【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第６部門第１区分
【発行日】平成20年11月13日(2008.11.13)

【公開番号】特開2008-216061(P2008-216061A)
【公開日】平成20年9月18日(2008.9.18)
【年通号数】公開・登録公報2008-037
【出願番号】特願2007-54284(P2007-54284)
【国際特許分類】
Ｇ０１Ｎ　27/48　　(2006.01)
Ｇ０１Ｎ　27/30　　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｇ０１Ｎ　27/48　　３１１
Ｇ０１Ｎ　27/30　　Ｂ
Ｇ０１Ｎ　27/48　　３０１

【手続補正書】
【提出日】平成20年10月1日(2008.10.1)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
被測定電解質溶液中に作用電極と対電極とを配置し、作用電極に負電位を与えて、前記電解質を前記作用電極の表面に電着させて電着物質を形成し、次いで、前記作用電極の電位を正電位方向にスイープして前記電着物質を前記溶液中に溶出させると共に、電位変化に対する電流変化を検出して前記被測定電解質溶液中に電解質として溶解している被測定物質を分析する電気化学的分析方法において、作用電極としてホウ素をドープした導電性ダイヤモンド電極を使用し、被測定電解質溶液が、元素（Ｍ）の低酸化数の元素（Ｍ１）を含む電解質と元素（Ｍ）の高酸化数の元素（Ｍ２）を含む電解質とを含むものであり、まず、高酸化数の元素（Ｍ２）を電着する負電位を作用電極に印加して電着反応を起こさせ、次いで、作用電極の電位を一旦Ｍ１の電着電位に保持したのち正電位方向にスイープして電着していた元素（Ｍ）を低酸化数の元素（Ｍ１）として溶出させると共に、電位変化に対する電流変化を検出して該被測定電解質溶液中に電解質として溶解している元素（Ｍ）を分析することを特徴とする電気化学的分析方法。
【請求項２】
被測定電解質溶液中に作用電極と対電極とを配置し、作用電極に負電位を与えて、前記電解質を前記作用電極の表面に電着させて電着物質を形成し、次いで、前記作用電極の電位を正電位方向にスイープして前記電着物質を前記溶液中に溶出させると共に、電位変化に対する電流変化を検出して前記被測定電解質溶液中に電解質として溶解している被測定物質を分析する電気化学的分析方法において、作用電極としてホウ素をドープした導電性ダイヤモンド電極を用い、
元素（Ｍ）の低酸化数の元素（Ｍ１）を含む電解質と元素（Ｍ）の高酸化数の元素（Ｍ２）を含む電解質とを含有する被測定電解質溶液について、次の（１）及び（２）の分析を行い、（１）の分析によって得た低酸化数の元素（Ｍ１）について分析値と、（２）の分析によって得た元素（Ｍ）についての分析値とから高酸化数の元素（Ｍ２）についての分析値を得ることを特徴とする電気化学的分析方法。
（１）被測定電解質溶液が、元素（Ｍ）の低酸化数の元素（Ｍ１）を含む電解質と高

酸化数の元素（Ｍ２）を含む電解質とを含有するものであり、低酸化数の元素（Ｍ１）を電着する負電位を作用電極に印加することによって元素（Ｍ１）を作用電極に電着させ、次いで、正電位方向にスイープすることによって電着していた元素（Ｍ１）を溶出させると共に、電位変化に対する電流変化を検出することにより該被測定電解質溶液中に電解質として溶解している低酸化数の元素（Ｍ１）を分析する。

（２）被測定電解質溶液が、元素（Ｍ）の低酸化数の元素（Ｍ１）を含む電解質と高酸化数の元素（Ｍ２）を含む電解質とを含むものであり、まず、高酸化数の元素（Ｍ２）を電着する負電位を作用電極に印加して電着反応を起こさせ、次いで、作用電極の電位を一旦Ｍ１の電着電位に保持したのち正電位方向にスイープして電着していた元素（Ｍ）を低酸化数の元素（Ｍ１）として溶出させると共に、電位変化に対する電流変化を検出することにより該被測定電解質溶液中に電解質として溶解している元素（Ｍ）を分析する。

【請求項３】

前記元素（Ｍ）がヒ素（Ａｓ）であって、低酸化数元素がＡｓ（III）であり、高酸化数の元素がＡｓ（Ｖ）であることを特徴とする請求項１又は２に記載の電気化学的分析方法。

【請求項４】

被測定電解質溶液に浸漬又は接触される作用電極及び対電極と、前記作用電極と対電極との間に電圧を印加する電圧印加手段と、両電極間に流れる電流を測定する電流測定手段とを備え、元素（Ｍ）の低酸化数の元素（Ｍ１）を含む電解質と、元素（Ｍ）の高酸化数の元素（Ｍ２）を含む電解質とを含有する電解質溶液中の元素（Ｍ）、低酸化数の元素（Ｍ１）及び高酸化数の元素（Ｍ２）を測定する電気化学的分析装置であって、

該作用電極がホウ素をドープした導電性ダイヤモンド電極であり、

前記電圧印加手段は、前記作用電極の電位を、前記低酸化数の元素（Ｍ１）の電着電位である第１の負電位より低い、前記高酸化数の元素（Ｍ２）を電着する第２の負電位を供給し、且つ、前記作用電極の電位を、測定する前記元素（Ｍ）の酸化電位を超える第１の正電位までスイープする電位を供給するものであることを特徴とする電気化学的分析装置。

【請求項５】

被測定電解質溶液に浸漬又は接触される作用電極及び対電極と、前記作用電極と対電極との間に電圧を印加する電圧印加手段と、前記電圧の印加を制御する制御手段と、両電極間に流れる電流を測定する電流測定手段を備え、

該作用電極がホウ素をドープした導電性ダイヤモンド電極であり、

元素（Ｍ）の低酸化数の元素（Ｍ１）を含む電解質と、前記元素（Ｍ）の高酸化数の元素（Ｍ２）を含む電解質とを含有する電解質溶液中の元素（Ｍ）、低酸化数の元素（Ｍ１）及び高酸化数の元素（Ｍ２）を測定する電気化学的分析装置であって、

前記電圧印加手段は、前記作用電極の電位を、前記低酸化数の元素（Ｍ１）の電着電位である第１の負電位より低い、前記高酸化数の元素（Ｍ２）を電着する第２の負電位を供給し、且つ、前記作用電極の電位を、測定する前記元素（Ｍ）の酸化電位を超える第１の正電位までスイープする電位を供給するものであり、

前記制御手段は、前記第２の負電位、前記第１の負電位および前記第１の正電位をこの順序で印加することを特徴とする電気化学的分析装置。

【請求項６】

前記導電性ダイヤモンド電極が、導電性ダイヤモンドの表面に、金、白金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム及びイリジウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種を付着させてなるものであることを特徴とする請求項４又は５に記載の電気化学的分析装置。

【手続補正２】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】
【発明の名称】ホウ素ドープ導電性ダイヤモンド電極を用いた電気化学的分析方法
【技術分野】
【０００１】
本発明は、導電性ダイヤモンド電極を用い、電気化学的測定法により、溶液中の電気化学的活性物質の分析を高感度及び高精度で容易に行う分析方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
飲料水又は排水中に含まれる有害物質の量は法律によって厳しく規制されており、溶液中の有害な微量金属等の有害物質を精度良く測定する技術が望まれている。
有害物質の中でも特にヒ素（Ａｓ）は飲料水や食物を介して人体に入りやすい元素であり、人体に蓄積されるとヒ素中毒症を引起こし、死に到らしめる人体にとっては極めて有害な元素である。
【０００３】
例えば鉱物中から地下水に溶け出したヒ素が飲料水として人体に取りこまれることがある。また、ヒ素鉱山ではヒ素含有鉱物を採掘して無水亜ヒ酸を製造しており、亜鉛精錬所においては、カドミウムを還元回収する際の脱カドミ浄液工程でアルシン（AsH_3）が発生するため、排水中にヒ素が含まれる可能性がある。また、ヒ化ガリウム（ＧａＡｓ）やヒ化イリジウム（ＩｒＡｓ）を取り扱う半導体工場においてもヒ素化合物を含む廃棄物が発生し、また、光学ガラスや電気ガラス等の特殊ガラスを製造する過程で清澄剤として無水亜ヒ酸が使用される場合もある。更に、ヒ素化合物が木材の防腐剤やシロアリ駆除剤として使用された時期もある。
【０００４】
従って、このようなヒ素ないしヒ素化合物が生活水に混入されていると、社会的な影響は極めて大きくなる。このため、飲料水に限らず、周辺の生活水中のヒ素ないしヒ素化合物濃度を簡便に、かつ精度良く検出する方法が求められている。
溶液中の金属(電気化学的活性物質)を電気化学的に分析する方法としては、モリブデンブルー法などの吸光度法及びが公知である。
【０００５】
モリブデンブルー法は高価な機器を用いることなく簡単な操作でヒ素などを分析することができるが、微量成分の検出が困難である。
また、高速液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ：High performance liquid chromatography）と誘導結合プラズマ分析－質量分析（ＩＣＰ／ＭＳ）計とを結合させた、ＨＰＬＣ－ＩＣＰ／ＭＳ法は、微量物質を精度良く検出することが可能であるが、特殊な方法であるため施設も限られ、また操作も面倒であるという欠点がある。
【０００６】
これに対し、電気化学的測定は操作が簡便であり微量検出も可能であり、また、定量的な測定が可能であるという利点がある。
電気化学的測定法の一つとして一般に「ストリッピングボルタンメトリ」と呼ばれている方法が知られている。
この方法の概要を図１に例示した装置に基づいて説明する。測定容器１内に被測定対象となる物質（例えば金属イオン）を含んだ電解液１ａが入っており、封止部材１ｂにより封止されている。作用電極２と対電極３とが一定の距離を隔てて、測定容器１内の電解液１ａ中に浸されている。飽和カロメル電極等の参照電極（基準電極）５がキャピラリー５ａを介して作用電極２に電気的に接続されるとともに、配線５ｂを介してポテンシオスタット４に接続されている。またポテンシオスタット４にはポテンシャルスイーパ４ａ、レコーダ４ｂが接続されている。
【０００７】
溶液中の金属を分析するに際しては、ポテンシオスタット４により作用電極２の電位を自然電極電位から負電位方向にスイープ（掃引）することにより、電解液１ａ中の各金属

イオンを作用電極２表面に対し順次電着させて電着物質を形成（還元濃縮）する。その後、前記ポテンシオスタット４により、前記作用電極２の電位を正電位方向にスイープして、前記電着物質を電解液１ａ中に酸化溶出（アノードストリッピング）する。前記電着物質中の各金属は所定の酸化電位で溶出することから、前記各金属を電解液１ａ中に溶出する際に、前記作用金属２の電位変化に対する電流変化（電位に対するピーク電流）を所望の走査速度で検出することにより、前記電解液１ａ中の金属成分を分析することができる。

【０００８】

特許文献１はストリッピングボルタンメトリを用いた分析方法を開示しているが、この方法においては、作用電極として水銀電極，炭素電極、水銀修飾炭素電極，金－アマルガム電極などを使用することが開示されている。

しかしながらこれらの電極は電位窓が低い、バックグラウンド電流が大きい等の問題があり、微量の分析を精度良く行うことができないという課題があった。

【特許文献１】特開平６－２７０８１号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

本発明は、溶液中に含まれるヒ素等の有害物質の濃度を精度良く検出するための電気化学的分析方法及び装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明者等は鋭意検討を進めた結果、ストリッピングボルタンメトリの作用電極として硼素ドープ導電性ダイヤモンド電極又は該ダイヤモンド電極の表面に貴金属を付着させた電極を用いることにより前記課題を解決することができることを見出して本発明を完成させた。

すなわち本発明は以下に記載するとおりの電気化学的分析方法及び装置である。

【００１１】

（１）被測定電解質溶液中に作用電極と対電極とを配置し、作用電極に負電位を与えて、前記電解質を前記作用電極の表面に電着させて電着物質を形成し、次いで、前記作用電極の電位を正電位方向にスイープして前記電着物質を前記溶液中に溶出させると共に、電位変化に対する電流変化を検出して前記被測定電解質溶液中に電解質として溶解している被測定物質を分析する電気化学的分析方法において、作用電極としてホウ素をドープした導電性ダイヤモンド電極を使用し、被測定電解質溶液が、元素（Ｍ）の低酸化数の元素（Ｍ１）を含む電解質と元素（Ｍ）の高酸化数の元素（Ｍ２）を含む電解質とを含むものであり、まず、高酸化数の元素（Ｍ２）を電着する負電位を作用電極に印加して電着反応を起こさせ、次いで、作用電極の電位を一旦Ｍ１の電着電位に保持したのち正電位方向にスイープして電着していた元素（Ｍ）を低酸化数の元素（Ｍ１）として溶出させると共に、電位変化に対する電流変化を検出して該被測定電解質溶液中に電解質として溶解している元素（Ｍ）を分析することを特徴とする電気化学的分析方法。

（２）被測定電解質溶液中に作用電極と対電極とを配置し、作用電極に負電位を与えて、前記電解質を前記作用電極の表面に電着させて電着物質を形成し、次いで、前記作用電極の電位を正電位方向にスイープして前記電着物質を前記溶液中に溶出させると共に、電位変化に対する電流変化を検出して前記被測定電解質溶液中に電解質として溶解している被測定物質を分析する電気化学的分析方法において、作用電極としてホウ素をドープした導電性ダイヤモンド電極を用い、

元素（Ｍ）の低酸化数の元素（Ｍ１）を含む電解質と元素（Ｍ）の高酸化数の元素（Ｍ２）を含む電解質とを含有する被測定電解質溶液について、次の（１）及び（２）の分析を行い、（１）の分析によって得た低酸化数の元素（Ｍ１）について分析値と、（２）の分析によって得た元素（Ｍ）についての分析値とから高酸化数の元素（Ｍ２）についての分析値を得ることを特徴とする電気化学的分析方法。

（１）被測定電解質溶液が、元素（Ｍ）の低酸化数の元素（Ｍ１）を含む電解質と高酸化数の元素（Ｍ２）を含む電解質とを含有するものであり、低酸化数の元素（Ｍ１）を電着する負電位を作用電極に印加することによって元素（Ｍ１）を作用電極に電着させ、次いで、正電位方向にスイープすることによって電着していた元素（Ｍ１）を溶出させると共に、電位変化に対する電流変化を検出することにより該被測定電解質溶液中に電解質として溶解している低酸化数の元素（Ｍ１）を分析する。

（２）被測定電解質溶液が、元素（Ｍ）の低酸化数の元素（Ｍ１）を含む電解質と高酸化数の元素（Ｍ２）を含む電解質とを含むものであり、まず、高酸化数の元素（Ｍ２）を電着する負電位を作用電極に印加して電着反応を起こさせ、次いで、作用電極の電位を一旦Ｍ１の電着電位に保持したのち正電位方向にスイープして電着していた元素（Ｍ）を低酸化数の元素（Ｍ１）として溶出させると共に、電位変化に対する電流変化を検出することにより該被測定電解質溶液中に電解質として溶解している元素（Ｍ）を分析する。

（３）前記元素（Ｍ）がヒ素（Ａｓ）であって、低酸化数元素がＡｓ（III）であり、高酸化数の元素がＡｓ（Ｖ）であることを特徴とする請求項１又は２に記載の電気化学的分析方法。

（４）被測定電解質溶液に浸漬又は接触される作用電極及び対電極と、前記作用電極と対電極との間に電圧を印加する電圧印加手段と、両電極間に流れる電流を測定する電流測定手段とを備え、元素（Ｍ）の低酸化数の元素（Ｍ１）を含む電解質と、元素（Ｍ）の高酸化数の元素（Ｍ２）を含む電解質とを含有する電解質溶液中の元素（Ｍ）、低酸化数の元素（Ｍ１）及び高酸化数の元素（Ｍ２）を測定する電気化学的分析装置であって、

該作用電極がホウ素をドープした導電性ダイヤモンド電極であり、

前記電圧印加手段は、前記作用電極の電位を、前記低酸化数の元素（Ｍ１）の電着電位である第１の負電位より低い、前記高酸化数の元素（Ｍ２）を電着する第２の負電位を供給し、且つ、前記作用電極の電位を、測定する前記元素（Ｍ）の酸化電位を超える第１の正電位までスイープする電位を供給するものであることを特徴とする電気化学的分析装置。

（５）被測定電解質溶液に浸漬又は接触される作用電極及び対電極と、前記作用電極と対電極との間に電圧を印加する電圧印加手段と、前記電圧の印加を制御する制御手段と、両電極間に流れる電流を測定する電流測定手段を備え、

該作用電極がホウ素をドープした導電性ダイヤモンド電極であり、

元素（Ｍ）の低酸化数の元素（Ｍ１）を含む電解質と、前記元素（Ｍ）の高酸化数の元素（Ｍ２）を含む電解質とを含有する電解質溶液中の元素（Ｍ）、低酸化数の元素（Ｍ１）及び高酸化数の元素（Ｍ２）を測定する電気化学的分析装置であって、

前記電圧印加手段は、前記作用電極の電位を、前記低酸化数の元素（Ｍ１）の電着電位である第１の負電位より低い、前記高酸化数の元素（Ｍ２）を電着する第２の負電位を供給し、且つ、前記作用電極の電位を、測定する前記元素（Ｍ）の酸化電位を超える第１の正電位までスイープする電位を供給するものであり、

前記制御手段は、前記第２の負電位、前記第１の負電位および前記第１の正電位をこの順序で印加することを特徴とする電気化学的分析装置。

（６）前記導電性ダイヤモンド電極が、導電性ダイヤモンドの表面に、金、白金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム及びイリジウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種を付着させてなるものであることを特徴とする請求項４又は５に記載の電気化学的分析装置。

以下上記（１）～（６）を発明の態様（１）～（６）という。

【発明の効果】

【００１２】

本発明の方法によれば溶液中に含まれるヒ素等の微量物質を簡便に精度良く定量分析することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１３】

本発明の電気化学的分析方法の基本原理は上記したストリッピングボルタンメトリである。すなわち、分析対象となる被測定物質（電気化学的活性物質）を含む電解質溶液中に作用電極と対電極とを配置し、作用電極に負電位を与えて、前記電解物質を作用電極表面に電着させて電着物質を形成した後、前記作用電極の電位を正電位方向にスイープして電着物質を溶液中に溶出すると共に、電位変化に対する電流変化を検出して被測定物質を分析することを基本的な構成としている。

【００１４】

そして、本発明においては作用電極として硼素ドープ導電性ダイヤモンド電極を用いる。

硼素ドープ導電性ダイヤモンド（以下「ＢＤＤ」ともいう。）電極はダイヤモンドにホウ素をドープしてダイヤモンドを導電性としたものであるが、硼素ドープダイヤモンドの製造方法自体は公知である、

この電極は、電位窓が広く、バックグラウンド電流が小さく、高い化学的耐性を有するため、苛酷な条件下(例えば、振幅の大きい電位パルスを用いた分析条件)でも被分析対象の電気化学的分析を行うことができる。

そして、上記の特徴を有するため、硼素ドープ導電性ダイヤモンド電極を用いると他の電極を用いる場合に比べて低濃度の物質についても感度良く分析できるという利点がある。

【００１５】

また、炭素電極等の他の電極は被測定物質の電着の際に大きな負電位を印加すると電着反応の競合反応としての水の電気分解反応が起きて水素が発生しやすいため、目的の被測定物質の電着が起こりにくく、かつ電極が劣化するという問題があるが、硼素ドープ導電性ダイヤモンド電極は大きな負電位を印加してもこのような問題が起こりにくいという特徴がある。

このため、酸化還元電位の大きい高酸化数の状態にある被測定物質についても精度の良い測定が可能である。

例えばヒ素の場合であると、このＢＤＤ電極を用いることにより、５～２５ｐｐｍの濃度でも、高精度で再現性よく検出することが可能である。

しかしながら、例えばヒ素に関しては水質汚濁防止法の排水基準は０．１ｐｐｍ（１００ｐｐｂ）以下であり、またＷＨＯの飲料水基準では０．０１ｐｐｍ（１０ｐｐｂ）以下である。従って、前記のＢＤＤ電極を用いる方法ではｐｐｂオーダーの分析には不十分である。

【００１６】

本発明においては、導電性ダイヤモンドの表面に金、白金、銀、パラジウム、イリジウム等の貴金属元素を付着させてなる電極を作用電極として用いることにより、１００ｐｐｂ以下、更には１０ｐｐｂ以下の濃度の分析が可能となる。

【００１７】

本発明で用いる硼素ドープ導電性ダイヤモンドの表面に前記の貴金属元素を付着させてなる電極（以下、「ＢＤＤ－ＮＭ電極」という）は、硼素ドープ導電性ダイヤモンド電極上に貴金属元素を電着する等の方法によって製造することができる。

貴金属の電着量は、貴金属がダイヤモンド電極の表面全体を覆うのではなく、導電性ダイヤモンドの地肌が見える程度の量とする。この様にすることによって導電性ダイヤモンドの特質を保持しながら、被測定物質の電極反応を促進することができる。貴金属がダイヤモンド電極の表面を全部覆うと、ダイヤモンド電極の特性が発揮されず、感度が低くなる。

【００１８】

ダイヤモンド電極上に存在する貴金属は電極反応の活性サイトとして触媒的に作用し、この様な活性サイトが多数存在することによって、貴金属の活性サイトで被測定物質の電極反応が促進され、このため被測定物質が低濃度であっても分析が可能となると考えられる。また、金は白金に比べて低電位で水素吸着が起こりにくく、銀に比べて安定であるの

で、貴金属としては金が好ましい。
また、通常の電極であると、電着電位が－１Ｖよりも小さくても水の電気分解によって水素ガスが発生し、電着が良好に行われないという問題があるが、ＢＤＤ－ＮＭ電極は電着電位が－１Ｖ程度までは水素ガスが発生しないという特徴を有するので、大きな酸化還元電位を有する被測定物質についての測定も可能である。
なお、ＢＤＤ－ＮＭ電極を用いて本発明の分析方法を実施するに際しては電着されている貴金属が脱着しない電位の範囲内で操作を行う必要がある。
【００１９】
本発明においては、導電性ダイヤモンドの表面に、金，白金，銀，パラジウム，ルテニウム，ロジウム及びイリジウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素がイオン注入されてなる電極を作用電極として用いることができる。この電極は前記した導電性ダイヤモンドの表面に金、白金、銀、パラジウム、イリジウム等の貴金属元素を付着させてなる電極と同様の触媒効果を示す。
イオン注入法では、当該元素は元素のままで分散され、しかも表層部近傍にとどまったまま担持される形態となる。このため極めて安定であるとともに露出表面が広くなって、効率良く触媒作用を発揮することができる。
【００２０】
なお、イオン注入時には、イオン化された元素の混入とともにエネルギーによる照射損傷が生じる。このため、照射損傷の回復と、格子間位置に混入された注入元素を移動させるために熱処理（アニーリング）を行う。このアニーリングにより、損傷を受けた表層部は下地結晶の原子配列にならって本来の結晶構造に戻る。この過程で注入された元素は表面に露出し、その元素が所望の触媒機能を発揮することになる。
【００２１】
上記金，白金，銀，パラジウム，ルテニウム，ロジウム及びイリジウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素は、公知のイオン注入装置と公知のイオン注入技術の使用により、イオン注入される。イオンは、ダイヤモンド薄膜の内部深くまで注入される必要はなく、表面近傍で単に担持されれば十分である。したがって、イオンを加速させるエネルギーはさほど高くする必要はない。500keV～1MeV程度で十分である。
また、注入量は$1\sim10\times10^{14}$／cm^2程度にすることが好ましい。上記元素は、被検物質の電気化学的酸化反応の触媒作用を発揮するのみで自身が消費されるわけではないので、この程度の付着量で十分である。
【００２２】
本発明においては、ＢＤＤ－ＮＭ電極を用いることにより、高酸化数と低酸化数との存在形態があるヒ素等の元素の高酸化数の元素の定量が可能である。
高酸化数の元素の電着電位は－１Ｖを超える場合があるが、上記したように通常の電極では電着電位が－１Ｖを超えると水素ガスの発生により電着反応が進行しにくいため分析が困難である。これに対し、ＢＤＤ－ＮＭ電極を用いると共に電位の印加の仕方に工夫を凝らすことにより高酸化数の元素の測定が可能となる。
【００２３】
まず高酸化数の元素（Ｍ２）を含む電解質を含む被測定電解質溶液について、高酸化数の元素（Ｍ２）を電着する負電位を作用電極に印加することによって電着反応を行わせる。
この段階では、水素の発生があり、高酸化数の元素（Ｍ２）は作用電極に電着しにくい状態にあるが、ここで、素早く作用電極の電位を一旦低酸化数の元素（Ｍ１）の電着電位に保持すると、水素の発生が止み、高酸化数の元素（Ｍ２）が作用電極に電着してくる。これは元素（Ｍ２）を電着する負電位を印加した段階で元素（Ｍ２）が元素（Ｍ１）の状態に還元されており、これが元素（Ｍ１）の電着電位において電着してくるためであると考えられる。
次いで、作用電極の電位を正電位方向にスイープすることにより、電着物質を低酸化数の元素（Ｍ１）の状態で溶出させ、この電位変化に対する電流変化を検出することにより

高酸化数の元素を分析することができる。

【００２４】

本発明においては、ＢＤＤ－ＮＭ電極を用いることにより、特定の元素（Ｍ）の低酸化数の元素（Ｍ１）を含む電解質と高酸化数の元素（Ｍ２）を含む電解質とを含む溶液について、低酸化数の元素（Ｍ１）及び高酸化数の元素（Ｍ２）のそれぞれの濃度の分析が可能である。

すなわち、低酸化数の元素（Ｍ１）と高酸化数の元素（Ｍ２）とでは酸化還元電位が異なり、高酸化数の元素（Ｍ２）の酸化還元電位が大きく、これが－１Ｖを超える（Ａｓ（Ｖ）の場合には－１．５Ｖ）場合がある。

そうすると、高酸化数の元素（Ｍ２）を電着しようとすると、水の電気分解により水素が発生し、高酸化数の元素（Ｍ２）が電着することが困難であり、従って、元素（Ｍ）の全量分析も困難であった。

【００２５】

しかしながら、ＢＤＤ－ＮＭ電極を用いると共に、上記したように電位の印加の仕方に工夫を凝らすことによって元素（Ｍ１）及び元素（Ｍ２）のそれぞれを定量的に分析することができる。

【００２６】

その操作を以下に述べる。

まず元素（Ｍ）の低酸化数の元素（Ｍ１）を含む電解質と高酸化数の元素（Ｍ２）を含む電解質とを含む、被測定電解質溶液について、高酸化数の元素（Ｍ２）を電着する負電位を作用電極に印加することによって電着反応を行わせる。

この段階では、水素の発生があり、高酸化数の元素（Ｍ２）は作用電極に電着しにくい状態にある。しかしながら、ここで、素早く作用電極の電位を一旦元素（Ｍ１）の電着電位に保持すると、水素の発生が止み、高酸化数の元素（Ｍ２）が作用電極に電着してくる。これは高酸化数の元素（Ｍ２）を電着する負電位を作用電極に印加した段階で元素（Ｍ２）が元素（Ｍ１）に還元されており、これが元素（Ｍ１）の電着電位において電着してくるためであると考えられる。

次いで、作用電極の電位を正電位方向にスイープすることにより、電着していた元素（Ｍ＝Ｍ１＋Ｍ２）を低酸化数の元素（Ｍ１）として溶出させ、この電位変化に対する電流変化を検出することにより元素（Ｍ＝Ｍ１＋Ｍ２）を分析することができる。この分析値は元素（Ｍ）の全量についての値である。

【００２７】

一方、同じ被測定電解質溶液について、低酸化数の元素（Ｍ１）を電着する負電位を作用電極に印加することによって元素（Ｍ１）を作用電極に電着させ、次いで、正電位方向にスイープすることによって電着していた元素（Ｍ１）を溶出させて低酸化数の元素（Ｍ１）を分析する。この分析値は元素（Ｍ１）についての値である。

そして、前記の元素（Ｍ）の全量についての分析値と元素（Ｍ１）についての分析値とから元素（Ｍ２）について分析値を得ることができる。

【００２８】

上記の方法をＡｓ（III）とＡｓ（Ｖ）とを含む溶液を分析する場合について以下に具体的に述べる。

Ａｓ（Ｖ）の標準酸化電位は次の通りである。

$HAsO_2 + 3H^+ + 3e^- = As + 2H_2O$　　$E^0 = -0.036V$ vs Ａｇ／ＡｇＣｌ

$As_2O_3 + H_2O = 2HAsO_2$

$2H_2AsO_4^- + 6H^+ + 4e^- = As_2O_3 + 5H_2O$　$E^0 = -0.036V$ vs Ａｇ／ＡｇＣｌ

上記のように、Ａｓ（Ｖ）はＡｓ（III）に比べると、電着するまでに還元反応と電着反応との２段階あり、電着が進行しにくい。

このためＡｓ（Ｖ）を電着させるには－１．５Ｖという電位が必要となる。

【００２９】

ところで、通常の電極では、－１Ｖ以下の電位でも水の電気分解によって水素ガスが電極上で生成する反応が起こり、Ａｓ（Ｖ）が電極に電着しにくくなり、また、電極がＧＣである場合には電極自体が劣化してしまう。

これに対し、ＢＢＤ－Ａｕ電極は－１Ｖにならないと水素が発生してこない。但し、－１．５Ｖという電位ではＢＢＤ－Ａｕ電極においても他の電極と同様に水素が発生し、Ａｓ（Ｖ）が電着しにくくなる。

【００３０】

そこで、本発明では、電着段階ではＡｓ（Ｖ）が還元される電位である－１．５Ｖに電位を保持し、次いですぐに－０．４Ｖの電位としこの電位に所定時間（１０秒～３０秒）保持することによりＡｓ（Ｖ）及びＡｓ（III）を共に電極に電着させる。この後に、電位を正電位方向に走査して電着物質を溶出させることにより、被検液に存在していたＡｓ（Ｖ）とＡｓ（III）との合量を、Ａｓ（III）のピーク電流値として検出することができる。

【００３１】

また、同じ被検液を用いて電着電位を－０．４ＶとしてＡｓ（III）を電着し、次いで電位を走査してＡｓ（III）の検出を行うことによって被検液中に含まれていたＡｓ（III）の濃度を定量することができる。

そして、前記のＡｓ全量（Ａｓ（III）＋Ａｓ（Ｖ））の検出値からＡｓ（III）の検出値を差し引くことによりＡｓ（Ｖ）の濃度を定量することができる。

【００３２】

本発明の電気化学的分析装置の特徴は、被測定電解質溶液に浸漬又は接触される作用電極及び対電極と、前記作用電極と対電極との間に電圧を印加する電圧印加手段と、両電極間に流れる電流を測定する電流測定手段とを備えた電気化学的分析装置に、該電気化学的分析装置が、作用電極の電位を正電位方向にスイープして前記電着物質を前記溶液中に溶出させると共に、電位変化に対する電流変化を検出して前記被測定電解質溶液中に電解質として溶解している被測定物質を分析する動作を行うための制御装置を備えた点にある。この制御装置は前記の動作を制御するソフトを有することができ、このように構成することにより、分析操作を自動化することができる。

【００３３】

本発明の電気化学的分析装置の導電性ダイヤモンド電極としてはダイヤモンドが気相合成ダイヤモンドを用いることができ、また、該導電性ダイヤモンドの表面に、金、白金、銀、パラジウム、ルテニウム、ロジウム及びイリジウムよりなる群から選ばれる少なくとも一種を付着させてなるものを用いても良い。

前記制御装置は、前記発明の態様（１）～（３）の方法を実施するようにプログラムされた制御装置を備えることができる。

【実施例】

【００３４】

以下に本発明を被測定物質をヒ素とした場合についての実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

まず、実施例で用いた試料及び電極の製造方法及び分析に使用した装置について述べる。

【００３５】

（１）試料

実施例においては以下の試料を用い、ヒ素源は試験に応じてＡｓ（III）源及びＡｓ（Ｖ）源をそれぞれ単独で又は混合して用いた。

Ａｓ（III）源：メタ亜ひ酸（III）ナトリウム（$NaAsO_2$）

Ａｓ（Ｖ）源：ひ酸（Ｖ）水素二ナトリウム（$Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$）

溶媒：塩酸、ＰＢＳ０．１Ｍ

【００３６】

（２）ＢＤＤ電極の製造方法

ＢＤＤ電極は、成膜装置としてＡＳＴｅＸ社製のマイクロ波ＣＶＤ成膜装置を用い、以下に示すようにマイクロ波プラズマアシストＣＶＤ法により作製した。図２にその装置の概要を示す。

まず、前記導電性基板としてシリコン基板(Ｓｉ(１００))を用い、そのシリコン基板表面をテクスチャー処理(例えば、０．５μｍのダイヤモンド粉により研磨)した後、前記シリコン基板を成膜装置のホルダーに固定した。成膜用ソースとしては、アセトンとメタノールとの混合物(液体；混合比は、体積比で９：１)を用い、その混合物に酸化ホウ素(B_2O_3)をホウ素／炭素(Ｂ／Ｃ)比で10^4ｐｐｍとなる量を溶解したものを用いた。

そして、前記成膜用ソースは、その成膜用ソースに対しキャリアガスとして純H_2ガスを通してからチャンバー内に導入した。前記チャンバー内は、予め別ラインから水素を流量５３２ｃｃ／ｍｉｎで流すことにより、１１５Ｔｏｒｒとなるように調整した。その後、前記チャンバー内にて、２．４５ＧＨｚのマイクロ波電力により放電させ、その電力が５ｋＷとなるように調整した。

前記電力が安定した後、前記成膜用ソースにキャリアガスとして純H_2ガスを流し、成膜速度１～４μｍ／ｈで成膜を行った。そして、反応時間約８ｈで厚さ約３０μｍの膜(電極面積が１cm^2未満)から成る導電性ダイヤモンド電極を得た。基板の温度は定常状態で約８５０～９５０℃であった。

【００３７】

（３）金付着ＢＤＤ電極

Ｋ［Ａｕ（Ｃｌ）$_4$］水溶液１Ｍを塩酸０．１Ｍで１０倍に希釈し、この溶液をクロノアンペロメトリーで所定の時間還元して金を電着することによって金付着ＢＤＤ電極（以下「ＢＤＤ－Ａｕ電極」という）を製造した。ＢＤＤ－Ａｕ電極を用いた実施例では特に断らない限り、－０．４Ｖで４分間還元して金を電着させたものを用いた。

金の標準酸化電位は次の通りである。

$[Au(Cl)_4]^- + 3e = Au + 4Cl^-$

$E^0 = 0.782$Ｖｖｓ．Ａｇ／ＡｇＣｌ

図３に－０．４Ｖで４分間還元して金を電着させて得たＢＤＤ－Ａｕ電極の表面のＳＥＭ像を示す。図３において、金が付着した部分は白く映っており、ダイヤモンド地肌が露出した部分は黒く映っている。

【００３８】

（４）装置

装置としては図４に概略を示した装置を用いた。対極としてはＰｔ電極、参照電極として［Ａｇ／ＡｇＣｌ］電極を用いた

【００３９】

［実施例１］

（ＢＤＤ電極を用いたＡｓ（III）の測定）

本実施例では図４の装置を用い、作用電極としてＢＤＤ電極を用いて、ヒ素を含む溶液を分析した。

まず、分析に先立って溶液中のヒ素を分析するための条件を最適化するために、電着時間、溶液のｐＨ等について試験を行った。その結果を図５に示す。

図５（ａ）は窒素バブリングの有無とピーク電流値との関係を表す図であり、図５（ｂ）は溶液のｐＨとピーク電流値との関係を表す図であり、図５（ｃ）は電着時間とピーク電流値との関係を表す図である。

この結果から、以下の条件が好ましいことを見出し、この条件下で分析を行った。

なお、窒素バブリングは分析結果には格別影響を与えないようであるが、溶存酸素を除去するため下記のように設定した。

電着時間　：　５分
溶液のｐＨ　：　５
窒素バブリング　：　５分

【００４０】

まず、作用電極の電位を－０．４Ｖとし、水溶液中のヒ素を作用電極に電着させて電着物質を形成した。

なお、Ａｓ（III）の標準酸化電位は次の通りである。

$HAsO_2 + 3H^+ + 3e^- = As + 2H_2O$

$E^0 = -0.036V$ ｖｓ Ａｇ／ＡｇＣｌ（ｐＨ５．０）

次いで、作用電極の電位を正電位方向にスイープして電着物質を溶液中に溶出し、その時の電流変化を測定した。

この時に得られた電流曲線を図６に示す。この図からピーク電位の位置はヒ素の標準酸化電位の位置とほぼ一致していることがわかる。

【００４１】

次に、種々の濃度（５ｐｐｍ、１０ｐｐｍ、１５ｐｐｍ、２０ｐｐｍ、２５ｐｐｍ）のＡｓ水溶液について上記と同様の操作を行って電流曲線を得て、このピーク電流値とＡｓ濃度との関係をプロットしグラフ化した検量線を作成した。図７に溶液についての測定結果及びこの測定結果に基づいて作成した検量線を示す。

本実施例により、本発明のＢＤＤ電極を用いる方法は５ｐｐｍ～２５ｐｐｍの範囲で濃度に応じたピークを検出することができた。

次いで、同様にして、１００ｐｐｂのＡｓ濃度の溶液について二つのＢＤＤ電極（ＢＤＤ１、ＢＤＤ２）を用いてそれぞれの電極について分析試験を行ったところ図８に示すような電流曲線が得られた。

この図から、本実施例で用いた装置によっては、電極によって若干ピークが観察されるものはあるが、再現性に欠けており、また、ピークがブロードであってあまりヒ素が電着されていないことが分かる。

【００４２】

［実施例２］

（ＢＤＤ－Ａｕ電極を用いたＡｓ（III）の測定）

本実施例では作用電極としてＢＤＤ－Ａｕ電極を用いて、ヒ素を低濃度で含む溶液を分析した。

１００ｐｐｂ、３００ｐｐｂ、５００ｐｐｂ、８００ｐｐｂ及び１０００ｐｐｂのＡｓ（III）を含む試料溶液を調製し、この各試料溶液についてＢＤＤ－Ａｕ電極を作用電極として下記に示す条件下で本発明の分析方法を実施して図９に示す結果を得た。

Ａｓ電着電位　：　－０．４Ｖ
Ａｓ電着時間　：　６０ｓ
走査速度　　：　２００ｍＶ／ｓ
Ａｕ電着時間　：　２４０ｓ

本実施例から、ＢＤＤ－Ａｕ電極を作用電極として用いることにより、１００ｐｐｂ～１０００ｐｐｂという低濃度においても濃度に応じたピークを検出することが分かった。

【００４３】

［実施例３］

（ＢＤＤ－Ａｕ電極を用いたＡｓ（III）の測定）

本実施例では、溶液の濃度を１０ｐｐｂ、３０ｐｐｂ、５０ｐｐｂ、及び１００ｐｐｂとしたことを除いては実施例２と同様にして分析試験を行った。

得られた結果を図１０に示す。

本実施例の結果から、ＢＤＤ－Ａｕ電極を作用電極として用いることにより、１０～１００ｐｐｂという低濃度においても溶液中のヒ素濃度に応じたピークを検出できることが分かった。

参考までに、作用電極として、ＢＤＤ－Ａｕ電極、ＢＤＤ電極、Ａｕ板電極及びＧＣ－Ａｕ（グラッシーカーボンにＡｕを電着したもの）電極を用い、本実施例と同様の条件で１００ｐｐｂのＡｓを含む溶液を分析した。その結果を図を図１１に示す。

図１１から明らかなように、ＢＤＤ－Ａｕ電極を用いた場合には明瞭なピークが現れているが、他の電極を用いた場合には明瞭なピークが現れていない。このことから、低濃度

のヒ素の検出にはＢＤＤ－Ａｕ電極が特に適していることが分かる。

【００４４】

［実施例４］

（ＢＤＤ－Ａｕ電極を用いたＡｓ（III）の測定）

本実施例では超低濃度（５ｐｐｂ以下）のＡｓ（III）を含む溶液の分析を行うための最適条件を検討し、得られた最適条件に基づいて超低濃度のＡｓ溶液についての分析を行った。

まず、分析条件を最適化するために、検討すべき条件としてＢＤＤ－Ａｕ電極のＡｕ電着時間、Ａｓ電着電位、走査（スイープ）速度を選び、これについて１００ｐｐｂＡｓ濃度の溶液について試験を行った。その結果を図１２に示す。

図１２（ａ）はＡｓ電着電位とピーク電流値との関係を表す図であり、図１２（ｂ）は走査速度とピーク電流値との関係を表す図であり、図１２（ｃ）はＡｕ電着時間とバックグラウンドとの関係を表す図である。

図１２（ａ）から電着電位が－０．４～－０．５の範囲である場合に高いピーク電流値が得られることが分かる。

図１２（ｂ）から、走査速度が６００ｍＶ／ｓ以上である時に高いピーク電流値が得られることが分かる。

図１２（ｃ）からＡｕ電着時間が１．０ｍｉｎの時にＡｓのピーク電位付近でのバックグラウンドが平坦であることが分かった。

以上の結果から、以下の条件を最適条件として設定した。

Ａｓ電着電位　：　－０．４Ｖ
Ａｓ電着時間　：　６０ｓ
走査速度　　：　６００ｍＶ／ｓ
Ａｕ電着時間　：　１．０ｍｉｎ

【００４５】

次に、０．５ｐｐｂ、１ｐｐｂ、２ｐｐｂ、３ｐｐｂ及び５ｐｐｂのＡｓ（III）を含む試料溶液を調製し、この各試料溶液についてＢＤＤ－Ａｕ電極を作用電極として上記の条件下で分析方法を実施して図１３に示す結果を得た。

本実施例から、条件を最適化することにより、ＢＤＤ－Ａｕ電極を作用電極として用いて０．５ｐｐｂ（５００ｐｐｔ）までの検出が可能であることが分かった。

次に、ＢＤＤ－Ａｕ電極を用いて１０ｐｐｂ濃度のＡｓ（III）溶液を測定した場合の再現性についての試験を行った。

分析条件は前記条件と同一とし、１５回の試験を繰り返した。その結果を図１４に示す。

試験結果を図に示す。

この図から、回を重ねるに従って電流値はわずかに下がる傾向にあるが、ピークの検出が確認できることがわかる。因みにＧＣ電極を用いた場合には電流値の低下が大きく、再現性に乏しいものであった。

【００４６】

［実施例５］

（ＢＤＤ－Ａｕ電極を用いたＡｓ（Ｖ）の測定）

ＢＤＤ－Ａｕ電極を作用電極として用い、Ａｓ（Ｖ）を１００ｐｐｂ、３００ｐｐｂ、５００ｐｐｂ、８００ｐｐｂ、１０００ｐｐｂの濃度で含有する溶液について下記の条件で分析を行った。

但し、最初に－１．５Ｖの負電位を作用電極に印加し、その後すぐに－０．４Ｖの電位にして電着を行わせ、次に正電位方向に電位をスイープした。

Ａｓ電着電位　：　－０．４Ｖ
Ａｓ電着時間　：　６０ｓ
走査速度　　：　２００ｍＶ／ｓ
Ａｕ電着時間　：　１．０ｍｉｎ

得られた分析結果を図１５に示す。
図１５に示された結果から、Ａｓ（Ｖ）についても１００～１０００ｐｐｂの濃度に応じたピークが検出できることが分かる。
【００４７】
［実施例６］
（ＢＤＤ－Ａｕ電極を用いたＡｓ（III）及びＡｓ（Ｖ）の全量測定）
Ａｓ（III）を１ｐｐｍ及びＡｓ（Ｖ）を１ｐｐｍ含む試料溶液を以下の測定条件で分析した。
但し、最初に－１．５Ｖの負電位を作用電極に印加し、その後すぐに－０．４Ｖの電位にして電着を行わせ、次に正電位方向に電位をスイープして分析を行った。
得られた分析結果を図１６に示す。この分析結果はＡｓ（III）及びＡｓ（Ｖ）の全量についてのものである。
Ａｓ電着電位　：　－０．４Ｖ
Ａｓ電着時間　：　６０ｓ
走査速度　　：　６００ｍＶ／ｓ
Ａｕ電着時間　：　１．０ｍｉｎ
また、同じ試料溶液について、最初に－１．５Ｖの負電位を作用電極に印加するという走査を行わず、－０．４Ｖの電位にして電着を行わせ、次に正電位方向に電位をスイープしたことを除いては上記と同様にして分析を行った。
上記のようにして得られた分析結果を図１６に示す。この分析結果はＡｓ（III）についてのものである。
そして、Ａｓ（III）及びＡｓ（Ｖ）の全量についての分析値からＡｓ（III）についての分析値を差し引くことによりＡｓ（Ｖ）についての分析値を得ることができる。
【００４８】
［実施例７］
（ＢＤＤ－Ａｕ電極を用いたＡｓ（III）及びＡｓ（Ｖ）の全量測定）
下記の試料溶液（１）～（６）を調製した。
（１）　Ａｓ（III）１００ｐｐｂ＋Ａｓ（Ｖ）１０００ｐｐｂ
（２）　Ａｓ（III）１００ｐｐｂ＋Ａｓ（Ｖ）　８００ｐｐｂ
（３）　Ａｓ（III）１００ｐｐｂ＋Ａｓ（Ｖ）　５００ｐｐｂ
（４）　Ａｓ（III）１００ｐｐｂ＋Ａｓ（Ｖ）　３００ｐｐｂ
（５）　Ａｓ（III）１００ｐｐｂ＋Ａｓ（Ｖ）　１００ｐｐｂ
（６）　Ａｓ（Ｖ）　１００ｐｐｂ
上記の試料溶液について下記の条件で分析を行った。
但し、最初に－１．５Ｖの負電位を作用電極に印加し、その後すぐに－０．４Ｖの電位にして電着を行わせ、次に正電位方向に電位をスイープして分析を行った。
Ａｓ電着電位　：　－０．４Ｖ
Ａｓ電着時間　：　６０ｓ
走査速度　　：　６００ｍＶ／ｓ
Ａｕ電着時間　：　１．０ｍｉｎ
得られた分析結果を図１７に示す。この図に示された結果から、Ａｓ（III）存在下でもＡｓ（Ｖ）の濃度に応じた検出が可能であることが分かる。
【００４９】
［その他の試験］
ヒ素検出条件において他の金属イオンがヒ素の分析を妨害するか否かについて試験を行った。
試料溶液として次の金属の溶液を調製した。濃度はそれぞれの金属の環境基準の１０倍程度の濃度とした。
Ｆｅ　１００ｐｐｍ
Ｐｂ　１０ｐｐｍ

Ｚｎ　５０ｐｐｍ
Ｍｎ　１００ｐｐｍ
Ｃｒ　２０ｐｐｍ
上記の各溶液について下記の条件で電着、溶出操作を行った。
電着電位　：　－１．５→－０．４Ｖ
電着時間　：　６０ｓ
走査速度　：　２００ｍＶ／ｓ
Ａｕ電着時間　：　１．０ｍｉｎ
結果を図１８に示す。図１８に示すように、上記各金属についてはヒ素のピーク電位付近にはピークが観察されなかった。このことから、ヒ素と共にこれらの金属が共存していてもヒ素の分析結果には影響を及ぼさないことが分かった。

【産業上の利用可能性】

【００５０】

本発明は、溶液中に含まれる微量物質を精度良く分析することができるので、飲料水又は排水等の水質を検査する検査方法として好適に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【００５１】

【図１】ストリッピングボルタンメトリに使用される装置の概略図である。
【図２】マイクロ波プラズマＣＶＤ装置の概略図である。
【図３】ＢＤＤ－Ａｕ電極の表面のＳＥＭ像である。
【図４】実施例で用いた電気化学的分析装置の概略図である。
【図５】実施例１で行った最適条件を検討するための試験結果を示す図である。
【図６】ＢＤＤ電極を用いて測定して得られたＡｓ溶液についての分析結果を示す図である。
【図７】実施例１で得た各種濃度のＡｓ溶液についての分析結果を示す図である。
【図８】実施例１で得た低濃度（１００ｐｐｂ）のＡｓ溶液についての分析結果を示す図である。
【図９】実施例２で得た各種濃度のＡｓ溶液についての分析結果を示す図である。
【図１０】実施例３で得た各種濃度のＡｓ溶液についての分析結果を示す図である。
【図１１】実施例３で得たＢＤＤ－Ａｕ電極と他電極とを比較した図である。
【図１２】実施例４で行った最適条件を検討するための試験結果を示す図である。
【図１３】実施例４で行った超低濃度溶液についての分析結果を示す図である。
【図１４】実施例４で行った分析結果の再現性についての試験結果を示す図である。
【図１５】実施例５で行ったＡｓ溶液についての分析結果を示す図である。
【図１６】実施例６で行ったＡｓ溶液についての分析結果を示す図である。
【図１７】実施例７で行ったＡｓ溶液についての分析結果を示す図である。
【図１８】Ａｓ検出条件におけるＡｓ以外の金属の分析結果を示す図である。

【符号の説明】

【００５２】

１　測定容器
１ａ　電解液
１ｂ　封止部材
２　作用電極
２ａ　配線
３　対電極
３ａ　配線
４　ポテンシオスタット
４ａ　ポテンシャルスイーパ
４ｂ　レコーダ
５　参照電極

５ａ　キャピラリー
５ｂ　配線
６　供給管
７　スターラー
７ａ　撹拌子