

バッチ式水素化物発生—加熱石英管原子吸光法による 環境水中のヒ素, セレン, アンチモンの分析

渡辺 信久

大阪市立環境科学研究所
(〒543 大阪市天王寺区東上町8-34)

[平成6年3月16日受理]

Determination of Arsenic, Selenium and Antimony in Natural Waters by Batch Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry Equipped with Flame Heated Quartz Tube

Nobuhisa WATANABE

Osaka City Institute of Public Health and Environmental Sciences
(8-34, Tojo-cho, Tennoji-ku, Osaka 543)

[Received March, 16, 1994]

Summary

This paper presents an analytical method for arsenic, selenium and antimony in natural water samples using batch hydride generation atomic absorption spectrometry equipped with a flame heated quartz tube.

The system is applicable for the measurement of sub $\mu\text{g/L}$ level of these elements in water samples. The concentration of hydrochloric acid in the sample and amount of injected sodium borohydride was optimized for each element. For complete reduction of antimony (V) to stibine, both potassium iodide and thiourea were found effective. Reduction of selenium (VI) to selenium (IV) was accomplished by heating the sample in 6M hydrochloric acid to 90°C for 20 to 30 min. This method was then applied to environmental samples. Arsenic was found in a range of sub $\mu\text{g/L}$ in fresh water samples and a few $\mu\text{g/L}$ in sea water samples. Selenium was not detected. Antimony was found in a range of 0.2 to 4 $\mu\text{g/L}$. One sample exceeded the guideline (2 $\mu\text{g/L}$) set by the Japan Environment Agency.

Key words: Arsenic, Selenium, Antimony, Hydride generation, Atomic absorption spectrometry.

1. はじめに

1993年に行われた環境基準の改正の中で、ヒ素 (As), セレン (Se), アンチモン (Sb) の基準値が変更・追加された¹⁾。Asは従来の環境基準50 $\mu\text{g/L}$ から10 $\mu\text{g/L}$ へ基準値の強化, Seは新規の環境基準として10 $\mu\text{g/L}$ が, Sbは要監視項目 (新規)として2 $\mu\text{g/L}$ が, それぞれ決められた。これらの基準値に対して, 測定結果は

1桁下の数値まで報告することが求められている。すなわち, 定量可能な分析下限値として, 1 $\mu\text{g/L}$, 1 $\mu\text{g/L}$, 0.2 $\mu\text{g/L}$ が必要である。

上記3元素は水素化ホウ素ナトリウムの作用で揮発性の水素化物を生成する半金属であるため, この性質を利用した分析方法が適用できる²⁻⁷⁾。現在, フローインジェクション方式の水素化物発生装置が市販されており, これを原子吸光法 (AAS) あるいは誘導結合プラズマ原

子発光法 (ICP-AES) で検出する方法がある。しかし、この方法では、検出限界は $\mu\text{g/L}$ レベルであるものとされ、試料によっては前濃縮を要することも考えられる。また、フロー方式の水素化物発生装置に、一度、水素化物発生を妨害する試料を注入してしまうと、経路が汚染され、その後に標準物質を注入しても水素化反応が進まない等の実用上の問題もある。

一方、水素化反応を単純なバッチ方式で行い、発生した水素化物を AAS で検出する方法がある⁴⁾。著者は、この装置を試作し、上記 3 物質について適用を試みた。その結果、 $\mu\text{g/L}$ 以下のレベルの定量が可能であった。そのうえ、1) 迅速に分析ができる、2) 妨害物質が入っても回復が容易である、3) 装置自体が安価である等の特徴がある。装置と操作方法、分析条件の考察、実試料への適用例をここに報告する。

2. 方法

2.1 装置

装置を図 1 に示す。水素化物発生容器には、100ml 容 (内径 25mm, 高さ 260mm) の比色管を用いた。キャリアガスとして 1500mL/min の窒素ガスを流す。水素化ホウ素ナトリウム溶液を、1.0mL のポリプロピレン製シリンジで、サンプルの底部に注入できるようになっている。容器からパージされた水素化物は、シリコンチューブ (3×5 mm, 長さ 800mm) を通り、石英管に導入される。石英管は、島津製作所製 HVG-1 の部品を用いた。石英管は、原子吸光光度計 (島津製作所製

AA-670) のバーナーヘッドの上に設置され、アセチレン-空気フレームで加熱される。

2.2 試薬

As, Se, Sb の標準溶液 1000mg/L を希釈し、各元素濃度 1 mg/L の混合標準液を作成した。さらに分析の直前に、これを希釈し、10 $\mu\text{g/L}$ の溶液を作成した。なお、Se (VI) の標準溶液として、セレン (VI) 酸ナトリウム (Na_2SeO_4) を 0.1M 塩酸に溶解して調製した。

その他の試薬は以下のものを用いた。

塩酸：和光純薬製有害金属測定用をそのまま用いた。

4% 水素化ホウ素ナトリウム水溶液：ナカライテスク製有害金属測定用を用いた。

なお、溶液の安定化を図るために、1% の水酸化ナトリウム (特級) を同時に溶解した。

1 M ヨウ化カリウム溶液：ヨウ化カリウム (特級) 166g を 1 L の蒸留水に溶解した。

0.1M チオ尿素溶液：チオ尿素 (特級) 3.8g を 500ml の蒸留水に溶解した。

2.3 操作

試料調製の後に、水素化物発生一定量を行う。分析条件の一覧を表 1 に示す。

As の試料調製：

最高 25mL の試料と、10mL の 12M 塩酸および 2 ml の 1 M ヨウ化カリウムを水素化容器に入れ、全量を 40ml とする。

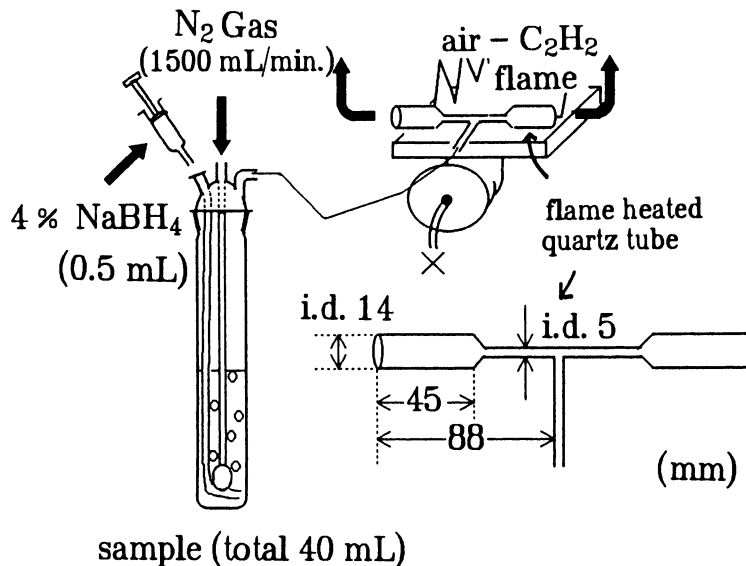


Fig. 1 Apparatus of Batch Hydride generation atomic absorption spectrometry

Table 1 Analytical Conditions

	A s	S e	S b
Preparation			
Maximum Sample Valume(ml)	25	10	30
Prereduction			
1M KI (ml)	2	-	1
0.1M Thiourea (ml)	-	-	1
HCl reduction	-	6MHCl, 90 °C 20~30min.	-
Hydride generation			
N ₂ (mL/min)	1500	1500	1500
HCl 12M HCl(ml)	10	10	5
4%NaBH ₄	0.5	0.5	0.5
Atomic absorption spectrophotometer			
Atomization	Heated quartz Cell(air-C ₂ H ₂)		
Lamp Current(mA)	5	10	5
Wavelength(nm)	193.7	196.0	217.6
Slit wide(nm)	1.0	0.3	0.2
Background Correction	non	D ₂ lamp	non

Sbの試料調製:

最高30mLの試料と、5 mLの12M塩酸、1 mlの1 Mヨウ化カリウム及び1 mlの0.1Mチオ尿素を水素化容器に入れ、全量を40mLとする。

Seの試料調製:

試料中の全溶存Se(IV価およびVI価)を調べるためには、Se(VI)をSe(IV)に予め還元して置く必要がある。予備還元は以下の方法で行った。最高10mlの試料と12M塩酸10mlを水素化容器に入れ、全量を20mlとする。これを、20~30分間、90℃の湯浴に浸す。これを放冷し、40mLとする。なお標準物質(Se(IV)の溶液)の分析の際は、湯浴に浸さず、10mlの12M塩酸とあわせて、全量を40mlにした後、すぐに分析した。

水素化物発生-定量:

窒素ガスで約20秒パージして、経路内の空気を追い出す。0.5mlの4%水素化ホウ素ナトリウム溶液を、シリ

ンジより一気に注入する。原子吸光度計の条件は表1に示す通りである。

3. 結果・考察

3.1 定量範囲

得られるチャートの例を図2に示す。定量は、ピーク高さ/面積のどちらでも可能である。通常は、ピーク高さで定量することとした。各元素のブランク値と1%吸収感度を表2に示す。

ブランク値は、As, Sbでそれぞれ、6.9ngおよび1.5ngであり、特にAsでは、検量線の最小量である2ngよりも大きな値を示した。ただしこの値は、試薬の使用量、純度により変化する。Seについては、D₂補正をしているため、S/N比が大きく、相対的にブランク値は無視できるものであった。

1%吸収感度は、ランプからの入射光の1%が吸収さ

れる(吸光度 (absorbance) = 0.0044となる)ときの分析元素量(濃度)を表すもので、元素間の相対的な感度を示す。最も感度がよいのはSbで、ついでAs, Seであった。どれも、1 ng付近であり、コールドトラップを備えた分析装置を用いた既往の報告⁸⁻¹²⁾と同等であった。

検出限界は、As, Sbについては、ブランク値の3σ値に基づいて算出した。一方、SeではS/N比の3倍のピーク高さをブランク値とした。これらの数値から、As(最大サンプル量: 25mL)での検出限界は0.04 μg/L,

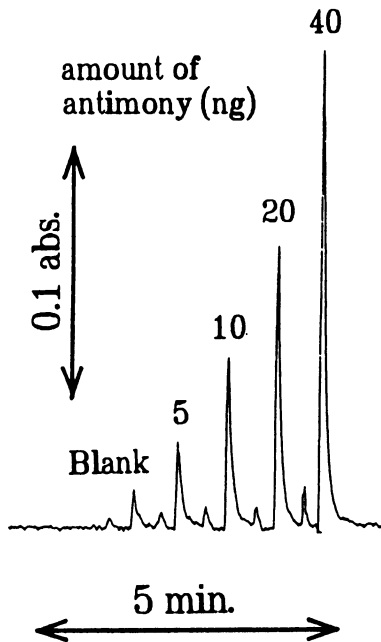


Fig. 2 Analytical Chart (Standard Solution of Antimony)

Sb(最大サンプル量: 30mL)での検出限界は0.02 μg/L, Se(最大サンプル量: 10mL)での検出限界は0.2 μg/Lとなる。これらは、環境基準および要監視項目指針値の濃度レベルを調べるのには十分である。

水素化物を石英管に導入して原子吸光法で検出する方法は、既に多く報告されている。石英管の加熱方式としては、本報告で述べている炎による加熱 (flame heated quartz tube)⁴⁾の他に、電気加熱式 (Electrothermal quartz tube)^{12,13)}と、空気と水素をキャリアガスと同時に石英管に導入し、管内で燃焼する方法 (flame in tube)⁸⁻¹¹⁾があり、それらで報告されている1%吸収感度も、ngオーダーである。感度的には、若干、本方法の方が上回っているが、これは石英管の形状に由来するものである。すなわち、中心部の内径を5 mmと細くすることによって、感度の上昇を得ている。中心部分も両端部の内径14mmと同じ内径を持つ石英管を試したところ、感度は2分の1程度に減少した。従って、石英管の内径を細くして、原子の蒸気密度を高めることが、感度上昇に寄与しているものと考えられる。

Seの分析波長では、水素化ホウ素ナトリウム注入直後に、水素ガスあるいは水素ガスと空気の爆発に由来するピークが現れる。Örenmarkら¹²⁾は、水素化ホウ素ナトリウムにけい酸ガスが酸性の試料と接触した際に気相に放出され、これが吸収するものとしている。このピークはD₂補正をすることで、完全に除去できる。しかしこのピークは、大きさが一定しているので、D₂補正をしなくても、ピーク面積をもとに定量すれば分析ができる。検出限界を下げることを指向して、無電極放電ランプ (EDL) などの高輝度ランプを用いた場合、D₂補正はできないケースがあるが¹²⁾、その場合でもピーク面積をもとに定量すれば、上記の妨害ピークは問題にならない。

Table 2 Sensitivity, Blank and Detection Limit

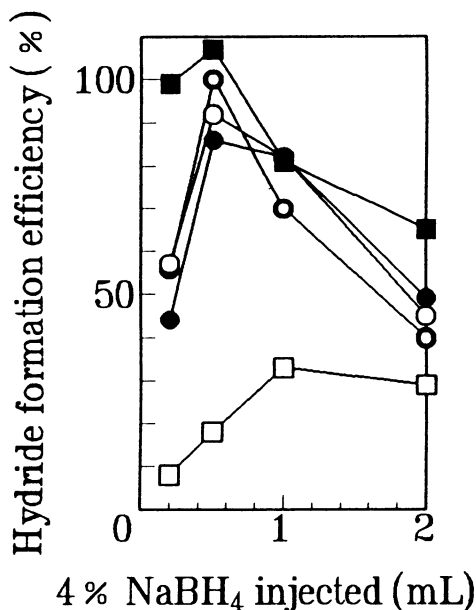
	A s	S e	S b
Blank (ng)	6.9	-	1.5
1% Absorbance (ng)	0.93	1.2	0.84
D. L.			
Baseline 3 S/N (ng)	-	1.7	-
Blank 3σ (ng)	0.87	-	0.63
Minimum detection (ng)	2	5	2

キャリアーガスの流速を落とすことで、管内の滞留時間を増やし、感度の上昇を試みたが、水素化物発生時に大量に発生する水素ガスによって、流量が急激に変動し、分析の不安定化を招いた。また、石英管の両端から放出される水素ガスの爆発がおこる。そこで、キャリアーガスの流量を上げることで、感度を犠牲にして、分析の安定化を図った。

3. 2 水素化条件の検討

塩酸濃度と、水素化ホウ素ナトリウムの注入量で、水素化物の発生効率が変化する。最適な酸の種類・濃度は既によく調べられており⁴⁻⁷⁾、おおよその見当はつくが、最適条件の範囲(分析の安定性に影響する)を調べるため、塩酸濃度として、0.6, 1.2, 2.4, 4.8, 6.0M, 水素化ホウ素ナトリウムの注入量として、0.2, 0.5, 1.0, 2.0mLについて、水素化物発生効率を調べた。

図3に、Seの場合の結果を示す。2.4Mの塩酸濃度で水素化ホウ素ナトリウム注入量0.5mLのときのピーク面積を100(%)として、表示している。塩酸濃度2.4~



symbol: ● 0.6M HCl
 ○ 1.2M HCl
 ○ 2.4M HCl
 ■ 4.8M HCl
 □ 7.2M HCl

Fig. 3 Hydride Formation Efficiency of Selenium (IV)

4.8M, 水素化ホウ素ナトリウムの注入量0.5mLが最適であった。水素化ホウ素ナトリウムの注入量が増えると、感度が落ちるのは、水素ガスの発生が多すぎて、石英管での滞留時間が下がるためと考えられた。

3. 3 予備還元方法の検討

水中のAsはⅢ価とⅤ価, SeはⅣ価とⅥ価, SbはⅢ価とⅤ価と、それぞれ2通りの形態を持つ。塩酸と水素化ホウ素ナトリウムだけによる反応では、As(Ⅲ)は十分に水素化されるが、As(Ⅴ)の水素化の効率は十分ではない。Sb(Ⅲ)とSb(Ⅴ)も同様である。Se(Ⅳ)は十分に水素化されるが、Se(Ⅵ)は全く水素化されない。これらの性質を利用して、水素化の条件を工夫して、As^{8,9)}, Sb¹¹⁾, Se^{10,12)}の価数別の形態分析ができる。しかし、本報告では、価数によらず全量を分析することを目的としているので、予備還元の方法を検討した。

1) Asの予備還元

ヨウ化カリウムを共存させることが有効であるとされており^{6,14)}、2mLの1Mヨウ化カリウムを試料中に加えることとした。

2) Seの予備還元

試料を塩酸性として、加熱することでSe(Ⅵ)→Se(Ⅳ)の還元反応が行われる^{10,12,15)}。しかし加熱し過ぎると、SeCl₄を生成して揮散することが知られている¹⁵⁾ので、ケルダールフラスコなどの還流機能を持った器具を用いて、還元効率と揮散損失がないことを確認する必要がある。

本法では、背の高い比色管を水素化物発生容器に使用したので、これをそのまま用いると便利である。従って、6M塩酸に調製した試料(全量で20mL)を湯浴中につけて、比色管の上部に還流用のロートを乗せて、還元反応の効率を調べた(図4参照)。50ngのSe(Ⅵ)を加熱塩酸で還元した後分析し、50ngのSe(Ⅳ)のピーク(高さ)を基準として、還元効率を調べた。

70℃以上で還元反応は十分に進行し、98℃でも揮散による損失は見られなかった。また、還流用のロートをつけずに実験したところ、30分の経過後にも、揮散の損失は見られなかった。この時、比色管の上部は30~50℃である。

3) Sbの予備還元

Sbの予備還元としてヨウ化カリウムを使用する方法が見られる^{6,8)}。一方、チオ尿素²⁾を推奨するものもある。チオ尿素は、重金属等による水素化反応の妨害をマスキングする作用⁵⁾があり、Sbの予備還元機能とあわせて、両方の効果が期待できる。そこで、ヨウ化カリ

ウムと、チオ尿素の効果を調べる実験を行った。

1 M ヨウ化カリウムおよび0.1M チオ尿素を、0, 1, 2, 5, 10, 15mL 添加して、既知量のSbを分析し、そのピーク高さでピーク面積を調べた。結果を図5に示す。ピーク高さで評価すると、チオ尿素よりもヨウ化カ

リウムの方が、効果が大きい。一方、ピーク面積で評価すると、双方の試薬の効果は同等であり、2 mLを添加すれば、予備還元は十分であった。ヨウ化カリウムは反応速度を早める機能があると考えられた。

しかし、ヨウ化カリウムはブランク値が高く(1 M ヨウ化カリウムで1 ngSb/mL以上)、多く加えないほうが良い。そこで、水素化の妨害をマスキングする効果も期待して、それぞれの試薬を1 mLづつ加えることとした。

3. 4 分析の安定性

1) 標準溶液

1 mg/L レベルの標準溶液の濃度の変化は問題にならないが、Sbの標準溶液で価数の変化が起こる。Andreaeら¹¹⁾は、Sb(III)は、蒸留水中でSb(V)に変化することを述べている。実際、彼らの報告の中で、天然水中のSbは、95%以上がV価であり、熱力学的にもV価が安定であるとしている。しかし、標準溶液は、III価のもの(SbCl₃)を希釈したものであり、保存している間に水中で変化しているものと考えられる。実際、購入した直後の標準溶液ではヨウ化カリウムやチオ尿素などの予備還元を行わなくても、予備還元しない場合の70~80%のピークが得られたが、日を経るごとに、このピークは小さくなる。ただし実用上は、分析毎に予備還元しているので、問題はない。Seの価数は、標準溶液を作成して3ヶ月経過しても、変化は見られなかった。

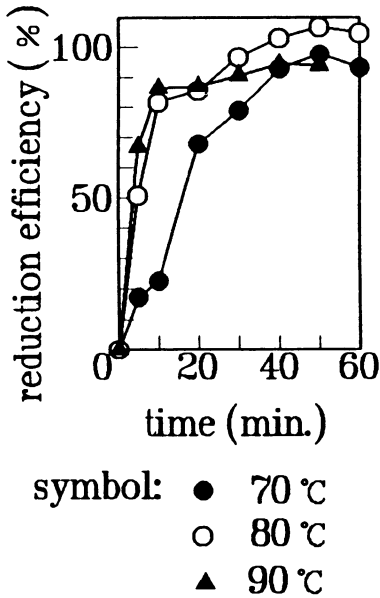
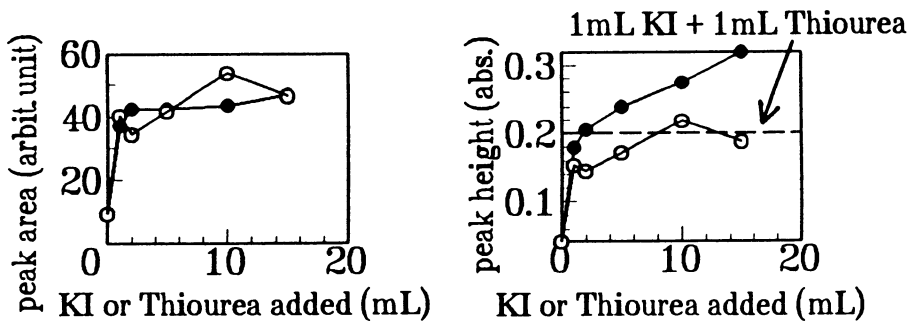


Fig. 4 Prereduction of Selenium (VI) to Selenium (IV) in 6M HCl



(a) Peak Area

(b) Peak Height

symbol: ● 1 M KI solution
○ 0.1 M Thiourea solution

Fig. 5 Prereduction of Antimony (V) to Antimony (III) by KI of Thiourea

(a) Peak area

(b) Peak hight

2) 検出器の感度

分析初期に、ブランクで非常に大きなピークが見られた。このブランクが安定するまで、火をつけてから5分間、ブランク5検体くらいの「空打ち」をする必要がある。加熱石英管の中での原子化は、単なる熱によるものではなく、管内で発生するラジカルによるものであると考えられており¹⁶⁾、このラジカル活性が定常状態になるまで、「空打ち」が不可欠である。

加熱石英管は、100~200検体ごとに1~2%のフッ酸に浸して洗浄した。キャリアガスで運ばれる塩類によって石英管の内壁が汚染され、感度の低下を招く。これを回復するのに、フッ酸洗浄が有効である。

4. 実試料への適用

大阪市域の河川水、海水中のAs, Se, Sbを、本分析法で測定した。ポリエチレン瓶に採水した試料を、ろ過あるいは酸分解などの前処理をせずに、10mLの試料を分取して分析した。

定量限界としては、検量線最小量(As, Sbは2 ng, Seは10ng)を用い、As:0.2 $\mu\text{g/L}$, Se:0.5 $\mu\text{g/L}$, Sb:0.2 $\mu\text{g/L}$ とした。結果を表3に示す。AsおよびSeについては、添加回収実験を同時に行った。Asの水

素化回収率は、86~137%、Seの塩酸還元-水素化の回収率は94~113%であった。また、Sbの分析に際しては、1検体について2回づつ分析を行い、平均値を測定値とした。

Asは海水中で数 $\mu\text{g/L}$ 含まれることが知られている⁹⁾。今回の測定でも、淡水と海水で有意にAsの濃度に差が見られた。一方、Sbは河川水と海水との間で、有為な濃度の差は見られなかった。なお、河川水の1地点において、要監視項目指針値の2 $\mu\text{g/L}$ を越えるものがあつた。Seは検出されなかった(検出限界0.5 $\mu\text{g/L}$)。環境水中の濃度レベルが0.1 $\mu\text{g/L}$ 付近である^{10,15)}ので、妥当な結果といえる。

なお、これらの元素は、環境水中に有機態として存在し得ることが知られている⁸⁻¹²⁾。これらの水素化効率、無機態と異なるが、通常、天然水中での有機態の存在比率は、全量の数%にも満たない^{8,9,11)}ので、ここでは酸分解を行わなかった。しかし、人為的に有機態のこれらの元素が使用されている周辺で得られる試料では、注意深い酸分解が必要と考えられる。

5. 結論

バッチ式水素化物発生-加熱石英管原子吸光法を用い

Table 3 Concentration of Arsenic, Selenium and Antimony in River, Estuarine and Sea Waters

	Point	As ($\mu\text{g/L}$)	Se ($\mu\text{g/L}$)	Sb ($\mu\text{g/L}$)
River Water	A	0.66 (106)*	n.d. (101)*	0.32 [†]
River Water	B	0.66 (95)	n.d. (113)	4.0
River Water	C	0.58 (97)	n.d. (109)	1.2
Estuarinn Water	D	1.1 (106)	n.d. (111)	0.53
Estuarinn Water	E	1.2 (116)	n.d. (97)	0.45
Estuarinn Water	F	0.41 (119)	n.d. (94)	0.47
Estuarinn Water	G	0.79 (112)	n.d. (107)	0.61
Estuarinn Water	H	2.4 (86)	n.d. (99)	1.1 [‡]
Sea Water	I	1.3 (91)	n.d. (95)	0.24
Sea Water	J	3.0 (137)	n.d. (97)	0.65 [‡]

* Recoveries (%) of As and Se

† Average of Sb in 2 replicate experiments

‡ Value in Single experiment

た環境水中の As, Se, Sb の測定方法について検討した。検出限界は, As : 0.04, Se : 0.2, Sb : 0.02 $\mu\text{g/L}$ であった。検討した分析条件は, 水素化反応の際の塩酸濃度と水素化ホウ素ナトリウムの注入量, Se の加熱塩酸処理による予備還元の方法, Sb の予備還元におけるヨウ化カリウムとチオ尿素の効果である。さらに, 本方法を実環境中の試料に適用したところ, 特に分析に妨害は生じなかった。10 試料のうち, 1 試料が, Sb の要監視項目指針値である 2 $\mu\text{g/L}$ を越えた。

本稿をまとめるに当たって, 大阪府立大学中原武利教授より, 有益な助言を受けた。ここに感謝の意を表します。

和文要約

バッチ式水素化物発生-加熱石英管原子吸光法による $\mu\text{g/L}$ 以下の環境水中のヒ素, セレン, アンチモンの測定方法について述べた。水素化反応の際の最適な塩酸濃度と水素化ホウ素ナトリウム注入量を調べた。ヒ素, セレンについては, 試料を 40mL の 3 M 塩酸溶液に調製後, 0.5mL の 4 % 水素化ホウ素ナトリウムを注入する。アンチモンについては, 1.5M 塩酸溶液に調製後, 0.5mL の 4 % 水素化ホウ素ナトリウムを注入する。アンチモンの予備還元には, ヨウ化カリウムとチオ尿素の双方とも効果が見られた。セレン (VI) の予備還元は, 6 M 塩酸に調製した試料を 90°C で 20~30 分間加熱するのがよい。この方法を環境試料に適用したところ, 河川水中のヒ素は, $\mu\text{g/L}$ 以下, 海水中のヒ素は数 $\mu\text{g/L}$ であった。セレンは検出されなかった。アンチモンは, 0.2~4 $\mu\text{g/L}$ の範囲で検出され, 1 つの試料で, 要監視項目指針値である 2 $\mu\text{g/L}$ を越えた。

文 献

- 1) 早見輝好: 水質基準の改定について, 水環境学会誌, Vol.16, 224-230, (1993)
- 2) 原田勝仁: 水素化物発生原子吸光法, pp131-136, 「環境庁水質分析マニュアル」, 森田昌敏, 石黒智彦編, 環境化学研究会, (1993)
- 3) 松原道夫: ICP 発行分光分析法, pp166-172, 「環境庁水質分析マニュアル」, 森田昌敏, 石黒智彦編, 環境化学研究会, (1993)
- 4) Thompson, K. C. and Thomerson, D. R.: Atomic absorption studies on the determination of antimony, arsenic, germanium, lead, selenium, tellurium and tin by utilizing the generation of covalent hydrides., *Analyst*, **99**, 595-601, (1974)
- 5) 中原武利: 水素化物発生法を用いる原子スペクトル分析, **1982**, 904-912, (1982)
- 6) Nadkarni, R. A.: Applications of hydride generation-atomic absorption spectrometry to coal analysis., *Anal. Chim. Acta*, **135**, 363-368, (1982)
- 7) 中村 智, 服部幸和, 中本雅雄: 水素化物生成/ICP 発光分析法によるヒ素, アンチモン, ビスマス, セレン, テルル, ゲルマニウムおよびスズの定量に関する基礎的検討 (第 1 報) - 測定条件に関する検討, : (第 2 報) - 共存元素による干渉の除去に関する検討, 大阪府公害監視センター所報調査研究編, Vol. 13, 3-26, (1992)
- 8) Andraea, M. O.: Determination of arsenic species in natural waters., *Anal. Chem.*, **49**, 820-823, (1977)
- 9) 田中 茂, 金子正秀, 今野芳幸, 橋本芳一: 液体窒素トラップを組み合わせた還元酸化原子吸光法による天然水中の無機およびアルキルヒ素化合物の分別定量, 分析化学, Vol. 32, 535-541, (1983)
- 10) Cutter, G. A.: Species determination of selenium in natural waters., *Anal. Chim. Acta*, **98**, 59-66, (1978)
- 11) Andraea, M. O., Asmode, J, Foster, P. and Luc, V.: Determination of antimony (III), antimony (V) and methylantimony species in natural waters by atomic absorption spectrometry with hydride generation., *Anal. Chem.*, **53**, 1766-1771, (1981)
- 12) Örenmark, U, Pettersson, J. and Olin, Å.: Determination of total selenium in water by atomic absorption spectrometry after hydride generation and preconcentration in a cold trap system., *Talanta*, **39**, 1089-1096, (1992)
- 13) Chau, Y. K., Wong, P. T. S. and Goulden, P. D.: Gas chromatography-atomic absorption spectrometry for the determination of tetraalkyllead compounds., *Anal. Chim. Acta*, **85**, 421-424, (1976)
- 14) JIS K102
- 15) Raptis, S. E., Kaiser, G. and Tölg, G.: A survey of selenium in the environment and a critical review of its determination at trace levels., *Fres. Z. Anal. Chem.*, **316**, 105-123, (1983)
- 16) Nakahara, T.: Hydride generation techniques in atomic spectroscopy., "Advances in atomic spectroscopy", Vol. 2, JAI Press Inc., Greenwich, Connecticut, U.S.A., in press.