

技術論文

加熱石英セル/水素化物発生/原子吸光法による陸水中の
アンチモン(III) 及びアンチモン(V) の分別定量平田 静子^{®*}, 奥田 和宏^{**}, 柴田美智恵^{**}, 相原 将人^{**}Determination of antimony(III) and antimony(V) in fresh-water samples by
AAS equipped with a quartz cell in an electric furnaceShizuko HIRATA^{*}, Kazuhiro OKUDA, Michie SHIBATA and Masato AIHARA^{**}^{*}Chugoku National Industrial Research Institute, 2-2-2 Hiro-suehiro, Kure-shi, Hiroshima 737-01^{**}Kinki University, 1 Takaya Umenobe, Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima 729-19

(Received 3 July 1997, Accepted 25 July 1997)

For the determination of total antimony, the operating conditions of a hydride generation system were investigated. The total antimony was determined by 2 M hydrochloric acid and a 1% (w/v) sodium tetrahydroborate solution in a 0.125 M sodium hydroxide solution after adding potassium iodide and conc. hydrochloric acid to a sample solution {ultimately: 5% (w/v) KI, 0.60 M HCl} and standing it for 15 min. The detection limit and precision of the method was 0.07 ppb (3σ) and $\pm 2.3\%$, respectively. For a differential determination between antimony(III) and antimony(V), the concentration of acidic solution was investigated. By using a 0.10 M hydrochloric acid solution, antimony(III) was separated from antimony(V). The detection limit and precision of a differential determination was 0.19 ppb (3σ) and $\pm 3.1\%$, respectively. The antimony(V) was determined by subtracting the concentration of antimony(III) from that of total antimony. The method was applied to the determination of antimony(III) and antimony(V) in a river-water sample and ground water samples from mines. Although antimony(III) was not detected in the samples, antimony(V) was detected in the range of 5.53~6.00 ppb in the mine ground-water samples.

Keywords : differential determination between antimony(III) and antimony(V); total antimony; AAS; stibine generation; river water and ground waters from mine.

1 緒 言

アンチモンは岩石 (平均含有量: $0.16 \mu\text{g g}^{-1}$) の風化や、土壌からの溶出、及び人工発生源である銅精錬や化石燃料の消費、更に工業排水から環境中に放出され¹⁾、

湖沼水や海水中に溶存する²⁾。アンチモンの毒性的・生理的挙動は元素の酸化状態に依存し、三価のアンチモン塩は五価の塩よりも 10 倍毒性が強いと考えられている³⁾。アンチモンが生体に入った場合、排せつは遅くなり、気体を吸収した場合は気道の炎症、結膜炎、皮膚炎などを起こし、肝臓、じん臓に障害をもたらすことが知られている⁴⁾。

コールドトラップ法を使用した水素化物発生/原子吸光法¹⁾により、海水中では主として五価の無機形、2 番

^{*} 工業技術院中国工業技術研究所: 737-01 広島県呉市広末広 2-2-2

^{**} 近畿大学工学部: 729-17 広島県東広島市高屋うめの辺 1 番

目に多いものとして 1/10 程度の三価の無機形, 続いてモノメチルアンチモン, ジメチルアンチモンなどの有機形がわずかに検出されているが, 多くの研究は全アンチモン量として検出している^{5)~9)}.

アンチモンの定量法としては, 吸光光度法¹⁰⁾¹¹⁾, 蛍光光度法¹²⁾, 中性子放射化分析法¹³⁾, 水素化物発生/原子吸光法¹⁴⁾, 誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析法¹⁵⁾¹⁶⁾, 及び ICP 質量分析法¹⁷⁾があるが, ここでは近年多く使用されている連続フローによる加熱石英セル/水素化物発生/原子吸光法により, 河川水及び休鉱山地下水中のアンチモン(III) とアンチモン(V) の分別定量の条件を検討した.

2 実 験

2.1 試薬及び装置

アンチモン(III) 標準溶液: 三塩化アンチモン (関東化学製 cica 特級 98%) 0.1912 g を 25 ml の濃塩酸に溶解し, 水で 100 ml に希釈した (1000 ppm, 3 M HCl). 実験には, この溶液を適宜希釈し, 100 及び 10 ppm 溶液は 3 M 塩酸溶液とした.

アンチモン(V) 標準溶液: ピロアンチモン酸カリウム (メルク製 98%) 22.03 mg を水で溶解し, 100 ml に希釈した (1000 ppm). 実験には, この溶液を適宜希釈して用いた.

テトラヒドロホウ酸ナトリウム (STB) (1.0 w/v%) 溶液: STB (和光純薬製) 1.0 g 及び水酸化ナトリウム 0.5 g を水に溶解し, 1000 ml とした. この溶液は実験の都度調製した.

ヨウ化カリウム (30 w/v%) 溶液: ヨウ化カリウム 30 g を水に溶解して 100 ml とした. この溶液は実験の都度調製した.

pH 7 緩衝液¹⁸⁾: リン酸一カリウム 0.4536 g を水に溶解し, 100 ml とした (A 溶液). リン酸二水素ナトリウム 0.4734 g を水に溶解し, 100 ml とした (B 溶液). A 及び B 溶液を 1:2 の割合で混合した.

装置: 原子吸光分析装置 (日本ジャーレル・アッシュ製) 及び水素化物発生装置 (同社製 HYD-10 型) と石英セル (内径 1.5 mm, 長さ 100 mm) を装備した電気炉 HYD-20 型を用いた.

2.2 アンチモンの測定操作

水素化物発生装置では, 蒸留水 (2 ライン), STB (1.0%) 溶液, キャリヤー塩酸 (0.60 M) 溶液が 4 チャンネル定量ポンプにより自動吸入されてマニホールドで混合され, 水素が発生している. 蒸留水のノズルを試料

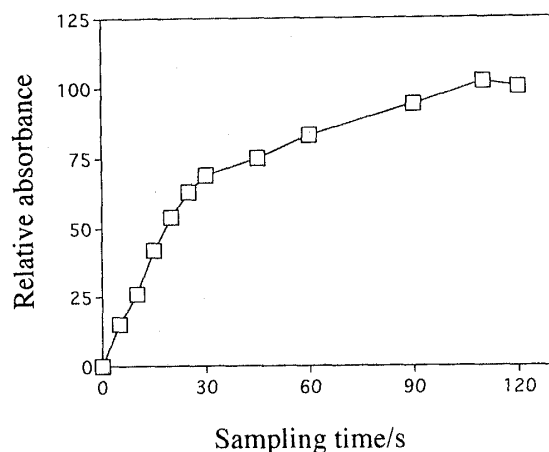


Fig. 1 Effect of sampling times on hydride generation-AAS

□: Sb(III), 20 $\mu\text{g l}^{-1}$.

Table 1 Instrumental conditions for antimony determination

AAS (Nippon Jarrell Ash, model 780)
Wavelength of hollow cathode lamp Sb 231.1 nm
Electric current of HCL 10 mA
Hydride generation apparatus (Nippon Jarrell Ash, model HYD-10)
Argon pressure 3 kg cm^{-2}
Argon flow rate 0.15 ml min^{-1}
Sampling time 20 s
Electric furnace (Nippon Jarrell Ash, model HYD-20)
Temperature 1000°C
Quartz cell 10 mm i.d. $\times$ 150 mm length

溶液に注入することにより一定時間 (サンプリングタイム, 通常 20 秒間) 吸引されてマニホールドに流入され, 試料溶液中のアンチモンは発生期の水素と反応して水素化物となる. この発生した水素化アンチモンをアルゴンにより 1000°C に電気炉で加熱された石英セルに導入し, 一定時間アンチモンの原子吸光強度を測定する.

原子吸光分析時の最適測定条件を 20 ppb のアンチモン(III) 標準溶液で検討したところ, アンチモンの吸光度はアルゴン流量 0.15 l/min で最大であり, アルゴン流量が大きくなるにつれて徐々に低下する傾向を示した. 又, アンチモンの吸光度はサンプリング時間とともに増大した (Fig. 1). 得られた最適測定条件を Table 1 に示す.

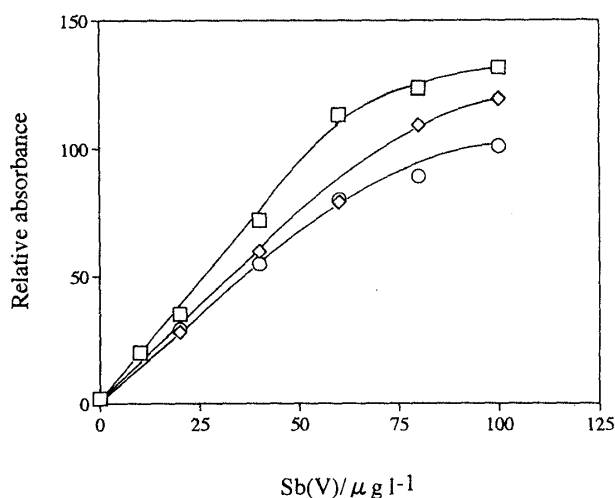


Fig. 2 Effect of the concentration of sodium tetrahydroborate

□: 1%; ◇: 2.5%; ○: 5% of NaBH₄ solution with 5% KI and 5% HCl solutions

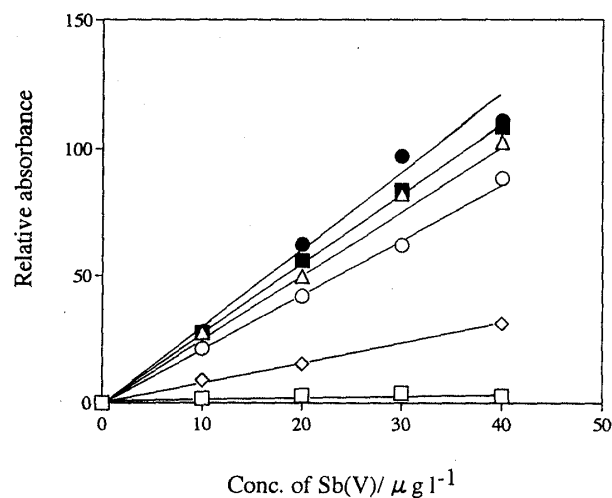


Fig. 3 Effect of the concentrations of reducing agent, KI

□: KI 0%; HCl 0%; ◇: KI 0%; ○: KI 1%; △: KI 3%; ■: KI 5%; ●: KI 8% and 5% HCl solutions

3 結果及び考察

3.1 全アンチモン {アンチモン(III)・アンチモン(V)} 定量時の反応条件

3.1.1 STB 溶液濃度の検討 アンチモン(V) 標準液の一定量を採り、ヨウ化カリウムを 2.5 g、濃塩酸 2.5 ml を加えて水で 50 ml とした (5% KI, 0.60 M HCl 溶液)。この溶液を試料とし、水素化物発生装置に導入すべき STB 溶液濃度を変化させて、水素化アンチモン発生量を測定した。結果を Fig. 2 に示す。アンチモンの吸光度は 1% 溶液で最も高かったので、1% 溶液を用いることにした。

3.1.2 補助還元剤の濃度 アンチモン(V) を定量する場合、補助還元剤としてヨウ化カリウムがよく用いられている。それは、STB のみではアンチモン(V) が十分に還元されないためである¹⁹⁾。結果を Fig. 3 に示す。ヨウ化カリウム濃度が增大するにつれてアンチモン(V) の吸光度は増大した。共存元素が含まれない溶液では、ヨウ化カリウム 1% 以上の添加によりアンチモン(V) とアンチモン(III) の吸光度はほぼ一致した。5% 以上では吸光度に大きな差異が認められなかったので、以後は 5% ヨウ化カリウム溶液として測定することにした。

3.1.3 塩酸濃度による影響 水素化物発生装置に STB 溶液と同時に自動注入されるキャリアー塩酸濃度 (0~2.4 M) を変化させて、アンチモン(III) とアンチモン(V) (20 ppb) の水素化アンチモン発生に及ぼす影

響を検討した。いずれの酸濃度においても変化が見られなかった。以後の実験には 2.0 M 塩酸溶液を用いることにした。アンチモン(III) 2 ppb 標準液による本法の検出限界及び分析精度は 0.07 ppb (3 σ) 及び $\pm 2.3\%$ であった。

3.2 アンチモン(III) 定量時の反応条件

アンチモン(III) 及びアンチモン(V) を STB により分別気化分離するには、微酸性領域においてアンチモン(III) のみが気化することが利用されている¹⁹⁾。そこで、試料溶液を pH 7 とし、キャリアー塩酸濃度による影響を検討した。

アンチモン(III) 及びアンチモン(V) の一定量を採り、pH 7 の緩衝溶液を 10% 含む試料溶液を調製した。STB 濃度は 1% とし、キャリアー塩酸濃度 (0.03~2 M) による影響を検討した。Fig. 4 に示すように、0.03~0.10 M 塩酸を用いた場合には、アンチモン(III) のみが還元気化されることが分かった。本実験では 0.10 M の塩酸を用いることにした。

3.3 アンチモン分別定量の最適条件

前項までに得られた全アンチモン {アンチモン(III) 及びアンチモン(V) の合計} の定量及びアンチモン(III) の定量の最適条件を Table 2 にまとめた。アンチモン(V) 量は、測定した全アンチモン量からアンチモン(III) 量を差し引くことにより求めた。アンチモ

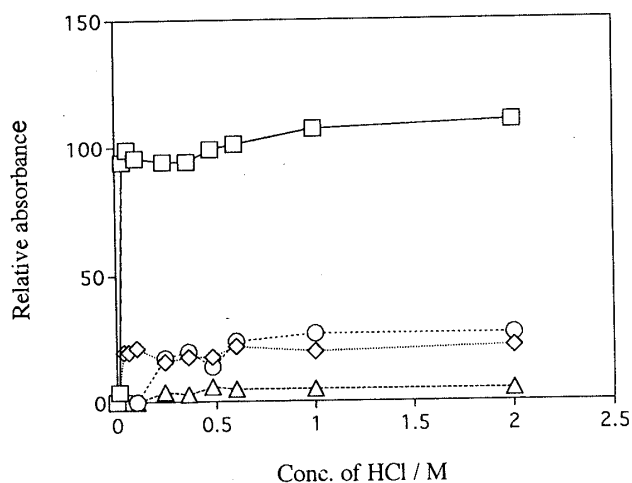


Fig. 4 Effect of the concentration of hydrochloric acid

◇: 10 ppb of Sb(III); □: 40 ppb of Sb(III); ○: 10 ppb of Sb(V); △: 40 ppb of Sb(V)

Table 2 Operating conditions of differential determination for antimony(III) and antimony(V)

Total antimony {Sb(III) and Sb(V)} determination
Hydrochloric acid as carrier 2.0 M sol.
STB sol. 1% (w/v) sol. in 0.125 M NaOH sol.
Sample sol. containing HCl {5% (v/v)} and KI {5% (w/v)}
Antimony(III) determination
Hydrochloric acid as carrier 0.10 M sol.
STB sol. 1% (w/v) sol. in 0.125 M NaOH sol.
Sample sol. containing pH 7 buffer {10% (v/v)} sol.
STB: sodium tetrahydroborate

ン(III) 2 ppb 標準液による本法の検出限界及び分析精度は 0.19 ppb (3σ) 及び $\pm 3.1\%$ であった。

Table 3 Effect of various elements on the absorbance for antimony(III)

Element	Compound	Added Amount as element, ppm	Relative absorbance, %	
			A	B
Na	NaCl	100	96.1	100.0
K	KCl	100	96.1	100.0
Ca	CaCl ₂	100	100.0	97.3
Mg	MgCl ₂	100	102.0	102.7
Si	Na ₂ SiO ₃	50	94.1	94.1
Al	AlCl ₃	50	98.0	102.7
Fe	FeCl ₃	50	2.0	100.0
Ti	Ti(SO ₄) ₂	50	90.2	98.6
P	Na ₂ HPO ₄	50	98.0	104.1
Mn	MnCl ₂	10	103.9	101.4

Sb(III): $10 \mu\text{g l}^{-1}$, A: without KI, B: with KI; Interference was completely eliminated by the addition of 1.4% KI to a 50 ml sample solution.

3・4 共存元素による影響

アンチモン(III) 20 ppb の標準液に共存イオンを共存させ、共存イオンの影響について検討した。多量の重金属元素の存在は負の影響を与えることが知られているが、補助還元剤であるヨウ化カリウムの添加により共存元素の妨害を回避できることが知られている⁵⁾。陸水中には土壌の主成分が溶出してくると思われるため、ここでは土壌の主成分 10 元素について共存元素の影響を検討した。結果を Table 3 に示す。Table 3 より鉄(III)を除いては大きな影響は認められなかった。アンチモン(III)の 1000 倍量の鉄(III)の負の干渉は、ヨウ化カリウム 1.4 (w/v) % の添加により抑制することができた。

3・5 陸水中のアンチモンの分析結果

本法を呉市広地域で採水された河川水及び休鉱山地下水中のアンチモン(III)及びアンチモン(V)の分析へ

Table 4 Analytical values of antimony(III) and antimony(V) in ground and river water samples

Samples	Added, ppb		Found, ppb	
	Sb(III)	Sb(V)	Sb(III)	Sb(V)
Ground water no. 1	—	—	ND	6.00 ± 0.14 (n=2)
Ground water no. 2	—	—	ND	5.53 ± 0.14 (n=2)
River water	—	—	ND	ND (n=3)
River water	5	—	5.32 ± 0.12	ND (n=3)
River water	—	5	ND	5.07 ± 0.07 (n=3)

ND: not detected (< 0.19 ppb)

適用した。結果を Table 4 に示す。河川水は採水後、直ちに 0.45 μm のミリポアフィルターで濾過後、分析したが、休鉱山地下水は採水後、時間が経過した試料であった。Table 4 に示すように共存成分の影響なしに両アンチモンが分析できることが分かった。河川水ではアンチモン(III) 及びアンチモン(V) は不検出であったが、休鉱山地下水では 5.53~6.00 ppb のアンチモン(V) を検出した。

本研究に際し、ご助言をいただいた日本ジャーナル・アッシュ(株)石堂雅一氏に深く謝意を表します。

(1997 年 5 月, 日本分析化学会第 58 回分析化学討論会にて一部発表)

文 献

- 1) M. O. Andreae, J-F. Asmode, P. Foster, L. Van't dack: *Anal. Chem.*, **53**, 1766 (1981).
- 2) 田中 茂, 中村 優, 横井英夫, 湯村正徳, 橋本芳一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **35**, 116 (1986).
- 3) C. Rondon, J. L. Burguera, M. R. Brunetto, M. Gallignani, Y. Petit de Pena: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **353**, 133 (1995).
- 4) 無機応用比色分析編集委員会編: “無機応用比色分析 4”, p. 458 (1975), (共立出版).
- 5) 寺島 滋: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **33**, 561 (1984).
- 6) L. S. Cutter, G. A. Cutter, M. L. C. San Diego-McGlone: *Anal. Chem.*, **63**, 1138 (1991).
- 7) G. A. Cutter, L. S. Cutter: *Mar. Chem.*, **49**, 295 (1995).
- 8) K. Takayanagi, D. Cossa, J-M. Martin: *Mar. Chem.*, **54**, 303 (1996).
- 9) 高柳和史, P. Michel: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 1115 (1996).
- 10) R. W. Burke: *Anal. Chem.*, **38**, 1719 (1966).
- 11) 川淵計明, 賀谷美佐子, 大内慶和: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **15**, 543 (1966).
- 12) 山田真吉, 前島勝巳, 村田 旭: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **40**, 455 (1991).
- 13) J. J. Middelburg, D. Hoede, H. A. Van Der Sloot, C. H. Van Der Weijden, J. Wijkstra: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 2871 (1988).
- 14) R. A. Nadkarni: *Anal. Chim. Acta*, **135**, 363 (1982).
- 15) E. Oliveria, J. M. McLaren, S. S. Berman: *Anal. Chem.*, **55**, 2047 (1983).
- 16) H. Tao, A. Miyazaki, K. Bansho: *Anal. Sci.*, **6**, 195 (1990).
- 17) S. Santosa, H. Mokudai, S. Tanaka: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 409 (1997).
- 18) 日本分析化学会編: “改訂二版 分析化学便覧”, p. 151 (1971), (丸善).
- 19) 辻 治雄, 玉利祐三, 片桐さやか, 山崎賢司, 日下 謙: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **40**, T97 (1991).

要 旨

市販されている水素化物発生装置を用いて、陸水中のアンチモン(III) 及びアンチモン(V) を分別定量するための分析条件を検討した。アンチモン(III) は pH 7 の溶液にキャリアーの塩酸を流して還元後、全アンチモン(III 及び V) はあらかじめ 5% (w/v) ヨウ化カリウムを含む 0.60 M 塩酸酸性下で還元後、テトラヒドロホウ酸ナトリウムを添加することで発生する水素化アンチモン (スチビン) をアルゴンにより電気炉で 1000°C に加熱された石英セルに導入し、原子吸光度を測定した。アンチモン(V) は全アンチモン(III 及び V) 量よりアンチモン(III) 量を差し引くことにより求めた。試料量 1.83 ml (20 秒間の吸引) によるアンチモン(III) 2 ppb 標準液による本法の検出限界及び分析精度は 0.19 ppb (3 σ) 及び $\pm 3.1\%$ であった。又、全アンチモンの検出限界及び分析精度は 0.07 ppb (3 σ) 及び $\pm 2.3\%$ であった。本法を陸水試料 (河川水, 休鉱山地下水) に適用した結果、河川水ではアンチモン(III) 及びアンチモン(V) は不検出であったが、休鉱山地下水では 5.53~6.00 ppb のアンチモン(V) を検出した。