技術論文

4-(2-ピリジルアゾ)レソルシノールとカプリコート保持シリカゲル による水中の微量アンチモン(III)の濃縮/黒鉛炉原子吸光分析

丹下 裕規^{®*}, 保田 将好^{*}, 後 藤 尚^{*}

Determination of trace antimony(III) in water by graphite-furnace AAS
after preconcentration with 4-(2-pyridylazo)resorcinol
and Capriquat loaded silica gel

Hiroki TANGE, Masayoshi YASUDA and Takashi GOTO^{*}

^{*}Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Nihon University, 1, Nakagawara, Tokusada, Tamura, Koriyama-shi, Fukushima 963-8642

(Received 22 November 1999, Accepted 8 January 2000)

The separation and preconcentration of trace Sb(III) from water for a graphite-furnace AAS (GF-AAS) determination was studied using silica gel loaded with 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR)/trioctylmethylammonium chloride (Capriquat). A sample solution of 100~2000 ml containing Sb(III) was adjusted to pH 2.5. The solution was then passed through a column packed with 0.5 g of PAR/Capriquat-loaded in silica gel on the column, eluted with 10 ml of 0.8 M hydrochloric acid, and then determined by GF-AAS. In this method, over 98% of the Sb(III) was adsorbed at about pH 2.5. Ascorbic acid was used as a masking reagent to remove any interference of Fe(III). The proposed method has been applied to the determination of Sb(III) in seawater and spring-water samples.

Keywords : antimony(III); PAR/Capriquat loaded silica gel; GF-AAS; seawater.

1 緒 言

環境水中のアンチモンは汚染物質として、水質環境基準で要監視項目の一つとされ指針値¹⁾が設定された。アンチモンの定量には、水素化物発生原子吸光法 (HG-AAS 法) が JIS K 0102 に採用されているが、HG-AAS 法は感度が低いので濃縮して定量する必要がある、河川水²⁾³⁾や海水中⁴⁾の微量アンチモンを濃縮して定量する方法が報告されている。

アンチモンの定量に誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS)⁵⁾⁶⁾ や黒鉛炉原子吸光法 (GF-AAS)⁷⁾⁸⁾ が報告されている。

吸着法による濃縮では、チオナリド担持シリカゲルを用いて微量アンチモン(III)を捕集し、HG-AAS 法で定量す

る方法⁹⁾が報告されている。

著者らは、4-(2-ピリジルアゾ)レソルシノール (PAR) を塩化トリオクチルメチルアンモニウム (カプリコート) 溶液に抽出し、抽出液をシリカゲルに保持した捕集剤を用いて水試料中のニッケルとコバルト¹⁰⁾やカドミウム¹¹⁾を濃縮し、GF-AAS 法で定量する方法を報告した。

今回は、この捕集剤を用いて水中の微量アンチモン(III)の濃縮と GF-AAS 法による定量を検討した結果、アンチモン(III)は pH 2~3 で捕集され、0.8 M 塩酸溶液で溶離された。溶離液中のアンチモン(III)を GF-AAS 法で定量することができたので報告する。

2 実 験

2.1 試薬及び装置

アンチモン(III)標準溶液: 原子吸光分析用標準溶液 (和光純薬製, 1000 mg l⁻¹) を適宜希釈して用いた。

^{*} 日本大学工学部工業化学科: 963-8642 福島県郡山市田村町徳定字中河原 1

Table 1 Operating conditions of instrument

Wavelength	217.6 nm
Lamp current	12.5 mA
Slit width	0.4 nm
Argon gas flow rate	200 ml/min
Cuvette	Pyrolytic tube
Sample volume	20 μ l
Temperature program, time	
Drying	80 ~ 120 $^{\circ}$ C, 30 s
Ashing	300 $^{\circ}$ C, 30 s
Atomization	2800 $^{\circ}$ C, 5 s
Cleaning	2900 $^{\circ}$ C, 3 s

PAR 溶液: 既報¹⁰⁾と同じく, 0.1% PAR 溶液を用いた.

塩化トリオクチルメチルアンモニウム溶液: カプリコート (同仁化学製) をキシレン溶液に溶解して, 0.5% カプリコート溶液として用いた.

アスコルビン酸溶液: L(+)-アスコルビン酸 (和光純薬製) を純水に溶解して, 1% 溶液として用いた.

シリカゲル: ワコーゲル C-100 (和光純薬製) を 6 M 塩酸溶液で洗浄して用いた.

緩衝溶液 (pH 2.5): 0.2 M 塩化カリウム溶液 50 ml に 0.2 M 塩酸溶液 1.5 ml を加え, 純水で 200 ml とした.

塩酸溶液は精密分析用 (和光純薬製) を用いた.

その他の試薬は市販特級試薬を使用した.

原子吸光分析装置は既報¹⁰⁾と同様に日立製偏光ゼーマン原子吸光分光光度計 (Z-7000 型) にオートサンプラーを装着して使用した. なお, 最適な測定条件を検討して Table 1 に示す条件で測定した. pH の測定は堀場製 D-21 型を用いた.

2.2 PAR/カプリコート捕集剤の調製

既報¹⁰⁾と同じく, PAR をカプリコート溶液に抽出した. 共栓付き三角フラスコ (100 ml) にシリカゲル 10 g を採り, 抽出液 20 ml とキシレン 10 ml を加え, 60 分間かくはんした後, 結晶皿に移し, 赤外線乾燥ランプを用いて約 90 $^{\circ}$ C 付近で加熱しキシレンを揮発して調製した.

2.3 定量操作

捕集カラム (バリアン製固相抽出用カラム, 内径 13 mm, 長さ 65 mm) に捕集剤 0.5 g を入れ, 純水 10 ml を加えて吸引してベットを作った.

アンチモン(III) を含む試料溶液を採り, アスコルビン酸溶液 5 ml を加え, 次に緩衝溶液 (pH 2.5) を加えて試料溶液の pH を 2.5 付近に調整後, 純水を加えて一定容積にする. この試料溶液を 5 ml min⁻¹ の流量でカラム中に流してアンチモン(III) を捕集する. 純水 10 ml で洗浄後, 0.8 M 塩酸溶液 10 ml を 1 ml min⁻¹ で流して, アンチモン(III) を溶離する. この溶離液中のアンチモン(III) を

Fig. 1 Effect of pH on the collection of antimony(III)

Sb: 50 μ g; Adsorbent: 0.5 g; Sample volume: 100 ml; Flow rate: 1 ml min⁻¹

Table 1 に示した測定条件で測定する.

3 結果と考察

3.1 捕集時の pH の影響

アンチモン(III) 50 μ g を含む溶液 100 ml の pH を 1 ~ 10 の間で変化させて, 捕集に及ぼす pH の影響を調べた. 捕集率はカラムを通過した流出液中に残留するアンチモン(III) を定量して求めた. その結果を Fig. 1 に示した. pH 2 ~ 3 で最大の捕集率が得られ, それ以上の pH では捕集率は逐次低下した. このことから捕集時の pH は 2.5 付近に調整した. PAR は多くの金属イオンと水溶性錯体を形成する. 生成時の pH は 6 以上¹²⁾であるが, アンチモン(III) は pH 2 ~ 3 で PAR-Sb(III) 錯体を生成し捕集される.

環境水中には, アンチモン(III) とアンチモン(V) が含まれるので, アンチモン(V) の捕集を調べた. ピロアンチモン酸カリウムから調製したアンチモン(V) を用い, 溶液の pH を 2.5 付近に調整して捕集した結果, アンチモン(V) は捕集されなかった.

3.2 流量の検討

アンチモン(III) 50 μ g を含む溶液 100 ml を用いて, カラム内に流す流量を 1 ~ 20 ml min⁻¹ の間で変えて捕集率を調べた. その結果を Fig. 2 に示した. 7 ml min⁻¹ まで 98% 以上の捕集率が得られたので, 捕集時の流量は 5 ml min⁻¹ とした. アンチモン(III) の捕集時の流量をカドミウム¹¹⁾の捕集時の流量と比べると小さい. このことはアン

Fig. 2 Effect of flow rate on the antimony(III) adsorption

Sb: 50 µg; Adsorbent: 0.5 g; Sample volume: 100 ml

Fig. 3 Effect of hydrochloric acid and nitric acid concentration on the elution of antimony(III)

○: HCl; □: HNO₃; Sb: 5 µg; Adsorbent: 0.5 g; Sample volume: 100 ml; Elution solution: 10 ml

チモン(III)とPARの錯形成が遅いことによると考えられる。

3.3 溶離の検討

捕集されたアンチモン(III)の溶離に、塩酸と硝酸を用いて検討した。アンチモン(III) 5 µgを含む溶液を用いてアンチモン(III)を捕集後、塩酸と硝酸溶液の濃度を0.2~1.2 Mの間で変化させ溶離に及ぼす影響を調べた。その結果をFig. 3に示した。塩酸溶液では、0.8 M以上の濃度で一定の吸光度が得られた。溶離率は99%以上であった。硝酸溶液では溶離が低く1.0 Mの濃度で溶離率は74%であった。この結果から溶離には0.8 M塩酸溶液10 mlを用い、流量1 ml min⁻¹で流して溶離した。

3.4 試料溶液量の検討

カラム法は多量の試料溶液を処理できるので、アンチモン(III)の捕集時の試料溶液量を検討した。アンチモン(III) 5 µgを含む試料溶液100~2400 mlを用い、2・3の定量操作に従ってアンチモン(III)を定量した。その結果をFig. 4に示した。試料溶液量2000 mlまで一定の吸光度が得られた。溶離液量を10 ml用いていることから濃縮倍率は最大で200倍と高く、低濃度のアンチモン(III)を濃縮することができる。

PAR-カプリコートのシリカゲルへの保持力を見るため、捕集剤の捕集と溶離の繰り返し利用回数を調べた結果、アンチモン(III) 5 µgを含む溶液100 mlを用いて2・3の定量操作を繰り返し行った結果、14回まで一定の吸光

Fig. 4 Effect of sample volume on the collection of antimony(III)

Sb: 5 µg; Adsorbent: 0.5 g; Flow rate: 5 ml min⁻¹

度が得られた。これはPAR-カプリコートはシリカゲルに強く保持されてと考えられる。また、捕集剤のアンチモン(III)を捕集するときの吸着等温線を調べた結果、Freundlich式($q = K \cdot C^{1/n}$)に従い、 K は10.6、 $1/n$ は0.29であった。

Table 2 Effect of foreign ions on determination of antimony(III)

Foreign ions	Conco. of foreign ion/ $\mu\text{g } 100 \text{ ml}^{-1}$	Sb(III) found/ $\mu\text{g } 100 \text{ ml}^{-1}$	Relative error, %
None	—	5.00	—
Ni(II)	500	4.94	-1.2
Cd(II)	500	4.93	-1.4
Mn(II)	500	5.04	+0.8
Hg(II)	500	5.51	+10.2
	250	5.26	+5.2
	125	5.07	+1.4
Cr(III)	500	4.99	-0.2
Cr(VI)	500	5.06	+1.2
Cu(II)	500	5.00	0.0
Al(III)	500	5.02	+0.4
Zn(II)	500	4.91	-1.8
Mo(VI)	500	4.93	-1.4
Pb(II)	500	4.92	-1.6
Mg(II)	500	4.98	-0.4
Fe(II)	500	4.70	-6.0
	250	4.95	-1.0
Fe(III) [†]	500	3.07	-38.6
	250	3.20	-36.0
	125	3.59	-28.2
	50	4.08	-18.4
	10	4.52	-9.6
	5	4.59	-8.2
Fe(III) ^{††}	250	4.91	-1.8
	125	4.92	-1.6
	50	4.95	-1.0
Co(II)	500	5.30	+6.0
	250	5.07	+1.4
Sb(V)	500	4.99	-0.2

[†]: Without ascorbic acid. ^{††}: With ascorbic acid

3.5 検量線

2・3の定量操作に従ってアンチモン(III)の標準溶液を用いて検量線を検討した。その結果、0.05～6.0 $\mu\text{g}/10 \text{ ml}$ の範囲で直線性が得られた。アンチモン(III) 5 $\mu\text{g}/10 \text{ ml}$ のときの相対標準偏差は1.14% ($n=5$) で再現性は良好であった。また、空試験の標準偏差の3倍に相当する検出限界 (3σ) は0.031 $\mu\text{g}/10 \text{ ml}$ であった。

3.6 共存物質の影響

共存イオンの影響を15種の金属イオンについて調べた。アンチモン(III) 5 μg を含む100 mlを用い、それぞれの金属イオンを100倍量共存させ、2・3の定量操作に従って、その影響を調べた。その結果をTable 2に示した。水銀(II)は正の干渉を鉄(III)は負の干渉を示したので、鉄(III)の除去にアスコルビン酸溶液を用いマスキングを調べた結果、アスコルビン酸 (1.0 w/v%) 5 mlを添加することで、鉄(III)量50倍量までの干渉を抑制することができたので、アスコルビン酸溶液を用いた。アンチモン(III)は100倍量共存しても妨害しなかった。

Table 3 Analytical results of antimony(III) in seawater and spring water ($n=5$)

Sample	Added/ μg	Found/ μg	Recovery, %
Seawater ^{a)}	0.0	0.14	—
	0.2	0.34	100.0
	0.5	0.63	98.0
Spring water ^{b)}	0.0	0.41	—
	0.2	0.60	95.0
	0.5	0.89	96.0

Sample volume: 500 ml; a): Yotukura; b): Numajiri

3.7 応用分析

海水中のアンチモン(III)と温泉中のアンチモン(III)の定量に応用した。採水した海水、温泉水はメンブランフィルター (孔径 0.45 μm) を用いて、不溶解物を除去して検水に用い、2・3の定量操作に従って定量した。また、試料液にアンチモン(III)の標準溶液を加え、その回収率を求めた。その結果をTable 3に示した。

本捕集剤は、微量アンチモン(III)を簡便、迅速に捕集でき、GF-AAS法で精度良く定量することができた。また、濃縮倍率は最大で200倍であった。

(1999年9月、日本分析化学)
会第48年会にて一部発表)

文 献

- 1) 水質汚濁基準に係わる環境基準について (1993年3月8日)。
- 2) 橋崎久武, 林久美子, 保科敦子: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 104 (1996)。
- 3) 平田静子, 奥田和宏, 柴田美智恵, 相原将人: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 831 (1997)。
- 4) 高柳和史, Pierre Michel: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 1115 (1996)。
- 5) 谷崎定二, 馬場謙三, 門上希和夫, 篠原亮太: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 849 (1997)。
- 6) S. Sntosa, H. Mokudai, S. Tanaka: *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 409 (1997)。
- 7) 山本和子, 米谷明, 白崎俊浩, 保田和雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 639 (1997)。
- 8) M. A. Belarra, I. Belategui, I. Lavill, J. M. Anzano, J. R. Castillo: *Talanta*, **46**, 1265 (1998)。
- 9) 福田裕幸, 角田淳, 松本健, 寺田喜久雄: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **36**, 683 (1987)。
- 10) 佐藤公俊, 後藤尚: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 735 (1998)。
- 11) 佐藤公俊, 門田弥久, 後藤尚: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **48**, 261 (1999)。
- 12) 四ッ柳隆夫, 星野仁: ぶんせき (*Bunseki*), **1976**, 743。

要 旨

環境水中の微量 Sb(III) を定量するには、濃縮が必要である。吸着法に用いる 4-(2-ピリジルアゾ)レソルシノール/塩化トリオクチルメチルアンモニウム (カプリコート) 溶液をシリカゲルに保持させた捕集剤を調製し、カラム法により Sb(III) の捕集と溶離条件を調べた。その結果、pH 2~3 の範囲で定量的に捕集され、0.8 M の塩酸溶液で溶離された。溶離液中の Sb(III) を GF-AAS 法で定量できた。検量線は 0.05~6.0 $\mu\text{g}/10\text{ ml}$ の範囲で直線となった。鉄(III) が負の干渉をしたが、アスコルビン酸溶液の添加でマスキングされた。本法を海水と温泉水中の Sb(III) の定量に応用して良好な結果が得られた。本法は簡便、迅速な操作で定量でき、濃縮倍率も最大で 200 倍と高く、微量の Sb(III) を定量できる。