

渡辺信久(2003)気相試料導入の原子スペクトル分析-水素化物発生・石英管原子吸光法からラジオ波ヘリウムプラズマによるハロゲン定量への軌跡-. プラズマ分光分析研究会、03 筑波セミナー、53-64 2003 Jul10-11, 産業技術総合研究所 筑波センター

気相試料導入の原子スペクトル分析

- 水素化物発生・石英管原子吸光法からラジオ波ヘリウムプラズマによるハロゲン定量への軌跡 -

京都大学 環境保全センター 渡辺信久
watakama@eprc.kyoto-u.ac.jp

1 はじめに

原子吸光分析による Hg や As の分析を飛躍的に改善した気相試料導入法は、方法論としては、1970 年代に大幅な進歩をとげた。有機金属のスペシエーションの方法としても、有機 As でとてもスマートな方法が開発された。しかし、それに続く、有機 Sn のスペシエーションは、有機スズ水素化物の不安定さ故、安定した分析を続けることが非常に困難であった。また、無機金属の水素化物発生法であっても、Se や Sb の環境分析では、As や Hg ほど単純ではなく、悩ましい問題を抱えていた。しかしそれらは、「成功物語」を追い求める分析化学の性質上、議論にのぼることも少なく、そのことが学者と実務者との間に溝をつくる構造になっていると考えている。

著者は、その研究生生活の相当部分を、有機スズ分析や Sb 分析等の、「苦勞多く実り少ない」実務者側の分析ノウハウの体得に費やしてきた。本稿の 3 分の 2 はその経験と考察をつづったものである。

一方、原子発光分析については、手探り状態で研究を始めたのだが、関連する科学技術の急激な進歩に助けられ、自分の力量以上の分析装置の完成に至ることができた。本稿の後半部分 3 分の 1 は、その幸運の状況を述べる。ただし、それにまつわる失敗と考察に関する少々の記述をお許しいただきたい。

2 水素化物発生・パーティトラップ・加熱石英管原子吸光分析

2.1 分析方法の概要

船底塗料のトリブチルスズ (TBT) が問題となったのは 1980 年頃からであったが、そのころ、既に、有機ヒ素化合物については水素化物発生-パーティトラップ-原子吸光法 (Andreae 1977, Braman et al 1977) が成功しており、有機ヒ素化合物が海草類に多く含まれることが話題となっていた。スズについても、ヒ素と同じ方法が適用できるはずだと、1979 年に Hodge et al および Braman and Tompkins により、別々に、有機スズへの応用が発表された。方法の概略は以下の通りである。水中のヒ素やスズなどの半金属類は、水素化ほう素ナトリウムと反応し、揮発性の有機ヒ素・有機スズ水素化物を生成する。これをキャリアーガスで水試料からパーティジし、液体窒素に浸したトラップ/カラムで捕集・濃縮する。このトラップ/カラムを徐々に加熱して、沸点の低い有機ヒ素・有機スズ水素化物をパーティジし、石英管内水素炎-原子吸光光度計で定量する。もちろん、現在も、市販装置は存在しない。

著者は、1988 年、大学院修士課程 2 回生のとき、この方法にチャレンジしたのだが、当時身近にあった関連する市販品は、柳本製作所製のヒ素分析用の石英管電熱装置 HYD-2 であった。1990 年末頃に安定した分析を繰り返すことが可能となったが、そのときの、装置の構成図を図 1 に示す。検出器としての「石英管内水素炎-原子吸光光度計」は、HYD-2 に試料ガスを導入する手前で水素と空気を混合するという方法で実現した。それ以外は、全て、手作りであった。

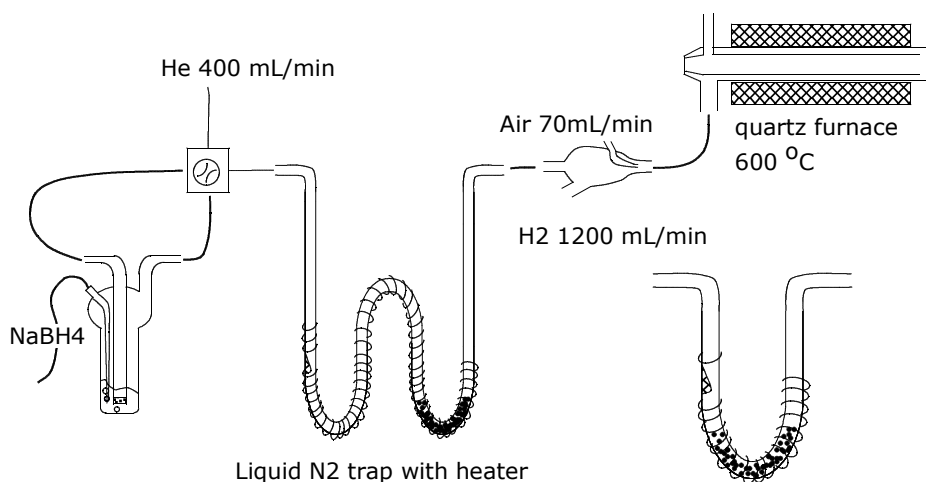


図1 w字管を用いた水素化物発生-パージトラップ-原子吸光法

2.2 トラップ/カラムについて

この上なく苦労したのは、トラップ/カラムについてであった。不安定な有機スズ水素化物を吸着・分解させずにトラップ/カラムからパージするというのは、ひどく困難なことであった。揮発性の高いメチルスズ水素化物を分析するのであれば、水素化物発生容器とトラップ/カラムの間に、冷却除湿管を設置すればよい。しかし、沸点が比較的高いブチルスズ水素化物を分析するためには、それを取り外さなければならない(表 1 に有機スズ水素化物の沸点と蒸気圧を示す)。すると、水蒸気と試料水ミストがトラップ/カラムに到達し、その後の加熱によってトラップ/カラムが活性化し、有機スズ水素化物の吸着・分解を引き起こす。分析チャート上は、まったくピークがでないこととなる。

表 1 有機スズ水素化物の蒸気圧

MeSnH ₃	0~1.4	/760
Me ₂ SnH ₂	35	/760
Me ₃ SnH	59	/760
BuSnH ₃	98~100	/760
Et ₃ SnH	39	/ 12
PhSnH ₃	57~64	/106
Bu ₂ SnH ₂	70	/ 12
Bu ₃ SnH	76~81	/ 0.7
Ph ₂ SnH ₂	89~93	/ 0.3
Ph ₃ SnH	168~170	/ 0.3

単位: °C/mmHg

参考文献

- ・Wilkinson G (ex ed) Comprehensive organometallic chemistry, Pergamon Press, ISBN 0-08-025269-9 (1982)
- ・Grayson M (ex ed) Encyclopedia of chemical technology 3rd ed. Vol 23, John Wiley & Sons (1983)

初期の文献では、シラン化処理をしたガラスウールが使用されており、先駆者である Hodge et al は、「トラップ/カラムが活性化すると分析が不可能になるので、繰り返し分析は 5 回まで」と述べている。その後、有機スズ水素化物の分離を改善するために、ガスクロマトグラフの充填剤(代表的なものは、3% OV-1 on 40/60 mesh Chromosorb W AW-DMCS)が使用されるようになったが、1986 年発表の論文でも、「分析は 15 回まで」と記述されるなど、この課題は、解決不可能なことに思われた(表 2 に、トラップ/カラムの活性化の対策を一覧した)。

表 2 トラップ/カラムの劣化対策

研究者	用いたトラップ/カラム	カラムの劣化(活性化)に関する記述
Hodge ら (1979)	グラスウールを詰めたガラス管	5 検体で劣化
Donard ら (1986) Randall ら (1986)	パイレックス管; 3% SP-2100 Chromosorb G AW-DMCS TFE チューブ; 3% SP-2100 Chromosorb G AW-DMCS	15 検体で充填剤を交換 15 検体で充填剤を交換
Coony ら (1988)	TFE チューブをガラス管の中に挿入する ;3% SP-2100 Chromosorb G AW-DMCS もしくは、3% OV-101 Chromosorb G AW-DMCS	
Balls ら (1987)	ガラス管とグラスウール、ともにシラン化処理 ;Half packed column	毎日シラン化処理をする
Valkirs ら (1987)	ガラス管; 3% OV-1 Chromosorb W HP	
Stallard ら (1987)	シラン化処理をしたパイレックス管 ; 3% OV-1 Chromosorb W HP	ヘリウムガスの流量を低く保つ 分析の度にカラムの空焼き。
渡辺 (1994)	シラン化処理をしたパイレックス W 字型管 ; 3% OV-1 Chromosorb W W AW-DMCS	分析の度にカラムの空焼きを行う。

ところで、Braman ら (1977, 1979) は、実用的なトラップ/カラムとして half packed column を提唱していた。U 字管の前半部を空の状態にして後半部に充填剤を詰めたものである。Braman らの 1979 年の論文では、メチルスズを中心として取り扱い、ブチルスズは対象に入っていなかったため、当初は、著者は参考にすることもなかったのであるが、ホウケイ酸ガラスで作成したトラップ/カラムのガラス表面が白濁していく状況を観察しているうちに、half packed column の有効性に気づいた。著者は、この half packed column をより確実なものとするために、図 1 に示す w 字管を使用することとした。パイレックス管で w 字管を作成し、シラン化処理を施した後、後半の U 字の部分に充填剤を詰めた。このことによって、有機スズ水素化合物と同時にキャリアーガスによって運ばれてくる水分と塩分は、前半の空の部分で捕集され、充填剤の活性化を抑制することができた。トラップ/カラムの加熱の際に、水分は蒸気としてカラムを通過し、塩分は前半の U 字管部分に残留する。この方法によって、0.1 μgSn/L レベルの分析を連続して続けることができ、トリブチルスズ化合物の環境運命に関する実験を進めることができた。

なお、この過程で、ガラス表面のシラノール基やシラン化処理に関する知識を身につけることができた。文献等で見かけることもあるが、分析化学の基礎として重要な事項であると考えるので、図 2 にそのメカニズムとシラン化処理の方法を記した。

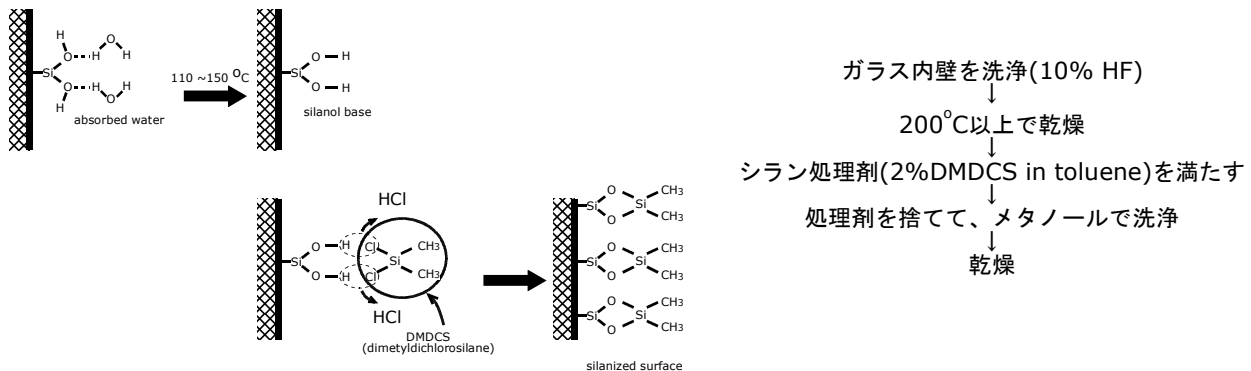


図2 シラン処理のメカニズムと方法

3 バッチ式水素化物-加熱石英管-原子吸光法

3.1 装置

環境分析の実務者レベルでは、水素化物発生-原子吸光法は、1980年代にはAsの分析方法の代名詞のように扱われたが、1993年の環境基準の大改正に伴って、SeとSbが新たに環境基準および要監視項目として組み入れられ、水素化物発生法を必要とする元素が3元素に増えた。前出の有機スズの分析を手がけていた著者にとっては、バッチ式で分析することが当然のように見え、図3に示す装置を製作した(渡辺1994, Watanabe et al 1998)。試験管にガスバブラーと水素化ほう素ナトリウム注入装置を取りつけただけの簡単な水素化物発生装置と、T字型の石英管にニクロム線を巻き付けて加熱するだけの簡単なものであったが、5~10mLの試料から2~3ngのAs,Sbを検出することが可能であった。

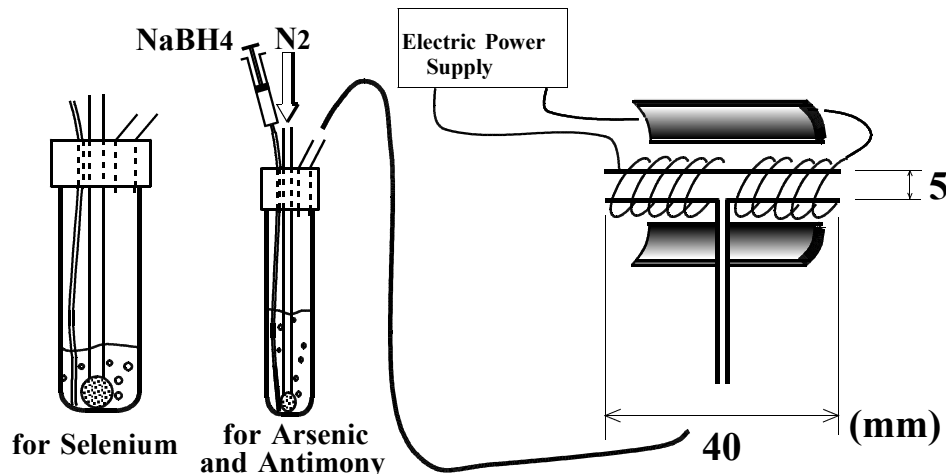


図3 バッチ式水素化物発生-加熱石英管原子吸光法の装置

しかし、この単純な工作は、市販化されるに至らなかった。当時、金属元素の分析は原子吸光分析法から、一斉分析の可能なICP発光分析法へ移行しつつある時期であったので、水素化物発生法も、ICP発光分析装置に接続可能であることが求められた。バッチ式の装置は、水素化ほう素ナトリウム注入時に発生する大量の水素ガスによってプラズマを消灯してしまうため、不向きとされた。また、すでに、連続で水素化物を発生させる装置は市販されており、それに比べて図3の工作は、あまりに装置が簡単すぎて、商品としての魅力がなかったのだろうと今でも思っている。なぜならば、著者の知っている範囲でも、P.E社の水素化物発生-原子吸光法の装置は自動化されたバッチ式であり、バッチ式自体が悪いのではないと考えられるからである。

3.2 いくつかの阻害要因について

3.2.1 Seと水

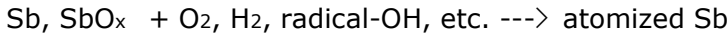
Seの分析は、図3に示すとおり太い試験管を用いる必要があった(Watanabe et al 1999)。液面を下げ、キャリアガスと水滴飛沫が同伴するのを防ぐためである。また、キャリアガスを送るチューブはテフロンチューブではうまくいかず(ピークが不安定、もしくは出ない)、シリコンチューブもしくはPVC系のものが、よかった(安定した分析を続けることができる)。さらに、安定して除湿を行うため、試料を分析直前まで氷冷した。

これは、Seと水素の化合物(H_2Se)が水に対して非常に不安定であり、それを解決する手段であった。しかし、定量的な検証が難しいこの種の現象は、分析化学分野での研究発表の題材にはなりにくく、実際、文献中でも図表になることなく、文章で複雑な言い回しで表現されることが多かった(Oerenmark et al 1992)。一方で、このような分析の阻害要因は、実務者側からは最も知りたい情報である。

3.2.2 石英管でのメモリー

Sbの分析では、メモリー現象がしばしば見られた。100ng程度の大量のSbを検出した直後に、ブラン

ク試料を分析すると、かなり大きなメモリーピークが出現し、ブランク試料の注入を続けるうちに、このメモリーピーク小さくなる。この現象については、Sb が加熱石英管の表面で吸着するためであると考察した(図 4 参照, Watanabe et al 1999)。すなわち、SbH₃ が試料から加熱石英管に送られるのであるが、原子化の後、石英管出口付近で金属 Sb もしくは酸化物として、石英管の内壁に吸着する。それでも、わずかの Sb 蒸気を石英管表面から発生しており、それが次の試料と共に送られてくる水素と OH ラジカル等によって、再度の励起を受ける。



この現象は、As や Se では観察されることは希であり、Sb の分析時に際だつものであった。同様の問題は、Pb についても確認されている (Forsyth and Marshall, 1985)。この対策として、石英管の形状を、図 4 に示すとおり、ガス出口部分での空冷領域を排除することとした。完全にメモリーを克服するには至らなかったが、改善は見られた。しかし、実試料の分析を行う際には、同じ試料を 2 回ずつ分析して、前回の影響が残っていないことを確認する方法をとった (Watanabe et al 1998)。

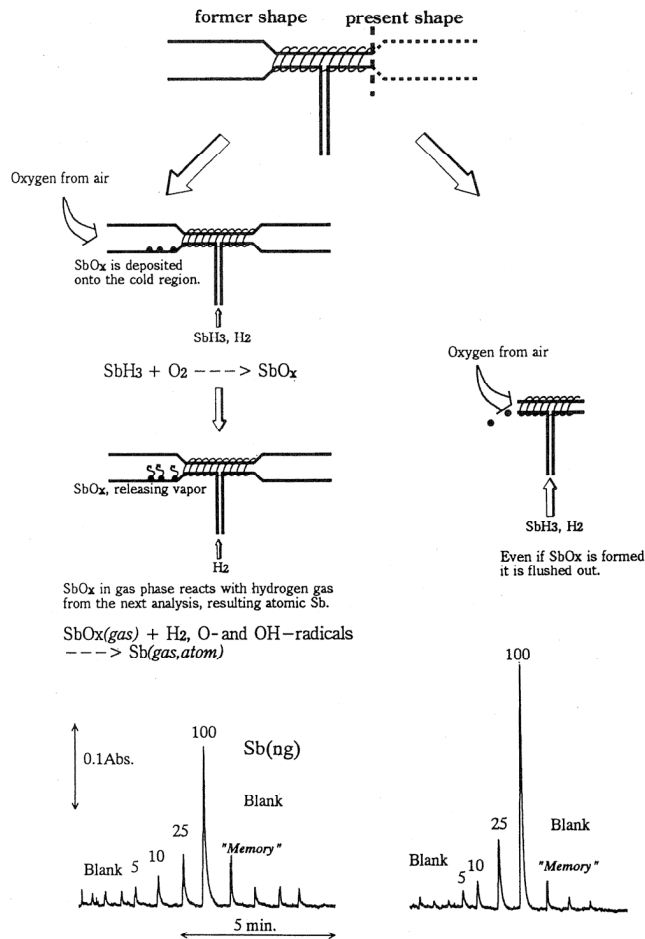
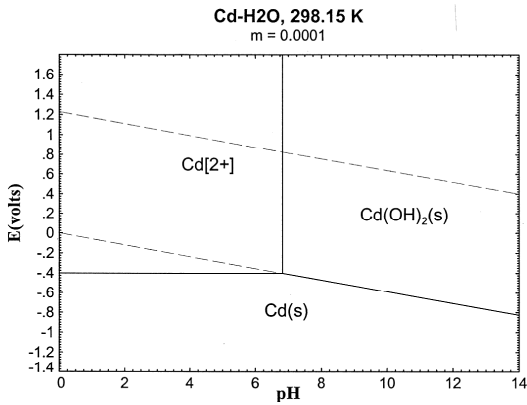


図4 Sb分析におけるメモリー現象とその回避

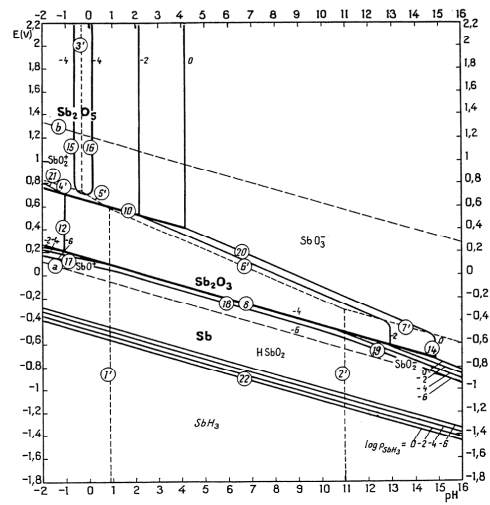
3.3 廃棄物中の Sb 分析

Sb は都市ごみ焼却飛灰中で、Zn と並んで特異的に地殻濃度との比 (Enrichment Factor) が著しく高い元素である。すなわち、天然のバックグラウンドに比して、人為的な環境汚染の寄与が、際だって高い。著者の主題とする研究テーマは、廃棄物処理に伴う元素の挙動であり、Sb は人為的なバックグラウンド攪乱の格好の題材であると考え、Sb の都市ごみ中での由来を調べた。都市ごみ試料を、厨芥類、紙類等に分類・破碎した後に、湿式分解し、分析する。通常、湿式分解は、金属が強酸・強酸化雰囲気領域でイオン化

する(図 5(a))という前提で、硝酸を中心とした酸分解を行う。しかしながら、Sb は、強酸化雰囲気で Sb_2O_5 の沈殿を生成する(図 5(b))。すなわち、強酸・強酸化雰囲気が金属の不溶化を招く希なケースの一つである。



(a) Cd(一般的な金属の例)
FactSageによる計算結果



(b) Sb(強酸化雰囲気です沈殿生成)
M Pourbaix 1974

図5 pH-Ehダイアグラム(プルベール線図)

Sb の分析のための酸分解で、硝酸を使用すると不都合が起こることを述べた文献は多く見られた(Kuldvere 1989, Ogura and Tokuno 1995)が、その解決策の一つが、過剰の硫酸を存在させておくことであった(Bajo and Suter 1982)。すなわち、Sb は硫酸根を錯イオン配位子として溶解する。このことは、伝統的な窒素分析の手法であるケルダール分解が Sb 分析の酸分解としてふさわしいということを示すものであった(Watanabe 1998, 1999)。金属分析の前処理には敬遠されがちな硫酸であるが、都市ごみのルーチン分析である窒素分測定のためのケルダール分解液が Sb の分析に適用できた。従って継続した調査を行うことができ、乾燥した都市ごみ可燃物中の Sb 濃度にして 10~100mg/kg であることが明らかとなった。また、この方法は、都市ごみを試料とした中性子放射化分析とのクロスチェックも行い、良好な結果を得ることができた(図 6)。

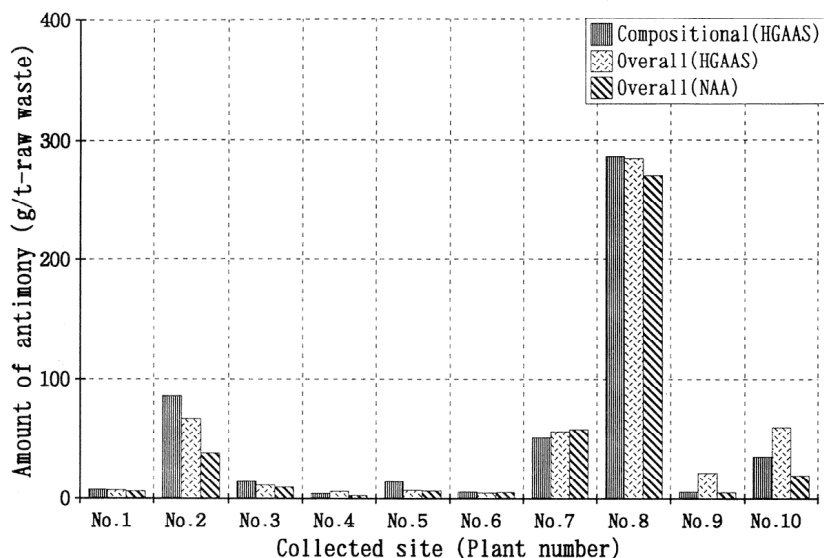


図6 都市ごみ中のSb分析における
ケルダール分解-HGAAS法と中性子放射化分析法との比較

4 ハロゲン定量の必要性

4.1 燃焼-電量滴定による AOX の計測

前節で水素化物発生-原子吸光法から、廃棄物試料中の Sb 分析に話題が変わったが、これは、廃棄物の焼却における元素の挙動を研究テーマとしているためである。1990 年代には、都市ごみ焼却によって生成するダイオキシン類が大問題となり、その挙動解明とモニタリングのために、総有機塩素の計測が有効であると考えた。なぜならば、燃焼系におけるダイオキシン類の生成は、様々な有機塩素化合物が生成され、そのうちのごく一部が、ダイオキシン類の構造を持っていると考えられるからである。

しかし、総有機塩素の計測は、これまで吸着性有機ハロゲン (Adsorbable Organic Halogen, AOX) として、活性炭への吸着捕集ののち、活性炭中のハロゲンを燃焼分解-電量滴定で計測するものであった。この方法は、都市ごみ焼却排ガスに適用されることもあったが、感度やブランク値の問題から、数時間におよぶサンプリングを必要とした。

4.2 ハロゲンの原子スペクトル分析 (MIP 等)

原子スペクトル分析がこれだけ進歩した現在において、ハロゲンの計測が燃焼分解-電量滴定法によってなされているということは改良の余地もあるだろうと考え、さらに高感度に計測する方法を調べ始めたところ、プラズマ発光分析に到達した。1976 年に考案された Beenecker-MIP (マイクロ波誘導プラズマ) は、ハロゲンを元素として計測する大気圧ヘリウムプラズマであり、GC の検出器として使用された。著者は、1997 年から 1998 年にかけて、ドイツのミュンスター化学生物センサー研究所で研究をしており、そこで、初めて MIP を見たのだが、頑強なプラズマとは言い難く、焼却排ガス試料の導入には耐えないであろうと感じた。また、当時、モノクロメーターを使用して分光していたのだが、光学系の微妙な調整が難しく、ポータブルなモニタリング装置に発展させることは、不可能であるように感じられた。

蛇足であるが、文献を調べているうちに、1960 年代にグロー放電が GC 用の原子発光検出器として既にためされていたことを知った。1968 年の Braman and Dynako の論文である。この文献に行き当たったときは、half packed column の Braman であることにすぐに気づき、感無量であった。当時の技術では、ヘリウムを導入しつつ陰圧に保った放電管の中に電極を挿入して、直流の 500~1000V を与えて放電させていた。Braman はこのあと、この不思議な検出器をさらに進歩させて有機ヒ素や有機スズの分析にも用

いている。Braman の有機スズ・ヒ素の分析の文献の検出器の部分がさっぱりわからなかったのだが、この30年以上前に開発された小型の検出器は、現在こそ、見直されるべきなのかもしれない。

5 ラジオ波ヘリウムプラズマと CCD-分光器

5.1 初代試作機

MIP よりも安定で安価なヘリウムプラズマを見つけるきっかけとなったのは、ミュンスターで見かけた Pedersen-Bjergaard ら (1993)、Rice ら (1985, 1992) の、radiofrequency plasma に関する論文であった。ミュンスターの研究所で、試作機を製作するに至った (図7, Lepkojus et al 1999)。電源は、発振器と手製の高圧トランスをつないだものであったが、大気圧ヘリウムの放電と、NIR 領域での Cl, Br の原子発光線 (表 3) を観察することに成功した。なお、当時は、分光-検出にはモノクロメーター-フォトダイオードを使用した (Lepkojus et al 1999)。

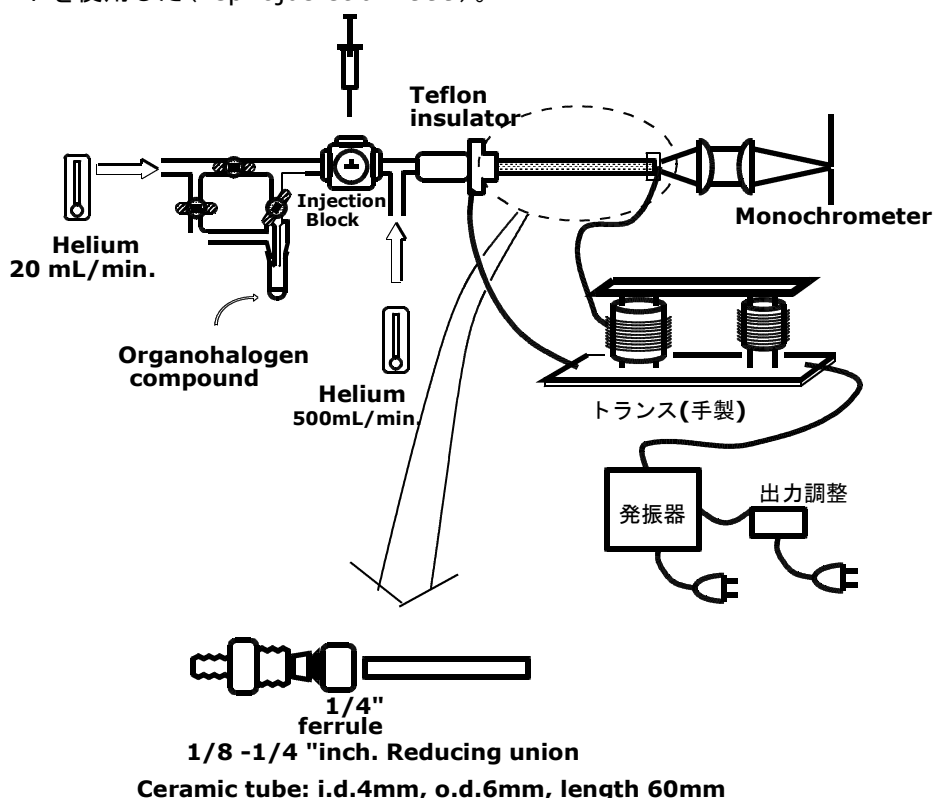


図7 ラジオ波ヘリウムプラズマ試作1号機

表3 NIR領域でのハロゲンの原子発光線

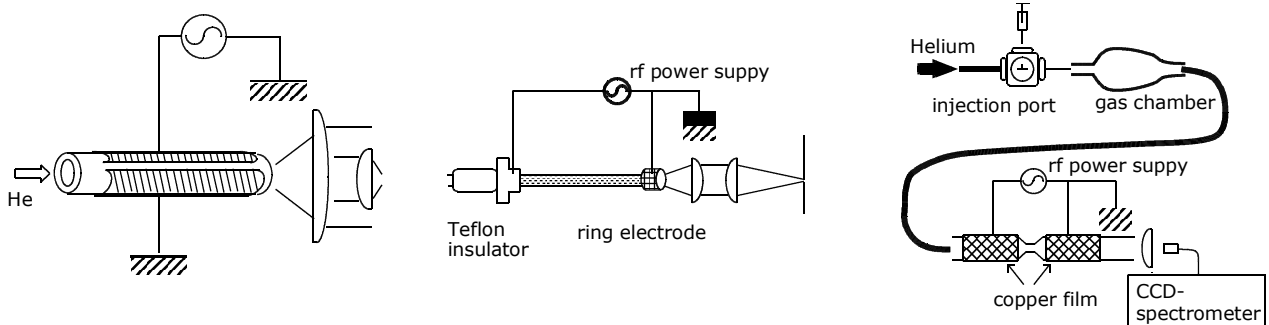
F	685.6	690.2	733.2	739.9	
Cl	833.3	837.6*	858.6	894.8	912.1
Br	827.2*	882.5	889.8	926.5	
I	905.8	965.3	973.1		

単位: nm

*の波長を分析に使用

5.2 改善

ミュンスターで試作したラジオ波ヘリウムプラズマは、放電管の先端に円形の電極を設置し、放電管取りつけ金属ねじ(reducing union)をもう片方の電極として放電を起こすものであった図 8(b)。この方式では放電を続けるうちに、金属表面が劣化(酸化)するという問題があった。一方、産業用プラズマでは、プラズマガスと電極が接触しないバリアー放電方式(電極と放電ガスの間が絶縁体で仕切られている)が用いられ、この方式を取り入れた。この方式が可能になったのは、立ち上がり・下がりが非常に早いバイポーラー高周波電源(周波数約 100kHz)が利用可能になったからである。バイポーラー高周波の感覚的理解は次の通りである。2つの電極は、交互に電位が-3kV と+3kV に切り替わる。従って、電子は左右に激しく振動するが位置は変化しない。この結果、絶縁体も誘電分極を交互に行うだけで、電子の移動をする事なしに電気エネルギーを伝えることができる。結果的に、バリアー放電になってから、放電管の温度上昇を抑えることができた。



(a) 対向する電極板
(ハロゲンの発光線が見られなかった)

(b) 環状電極を用いて、軸方向での測光を可能にしたもの
(環状電極自体の劣化が問題となった)

(c) 放電管の外側に2枚の金属箔を巻き付けたバリアー放電プラズマ

図8 これまで検討したヘリウムプラズマ

さらに光学系と分光器を改善した。汎用の CCD-分光器は、光をファイバーで導入し、NIR 領域を 0.5nm 付近の分解能で分光することができる。すなわち、放電管と分光器を自由にレイアウトすることができる。著者がこの研究を進めている同時期にこの装置(Ocean Optics 社製)が発売されたのは、非常に幸運なことであった。

5.3 いくつかの失敗

どのような放電方式でもハロゲンの発光線が得られるとは限らない。図 8(b), (c)の形式の放電管は、電気分野からは、非常に奇異に映るようで、当初は、電源装置メーカーからは、図 8(a)のような放電管を提案された。しかし、図 8(a)の方式は、非常に簡単に放電を始めるのであるが、これではハロゲンの発光線を確認することができなかった。視覚的には、図 8(a)のプラズマは、図 8(b), (c)に比べ放電の色も暗い。どうやら、発生したイオンや励起原子同士を衝突させることでプラズマ密度を上昇させて、はじめてハロゲンの原子発光を得ることができるのだろうと推測している。

放電管には、石英ガラスを使用しているが、ホウケイ酸ガラスでは不都合があった。というのは、ホウケイ酸ガラスを使用した場合、電源出力を一定に保っていても放電が次第に強くなり、最後にはガラスの中を通過するアーク放電が起こり、過電流による電源遮断に至る。一方、石英ガラスでは、この現象は顕著に起こりにくくなった。ホウケイ酸ガラスの内部の電子は、高周波によって、次第に振動運動をはじめ、これがある限度を超えると電子のなだれに至ると考えられ、一方、石英ガラス中の電子の移動度は、ホウケイ酸ガラスのそれよりもはるかに小さい。

6 都市ごみ焼却排ガス中の元素別 SLVOX の計測

この装置を開発した元々の目的は、廃棄物焼却排ガス中の有機ハロゲンの定量である。現在、その装置を製作し、ダイオキシン類との相関を調べている。排ガスのサンプリング方法を図9に示す。ガス水分とHClをインピンジャーで取り除いてから、2本の吸着管で排ガス中の有機塩素化合物を採取する。1本目は、表面積 $10\text{m}^2/\text{g}$ の carbotrap C 20/40mesh を、2本目は、表面積 $100\text{m}^2/\text{g}$ の carbotrap B 20/40mesh を用いる。このことで、1本目で比較的揮発性の低い化合物が捕集され、比較的揮発性の高い化合物は1本目を通り、2本目で捕集される。すなわち、1本目で捕集される有機ハロゲン化合物を、Low volatile organic halogen (LVOX) ; 2本目で捕集されるそれを semi volatile organic halogen (SVOX) と呼ぶ。実際、どのような化合物がどの程度の回収率で吸着捕集されるのかは、現在、研究中である。

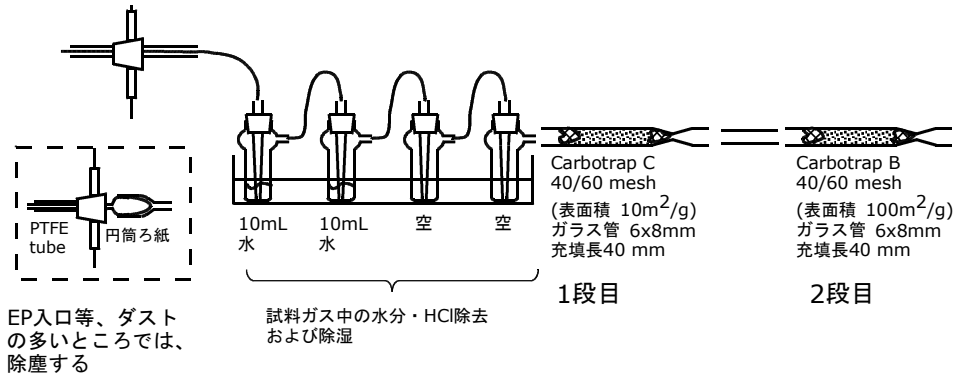


図9 排ガス試料の採取装置(Semi and low volatile organic chlorine/bromine)

計測装置を図10に示す。吸着管を放電管に直接つなぎ(経路B)、ヘリウムガスを通じながら捕集された試料を加熱脱着する。すると、塩素と臭素の原子発光線が、それぞれ、観測される。予め、経路Aを通じて、揮発性有機塩素化合物(トリクロロメタン等)をシリンジで注入して、検量線を作成しておく、それとの比較で、SLVOXの定量を行う。

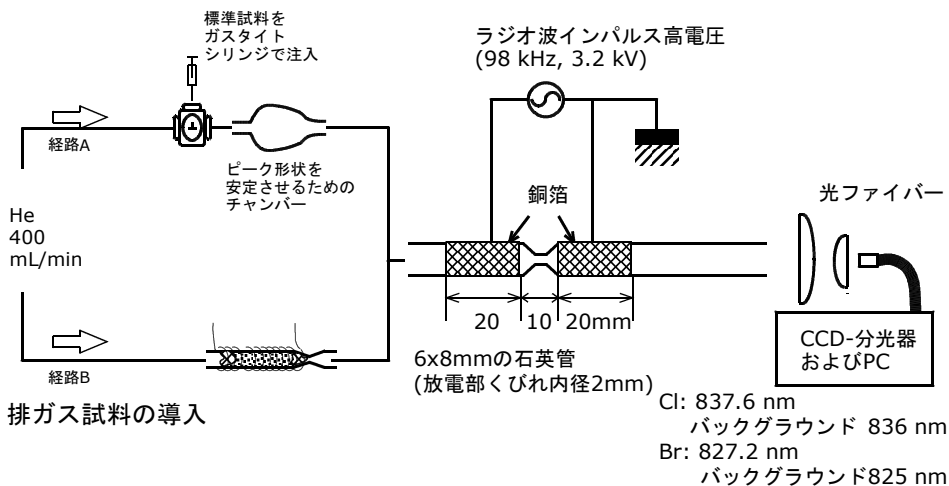


図10 排ガス中のSLVOXの計測装置

都市ごみ焼却排ガスでのダイオキシン類との相関を図11に示す。LVOClはダイオキシン類との良好な相関を持つ。一方、SVOClとダイオキシン類との相関は、あまりよくない。低揮発性画分に限った有機ハロゲンをモニタリングすれば、ダイオキシン類の指標物質として、非常に有効である。

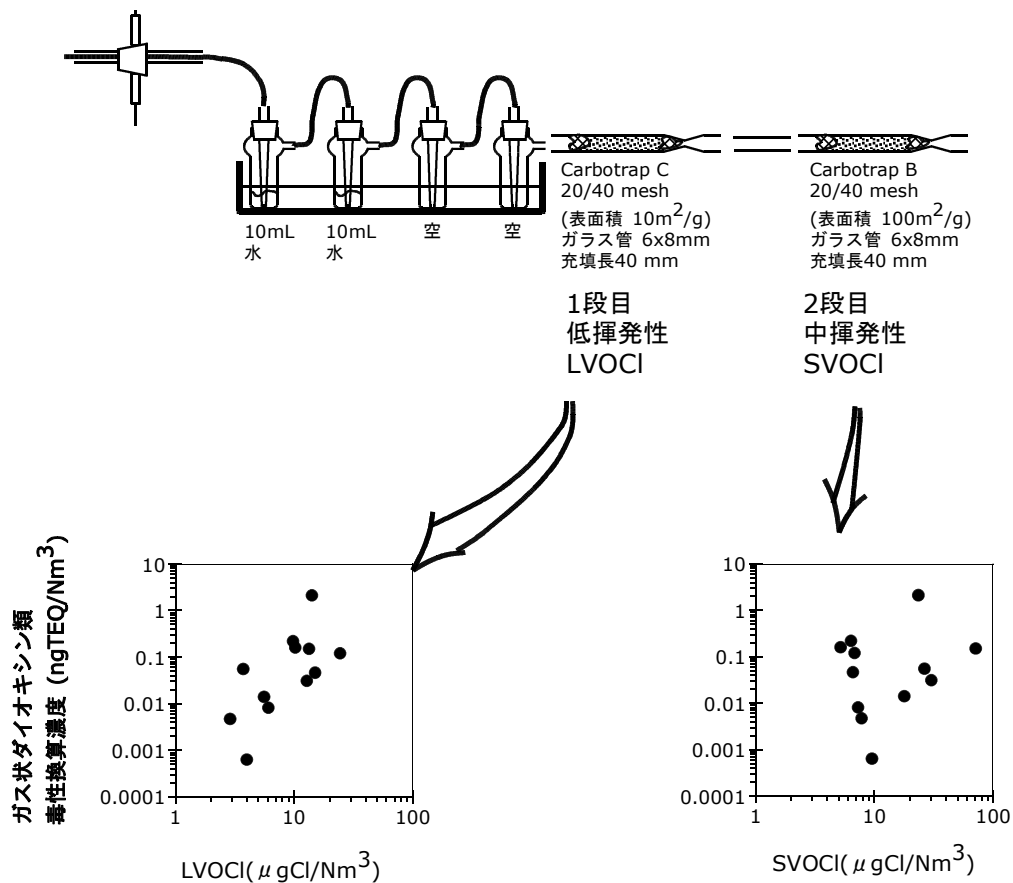


図11 排ガス中のSLVOXとダイオキシン類との相関

しかし、だからといって SVOC は、いくらでも放出して良いかといえ、そうではないであろう。この装置の特長は、広範囲の分子量の有機塩素化合物および有機臭素化合物を、包括的に検出できる点にある。ダイオキシンモニタリングと言うより、有機ハロゲン化合物を取り扱う施設、もしくは小規模廃棄物焼却炉の自主的な運転管理に使用できる低コストな装置に発展させたいと考えている。リスクコミュニケーションのハードは、理解しやすいローテクであることが望ましい。

Andreae MO, Determination of arsenic species in natural waters, Anal Chem, 49, 820-823 (1977)

Bajo S and Suter U, Wet ashing of organic matter for the determination of antimony, Anal Chem, 54, 49-51 (1982)

Balls PW, Atomic absorption spectrometry/ hydride generation determination of tributyltin and dibutyltin in sea water at nanogram per litre level, Anal Chim Acta, 197, 309-313 (1987)

Beenakker CIM, A cavity for microwave-induced plasma operated in helium and argon at atmosphere pressure, Spectrochimica Acta, 31B, 483-486 (1976)

Braman RS and Dyako A, Direct current discharge spectral emission-type detector, Anal Chem, 40, 95-106 (1968)

Braman RS and Tompkins MA, Separation and determination of nanogram amounts of inorganic tin and methyltin compounds in the environment, Anal Chem, 51, 12-19 (1979)

Braman RS, Johnson DL, Foreback CC, Ammount JM and Bricker L, Separation and determination of nanogram amounts of inorganic arsenic and methylarsenic compounds, *Anal Chem*, 49, 621-625 (1977)

Coony JJ, Kronick AT, Olson GJ, Blair WR and Brinckman FE, A modified method for quantifying methyl and butyltins in estuarine sediments, *Chemosphere*, 17, 1795-1802 (1988)

Donard OFX, Rapsomanikis S and Weber JH, Speciation of inorganic tin and alkyltin compounds by atomic absorption spectrometry by using electrothermal quartz furnace after hydride generation, *Anal Chem*, 58, 772-777 (1986)

Forsyth DS and Marshall WD, Performance of an automated gas chromatograph - silica furnace - atomic absorption spectrometer for the determination of alkyllead compounds, *Anal Chem*, 57, 1299-1305 (1985)

Hodge VF, Seidel SL and Goldberg ED, Determination of tin (IV) and organotin compounds in natural waters, coastal sediments and micro algae by atomic absorption spectrometry, *Anal Chem*, 51, 1256-1259 (1979)

Kuldvere A, Extraction of geological materials with mineral acids for the determination of arsenic, antimony bismuth and selenium by hydride generation atomic absorption spectrometry, *Analyst*, 114, 125-131 (1989)

Lepkojus F, Watanabe N, Buscher W, Cammann K and Boehm G, A simple radiofrequency helium discharge plasma (RFP) for spectroscopic purposes, *J Anal At Spectrom*, 14, 1511-1513 (1999)

Oerenmark U, Pettersson J and Olin A, 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)

Ogura M and Tokuno K, Determination of arsenic, selenium and antimony in environmental sediments by hydride generation atomic absorption spectrometry, *J Japan Soc Wat Environ*, 18, 240-247 (1995)

Pedersen-Bjergaard S and Greibrokk T, On-column bromine- and chlorine-selective detector for capillary gas chromatography using a radio frequency plasma, *Anal Chem*, 65, 1998-2002 (1993)

Randall L, Donard OFX and Weber JH, Speciation of n-butyltin compounds by atomic absorption spectrometry with an electrothermal quartz furnace after hydride generation, *Anal Chim Acta*, 184, 197-203 (1986)

Rice G, Helium discharge detector for gas chromatography, In Uden, P.C. (ed.) "Element-specific chromatographic detection by atomic emission spectroscopy", *ACS Symp. Ser. 479*, 205-217 (1992)

Rice GW, D'Silva AP and Fassel VA, A new discharge afterglow and its application as a gas chromatographic detector, *Spectrochim Acta*, 40B, 1573-1584 (1985)

Stallard MO, Cola SY and Dooly CA, Optimization of butyltin measurements for sea water, tissue and marine sediment samples, *Appl Organomet Chem*, 3, 105-113 (1989)

Valkirs AO, Seliegman PF, Stang PM, Homer V, Lieberman SH, Vafa G and Dooly CA, Measurement of butyltin compounds in San Diego Bay, *Mar Pollut Bull*, 17, 319-324.

Watanabe N Inoue S and Ito H, Improvement of a batch hydride generation - atomic absorption spectrometry, *J Environ Chem*, 9, 75-81 (1999)

Watanabe N, Buscher W and Boehm G, Atmospheric pressure barrier discharge helium plasma for halogen determination with optical Emission, *Anal Sci*, Vol.17 Supplement, i971-i973 (2001)

Watanabe N, Inoue S and Ito H, Antimony in municipal waste and fly ash measured by acid extraction - batch hydride generation atomic absorption spectrometry equipped with an electrothermal quartz furnace,

Watanabe N, Inoue S and Ito H, Antimony in municipal waste, *Chemosphere*, 39, 1689-1698 (1999)

Watanabe N, Ishikawa M and Tsuruho K, Antimony Survey in Yodo river basin, Japan in 1994-1995, *Toxicol Environ Chem*, 66, 237-242 (1998)

渡辺信久, Buscher W, Boehm G, バリヤー放電ラジオ波ヘリウムプラズマ発光法によるフッ素, 塩素, 臭素及びヨウ素の定量, *分析化学*, 50, 163-167 (2001)

渡辺信久, 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, *環境化学*, 4, 317-324 (1994)