

原子吸光光度法によるアンチモン定量法の検討*

黒川道子**・金子幹宏**
椎野祐輔**・和田裕**

1. 緒言

近年、重金属による環境汚染が社会的に問題となっているが、環境中に分布する重金属濃度を把握することは重要なことである。しかし、一部の重金属には未だ統一試験法が確立されず、任意の方法で測定されているものがある。

アンチモンは環境汚染物質の一つに挙げられており、刺激性が強いため、人体には頭痛、嘔吐を催し、毛細管麻痺、心臓障害が起きると言われている^{1),2)}。このアンチモンによる汚染度を把握するため、環境中のアンチモン濃度分布を正確に測定することが必要とされる。

アンチモンの従来法としての定量法は、一般にロードミンBによる比色法³⁾が繁用されているが、この方法は共存物質の影響や測定時の条件によって大きな誤差を生じ、実用面での問題点が多いことが知られている。

一方、原子吸光光度法によるアンチモンの定量法としては、試験溶液について、直接原子吸光光度法を行なう方法(以下直接法と称す)、アンチモン化水素発生ビン中で、亜鉛末または亜鉛錠剤により発生させたアンチモン化水素をアルゴン・水素炎で燃焼させる方法^{4),5),6)}(以下発生ビン法と称す)、マグネシウムカラムを用いる方法⁷⁾(以下マグネシウムカラム法と称す)および TOPO・MIBK による溶媒抽出法⁸⁾(以下 TOPO 法と称す)等が報告されている。

そこで、これらの原子吸光光度法によるアンチモン定量法を比較検討したところ、TOPO 法が最も共存物質の影響を受けず、試験操作も簡単であることがわかった。

また、この TOPO 法について基礎的定量条件を検討し、簡易でかつ正確なアンチモン定量法を確立したので報告する。

2. 試薬および装置

2.1 試薬

① アンチモン標準原液：金属アンチモン(99.9%以上)0.100gを正しくはかりとり、硫酸25mlを加えて強熱溶解し、室温に放置し、冷時1l・メスフラスコにとり、硫酸(1+6)を標線まで加えて、これをアンチモン標準原液とする。

アンチモン標準原液 1 ml = 100 μg Sb

② アンチモン標準溶液：アンチモン標準原液 25mlを 250ml・メスフラスコにとり、硫酸(1+6)を標線まで加えて、これをアンチモン標準溶液とする。

アンチモン標準溶液 1 ml = 10 μg Sb

③ ヨウ化カリウム・アスコルビン酸溶液：ヨウ化カリウム(KI)30g、L-アスコルビン酸(C₆H₈O₆)10g、および塩酸10mlをとり、水を加えて100mlとする。

④ 1% TOPO 溶液：ドータイト TOPO (Tri-n-octylphosphine Oxide) (C₂₄H₅₁OP) 1gを MIBK (メチルイソブチルケトン)に溶かして100mlとする。

2.2 装置

① 日立 208 型原子吸光分析装置を使用した。

② アンチモン化水素発生装置：NIPPON JARREL ASH 社製微量元素測定付属装置 ASD-1 型および付属のガラス製反応槽(発生ビン)を使用した。

③ マグネシウムカラム：図 1 に示すマグネシウムカラムと吸収セルおよびフレームレス原子吸光装置を使用した。

3. 試験操作

発生ビン法、マグネシウムカラム法および TOPO 法の三法についての試験操作を以下に示す。

* Studies on the Method for Determination of Antimony by Atomic Absorption Spectrophotometry

** Michiko Kurokawa, Mikihiro Kaneko, Yūsuke Shiino and Yutaka Wada(神奈川県公害センター) Kanagawa Prefectural Environmental Center

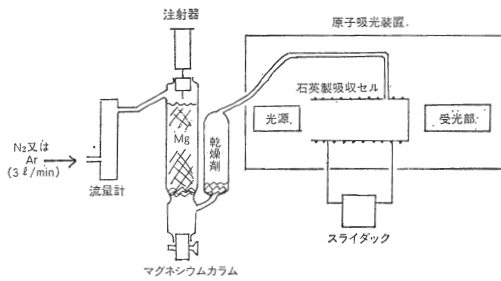


図1 マグネシウムカラム法における装置の連結

3・1 発生ビン法

① 4 N-塩酸性とした試験溶液 25ml を反応槽（アンチモン化水素発生ビン）に分取し、亜鉛粉末 1 g をオブラートに包んだものを反応槽に入れ、すばやく反応槽の口を密閉固定する。マグネチックスターラーを回転させながら、2 分間反応させた後、コックを切り換え、アルゴンにて、アンチモン化水素をバーナー部に導入し（アルゴン流量 3 l/min）、アルゴン・水素炎原子吸光度法を行ない（水素流量 4 l/min、アルゴン流量 7 l/min）、あらかじめ作成した検量線からアンチモン量を求め、アンチモン濃度を算出する。（測定波長は 2311Å）

② アンチモン標準溶液 10ml をとり、水を加えて 100 ml とする。この溶液（Sb : 1 μg/ml）0 ~ 5 ml を段階的にとり、以下①と同様に操作して検量線を作成する。

3・2 マグネシウムカラム法

① 試験溶液 Vml（30ml 以下）に、25% クエン酸二アンモニウム溶液 5 ml およびメチルオレンジ試液数滴を加えたのち、強アンモニア水または 10% アンモニア水で中和し、次に塩酸 2 ml および水を加えて 50ml とする。その a ml（通常 1 ml）ずつを注射筒を用いて図 1 の注入口から一定速度でマグネシウムカラム内に注入する。発生したアンチモン化水素を、700°C に加熱した石英製吸収セル内にアルゴンにて導き（アルゴン流量 3 l/min）、フレイムレス原子吸光度法を行ない吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線からアンチモン量を求め、アンチモン濃度を算出する。（測定波長は 2311Å）

② アンチモン標準溶液を 0 ~ 5 ml 段階的にとり、以下①と同様に操作して検量線を作成する。

3・3 TOPO 法

① 試験溶液 Vml（80ml 以下）を分液ロートにとり、塩酸 10ml、ヨウ化カリウム・アスコルビン酸溶液 10 ml を加え、水を加えて全量 100ml とし、軽く振りまぜる。つぎに 1% TOPO 溶液 10ml を加え、約 30 秒間振とうする。静置したのち有機層を分取し、この液につい

て空気・アセチレン炎原子吸光度法を行ない（空気流量 14 l/min、アセチレン流量 2 l/min）、吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線からアンチモン量を求めアンチモン濃度を算出する。（測定波長は 2311Å）

② アンチモン標準溶液 0 ~ 10ml を段階的にとり、①と同様に操作して検量線を作成する。

4. 実験結果および考察

4・1 原子吸光度法によるアンチモン定量法の比較検討

4・1・1 感度および再現性

直接法、発生ビン法、マグネシウムカラム法および TOPO 法の感度の比較を図 2 に示す。

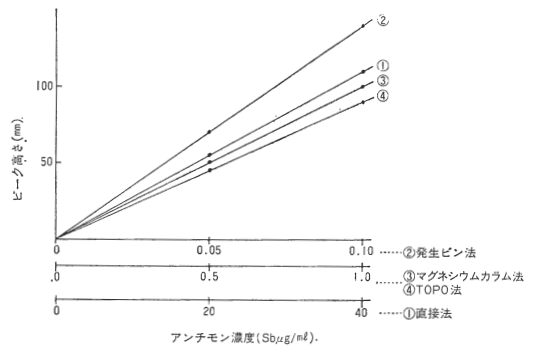


図2 直接法、発生ビン法、マグネシウムカラム法および TOPO 法の感度の比較

すなわち感度的には、発生ビン法、マグネシウムカラム法、TOPO 法、直接法の順で、発生ビン法は直接法に比べて約 400 倍の感度をもっているが、空試験値が他法に比べて大きいきらいがある。またマグネシウムカラム法と TOPO 法とは同程度の感度であった。そこで、直接法については感度的に劣るので、以後、発生ビン法、マグネシウムカラム法および TOPO 法について比較検討を実施した。

つぎに各法の再現性の比較を表 1 に示す。

すなわち、発生ビン法は反応槽の密閉性が要求されるという装置の特性から、変動係数 9 ~ 18% とバラツキが大きかった。

マグネシウムカラム法では、試料溶液の注入をくり返していくとカラム内は高濃度の塩化マグネシウム溶液で満たされ、注入した溶液とマグネシウム末との接触が妨げられ、ピークの高さが低くなる。したがって、ときどき標準溶液を注入して、そのピークの高さが始めのピークの高さと同じであることを確認しなければならないので、実用性となると問題が多い。

表1 発生ビン法, マグネシウムカラム法
および TOPO 法の再現性の比較

分析法	Sb ($\mu\text{g/ml}$)	平均値 \bar{x} (mm)	n	標準偏差 \sqrt{V}	変動係数
					$\frac{\sqrt{V}}{\bar{x}} \times 100(\%)$
発生ビン法	0.05	59.3	8	5.7	9.7
	0.04	50.6	8	9.0	17.7
マグネシウムカラム法	0.5	54.7	9	5.8	10.6
	0.5	44.4	9	4.3	9.6
TOPO 法	0.5	45.2	10	1.0	2.2
	0.5	48.0	10	1.2	2.6

TOPO 法は再現性が良く, 変動係数も約2%であった。

4・1・2 硫酸アンモニウムの影響

土壌や生物等の有機物の試料を硫酸で分解した場合には, 試料の種類, 硫酸の使用量, 加熱状態等によって残存する硫酸の量変動する。したがって, 分解終了後, アンモニア水で中和した場合における硫酸アンモニウムの生成量も変動することが考えられる。そこで硫酸アンモニウムの影響について, 各法を比較検討した結果を表2に示す。

表2 硫酸アンモニウムの影響

硫酸アンモニウム 添加量(g)	試験 方法 Sb 濃度	ピーク高さ(mm)		
		発生ビン法	マグネシウム カラム法	TOPO 法
		0.05 $\mu\text{g/ml}$	0.5 $\mu\text{g/ml}$	0.5 $\mu\text{g/ml}$
0		70	50	45
1		63	—	—
2		58	49	45
3		57	—	—
4		39	50	45
5		39	—	—
6		—	50	45
8		—	49	45
10		—	49	45

すなわち, 発生ビン法は, 硫酸アンモニウム添加量の大小により吸光度は変動し, 硫酸アンモニウム5gで吸光度は $\frac{1}{2}$ 以下に低下したが, マグネシウムカラム法および TOPO 法では硫酸アンモニウム10gを添加してもその影響はほとんどなかった。

したがって, 発生ビン法では, 硫酸分解で試料を処理した場合, アンチモンの回収率低下が問題として残

る。

4・1・3 共存イオンの影響

代表的な陽イオンおよび陰イオン数種を選び, これら各種イオンの共存した場合における各法の影響について比較検討した結果を表3に示す。

表3 共存イオンの影響(妨害イオン)

共存イオン ($\mu\text{g/ml}$)	ピーク高さ(mm)		
	発生ビン法*1	マグネシウム カラム法*2	TOPO 法*3
—	70	50	45
Fe ³⁺ (500)	—	22	45
Fe ³⁺ (40)	57	—	—
As ³⁺ (40)	106	—	45
As ³⁺ (20)	—	65	—
Sn ²⁺ (40)	130	50	—
Sn ²⁺ (20)	—	—	42
Al ³⁺ (40)	64	50	44
NO ₂ ⁻ (40)	43	50	45
Si ⁴⁺ (40)	70	50	45
Pb ²⁺ (20)	70	68	45
Cr ⁶⁺ (200)	—	19	45
Cr ⁶⁺ (50)	70	48	45
Se ⁴⁺ (1)	70	42	45
Cu ²⁺ (20)	70	45	45
Mn ²⁺ (200)	70	29	45
Ni ²⁺ (200)	70	28	45

*1Sb 0.05 $\mu\text{g/ml}$ *2Sb 0.5 $\mu\text{g/ml}$ *3Sb 0.5 $\mu\text{g/ml}$

すなわち, 発生ビン法では鉄, ヒ素, スズおよび亜硝酸イオンが, マグネシウムカラム法では鉄, ヒ素, 鉛, クロム, セレン, 銅, マンガンおよびニッケルが妨害した。しかし, TOPO 法ではスズのみが20倍の共存で負に妨害したが, それ以外の各種イオンはその影響がなかった。

4・2 TOPO 法の基礎的分析条件の設定

以上, 三種の定量法の比較検討結果から, TOPO 法が, 共存イオンの影響および操作の簡便性等で優れていることが判明したので, 以下, TOPO 法の基礎的分析条件について種々検討を行ない, 3・3の項の試験操作を確立したが, その実験結果を以下に記す。

4・2・1 抽出時の酸濃度の影響

原法では塩酸濃度を1.2Nに規定しているが, 塩酸濃度を厳密に規定することは操作を面倒にするので, その必要性の有無を確かめるため, 塩酸濃度が吸光度に及ぼす影響について実験を行ない, 図3の結果を得た。

すなわち, 塩酸濃度0.25~4Nの範囲で一定の値が得

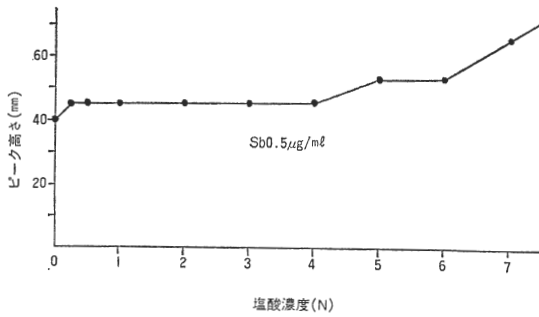


図3 TOPO法における塩酸濃度の影響

られる。したがって、あえて1.2Nに規定する必要はないが、操作のしやすさから、塩酸濃度は1.2Nとすることにした。

また、硫酸が共存する場合について検討を行なったが、5Nまでの高濃度の硫酸でもほとんど影響を受けなかった。したがって本法は、硫酸分解後に残存する硫酸量による影響をほとんど受けないので、中和操作をせずに、直接試験操作に移ることができる。

4・2・2 1% TOPO 溶液によるアンチモンの抽出率

試料溶液 100ml (50 μ g のアンチモンを含むもの) について、1% TOPO 溶液 10ml の抽出率を検討し、表4の結果を得た。

表4 TOPO法におけるアンチモンの抽出率

Sb(μ g/ml)	ピーク高さ (mm)		抽出率 (%)
	1 回目	2 回目	
0.5	45	0	100
0.5	45	0	100
1.0	90	1	98.9

すなわち、第1回目の抽出ではほぼ100%抽出されるので、抽出回数は1~2回で充分である。

5. ま と め

原子吸光度法によるアンチモンの定量法として、直接法、発生ビン法、マグネシウムカラム法およびTOPO法について比較検討した結果、TOPO法が他方に比べて優れていることが判明した。そこで今回、TOPO法の基礎的分析条件を検討し、アンチモンの定量法を確立した。

本法はつぎのような利点をもつことがわかった。

- (1) 硫酸で試料を分解したときに残存する硫酸濃度や、アンモニア水で中和したときに生じる硫酸アンモニウムなどの塩類濃度の影響をほとんど受けない。
- (2) スズは20 μ g/ml以上共存すると本法を妨害するが、他のイオンについてはほとんど妨害しない。
- (3) 試験操作は簡便であり、再現性も他法に比べて良好である。

一 文 献

- 1) 多田治「有害物管理のための測定法」第1部無機編(上) p. 50, 労働科学研究所, 東京, 1967.
- 2) 堀口博「公害と毒, 危険物」無機編, pp. 372~374, 三共出版, 東京, 1971.
- 3) 近藤雅臣, 市川富夫, 島本隆光, 岡野登志夫, 木本茂, 飯田誠一: 日本公衆衛生雑誌, Vol. 22, No. 10, pp. 593~598, 1975.
- 4) E. N. Pollock and S. J. West: Atomic Absorption Newsletter, Vol. 11, No. 5, pp. 104~106, 1972.
- 5) Y. Yamamoto, T. Kumamaru, Y. Hayashi, R. Tsujino: Analytical Letters, Vol. 5, pp. 419, 1972.
- 6) 寺島滋: 分析化学, Vol. 23, No. 11, pp. 1131~1137, 1974.
- 7) 黒川道子, 阿相敏明, 三村春雄, 須山芳明, 相原敬次, 金子幹宏: 大気汚染研究, Vol. 9, No. 2, p. 229, 1974.
- 8) K. E. Burke: Analyst, Vol. 97, pp. 19~28, 1972.