい比熱が関与しているためと考えられる。灰化温度の影響を検討したところ、1770°C までチタン吸光度はほぼ一定で、それ以上の温度では急激に減少した (Fig. 3)。本稿における感度は、1% 吸光信号 (absorbance: 0.0044) を生じる元素量 (濃度) とし、検出限界はバックグラウンドのノイズ変動の標準偏差の 3 倍に等しい吸光信号を生じる元

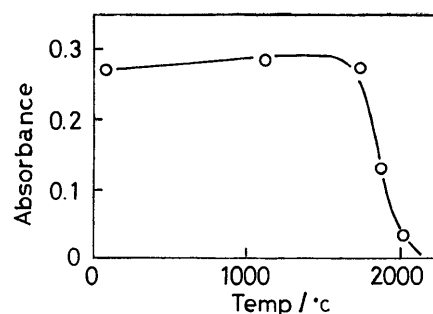


Fig. 3 Effect of pyrolysing temperature on absorbance of titanium (2.5 ng)

Reproduced from Ref. 13 with permission, copyright 1991, The Japan Society for Analytical Chemistry.

素量 (濃度) とする。本法の検出限界 (3 S/N) 及び感度は、7.3 pg と 7.5 pg であった。繰り返し測定による再現性 ($n = 10$) は、チタン 2.5 ng に対して相対標準偏差 (RSD) 5.3% であった。共存元素 (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Si) が $10^2 \sim 10^3$ 倍存在する場合において、チタン吸光信号へのそれらの共存元素の影響を検討したところ、灰化温度 (熱処理温度) が 90°C と 1100°C では干渉は著しかったが、灰化 1770°C では他元素の干渉を減らすことができた。岩石試料 (JG-1, JB-1, andesite) 中のチタンの分析を行ったところ、保証値と回収率ともほぼ満足のいく結果を得た。

2・1・2 コバルト¹⁶⁾ モリブデンチューブアトマイザー (20 × 1.8 mm) を用いて、コバルトの原子化特性を評価した。パージガスには、アルゴン 480 mL/min + 水素 20 mL/min を用いた。塩化物、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、硫化物などのコバルト塩を用い、コバルト吸光度への化合物形態の影響を検討した。最も高い吸光度は塩化物で得られたが、再現性が良好であるのは硝酸塩であったため、以後の検討を硝酸塩で行った。タングステンアトマイザーの昇温速度の影響を検討し、様々な昇温速度 (2.4 ~ 7.0°C/ms) におけるコバルト吸光信号への影響を調べた。昇温速度が増加するにつれてコバルト吸光信号はシャープになったため、最適昇温速度は 6.6°C/ms とし、そのときの原子化温度は 2300°C であった。コバルト吸光信号への灰化温度の影響を検討したところ、最適灰化温度は 580°C であった。モリブデンチューブアトマイザーを用いたコバルトの検出限界 (3 S/N) 及び感度は、6.5 pg と 5.8 pg であった。再現性 ($n = 10$) は、コバルト 100 pg に対して RSD 6.8% であった。共存元素 (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Pb, Zn) が $10^3 \sim 10^4$ 倍存在する条件で、コバルト吸光信号への影響を検討したところ、干渉が見られた。そこで、マトリックスモディファイヤーとしてチオシアン酸アンモニウムを添加することにより、干渉を除くこ

とができた。生体試料 (oyster tissue, bovine liver, citrus leaves) 中のコバルトの定量を行ったところ, 保証値とほぼ一致する分析値を得た。

2・1・3 ロジウム¹⁵⁾ ロジウムの原子化特性についてタングステンチューブアトマイザーを用いて検討した。アトマイザーのサイズは, 20×2.0 mm であった。ロジウムの吸光信号への原子化温度 (アトマイザーの昇温速度) を検討したところ, 昇温速度が大きいほどロジウムの吸光信号は大きくなった。アトマイザーの耐久性も考慮して, 最適原子化温度は 2230℃ とした。パージガスのロジウム吸光度への影響を調べたところ, アルゴン 480 mL/min + 水素 20 mL/min が最適流量であった。ロジウム吸光信号への灰化温度の影響を検討した。600℃ 以上ではロジウムの信号が減少したため, 最適灰化温度として 590℃ を選択した。他元素 (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Pb, Zn) が 10⁶ 倍共存する場合, ロジウム吸光信号が著しく減少した。様々なマトリックスモディファイヤーを検討したが, ロジウムに対して有効なモディファイヤーが見いだせなかったため, 標準添加法を実試料の定量に応用した。本法の検出限界 (3 S/N) 及び感度は, 165 pg と 86.5 pg であった。再現性 (n = 10) は, ロジウム 10 ng に対して RSD 3.8% であった。生体試料 (oyster tissue, bovine liver, non-fat milk powder) 中のロジウムの定量を行ったところ, 良好な回収率 (97~107%) が得られ, 本法の有効性が示された。

2・1・4 アルミニウム¹⁴⁾ タングステンチューブアトマイザーにおけるアルミニウムの原子化特性を検討した。アトマイザーの各種昇温速度 (3.3~6.3℃/ms) におけるアルミニウムの吸光信号を検討した。昇温速度が大きくなるにつれてアルミニウムの吸光信号は鋭くなった。アルミニウム信号が観測される出現温度は 1450℃ であり, 昇温速度と無関係であった。アルミニウム信号のピーク位置における温度は, 昇温速度と相関があった。タングステンアトマイザーの寿命を考慮して, 最適昇温速度は 5.1℃/ms とした (原子化温度 2410℃ に相当)。アルミニウム吸光信号へのパージガスの影響を調べたところ, 最適流量は, アルゴン 300 mL/min + 水素 200 mL/min であった。灰化温度の影響を検討したところ, 1250℃ までアルミニウム吸光度は一定であったが, それ以上の温度では吸光度が減少した。したがって, 最適灰化温度は 1200℃ とした。タングステンチューブアトマイザーを用いたアルミニウムの検出限界 (3 S/N) 及び感度は, 0.52 pg と 0.98 pg であった。再現性 (n = 10) は, アルミニウム 200 pg に対して RSD 3.8% であった。共存元素 (Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Pb, Zn) が 10³ 倍存在する場合, アルミニウム吸光信号に与える影響を検討したところ, 他元素の影響が大きく, 干渉が見られた。様々なマトリックスモディファイヤ

ーを検討したが, 有効なモディファイヤーを見いだすことができなかったため, 実試料の定量には標準添加法を応用した。生体試料 (citrus leaves, bovine liver, non-fat milk powder) 中のアルミニウムの定量を行ったところ, 保証値とほぼ一致する満足のいく結果を得た。

2・2 モリブデンチューブアトマイザー^{17)~51)}

モリブデンチューブアトマイザーを用いて, 各種元素 (セレン¹⁸⁾, ガリウム¹⁹⁾, 鉛²⁰⁾, ビスマス²²⁾, ヒ素²³⁾, 銅³³⁾, カドミウム⁴¹⁾, リン⁴³⁾, 銀⁴⁶⁾, カリウム⁴⁷⁾, 金⁴⁸⁾, パラジウム⁵⁰⁾, クロム⁵¹⁾など) の原子化特性を検討した。これらの元素の中でクロム, 金, パラジウムの原子化特性を以下に述べる。

2・2・1 クロム⁵¹⁾ クロムの原子化特性をモリブデンチューブアトマイザー (28×2.0 mm) を用いて調べた。まず, アトマイザーの昇温速度の影響を検討した。様々な昇温速度 (1.8~8.0℃/ms) におけるクロム吸光信号を検討した。昇温速度が大きくなるにつれてクロムの吸光信号はシャープになったため, 最適な昇温速度として 6.3℃/ms を選択した (原子化温度: 2240℃)。クロム吸光度へのパージガスの影響を検討した。最適なパージガス流量は, アルゴン 480 mL/min + 水素 20 mL/min であった。クロム吸光信号への灰化温度の影響を検討したところ, 750℃ 以上で吸光信号が減少したため, 最適灰化温度は 750℃ とした。モリブデンチューブアトマイザーを用いた本法の検出限界 (3 S/N) 及び感度は, 0.23 pg と 0.35 pg であった。他元素 (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Pb, Zn) が 10³~10⁵ 倍共存する場合, クロム吸光信号は減少したが, マトリックスモディファイヤーとしてチオ尿素を添加することにより干渉を減らすことができた。生体試料 (oyster tissue, citrus leaves) 中のクロムの定量に応用したところ, 保証値とほぼ一致する結果が得られ, 回収率 (93~102%) も良好であった。

2・2・2 金⁴⁸⁾ 金の原子化特性についてモリブデンチューブアトマイザーを用いて検討した。まず, モリブデンアトマイザーの昇温速度の影響を評価した。各種昇温速度 (1.5~5.5℃/ms) において金の吸光信号の挙動を検討した。アトマイザーの昇温速度が大きくなるにつれて吸収ピークは鋭くなったため, アトマイザーの寿命を考慮して, 最適昇温速度を 5.5℃/ms とした (原子化温度: 2240℃)。金吸光度へのパージガスの影響を検討したところ, 最適流量はアルゴン 480 mL/min + 水素 20 mL/min であった。吸光信号への灰化温度の影響を評価したところ, 400℃ で最も高い吸光度が得られ, 720℃ から急激に吸光度が減少した。ゆえに, 最適な灰化温度として 720℃ を選択した。本法の検出限界 (3 S/N) 及び感度は, 1.3 pg と 1.8 pg であった。再現性 (n = 10) は, 金 250 pg に対して RSD

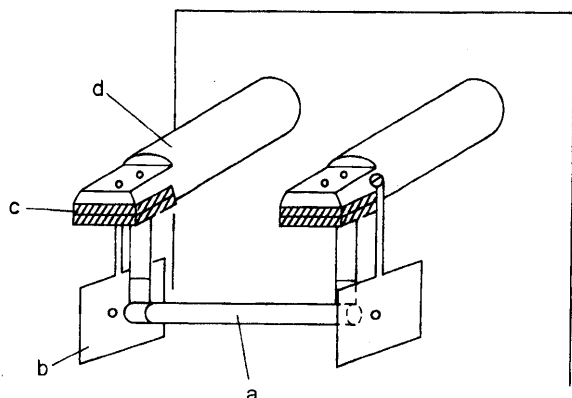


Fig. 4 Platinum tube atomizer

(a) platinum tube (33 mm long, 2.0 mm i.d., 0.03 mm wall), (b) aperture, (c) graphite plate, (d) copper electrode. Reproduced from Ref. 52 with permission, copyright 1991, Elsevier.

2.9%であった。共存元素 (Ca, Cu, Fe, K, Mg, Pb, Zn) が $10^3 \sim 10^4$ 倍存在すると、金の吸光信号は減少した。そこで、マトリックスモディファイヤーとしてチオ尿素を添加することにより、共存元素の影響を減らすことができた。本法を生体試料 (orchard leaves, bovine liver, non-fat milk powder) 中の金の定量に応用したところ、回収率 (101~105%) は良好であり、ほぼ満足のいく結果を得た。

2・2・3 パラジウム⁵⁰⁾ モリブデンチューブアトマイザーを用いてパラジウムの原子化特性を検討した。まず、アトマイザーの昇温速度の影響を検討した。様々な昇温速度 (1.5~5.0°C/ms) において、パラジウムの吸光度を検討した。昇温速度が大きくなるにつれてパラジウム吸光信号は大きくなったため、アトマイザーの耐久性を考慮して、最適昇温速度は 5.0°C/ms とした (原子化温度: 2240°C)。パラジウム吸光信号へのパージガスの影響を評価したところ、最適流量はアルゴン 480 mL/min + 水素 20 mL/min であった。灰化温度の影響を検討したところ、500°C まで吸光度が一定であり、それ以上の温度ではパラジウム吸光度は減少した。そこで、最適灰化温度として 300°C を選択した。共存元素 (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Pb, Zn) が $10^3 \sim 10^5$ 倍存在すると、パラジウムの吸光信号が減少したため、マトリックスモディファイヤーとしてチオ尿素を添加したところ、干渉を減らすことができた。モリブデンチューブアトマイザーを用いた本法の検出限界 (3 S/N) 及び感度は 0.15 pg と 0.22 pg であった。再現性 ($n = 10$) は、パラジウム 50 pg に対して RSD 3.1% であった。本法を生体試料 (orchard leaves, bovine liver, non-fat milk powder, bowen's kale) 中のパラジウムの定量に応用したところ、保証値とほぼ一致する結果が

得られ、回収率 (92~103%) も良好であった。

2・3 白金チューブアトマイザー⁵²⁾⁵³⁾

タングステンやモリブデンチューブアトマイザーを利用して電熱原子化原子吸光分析を行うには、金属の酸化を防止するために、水素を添加したアルゴン雰囲気が必要である。ガラスチャンバーを用いてアルゴン雰囲気を生成しなければならないのは、装置の小型化の妨げになり、*in situ* 分析 (もしくはフィールド分析) の可能性を制限することにつながる。しかしながら、白金チューブアトマイザーは空気中で加熱することができる。融点 (1770°C) がタングステンやモリブデンと比較して低いため、適応できる元素が限定されるが、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気中で加熱しなくてもよいメリットは大きいと思われる。白金チューブアトマイザー (25 × 2.0 mm) の概略図を Fig. 4 に示す。乾燥温度 80°C (10 秒間)、原子化温度 1450°C (3 秒間) で加熱し、Li, Na, K, Rb, Cd, Cu, Pb の検出限界 (3 S/N) を求めたところ、それぞれ 180, 17, 44, 1000, 0.091, 1800, 440 pg であった。比較的感度の良好であったカドミウムについて、生体試料の分析に応用した。他元素 (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Pb, Zn) の影響を検討したところ、 $10^4 \sim 10^6$ 倍共存しても、カドミウムの吸光度にほとんど影響を及ぼさなかった。これは、空気中の酸素がマトリックスモディファイヤーとして作用したためと考えられる。再現性 ($n = 7$) は、カドミウム 2.5 pg に対して RSD 2.9% であった。白金チューブアトマイザーは、空気中で千回以上加熱できる寿命を有していた。生体試料 (citrus leaves, orchard leaves, oyster tissue) 中のカドミウムの定量に応用したところ、保証値とほぼ一致する結果が得られ、白金チューブアトマイザーの可能性を示すことができた。

2・4 原子発光分析法^{54)~57)}

フィールド分析を可能にするためには、装置の小型化及び軽量化が必要である。原子発光分析法は、原子吸光法と比較してホロカソードランプなどの光源が必要でないため、より装置を小型化できる。そこで、タングステンチューブアトマイザー (35 × 2.0 mm) を用いた電熱原子化原子発光分析法の可能性を検討した。電熱原子化原子発光分析法は、フレーム発光分析法とほぼ同じ原理であり、目的元素を金属管アトマイザー中で加熱励起し、生じる発光スペクトルを測定する分析法である。比較的高温が必要なため、モリブデンチューブアトマイザーは本法には適さなかった。分析条件は、乾燥温度 100°C (4 秒間)、原子化温度 2310°C (3 秒間) であり、パージガスには、アルゴン 480 mL/min + 水素 20 mL/min を用いた。Cs (852.1 nm), K (766.4 nm), Li (670.0 nm), Rb (780.02 nm), Cr

Table 1 Chemical modifier for metal tube atomizer

Atomizer	Element	Matrix	Chemical modifier	Year	Ref
Mo tube	Lead	Fish	Glycerol + thiourea	2005	67)
Mo tube	Lead	Vegetables	Glycerol + thiourea	2004	66)
Mo tube	Cadmium	Vegetables	Glycerol + thiourea	2003	65)
Mo tube	Copper	Herbal medicine samples	Glycerol	2003	64)
Mo tube	Manganese	Herbal medicine samples	Glycerol	2002	63)
Mo tube	Lead	Pure copper metal	Glycerol	2000	62)
Mo tube	Cadmium	Calcium drug	Thiourea	1999	61)
Mo tube	Lead	Calcium drug	Thiourea	1998	60)
Mo tube	Chromium	Biological materials	Thiourea	1997	51)
Mo tube	Palladium	Biological materials	Thiourea	1996	50)
Mo tube	Gold	Biological materials	Copper nitrate	1996	49)
Mo tube	Gold	Biological materials	Thiourea	1995	48)
Mo tube	Potassium	Biological materials	Thiourea	1993	47)
Mo tube	Silver	Biological materials	Ammonium thiocyanate	1992	46)
Mo tube	Manganese	Biological materials	Thiourea	1992	59)
Mo tube	Cadmium	Biological materials	Sulfur	1990	58)
Mo tube	Cadmium	Biological materials	Sulfur	1988	41)
Mo tube	Cadmium	Biological materials	Thiourea	1982	34)
W tube	Cobalt	Biological materials	Ammonium thiocyanate	1999	16)
W tube	Lithium	Biological materials	Lanthanum (emission spectrometry)	1991	52)
W tube	Ag, Al, As, Bi, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Se, Te	—	Ammonium thiocyanate	1987	11)
Pt tube	Cadmium	Biological materials	(Oxygen in air)	1991	52)

(425.44 nm), Cu (324.7 nm), Ga (417.2 nm), In (451.1 nm), Mn (403.2 nm), Yb (398.79 nm) の検出限界 (3 S/N) は, それぞれ 0.30, 0.53, 0.042, 0.42, 35, 5.3, 20, 3.6, 21, 0.89 pg であった. タングステンチューブアトマイザーを用いた発光分光分析法を生体試料 (orchard leaves, bovine liver, orchard leaves, oyster tissue) 中のリチウムの定量に応用した. 他元素 (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Pb, Zn) が 10^3 倍共存する場合, 干渉が見られたので, ランタンをマトリックスモディファイヤーとして添加したところ, 共存元素の影響を除くことができた. 保証値とほぼ一致した測定値が得られ, 回収率も良好な結果を得た.

2.5 マトリックスモディファイヤー

金属管アトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光法において, 数種類の効果的なマトリックスモディファイヤーを見いだしてきている. これまで用いられたマトリックスモディファイヤーについて, 目的元素及び試料の種類とともに Table 1 にまとめた.

3 スラリーサンプリングへの応用^{58)~67)}

一般的に固体試料を電熱原子化原子吸光法で分析する場合, 酸などを用いて加熱加圧分解し, 水溶液試料を作製して分析する手法が用いられている. しかしながら, この分解処理操作には, 目的元素の揮散やコンタミネーションの可能性があり, 分析値を得るまでにかなりの時間を要すな

ど煩雑である. そこで, スラリーサンプリング法と金属チューブアトマイザーを用いた電熱原子化原子吸光分析法を組み合わせ, 酸分解などの前処理を施すことなく, 迅速かつ簡便に微量金属元素を高感度に分析する手法を開発した. 金属を原子化部とした電熱原子化原子吸光法とスラリーサンプリング法を組み合わせた研究は非常に少なく, 今後様々な試料における各種元素の分析例の報告が期待されている.

3.1 生体試料中のマンガンの定量⁵⁹⁾

生体試料 (bovine liver, non-fat milk powder, bowen's kale) 中のマンガンの定量にスラリーサンプリング法を応用した. アトマイザーには, モリブデンチューブ (25 × 1.8 mm) を用いた. パージガスには, アルゴン 480 mL/min + 水素 20 mL/min を使用した. スラリーサンプリング法を検討する前に, マンガンの原子化特性を把握するために, アトマイザーの昇温速度と灰化温度の影響を検討した. まず, 様々なアトマイザーの昇温速度 (1.6 ~ 3.3°C/ms) におけるマンガン吸収信号を検討した. アトマイザーの昇温速度は, マンガンの吸収信号に著しく影響し, 昇温速度が速いほど吸収信号は鋭くなった. アトマイザーの寿命を考慮して, モリブデンチューブアトマイザーの最適昇温速度は 2.8°C/ms とした. このときの原子化温度は 2065°C であった. 灰化温度が 200 ~ 800°C では, ほぼ一定の吸光度が得られたため, 再現性を考慮して最適灰化温度を 200°C とした. 共存元素の影響は, マトリック

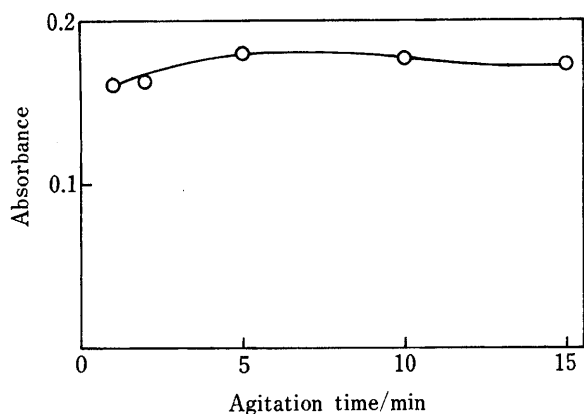


Fig. 5 Effect of the ultrasonic agitation time of a solution including a sample powder (NIST bovine liver)

Reproduced from Ref. 59 with permission, copyright 1992, The Japan Society for Analytical Chemistry.

スモディファイヤーとしてチオ尿素を添加することにより減ずることができた。純水に懸濁した生体試料粉末を超音波照射で分散させ、マンガン吸収信号への照射時間の影響を調べたところ、最適照射時間は5分間であった (Fig. 5)。本法の検出限界 (3 S/N) は、0.9 pgであった。スラリーサンプリング法における再現性 ($n = 10$) は、RSD 7.0%であった。スラリーサンプリング法を用い、チオ尿素をマトリックスモディファイヤーとして添加することにより生体試料中のマンガンを定量したところ、保証値とほぼ同じ測定値を得た。

3.2 生体試料中のカドミウムの定量⁵⁸⁾

モリブデンチューブアトマイザーを用いて、生体試料 (bovine liver, oyster tissue, orchard leaves, pepper bush) 中のカドミウムをスラリーサンプリングにより定量した。生体試料の粉末は微細であったため、水溶液中に超音波を用いて懸濁し、粘性の大きい有機溶媒などは用いなかった。分析条件は、パージガス流量アルゴン 480 mL/min + 水素 20 mL/min, 乾燥温度 100°C (10 秒間), 灰化温度 300°C (10 秒間), 原子化温度 1900°C (3 秒間) であった。カドミウム吸光度への超音波照射時間の影響を調べたところ、5分以上で吸光度が一定になったため、超音波照射時間を5分間とした。共存元素の影響は、マトリックスモディファイヤーとして二硫化炭素を用いることにより減ずることができた。検出限界 (3 S/N) は 0.31 pg であり、再現性 ($n = 10$) は、RSD 4.6% であった。マトリックスモディファイヤーを用いないと、保証値と比較して多少の差が生じたが、マトリックスモディファイヤーを添加した場合では保証値とほぼ同じ定量値を得た。

3.3 カルシウム製剤試料中の鉛の定量⁶⁰⁾

カルシウム製剤試料中の鉛の定量をスラリーサンプリング法により行った。モリブデンチューブアトマイザーを用いて、乾燥温度 100°C (20 秒間), 原子化温度 2160°C (3 秒間), パージガス流量アルゴン 480 mL/min + 水素 20 mL/min の分析条件で、灰化温度の影響を検討したところ、500°C まで鉛の吸光度が一定であったため、最適温度を 500°C とした。マトリックスモディファイヤーには、チオ尿素を用いた。製剤を粉末にした際の粒径サイズの影響を検討したところ、平均約 3 μm の粒径で鉛の吸収ピークが最も大きく、精度も良かった。カルシウム製剤粉末の沈降速度は大きくないため、粉末を水溶液に懸濁した。粉末を分散させる最適超音波照射時間は5分間とした。検出限界 (3 S/N) は 0.21 pg であり、再現性 ($n = 10$) は、RSD 3.2% であった。4種類のカルシウム製剤中の鉛を定量したところ、酸で分解して定量した結果と類似していた。また、回収率 (96~120%) も良好であり、本法の有効性が示された。

3.4 カルシウム製剤試料中のカドミウムの定量⁶¹⁾

スラリーサンプリング法によりカルシウム製剤試料中のカドミウムの定量を行った。モリブデンチューブアトマイザーを使用し、マトリックスモディファイヤーにはチオ尿素を用いた。パージガス流量アルゴン 480 mL/min + 水素 20 mL/min, 乾燥温度は 100°C (20 秒間), 原子化温度 2100°C (3 秒間) の加熱条件において、カルシウム製剤試料を用いて灰化温度の影響を検討したところ、300°C が最適温度であった。カルシウム製剤の粒径サイズの影響を検討し、平均約 3 μm の粒径でカドミウム吸光度が最も大きく、精度も良かった。カルシウム製剤粉末の分散のための超音波照射の最適時間は、5分間であった。カドミウムの検出限界 (3 S/N) は 17 fg であった。再現性 ($n = 10$) は、RSD 5% であった。カルシウム製剤中のカドミウムの定量をスラリーサンプリング法により行ったところ、酸により分解した場合と比較してほぼ一致した測定値が得られた。回収率 (103~106%) も良好であった。

3.5 純銅試料中の不純物鉛の定量⁶²⁾

スラリーサンプリング法により純銅中の不純物鉛の定量を行った。アトマイザーには、モリブデンチューブアトマイザーを用いた。アトマイザーの加熱条件は、パージガス流量アルゴン 480 mL/min + 水素 20 mL/min, 乾燥温度 100°C (30 秒間), 原子化温度 2160°C (3 秒間) であった。純銅試料を粉末にして水溶液中で懸濁させた場合、粒子の沈降速度が速いため、高い粘性の溶媒中で懸濁させることが必要となった。各種溶媒を試した結果、グリセリンを懸濁溶媒とした場合が、バックグラウンド信号等を考慮して

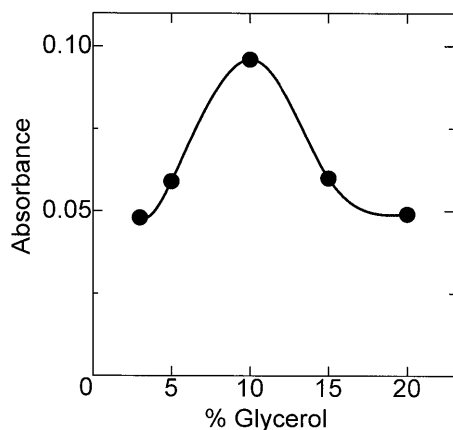


Fig. 6 Effect of glycerol concentration on the Mn signal from a sample of powder ginseng medicine

Reproduced from Ref. 63 with permission, copyright 2002, Springer.

最も適していた。したがって、銅粉末の分散性を考慮して、懸濁溶媒としてグリセリンを用いた。鉛吸光度へのグリセリン濃度の影響を検討したところ、15% グリセリンで最大の吸光度を得た。グリセリン水溶液を用いて灰化温度の影響を調べたところ、最適灰化温度は490℃であった。鉛信号への銅マトリックスの影響を調べたが、干渉はほとんど見られなかった。これは、グリセリンがマトリックスモディファイヤーとして作用したためと考えられた。銅粉末の粒径サイズの影響を検討したところ、平均粒径約26 μmで鉛吸光度が最も大きかった。超音波照射時間を検討したところ、5分間が最適照射時間であった。本法の検出限界(3 S/N)は34 fgであり、再現性(n=10)はRSD 3%であった。純銅試料中の不純物鉛の定量をスラリーサンプリング法により行ったところ、保証値や酸で分解して得られた値とほぼ一致した測定値を得た。回収率も調べ、98~102%でほぼ満足のいく結果であった。

3・6 生薬試料中のマンガンの定量⁶³⁾

生薬 (powdered ginseng, powdered pueraria root, powdered immature orange) 中のマンガンの定量にスラリーサンプリング法を応用した。アトマイザーにはモリブデンチューブを用い、測定条件は乾燥温度100℃(10秒間)、原子化温度2100℃(3秒間)、パージガス流量アルゴン480 mL/min + 水素20 mL/minであった。実生薬試料を用いてマンガン吸光度へのグリセリン濃度の影響を検討したところ、10% グリセリン溶液を用いた場合が良好な懸濁状態であり、最大の吸光度を得た (Fig. 6)。生薬の懸濁濃度を検討したところ、感度を考慮して懸濁濃度0.01%以上であれば分析を行うことができた。10% グリセリン溶液中に生薬試料を懸濁し、灰化温度の影響を検討

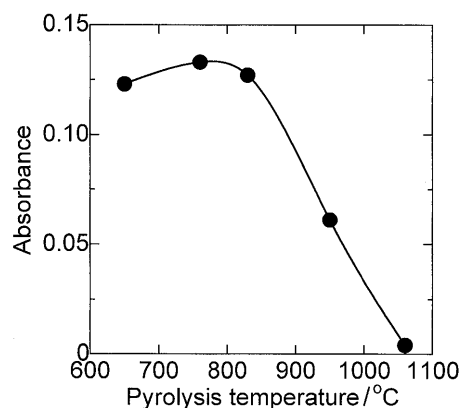


Fig. 7 Effect of pyrolysis temperature on the atomic absorption signal of copper with a slurried drug (powdered ginseng) sample

したところ、780℃までマンガンの吸光度は一定であったが、それ以上の温度では減少した。ゆえに、最適灰化温度を780℃とした。粒径サイズの影響を検討し、26~38 μm (平均約32 μm)の粒子サイズで最も吸光度が大きく、精度も良かった。最適な超音波照射時間は5分間であった。グリセリン水溶液中での共存元素の影響はほとんど見られなかった。これは、グリセリンがマトリックスモディファイヤーとして作用したためと考えられる。本法によるマンガンの検出限界(3 S/N)は69 fgであり、スラリーサンプリング法による再現性(n=7)は、RSD 11%であった。スラリーサンプリング法を利用して生薬中のマンガンの定量を行ったところ、酸で分解した場合と比較してほぼ一致した測定値を得た。回収率(105~110%)も良好であった。

3・7 生薬試料中の銅の定量⁶⁴⁾

モリブデンチューブアトマイザーを利用してスラリーサンプリング法により生薬試料中の銅の定量を行った。分析条件は、パージガス流量アルゴン480 mL/min + 水素20 mL/min、乾燥温度100℃(10秒間)、原子化温度2100℃(3秒間)であった。懸濁溶媒は、10% グリセリンを用いた。生薬の懸濁濃度を検討したところ、銅に対する感度を考慮して、懸濁濃度0.002%以上であれば分析が可能であった。実生薬試料を用いて灰化温度の影響を調べたところ、830℃以上で銅の吸光信号が急激に減少したため、最適灰化温度を760℃とした (Fig. 7)。銅信号への生薬の粒径サイズの影響を検討したところ、26~38 μm (平均約32 μm)の粒子サイズが最適であった。生薬粉末を均一に分散させるために、超音波照射時間の影響を検討したところ、5分間が最適な照射時間であった。10% グリセリン水溶液を用いて、銅の吸光信号への他元素の影響を調べたところ、グリセリンがマトリックスモディファイヤーとし

て作用したため、共存元素の影響はほとんど見られなかった。銅の検出限界 (3 S/N) は 72 fg であり、スラリーサンプリング法による再現性 ($n=7$) は、RSD 7% であった。生葉中の銅の定量をスラリーサンプリング法により行ったところ、酸で分解して測定した値とほぼ一致した結果を得た。回収率 (89~115%) も良好であり、本手法の有効性が示された。

3・8 バングラディッシュ産野菜試料中のカドミウムの定量⁶⁵⁾

バングラディッシュ産野菜 (bind weed, celery, basil) 中のカドミウムの定量をスラリーサンプリング法により試みた。バングラディッシュは最近近代化・工業化が徐々に進行し、これまで以上に環境汚染が懸念されている。アトマイザーには、モリブデンチューブを用いた。アトマイザーの加熱条件は、乾燥温度 100°C (10 秒間)、原子化温度 2100°C (3 秒間)、バージガス流量アルゴン 480 mL/min + 水素 20 mL/min であった。野菜粉末の懸濁溶媒はグリセリン水溶液を用いた。実野菜試料を用いて最適グリセリン濃度を検討したところ、10% グリセリンが最も高い吸光度を示した。野菜試料をめのう乳鉢で粉碎し、粉末状にした。粉末の最適懸濁濃度は、カドミウムの存在量を考慮して 0.05% 以上であれば定量することができた。最適な超音波照射時間は 5 分間であった。カドミウムの吸光信号への粒径サイズの影響を調べたところ、最適な粒子サイズは 26~38 μm (平均約 32 μm) であった。10% グリセリン水溶液中に懸濁した試料を用いて灰化温度の影響を検討したところ、最適灰化温度は 300°C であった。10% グリセリン水溶液を用いて共存元素の影響を検討したところ、他元素の影響が顕著であったため、マトリックスモディファイヤーとしてチオ尿素を添加することにより共存元素の影響を減らすことができた。カドミウムの検出限界 (3 S/N) は 13 fg であった。スラリーサンプリング法による再現性 ($n=7$) は、RSD 9% であった。スラリーサンプリング法によりバングラディッシュ産野菜中のカドミウムの定量を行ったところ、酸で分解してから測定した値とほぼ一致した定量値を得た。回収率 (97~103%) も良好であった。

3・9 バングラディッシュ産魚試料中の鉛の定量⁶⁷⁾

スラリーサンプリング法によりバングラディッシュ産魚試料 (tilapia nilotica, corica soborna, puntinus sarana) 中の鉛の定量を行った。モリブデンチューブアトマイザーを用い、分析条件はバージガス流量アルゴン 480 mL/min + 水素 20 mL/min, 乾燥温度 100°C (10 秒間)、原子化温度 2100°C (3 秒間) であった。グリセリン懸濁溶媒の濃度を検討したところ、鉛の吸光度が 7% で最も

大きかった。7% グリセリン水溶液に魚粉末試料を懸濁し、灰化温度の影響を調べたところ、最適灰化温度は 500°C であった。粉末の懸濁濃度を検討したところ、鉛の感度を考慮して、試料の懸濁濃度を 0.1% とした。超音波照射時間の影響を調べ、最適超音波照射時間を 3 分間とした。試料の粒子サイズ 26~38 μm において、最も大きい吸収と良い精度を得た。7% グリセリン水溶液を用いて共存元素の影響を検討したところ、顕著な干渉が観測されたので、チオ尿素を添加することにより、その干渉を減らすことができた。本法による検出限界 (3 S/N) は 53 fg であった。バングラディッシュ産魚試料中の鉛の定量を行ったところ、酸分解法で得られた結果とよく一致する測定値を得た。回収率も 98~101% であった。

4 金属線への吸着を利用した予備濃縮法への応用^{68)~77)}

環境試料水中の微量金属を定量する場合、分析機器の検出感度や共存元素の影響から目的金属をイオン交換樹脂法、溶媒抽出法、共沈濃縮法などで捕集した後、酸などで溶解してから分析に供するのが一般的である。しかしながら、このような試料の前処理は長時間を要し、捕集・溶離操作に煩雑さを伴うことも多い。更に、最近では環境負荷低減化の観点から、前濃縮に用いられてきた有機溶媒の使用を抑制する傾向にある。したがって、このような背景から、タンタルやタングステン線に微量金属元素を吸着又は電着させた後、そのまま金属チューブアトマイザーに挿入し、電熱原子化原子吸光分析により微量金属元素を分析する手法の開発を試みた。吸着の機構に関しては、タンタルやタングステン線表面でのイオン交換吸着、線表面の電気二重層における吸着、金属線表面と目的元素との化学的及び物理的相互作用などが考えられるが、詳細は明らかになっておらず、現在検討中である。本法は、安価で簡便であり、有機溶媒を排出しないなどの利点も有する。

4・1 アンチモンの定量⁷⁶⁾

予備濃縮に用いられたタンタル線は、 $\phi 0.5 \times 23$ mm (純度 99.95%) であった。これをアセトンで洗浄後、0.1 N 塩酸で処理した。更に高純水で洗った後、乾燥した。このタンタル線を試料水中に入れ、スターラー上で一定時間かくはんし、目的元素を吸着させた (Fig. 8)。この線を取り出した後、高純度水で洗い、タングステンチューブアトマイザー (20 \times 1.5 mm) に挿入し、電熱原子化原子吸光分析を行った (Fig. 9)。測定条件は、バージガス流量アルゴン 480 mL/min + 水素 20 mL/min, 乾燥温度 100°C (10 秒間)、灰化温度 200°C (10 秒間)、原子化温度 2100°C (3 秒間) であった。アンチモン吸着への浸漬時間や試料溶液 pH の影響を検討した。最適浸漬時間は 120 秒

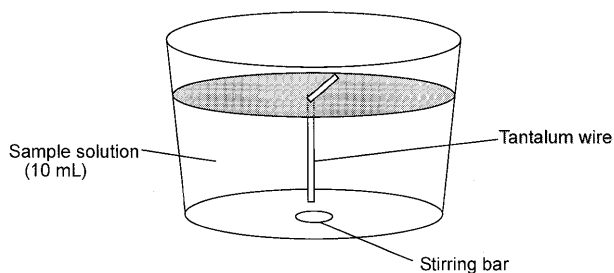


Fig. 8 Preconcentration of trace metals with adsorption onto tantalum wire

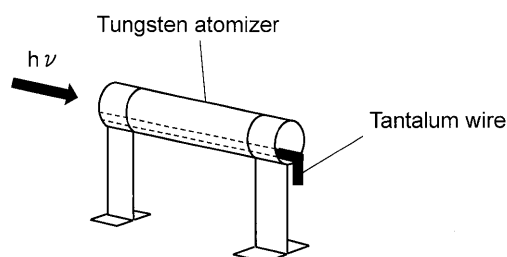


Fig. 9 Tungsten tube atomizer with tantalum wire

間であり (Fig. 10), 最適 pH は 2 であった。本法の検出限界 ($3 S/N$) は, 50 pg/mL であった。再現性 ($n=14$) は, アンチモン 5 ng/mL に対して RSD 9.4% であった。河川水などの環境試料に多く含まれている元素を共存させ, アンチモン吸着量への共存元素の影響を調べた。マトリックス元素が $10^3 \sim 10^4$ 倍共存してもアンチモンの吸着量への影響はほとんど見られなかった。本法を河川水や雨水などの環境試料中アンチモンの分析に応用した。一定量のアンチモンを添加した場合の回収率は 99.5~114% であり, ほぼ満足のいく結果を得た。

4.2 クロムの定量⁷⁵⁾

タンタル線を試料水中に入れ, スターラー上で一定時間かくはんし, クロムを吸着させ, タングステンチューブアトマイザーに挿入して, 電熱原子化原子吸光分析を行った。分析条件は, 乾燥温度 100°C (10 秒間), 灰化温度 750°C (10 秒間), 原子化温度 2240°C (3 秒間), パージガス流量アルゴン 480 mL/min + 水素 20 mL/min であった。最適浸漬時間を検討したところ, 3 分間以降ではクロム吸光度がほぼ一定となったため, 最適浸漬時間を 3 分間とした。吸着に最適な pH を検討したところ, pH 3 でクロム吸収信号が最も高くなったため, 最適 pH は 3 とした。本吸着法によるクロムの検出限界 ($3 S/N$) は, 15 pg/mL であった。共存元素の影響を検討したところ, Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Pb, Zn 元素が $10^3 \sim 10^4$ 倍共存しても他元素の影響はほとんど見られなかった。再現性

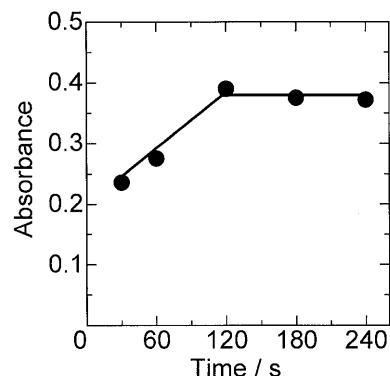


Fig. 10 Effect of immersing time on adsorption of Sb
Concentration of Sb: 5 ng/mL; pH: 2. Reproduced from Ref. 76 with permission, copyright 2003, Springer.

($n=10$) は, クロム 5 ng/mL に対して RSD 9.7% であった。クロム(III)と(VI)が同濃度の水溶液で測定を行ったところ, ほぼ同じ吸光度が得られた。本吸着法を河川水中のクロムの定量に応用したところ, 回収率 (96~100%) は良好な結果となり, 本法の有効性が示された。

4.3 ニッケルの定量⁷²⁾

タングステン箔 ($2 \times 3 \times 0.05$ mm) を用いて, ニッケルの吸着予備濃縮法を検討した。ニッケル元素を吸着させたタングステン箔は, 高純度水で洗浄した後, タングステンチューブアトマイザーに挿入し, 電熱原子化原子吸光分析を行った。ニッケルの測定条件は, 乾燥温度 100°C (20 秒間), 灰化温度 540°C (10 秒間), 原子化温度 2450°C (3 秒間), パージガス流量アルゴン 480 mL/min + 水素 20 mL/min であった。最適吸着 pH を検討したところ, pH 5 で最も高い吸光度を得た。ニッケル吸光度への浸漬時間の影響を検討したところ, 2 分間以降ではニッケル吸光度がほぼ一定となったため, 最適浸漬時間は 2 分間とした。本タングステン吸着法を利用したニッケルの検出限界 ($3 S/N$) は, 0.1 ng/mL であった。再現性 ($n=10$) は, ニッケル 10 ng/mL に対して RSD 5.0% であった。本法により河川水中のニッケルの定量を行ったところ, 回収率 93~102% であり, ほぼ満足のいく結果であった。

4.4 金の定量⁶⁸⁾

タングステン線 ($\phi 0.1 \times 5$ mm) への吸着により金の予備濃縮を行った後, タングステンチューブアトマイザーに挿入して, 電熱原子化原子吸光分析を行った。分析条件は, パージガス流量アルゴン 480 mL/min + 水素 20 mL/min, 乾燥温度 80°C (20 秒間), 灰化温度 410°C (10 秒間), 原子化温度 2240°C (3 秒間) であった。吸着のための最適 pH を検討したところ, 最適条件は pH 3 であった。浸漬

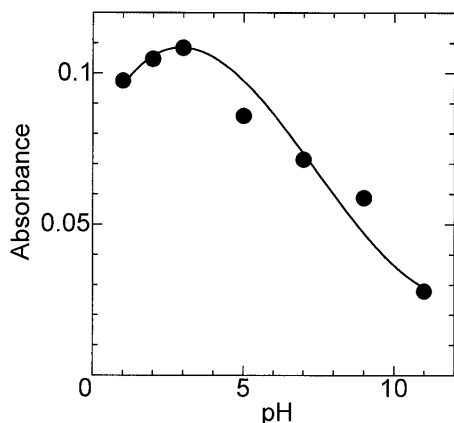


Fig. 11 Effect of pH on adsorption of Ag
Concentration of Ag: 0.5 ng/mL; immersing time: 90 s. Reproduced from Ref. 77 with permission, copyright 2004, Elsevier.

時間の影響を検討したところ、浸漬時間の増加につれて金の吸光度は増加し、15秒間以降ではほぼ一定であった。そこで、最適浸漬時間は15秒間とした。共存元素 (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Pb, Zn) が 10^5 倍存在する場合、金吸光信号への影響を調べた。他元素が共存しても金の吸光度はほとんど変化しなかった。本吸着法による金の検出限界 (3 S/N) は、1.6 pg/mLであった。再現性 ($n=10$) は、RSD 3.2%であった。本法を海水及び河川水中の金の定量に応用したところ、回収率 (92~97%) はほぼ満足のいく結果であった。

4.5 銀の定量⁷⁷⁾

タングステン線を利用して銀の吸着予備濃縮を行った後、その線をタングステンチューブアトマイザーに挿入し、電熱原子化原子吸光分析を行った。測定条件は、パーシガス流量アルゴン 480 mL/min + 水素 20 mL/min, 乾燥温度 100°C (10秒間), 灰化温度 500°C (10秒間), 原子化温度 2070°C (3秒間) であった。銀の吸光度への浸漬時間の影響を検討したところ、浸漬時間の増加につれて銀吸光度は増加し、90秒間以降ではほぼ一定であった。したがって、最適な浸漬時間は90秒間とした。銀の吸光度への pH の影響を検討した (Fig. 11)。pH 3 で銀の吸収信号が最も大きくなったため、最適 pH は 3 とした。銀吸光信号への共存元素の影響を検討した。検討した共存元素は、Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, Zn であった。これらの共存元素が $10^3 \sim 10^4$ 倍共存した場合、銀吸光度への影響を調べたところ、銀の吸光度にはほとんど影響を及ぼさなかった。本タングステン線吸着法による銀の検出限界 (3 S/N) は 5.0 pg/mL であった。再現性 ($n=7$) は、銀 0.5 ng/mL に対して RSD 8.2% であった。本吸着法により

河川水や雨水などの環境試料中の銀の定量を行ったところ、回収率は 100~114% であり、ほぼ満足のいく結果を得た。

4.6 Mg-W セルによる予備濃縮^{69)~71)73)74)}

マグネシウム金属板とタングステン金属板を組み合わせ、Mg-W セルを構成し、微量金属元素の濃縮に応用した。環境試料中のパラジウム、ロジウム、金、ビスマスの定量に用いた。

5 結 言

スラリーサンプリング法や金属吸着を利用した予備濃縮法への応用には、今後も更なる研究が必要であると思われる。最近、タングステンコイルアトマイザーに関する新しい展開⁷⁸⁾⁷⁹⁾や、タングステンフィラメントを用いたフラウンフォーファー効果を利用した原子吸光分析法⁸⁰⁾なども報告されており、タングステンやモリブデンを原子化部とする吸光分析法や発光分光分析法は、今後更に発展していくと考えられる。

文 献

- 1) 高橋 務, 大道寺英弘: “ファーンズ原子吸光分析”, (1984), (学会出版センター).
- 2) 大道寺英弘, 中原武利: “原子スペクトル”, (1989), (学会出版センター).
- 3) L. H. J. Lajunen: “Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission”, (1992), (Royal Society of Chemistry, Cambridge).
- 4) X. Hou, B. T. Jones: *Spectrochim. Acta, Part B*, **57**, 659 (2002).
- 5) E. Krakovská, D. Remereiová: *Spectrochim. Acta, Part B*, **58**, 1507 (2003).
- 6) J. A. Nóbrega, J. Rust, C. P. Calloway, B. T. Jones: *Spectrochim. Acta, Part B*, **59**, 1337 (2004).
- 7) K. Ohta, M. Suzuki: *Anal. Chim. Acta*, **104**, 293 (1979).
- 8) K. Ohta, M. Suzuki: *Anal. Chim. Acta*, **108**, 69 (1979).
- 9) M. Suzuki, K. Ohta: *Spectrochim. Acta*, **39B**, 473 (1984).
- 10) K. Ohta, S. Y. Su: *Anal. Chem.*, **59**, 539 (1987).
- 11) K. Ohta, T. Mizuno, S. Y. Su: *Anal. Lett.*, **20**, 1399 (1987).
- 12) K. Ohta, T. Mizuno: *Spectrochim. Acta*, **44B**, 95 (1989).
- 13) K. Ohta, S. Itoh, T. Mizuno: *Anal. Sci.*, **7** (Supplement), 457 (1991).
- 14) K. Ohta, M. Yokoyana, S. Kaneco, S. Itoh, T. Mizuno: *Anal. Chim. Acta*, **291**, 115 (1994).
- 15) K. Ohta, J. Ogawa, T. Mizuno: *Anal. Lett.*, **30**, 787 (1997).
- 16) S. Kaneco, K. Sasaki, K. Ohta, S. Itoh, T. Mizuno: *Microchim. Acta*, **131**, 205 (1999).
- 17) K. Ohta, M. Suzuki: *Talanta*, **22**, 465 (1975).
- 18) K. Ohta, M. Suzuki: *Anal. Chim. Acta*, **77**, 288 (1975).

- 19) K. Ohta, M. Suzuki: *Anal. Chim. Acta*, **85**, 83 (1976).
- 20) K. Ohta, M. Suzuki: *Anal. Chim. Acta*, **83**, 381 (1976).
- 21) K. Ohta, M. Suzuki: *Talanta*, **23**, 560 (1976).
- 22) K. Ohta, M. Suzuki: *Anal. Chim. Acta*, **96**, 77 (1978).
- 23) K. Ohta, M. Suzuki: *Talanta*, **25**, 160 (1978).
- 24) K. Ohta, M. Suzuki: *Talanta*, **26**, 207 (1979).
- 25) K. Ohta, M. Suzuki: *Anal. Chim. Acta*, **110**, 49 (1979).
- 26) K. Ohta, M. Suzuki: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **298**, 140 (1979).
- 27) K. Ohta, M. Suzuki: *Anal. Chim. Acta*, **107**, 245 (1979).
- 28) K. Ohta, M. Suzuki: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **302**, 177 (1980).
- 29) M. Suzuki, K. Ohta: *Anal. Chem.*, **53**, 9 (1981).
- 30) M. Suzuki, K. Ohta: *Talanta*, **28**, 177 (1981).
- 31) M. Suzuki, K. Ohta, T. Yamakita: *Anal. Chim. Acta*, **133**, 209 (1981).
- 32) M. Suzuki, K. Ohta, T. Yamakita, T. Katsuno: *Spectrochim. Acta*, **36B**, 679 (1981).
- 33) M. Suzuki, K. Ohta, T. Katsuno: *Microchim. Acta*, **78**, 225 (1982).
- 34) M. Suzuki, K. Ohta: *Anal. Chem.*, **54**, 1686 (1982).
- 35) M. Suzuki, K. Ohta: *Anal. Chim. Acta*, **151**, 401 (1983).
- 36) M. Suzuki, K. Ohta: *Anal. Chem.*, **57**, 26 (1985).
- 37) M. Suzuki, K. Ohta, K. Isobe: *Anal. Chim. Acta*, **173**, 321 (1985).
- 38) M. Suzuki, K. Ohta: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **322**, 480 (1985).
- 39) K. Ohta, T. Mizuno: *Microchem. J.*, **37**, 203 (1988).
- 40) K. Ohta, W. Aoki, T. Mizuno: *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**, 1027 (1988).
- 41) K. Ohta, W. Aoki, T. Mizuno: *Talanta*, **35**, 831 (1988).
- 42) K. Ohta, T. Mizuno: *Anal. Chim. Acta*, **217**, 377 (1989).
- 43) K. Ohta, T. Sugiyama, T. Mizuno: *Analyst*, **115**, 279 (1990).
- 44) K. Ohta, T. Sugiyama, T. Mizuno: *Anal. Chim. Acta*, **236**, 479 (1990).
- 45) K. Ohta, W. Aoki, T. Mizuno: *Chemia Analityczna*, **37**, 51 (1991).
- 46) K. Ohta, S. Kaneco, S. Itoh, T. Mizuno: *Anal. Chim. Acta*, **267**, 131 (1992).
- 47) K. Ohta, K. Mizutani, S. Itoh, T. Mizuno: *Microchem. J.*, **48**, 184 (1993).
- 48) K. Ohta, T. Ishiyama, M. Yokoyama, T. Mizuno: *Talanta*, **42**, 263 (1995).
- 49) K. Ohta, M. Yokoyama, J. Ogawa, T. Mizuno: *Microchim. Acta*, **122**, 61 (1996).
- 50) K. Ohta, M. Yokoyama, J. Ogawa, T. Mizuno: *Annali di Chimica*, **86**, 301 (1996).
- 51) K. Ohta, H. Uegomori, S. Itoh, T. Mizuno: *Microchem. J.*, **56**, 343 (1997).
- 52) K. Ohta, S. Itoh, T. Mizuno: *Talanta*, **38**, 871 (1991).
- 53) K. Ohta, S. Itoh, T. Mizuno: *Anal. Lett.*, **25**, 745 (1992).
- 54) M. Suzuki, K. Ohta, T. Yamakita: *Anal. Chem.*, **53**, 1796 (1981).
- 55) M. Suzuki, K. Ohta: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **313**, 34 (1982).
- 56) K. Ohta: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **326**, 132 (1987).
- 57) K. Ohta, S. Itoh, T. Mizuno: *Talanta*, **38**, 325 (1991).
- 58) K. Ohta, W. Aoki, T. Mizuno: *Microchim. Acta*, **100**, 81 (1990).
- 59) K. Ohta, S. Itoh, S. Kaneco, T. Mizuno: *Anal. Sci.*, **8**, 423 (1992).
- 60) S. Ahsan, S. Kaneco, K. Ohta, T. Mizuno, T. Suzuki, M. Miyada, Y. Taniguchi: *Anal. Chim. Acta*, **362**, 279 (1998).
- 61) S. Ahsan, S. Kaneco, K. Ohta, T. Mizuno, Y. Taniguchi: *Talanta*, **48**, 63 (1999).
- 62) S. Ahsan, S. Kaneco, K. Ohta, T. Mizuno: *Analisis*, **28**, 413 (2000).
- 63) Md. N. Amin, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, Y. Taniguchi: *Anal. Bioanal. Chem.*, **373**, 205 (2002).
- 64) Md. N. Amin, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta: *Microchim. J.*, **74**, 181 (2003).
- 65) Md. N. Amin, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta: *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **83**, 1035 (2003).
- 66) M. A. Rahman, S. Kaneco, T. Suzuki, H. Katsumata, K. Ohta: *ITE Lett. Batt. New Technol. Med.*, **5**, 363 (2004).
- 67) M. A. Rahman, S. Kaneco, T. Suzuki, H. Katsumata, K. Ohta: *Annali di Chimica*, **95**, 325 (2005).
- 68) K. Ohta, M. Yokoyama, J. Ogawa, T. Mizuno: *Analisis*, **22**, 22 (1996).
- 69) K. Ohta, J. Ogawa, T. Mizuno: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **357**, 995 (1997).
- 70) K. Ohta, J. Ogawa, T. Mizuno: *Analisis*, **25**, 1 (1997).
- 71) S. Kaneco, J. Ogawa, S. Itoh, K. Ohta, T. Mizuno: *Talanta*, **46**, 139 (1998).
- 72) K. Ohta, K. Ishida, S. Itoh, S. Kaneco, T. Mizuno: *Microchim. Acta*, **129**, 127 (1998).
- 73) S. Itoh, J. Ogawa, S. Kaneco, K. Ohta, T. Mizuno: *J. Environ. Anal. Chem.*, **69**, 181 (1998).
- 74) S. Itoh, S. Kaneco, K. Ohta, T. Mizuno: *Anal. Chim. Acta*, **379**, 169 (1999).
- 75) Md. N. Amin, H. Okada, S. Itoh, T. Suzuki, S. Kaneco, K. Ohta: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **371**, 1130 (2001).
- 76) Md. N. Amin, S. Kaneco, K. Nomura, T. Suzuki, K. Ohta: *Microchim. Acta*, **141**, 87 (2003).
- 77) M. A. Rahman, S. Kaneco, Md. N. Amin, T. Suzuki, K. Ohta: *Talanta*, **62**, 1047 (2004).
- 78) J. A. Rust, J. A. Nóbrega, C. P. Calloway, Jr., B. T. Jones: *Spectrochim. Acta, Part B*, **60**, 589 (2005).
- 79) J. A. Rust, J. A. Nóbrega, C. P. Calloway, Jr., B. T. Jones: *Spectrochim. Acta, Part B*, **61**, 225 (2006).
- 80) J. A. Rust, J. A. Nóbrega, C. P. Calloway, Jr., B. T. Jones: *Anal. Chem.*, **77**, 1060 (2005).

Atomic Absorption Spectrometry Using Tungsten and Molybdenum Tubes as Metal Atomizer

Satoshi KANECO¹, Hideyuki KATSUMATA¹, Tohru SUZUKI² and Kiyohisa OHTA¹

¹ Department of Chemistry for Materials, Graduate School of Engineering, Mie University, 1577, Kurimamachiya-cho, Tsu-shi, Mie 514-8507

² Environmental Preservation Center, Mie University, 1577, Kurimamachiya-cho, Tsu-shi, Mie 514-8507

(Received 6 November 2006, Accepted 6 March 2007)

We have developed a metal tube atomizer for the electrothermal atomization atomic absorption spectrometry (ETA-AAS). Tungsten, molybdenum, platinum tube atomizers were used as the metal atomizer for ETA-AAS. The atomization characteristics of various metals using these metal tube atomizers were investigated. The effects of heating rate of atomizer, atomization temperature, pyrolysis temperature, argon purge gas flow rate and hydrogen addition on the atomic absorption signal were investigated for the evaluation of atomization characteristics. Moreover, ETA-AAS with metal tube atomizer has been combined with the slurry-sampling techniques. Ultrasonic slurry-sampling ETA-AAS with metal tube atomizer were effective for the determination of trace metal elements in biological materials, calcium drug samples, herbal medicine samples, vegetable samples and fish samples. Furthermore, a preconcentration method of trace metals involving adsorption on a metal wire has been applied to ETA-AAS with metal tube atomizer.

Keywords : atomic absorption spectrometry; metal tube atomizer; trace metals; tungsten; molybdenum.