The Japan Society for Analytical Chemistry

高温炉原子吸光分析におけるセレンの原子蒸気温度とマトリックスモディファイアとの関係

平野　義博®，保田　和雄*，広川吉之助**

(1993年7月16日受理)

高温炉原子吸光法における，Seの原子蒸気温度を二線法により測定した．そして，種々のマトリックスモディファイアと上記の原子蒸気温度との関係について検討した．Pd又はRhを添加すると，Seの原子化開始時の原子蒸気温度は，Mn添加に比べて約400°C上昇した．これはSeがPd又はRhと金属間化合物を作り，活量係数が1.0より小さくなったと考えられる．更に，プラットホームを用いて原子化したときのSeの原子蒸気温度は，管壁からの原子化に比べ，約200°C上昇した．以上の方法を，実試料の例として尿に適用し，干渉について調べた．この場合にはSeの原子蒸気温度が異常に高くなった．これは“準励起状態”のSeの密度が増加したためであった．このような励起干渉は，多量の金属モディファイアや，還元剤の添加により抑制することができた．

1 緒　　言

Seは生体内に広く分布し，必須元素としての役割や，過剰摂取による中毒などとの関連から[1]，臨床検査分野において注目されている金属である．更に近年は環境分析分野でも，浄水の検査項目として取り上げられており[2]，Seに対する関心が高まっている．生体試料のように複雑なマトリックスを持つ試料中のSeを，高温炉原子吸光法により直接定量するには，マトリックスモディファイアの添加が不可欠である．これまでの報告ではSeのマトリックスモディファイアとして，Ni[3)4)]，Ag+Cu+Mg[5]，Pd+アスコルビン酸[6]，Rh[1]などが用いられている．しかし，これらのマトリックスモディファイアの作用について，詳細な解析がなされているものはあまり多くない．Teague-Nishimuraら[7]は，電子顕微鏡による分析から，高温炉内のSeとPdが1:1のモル比で存在することを見いだし，合金化していることを示唆した．又Oishiら[8]は，二線法(two-line method)により高温炉内でのPb，Sn，及びInの原子蒸気温度(effective atomic vapor temperatureを指す)を測定し，これらの金属がPdと合金を作り，金属間化合物の状態から原子化すると考えた．今回著者らはSeの原子蒸気温度を二線法により測定し，原子化におけるマトリックスモディファイアの効果について検討した．更に実試料における干渉を調べるために，その典型例として尿を選び，Seの励起干渉について調べた．

2 実　　験

原子吸光光度計は，日立製作所製Z-9000形多元素同時分析原子吸光分光光度計を用い，偏光ゼーマン法によるバックグラウンド補正を行った．高温炉としては，パイロコートグラファイトチューブ，及びこれにプラットホームを挿入したものを用いた．光源にはSeの無電極放電ランプ(EDL)を用いた．Seの原子蒸気温度は，Teruiら[9]の報告による二線法を用いた．すなわち基底状態からの吸収(196.0 nm)と，基底状態よりも少し高いレベル(“準励起状態”)からの吸収(204.0 nm)の同時測定より算出した．このときの補正係数は，Oishiら[8]の報告によるものを用いた．EDLを使用したときのSe濃度と吸光度の関係は波長196.0 nmにおいて吸光度1.0程度まで直線的であった．又この時，波長204.0 nmでは少なくとも吸光度0.2まで直線的であったので，原子蒸気温度の測定はこの直線関係が成り立つ範囲で行った．グラファイトチューブの管壁の温度の測定にはパイロメータとしてCHINO製2色温度計パイロスコープQを用いた．パイロメータの温度校正は，グラファイトチューブ内に置いた微量のPd(mp. 1554°C)及びIr(mp. 2457°C)の粉末の融解を基準に

* (株)日立製作所計測器事業部: 312　茨城県勝田市市毛882
** 東北大学金属材料研究所: 980　宮城県仙台市青葉区片平2-1-1

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

行った．一方，プラットホームの温度測定は，管壁からの放射が影響するためパイロメータによる直接測定はできない．このため数種の金属について管壁及びプラットホームから原子化を行い，このときの原子吸収の出現時間より算出する方法[10]を用い，参考温度として示した．高温炉の温度プログラムは，乾燥 70～110°C，40 s，灰化 110～500°C，10 s（共にランプモード），及び灰化 500°C，30 s とし，尿試料の場合はバックグラウンド吸収を下げるため灰化を 800°C まで上げた．原子化は 1500～2500°C，20 s（ランプモード）で緩やかに上昇させる方法（slow atomization）と，2700°C，5 s で光温度制御により急速に上昇させる方法（rapid atomization）の二つの方法を用いた．試料注入は付属のオートサンプラーを用いて行った．注入量は試料（Se 標準液又は尿）を 10 μl，及びモディファイアを 10 μl とした．

超純水は Millipore 製 Milli-Q plus システムにより作成した電気伝導率 0.06×10^{-6} S/cm 以下のものを使用した．界面活性剤として Sigma 製 Triton X-100 を用い，硝酸及び過硫酸カリウムは和光純薬工業製有害金属測定用を，アスコルビン酸は同社製試薬特級を用いた．マトリックスモディファイア及び Se 標準液は関東化学製原子吸光分析用標準液を 0.1 mol/l 硝酸で希釈して用いた．モディファイアとしては，Co，Mn，Cu，Cr，Ni，Pd，Rh（各 200 mg/l）について検討した．Se の濃度は，用いるモディファイアや加熱条件で吸光度が異なるので，各測定において，適当な吸光度の得られるように 400 μg/l から 50 mg/l の範囲で用いた．尿試料としては，健常者尿（比重 1.020）を 10 ml/l Triton X-100，0.1 mol/l 硝酸の溶液で 4 倍希釈して用いた．過硫酸カリウムあるいはアスコルビン酸を添加する場合は，最終濃度がそれぞれ 1% 及び 0.5% となるように，希釈時に添加した．

3 結果及び考察

まず，合金の生成から原子化までの過程を合金の状態図と対応させて考察するために，slow atomization で高温炉の管壁から原子化した Se の原子蒸気温度を測定した．各モディファイア存在下での Se 原子蒸気温度を Fig. 1 に示す．Se の原子化開始時間（原子吸収出現時間）における原子蒸気温度の正確な解析は難しいため，おおよその温度として括弧を付けて図に示した．この原子化開始時点の原子蒸気温度で比較すると，モディファイアとして Mn を用いたときが最も低く，600°C 付近から原子化が開始している．又 Co，Rh，Pd を用いたときが比較的高く 900～1000°C で原子化が開始しており，なかでも Pd を用いたときが最も高くなった．

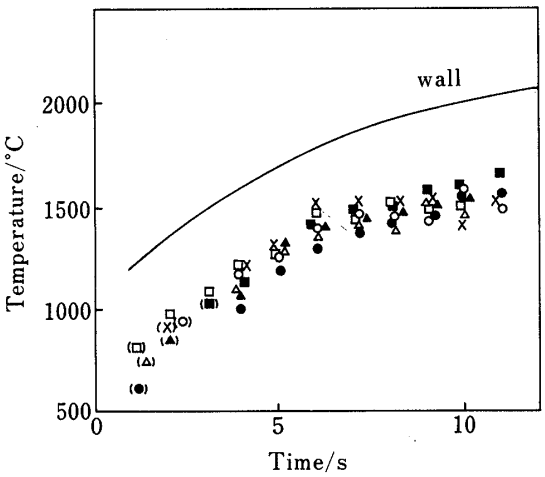

Fig. 1 Effective atomic vapor temperature of Se evolved from the tube wall by slow atomization in the presence of Co(○), Cr(△), Cu(□), Mn(●), Ni(▲), Pd(■), and Rh(×)
The wall temperature measured by a pyrometer was shown as a reference.

Fig. 2 に Mn-Se 系合金，Rh-Se 系合金，及び Pd-Se 系合金の状態図[11]を示す．Mn-Se 系では Fig. 1 の結果より，Se の原子化開始は 600°C 付近である．この温度では熱力学的に Mn は還元されていないと考えられ[13]，Fig. 2 に示すように金属間化合物の生成の前段階で原子化しているとみられる．又 Rh-Se 系では，Fig. 1 の結果より原子化開始は 900°C 付近であるため，グラファイトチューブ内で還元され，Fig. 2 に示すような金属間化合物を生成した状態から原子化していると考えられる．Pd-Se 系では，原子化の開始は 1000°C 付近であり，同じく還元されて金属間化合物を生成し，その後に原子化が進んでいると考えられる．

一般に金属間化合物を生成すると，目的元素の活量係数は 1.0 以下になるということが多い．このような場合には Se の蒸気圧が下がるので，比較的高い温度まで蒸発が抑えられる．その後，合金の融点に達すると蒸発量が増加し，急速に原子化が起こる．Se の合金については，活量あるいは活量係数に関する報告がほとんどないが，原子化の開始温度が上昇することから考えて，Rh-Se 系及び Pd-Se 系では活量係数が 1.0 より小さくなっていると考えられる．

今回検討したモディファイアの中で，Pd と Rh が特に原子化開始時の蒸気温度が高く，マトリックスモディファイアとして有望であった．Fig. 3 は rapid atomization により管壁及びプラットホームから蒸発した Se の

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

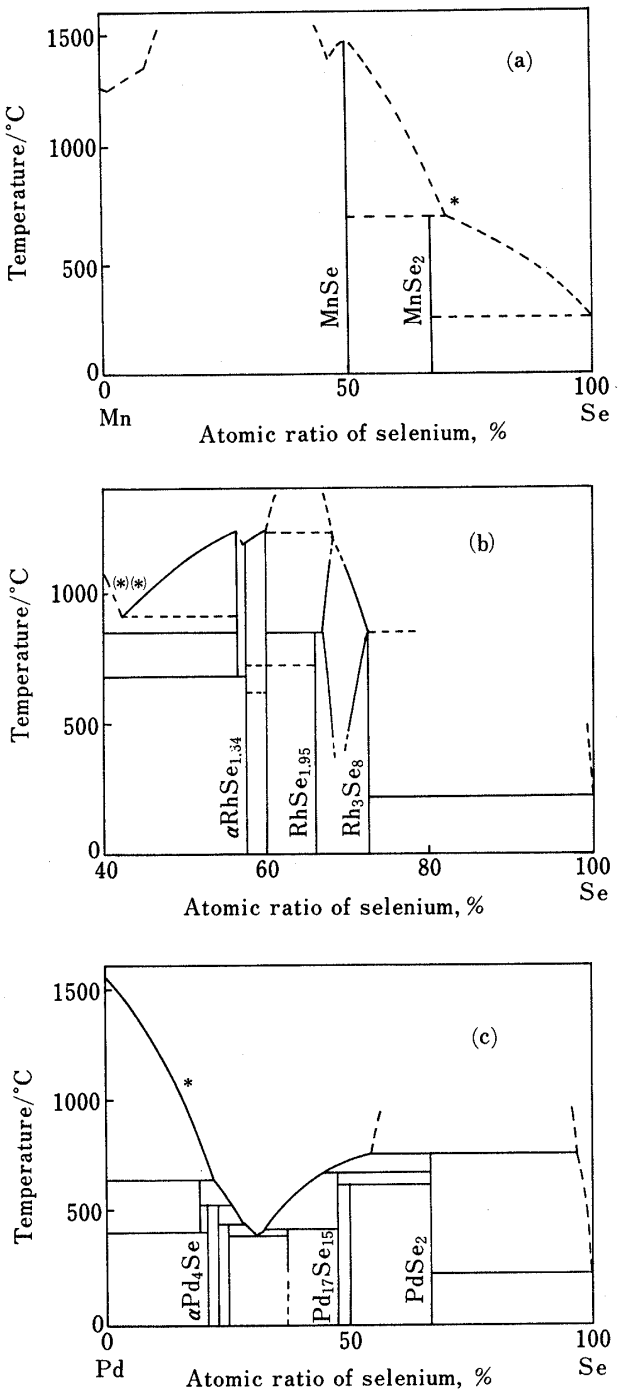

Fig. 2 Phase diagrams of Mn-Se alloy(a), Rh-Se alloy(b), and Pd-Se alloy(c)[11]
Asterisk indicates the beginning of Se atomization.

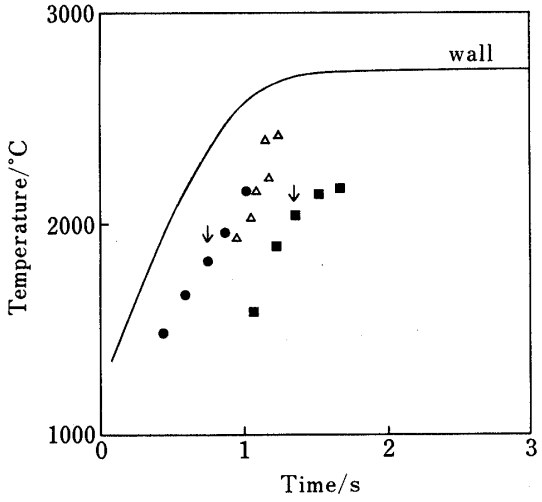

Fig. 3 Effective atomic vapor temperature of Se evolved from the tube wall (●) and the platform (■) by rapid heating in the presence of a Pd modifier
Arrows indicate maximum absorbance of Se (196.0 nm). The temperature of the wall and the platform (△) is shown as a reference.

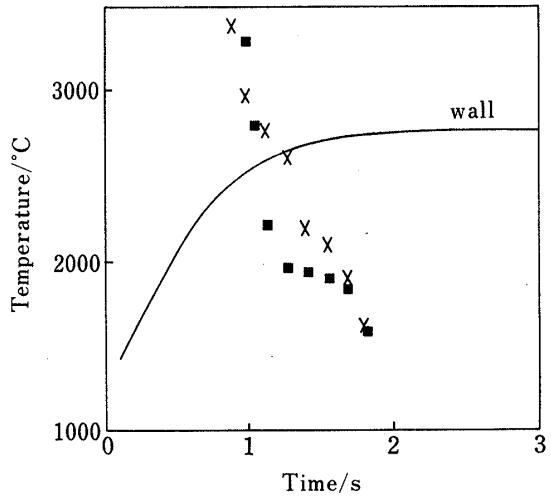

Fig. 4 Effective atomic vapor temperature of Se in urine evolved from the platform in the presence of Pd (■) and Rh (×) modifier

原子蒸気温度を示す．Fig. 1 に示した slow atomization に比べて，Se の原子蒸気温度は全体的に 500°C 程度高くなっている．又 Se の最大吸収が得られる温度を比較すると管壁からの原子化に比べてプラットホームからの原子化の方が約 200°C 上昇している．このようなプラットホームの効果により，Se の原子蒸気温度を上げることによって，実試料での干渉が抑制されると考えられる．

次に，実試料の分析で見られる干渉を調べるために，その典型的な例として尿を用いて検討を行った．Fig. 4 にプラットホームから蒸発した尿中の Se の原子蒸気温度を示す．Pd，及び Rh モデファイアを用いたときの原子蒸気温度は，共に 2000°C から 3000°C 以上と，非

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

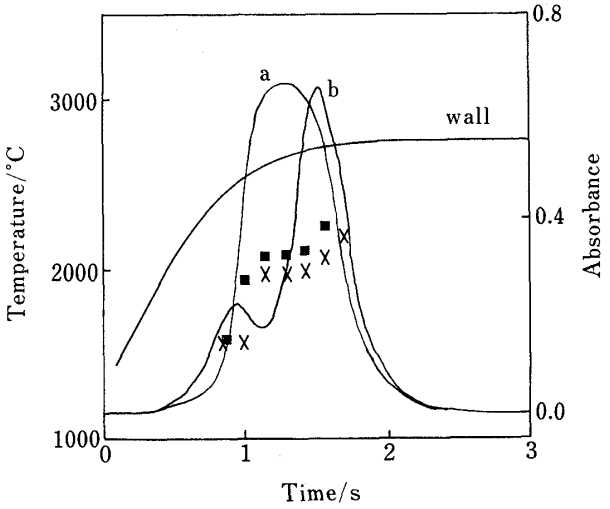

Fig. 5 Effective atomic vapor temperature of Se in urine evolved from the platform in the presence of 1000 mg/l of Pd(■) and 1000 mg/l of Rh(×)
Absorbance profiles at 196.0 nm in the presence of Pd (a) and Rh (b) are also shown.

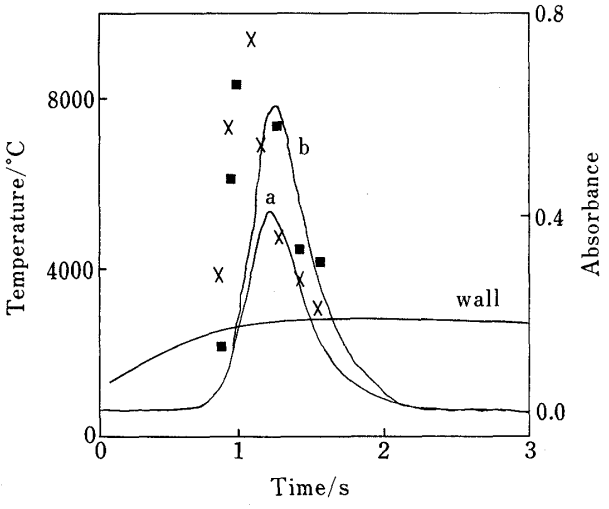

Fig. 6 Effective atomic vapor temperature of Se in urine evolved from the platform in the presence of Pd+$K_2S_2O_8$ (■) and Rh+$K_2S_2O_8$ (×)
Absorbance profiles at 196.0 nm in the presence of Pd (a) and Rh (b) are also shown.

常に高くなった．このことは，単味の水溶液の場合と比べて，196.0 nm での吸光度と，204.0 nm での吸光度との比が下がったことを意味している．これは，尿試料においては，基底状態の Se の原子密度以上に“準励起状態”の Se の原子密度が増えていることを示している．一般に尿試料の場合には，共存するリン酸や硫酸などによる干渉があるといわれている．これには，化学干渉ばかりでなく，上述の励起干渉のような物理干渉も含まれていることが分かったので，この励起干渉について更に調べた．

“準励起状態”に励起された Se の原子蒸気を基底状態に戻すには，遷移金属の蒸気を共存させる方法が考えられる．ここで既に用いた遷移金属（Pd，Rh モディファイア）の濃度（200 mg/l）では，励起干渉を抑制しきれないことが考えられるので，モディファイアの濃度を上げ，同様に Se の原子蒸気温度を測定した．その結果を Fig. 5 に示す．この場合，原子蒸気温度は 2000°C 程度となり，“準励起状態”の Se を減少させる効果が見られた．一方，Se の原子化信号のプロファイルは，Rh モディファイアを用いた場合には，ダブルピークとなった．この原因としては，Rh-Se の合金の状態図（Fig. 2）において Se の原子化開始点が 2 か所考えられることと，関係があるのかもしれない．

尿中ヒ素の定量では，有機ヒ素を分解するために過硫酸カリウムを添加する方法が報告されている[12]．これと同様に，Pd あるいは Rh（いずれも 1000 mg/l）と共

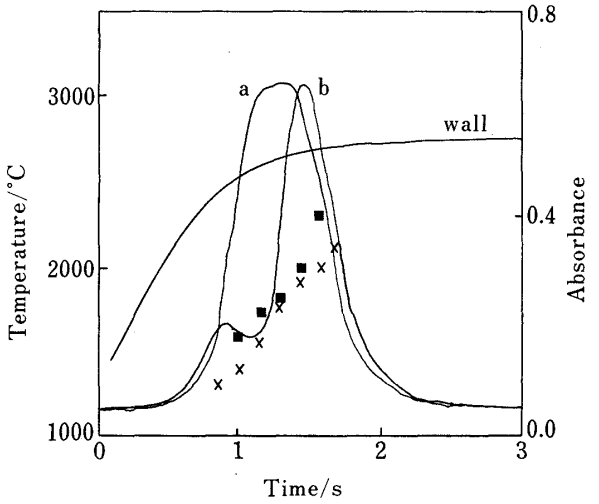

Fig. 7 Effective atomic vapor temperature of Se in urine evolved from the platform in the presence of Pd+Ascorbic acid (■) and Rh+Ascorbic acid (×)
Absorbance profiles at 196.0 nm in the presence of Pd (a) and Rh (b) are also shown.

に過硫酸カリウムを添加し，Se の原子蒸気温度を測定した結果を Fig. 6 に示す．原子化信号のプロフィルは単一になったが，原子蒸気温度の値は 8000°C 以上と，予想に反する結果となった．そこで逆に還元剤としてアスコルビン酸を添加した結果を Fig. 7 に示す．Rh を用いたときのダブルピークは変わらないが，原子蒸気温度はかなり下がり，単味水溶液での Se の原子蒸気温度とほぼ同じ程度となった．以上のことから尿試料において

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

は，なんらかの酸化物，あるいはもとから共存している硫酸塩，燐酸塩，又は過硫酸カリウムの分解による酸化反応が干渉していると考えられる．Styris ら[14]は高温炉から蒸発した蒸気の質量分析を行い，Se に硝酸パラジウムを共存させた場合に，Se の酸化物が生じていることを報告している．本実験では途中の過程でどのような物質が生成しているかは分からないが，原子化の過程でこうした化合物が分解するときに起こるエネルギーの授受の結果として，Se が“準励起状態”に励起されてしまったと考えられる．尿試料の分析では，酸化物などの生成を防ぐこと，あるいはエネルギーの授受により準励起状態に上がった金属原子を基底状態に戻すために，多量の金属モディファイアや還元剤を添加することが有効なことが分かった．これにより励起干渉を除くことができる見通しを得た．

以上検討したように，金属間化合物を作るモディファイアを用いることにより原子化の開始温度を高くできた．更に，プラットホームの使用により，Se の原子蒸気温度を上昇させることができた．又尿を例に用いて分かった励起干渉（“準励起状態”の密度の増加）は，多量の金属モディファイアや還元剤などの添加で，“準励起状態”の密度を下げることにより，抑制することができた．これによって尿のような実試料の直接分析の可能性が得られた．

（1993 年 6 月，第 54 回分析化学討論会において，一部発表）

文　献

1) 井村敏雄，黒田満彦：臨床検査，**34**，1423（1990）．
2) 八木美雄，辻　昌美，池田鉄哉：水道協会雑誌，**62**，7（1993）．
3) G. Alfthan, J. Kumpulainen: *Anal. Chim. Acta*, **140**, 221 (1982).
4) L. J. Dillon, D. C. Hilderbrand, K. S. Groon: *At. Spectrosc.*, **3**, 5 (1982).
5) G. Morisi, M. Patriarca, A. Menotti: *Clin. Chem.*, **34**, 127 (1988).
6) B. E. Jacobson, G. Lockitch: *Clin. Chem.*, **34**, 709 (1988).
7) J. E. Teague-Nishimura, T. Tominaga, T. Katsura, K. Matsumoto: *Anal. Chem.*, **59**, 1647 (1987).
8) K. Oishi, K. Yasuda, K. Hirokawa: *Anal. Sci.*, **7**, 883 (1991).
9) Y. Terui, K. Yasuda, K. Hirokawa: *Anal. Sci.*, **7**, 599 (1991).
10) S. R. Koirtyohann, R. C. Giddings: *Spectrochim. Acta*, **39**, 407 (1984).
11) T. B. Massalski: “*Binary Alloy Phase Diagrams*”, (1990), (ASM International, Materials Park, Ohio).
12) D. E. Nixon, G. V. Mussmann, S. J. Eckdahl, T. P. Moyer: *Clin. Chem.*, **37**, 1575 (1991).
13) J. F. Elliott, M. Gleiser: “*Thermochemistry for Steelmaking*”, Vol. 1, (1960), (Addison-Wesley, New York).
14) D. L. Styris, L. J. Prell, D. A. Redfield, J. A. Holcombe, D. A. Bass, V. Majidi: *Anal. Chem.*, **63**, 508 (1991).

☆

Relationship between effective atomic vapor temperature of selenium and matrix modifiers in graphite furnace atomic absorption spectrometry.

Yoshihiro HIRANO, Kazuo YASUDA* and Kichinosuke HIROKAWA** (*Instrument Division, Hitachi Ltd., 882, Ichige, Katsuta, Ibaraki 312; **Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Sendai-shi, Miyagi 980)

The effective atomic vapor temperature of Se, in the presence of different matrix modifiers, in the graphite furnace used for atomic absorption spectrometry was studied by the two-line method. In the presence of Pd or Rh, the effective atomic vapor temperature of Se at the beginning of atomization was raised by about 400°C compared to that in the presence of Mn. Pd and Rh make intermetallic compounds with Se, and it is presumed that the activity coefficients of Se became less than 1.0, thus atomization was raised to higher temperature. The effective atomic vapor temperature of Se atomized from the platform was raised by 200°C compared to atomization from the tube wall. Excitation interferences were investigated by using a urine sample, in which typical severe interferences exist. The effective atomic vapor temperature of Se in the presence of an oxidizing agent was raised to more than 8000°C, because the amount of Se in a “metastable state” was increased by an energy transfer process. This interference was lessened by increasing the amount of Pd or Rh, and by adding a reducing agent.

(Received July 16, 1993)

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Keyword phrases

effective atomic vapor temperature of selenium; matrix modifier; graphite furnace AAS; urine.

NII-Electronic Library Service