水素化物分離-原子吸光法によるケイ酸塩中の微量ヒ素およびアンチモンの定量

寺 島 滋*

(1974 年 5 月 7 日受理)

ヒ素およびアンチモンを発生期の水素によって還元気化し、これをアルゴン-水素フレイムに導入して定量する方法を用いてケイ酸塩中の微量ヒ素およびアンチモンを定量した。ヒ素の定量における共存成分の影響は少なく、試料をテフロンビーカーを用いて、硝酸、硫酸、フッ化水素酸、過マンガン酸カリウムで分解し、希塩酸で溶解して試料溶液とし、鉄、ヨウ化カリウム、塩化第一スズ、亜鉛粉末を加えてヒ化水素を発生させ定量した。

アンチモンの定量においては、銅、コバルト、ニッケル、鉄などがアンチモン化水素の発生を抑制するため、共存成分との分離が必要であった。試料を硝酸、硫酸、フッ化水素酸で分解し、希硫酸および酒石酸で溶解し、アスコルビン酸、ヨウ化カリウムを添加したのち、ベンゼンでアンチモンを抽出分離して定量した。本法によれば、各種ケイ酸塩中の 0.04~10 ppm のヒ素およびアンチモンが定量可能であり、0.5~10 μg のヒ素およびアンチモンの定量における標準偏差パーセントは 3~9% であった。

1 緒 言

ヒ素は通常のフレイムを用いる原子吸光法においては感度の低い元素であり、ケイ酸塩中ヒ素の含有量が少ないこともあって分析例は報告されていない。Nicolas¹⁾は試料をヨウ化アンモニウムで融解したのち希塩酸に溶解し、空気-アセチレンフレイムを用いて土壌中 10 ppm 以上のアンチモンを定量しているが、一般ケイ酸塩中のアンチモンはさらに微量であるため適用困難である。

近年ヒ素、アンチモンなどを発生期の水素によって還元気化し、これをアルゴン-水素フレイムに導入して定量する方法が行なわれるようになった^{2)~6)}。この方法は試料中の全目的元素を一時にフレイム中に導入できること、フレイムによる吸収が少ないことなどから 0.02 μg のヒ素およびアンチモンが検出できる。ヒ素については、水³⁾、排水および土壌⁴⁾に適用されて良好な結果が得られており、アンチモンについても基礎的諸条件の検討が行なわれている⁵⁾⁶⁾。

本実験では、この方法を各種ケイ酸塩中微量ヒ素およびアンチモンの定量に適用するため、試料処理、共存成分の影響および干渉の抑制方法などを検討し、良好な精

度および回収率で定量できることがわかったので報告する。

2 試薬、装置および測定条件

2.1 試 薬

ヒ素標準溶液 (As 0.1 mg/ml) : 三酸化ヒ素 0.132 g を水酸化ナトリウム溶液 (10%) 20 ml に溶解したのち水で希釈して正確に 1000 ml にした。

アンチモン標準溶液 (Sb 0.1 mg/ml) : 金属アンチモン 0.100 g を硫酸 100 ml に加熱溶解したのち、水で希釈して正確に 1000 ml にした。

塩化第一スズ塩酸溶液 (20%, 毎週調製) : 特級塩化第一スズ (2 水塩) 40 g を塩酸 200 ml に溶解した。

ヨウ化カリウム溶液 (40%, 毎週調製) : 特級ヨウ化カリウム 40 g を水 100 ml に溶解した。

鉄溶液 (Fe=10 mg/ml) : 塩化第二鉄 (6 水塩) 24.2 g を塩酸 10 ml を含む 500 ml の水に溶解した。

アスコルビン酸溶液 (20%, 毎日調製) : 特級 L-アスコルビン酸 20 g を水 100 ml に溶解した。

亜鉛粉末 : 和光純薬製特級亜鉛末および日本ジャーレルアッシュ製バインダー配合亜鉛末を使用した。

その他の試薬は特級品または市販最純品を用いた。

2.2 装置および測定条件

日本ジャーレルアッシュ AA-1E 型原子吸光分析装置と同社製の微量ヒ素測定付属装置 ASD-1A 型および付属のガラス製反応容器を使用した。

* 工業技術院地質調査所 : 神奈川県川崎市高津区久本
135

光電子増倍管は R456 (浜松テレビ製), ヒ素 (ウエスチングハウス製) およびアンチモン (日立製) の中空陰極ランプ, アルゴン-水素フレーム, 水冷式スロットバーナー (0.5×100 mm) を使用した。

本装置による測定条件を Table I に示した。ただし, フレームのアルゴン, 水素流量はそれぞれ空気, アセチレン用の流量計で測定したものである。

Table I Working conditions of this study

	As	Sb
Wavelength (Å)	1937	2176
Lamp current (mA)	10	12
Slit width (mm)	0.1	0.1
Height of light beam above burner (mm)	10	10
Flame {Ar flow (l/min)† H ₂ flow (l/min)††	8 6	8 6
Auxiliary Ar flow (l/min)	4	4

† Air flow meter; †† C₂H₂ flow meter

3 実験および結果と考察

3.1 ヒ素の定量における標準操作

ヒ化水素をアルゴン-水素フレームに導入して原子吸光分析する場合の基礎的諸条件については, 山本ら³⁾ および中村ら⁴⁾ が詳細な検討結果を報告している。前者は発生したヒ化水素を一定時間捕集したのちフレームに導入するもので, 後者は発生するヒ化水素を直接フレームに導入する方法であるが, 大きな差は認められない。これらの報告を参考にして標準操作を次のように定めた。

ヒ素 10 μ g 以下を含む溶液 19 ml を反応容器に入れ, 濃塩酸 3 ml, 40% ヨウ化カリウム溶液 1 ml, 20% 塩化第一スズ塩酸溶液 2 ml を加えてよく混合し, 約 10 分間静置する。亜鉛粉末 1.0 g を葉包紙 (10×10 cm の 1/4) に包んで加え, ただちに反応容器と捕集装置を連結する。マグネチックスターラーを作動させてかき混ぜ, 90 秒間ヒ化水素を捕集する。これを補助アルゴンガスとともにアルゴン-水素フレームに導入し, ヒ素の吸収を測定する。以下特にことわらない実験はこの操作で行なったものである。

3.2 アンチモンの定量における標準操作

アンチモンの定量における基礎的条件については, Yamamoto ら⁵⁾, 林ら⁶⁾ によって検討され報告されている。これらの報告およびアンチモン 10 μ g までを定量するための予備実験の結果から標準操作を次のように定めた。

アンチモン 10 μ g 以下を含む 6N 塩酸溶液 25 ml を反応容器にとり, 亜鉛粉末 1.0 g を葉包紙 (10×10 cm

の 1/4) に包んで加え, 反応容器と捕集装置を連結し, かき混ぜながら 120 秒間反応させ, アンチモン化水素を捕集する。これを補助アルゴンガスとともにアルゴン-水素フレームに導入してアンチモンを測定する。

3.3 亜鉛の選定および検量線

亜鉛粉末として和光純薬製特級亜鉛末と日本ジャーレルアッシュ製バインダー配合亜鉛末について検討した。その結果, 両者ともほとんど同様にヒ化水素, アンチモン化水素を定量的に発生させた。亜鉛に含まれるヒ素量には大きな差は認められなかったが, アンチモン量は和光純薬製が約 0.8 ppm, 日本ジャーレルアッシュ製が約 0.1 ppm であった。このため, 実際試料中のアンチモンの定量には日本ジャーレルアッシュ製品を使用した。が, その他は和光純薬製品を使用した。

亜鉛末を包む葉包紙はヒ素, アンチモンの定量に影響しなかった。

光源からの光束を 100 mm のアルゴン-水素フレームに導入して測定する場合, ヒ素-アンチモンとも約 1 μ g 以上で検量線が曲線になった。しかし, バーナーヘッドを回転して光束とフレームの角度を約 30° にするとヒ素, アンチモンとも 10 μ g まではほぼ直線の検量線が得られた。

3.4 ヒ素の定量における共存成分の影響

ケイ酸塩中のヒ素の含有量は少ないので, 試料採取量が 1 g 程度になる。このため多量他成分が共存し, また試料処理に各種の無機酸を使用するのでこれらの影響を検討した。

ヒ素 1 μ g を分取し, 他の成分の種類と濃度を変化させて添加して 3.1 の操作に従ってヒ素を定量した結果を Table II に示した。鉄, ニッケルがわずかに正の誤差を与えているが, その他のケイ酸塩中の主成分はほとんど干渉しない。鉄の添加量とヒ化水素捕集装置の圧力との関係を Fig. 1 に示した。鉄が共存すると捕集装置の圧力は増加するが, 鉄 10 mg 以上ではほぼ一定になる。ニッケルの影響もほとんど同様であった。これは, 鉄, ニッケルなどの共存により, 塩酸と亜鉛粉末の反応が速くなるためと思われる。この影響は, 試料溶液および標準溶液に 10 mg 以上の鉄を共存させて補正することにした。

ケイ酸塩の分析では白金器具を用いる場合が多く, 条件によっては白金が溶出する。ヒ素 1 μ g に対する白金の影響を検討した結果, 5 μ g 以上の白金は負の誤差を与えることがわかった (Fig. 2)。

Fig. 1 Effect of iron on the arsenic absorbance and the pressure of gasses in the collection vessel

(1) Arsenic ($1 \mu\text{g}$) absorbance; (2) Pressure of gasses

Fig. 2 Effect of platinum on the arsenic absorbance

As: $1 \mu\text{g}$

塩酸以外の無機酸として、ヒ素 $1 \mu\text{g}$ に対する過塩素酸、硫酸、硝酸、フッ化水素酸の影響を検討した。その結果、過塩素酸、硫酸の影響は $0.6N$ まで無視できた。硝酸 $0.012N$ 以上で負の誤差が認められ、 $0.2N$ におけるヒ素の回収率は約 15% であった。フッ化水素酸の影響は大きく、フッ素 20 mg の共存でヒ素約 $1 \mu\text{g}$ 、40 mg でヒ素約 $2 \mu\text{g}$ に相当する吸収が得られた。この現象は、反応容器をワセリンでコーティングして測定す

ると認められないことから、フッ素の共存により、ガラス製反応容器がおかされてヒ素が溶出し、ヒ化水素が発生するものと思われる。本実験では、硫酸白煙処理をくりかえしてフッ素を除去した。

多量のセレン、鉛、アンチモン、硫化物は負の誤差を与えることが報告されている³⁾が、ケイ酸塩中のこれらの成分は少ないので影響しない。

3.5 アンチモンの定量における共存成分の影響

アンチモン $1 \mu\text{g}$ を分取し、他の成分の種類と濃度を变化させて共存成分の影響を検討した。ナトリウム、カリウム、カルシウム、アルミニウム、マンガン、ケイ酸などは 100 mg 程度まで影響しない (Table II)。銅 10 μg 、コバルト、ニッケル 100 μg 、鉄 1000 μg 以上は負の誤差を与える (Fig. 3)。鉛、バナジウム 10 mg、スズ、ヒ素 1 mg は影響しなかった。

Fig. 3 Effect of copper, nickel, cobalt and iron on the antimony absorbance

Sb: $1 \mu\text{g}/25 \text{ ml}$; (1) Cu, (2) Ni, (3) Co, (4) Fe

アンチモンの定量における無機酸の影響を検討し、結果を Fig. 4 に示した。過塩素酸、硫酸の濃度が増加するとわずかに正の誤差が生ずる。硝酸は負の誤差を与え、 $0.1N$ 程度でアンチモン $1 \mu\text{g}$ の吸収はほとんど消失する。硝酸を分解する試薬として硫酸ヒドラジンが知られている⁷⁾ので、硫酸ヒドラジン 0.5 g を加え、4 分間静かに煮沸したのち測定した。その結果、硝酸 $0.1N$ 程

Table II Effect of diverse ions on the determination of arsenic and antimony (Relative error, %)

Ions	Added (mg/25 ml)	As (1 μ g/25 ml)	Sb (1 μ g/25 ml)
Na ⁺	10~100	0~ 0	0~ 0
K ⁺	10~100	0~ 0	0~ 0
Mg ²⁺	10~100	0~ 0	0~ + 5
Ca ²⁺	10~100	0~ 0	0~ 0
Mn ²⁺	10~100	0~ 0	0~ 0
Ni ²⁺	10~100	+10~+ 5	-97~-99
Fe ³⁺	10~100	+20~+14	-85~-95
Al ³⁺	10~100	0~ 0	0~ 0
Ti ⁴⁺	10~ 30	0~ + 5	0~ 0
SiO ₃ ²⁻	10~100	0~ 0	0~ 0
PO ₄ ³⁻	70~140	0~ 0	0~ 0

Fig. 4 Effect of acids on the antimony absorbance

HCl : 6 *N*; Sb : 1 μ g/25 ml; (1) HClO₄; (2) H₂SO₄;
(3) HNO₃ + (NH₂)₂H₂SO₄ (0.5 g), boil; (4) HNO₃

度までの影響は無視できた (Fig. 4).

ヨウ化カリウムはアンチモン化水素の発生を抑制することが知られている⁸⁾. 本実験の結果でもアンチモン 1 μ g に対し, ヨウ化カリウム 5 mg 以上が共存すると負の誤差が生じ, 80 mg 以上で回収率は 5% 以下であった. 次亜リン酸ナトリウムがヨウ化カリウムの影響を抑制する効果を示したが完全ではなかった.

3.6 アンチモンの分離に関する検討

アンチモンの抽出分離法としてはローダミン B 法も用いられる⁹⁾ が, 鉄との分離がわるい. このためヨウ化物をベンゼンで抽出する方法を用いた. ヨウ化カリウム濃

度 0.01 *M* の場合硫酸濃度 7 *N* 以上で約 100% のアンチモンが抽出でき¹⁰⁾, また, 同時抽出金属としては, ヒ素, スズ, セレン, 水銀で, 他の多くの成分の抽出率は 1% 以下であることが報告されている¹¹⁾. しかしながら多量の鉄(III) が共存するとアンチモンの抽出率が低下した. 10 *N* 硫酸溶液で鉄(III) を還元するための試薬として, アスコルビン酸, 次亜リン酸, 硫酸ヒドラジンについて検討した結果, アスコルビン酸が有効なことがわかった. 鉄(III) 量とアスコルビン酸の必要量の関係を検討し, 結果を Fig. 5 に示した. ヒ素など同時抽出金属は微量であるため影響しないが, 銅などは一部沈殿して分液漏斗に付着する¹¹⁾ため, 2 回洗浄して除去することにした.

Fig. 5 Relation between concentration of ascorbic acid and iron(III) in the extraction of antimony

Sb : 100 μ g; (1) Sb alone; (2) Sb+Fe 100 mg; (3) Sb+Fe 200 mg; (4) Sb+Fe 300 mg

有機相のアンチモンを希塩酸で逆抽出して試料溶液にする方法を検討した. 希塩酸 (1.2~6 *N*) による逆抽出率は約 100% であったが, ベンゼン相に溶解しているヨウ素が一部逆抽出され, また, 試料溶液がベンゼンで飽和されていると約 10% 低い定量値になり, 0.5 ml 以上のベンゼンが存在すると発生する炭化水素の燃焼により見かけの吸収が生じ良好な結果は得られなかった. アンチモンを含む塩酸溶液を蒸発乾固すると一部揮散する¹²⁾ので EDTA 溶液で逆抽出し, 硫酸, 過酸化水素水

を加えて蒸発し、ヨウ素および有機物を除去することにした。少量のマグネシウムを添加するのは蒸発残留物の位置を確認するためである。

3.7 試料の分解方法

岡田によれば、試料を硝酸、硫酸、フッ化水素酸で蒸発乾固するとヒ素の一部は揮散するが、あらかじめヒ素を5価に酸化したのち硫酸白煙まで濃縮する場合は約100%回収できる¹³⁾。そしてガラス中のヒ素の定量に関するJIS規格¹⁴⁾では、硝酸、硫酸、フッ化水素酸、過マンガン酸カリウムによる分解法が採用されている。この方法を一般ケイ酸塩の分解に用いるため検討した結果、過マンガン酸カリウムの添加量を多くすれば適用できることがわかった。酸化第一鉄10%の試料1gまでを処理するため4.1の条件を定めたが、有機物など還元性物質の多い試料ではさらに多くする必要がある。なお、この方法では白金ざらを用いると白金がわずかに溶出する。

アンチモンの定量における試料処理は主としてOnishiraの方法⁹⁾に従った。操作を簡単にするため、分解した試料を希硫酸のみで溶解する方法を検討したが、アンチモンの回収率がわるかった。

4 ケイ酸塩試料の分析

4.1 ヒ素の定量方法

粉末試料 0.1~1.0 g を正しくテフロンビーカー (100 ml) にはかりとり、硝酸 2 ml、硫酸 (1+1) 5 ml、フッ化水素酸 10 ml を加えてかき混ぜる。2% 過マンガン酸カリウム溶液 2.5 ml を加えて熱板 (250°C 以下) 上に移し、加熱する。しばらく硫酸白煙を発生させたのち冷却し、さらに硫酸 (1+1) 3 ml を加えかき混ぜ、硫酸量が 0.5 ml 程度になるまで濃縮する。水約 15 ml と塩酸 3 ml を加え、時計ざらでふたをし、ときどき振り混ぜながら湯浴上で約 20 分間加熱して可溶性塩類を溶解する。冷却したのち反応容器に移し入れ、鉄溶液 (Fe 10 mg/ml) 1 ml、40% ヨウ化カリウム溶液 1 ml、20% 塩化第一スズ塩酸溶液 2 ml を加えたのち、水で全体を 25 ml にし、以下 3.1 と同様に操作してヒ素を定量する。から試験を行なって値を補正する (通常ヒ素 0.1~0.2 μg)。

ヒ素標準溶液 (As 0.1 mg/ml) を希釈し、ヒ素 0~10 μg を反応容器に分取し、塩酸 3 ml、鉄溶液 (Fe 10 mg/ml) 1 ml を加え、以下試料と同様に操作して検量線を作成する。ヒ素量 0~1 μg の場合は、100 mm のフレイムすべてに光束が通過する状態で測定するが、

1~10 μg の場合はバーナーヘッドを約 30° 回転し、感度を下げて測定する。

4.2 アンチモンの定量方法

粉末試料 0.1~1.0 g を正しく白金ざら (100 ml) にはかりとり、硝酸 3 ml、硫酸 (1+1) 5 ml、フッ化水素酸 15 ml を加えてかき混ぜ、熱板上で加熱して分解し、乾固近くまで濃縮する。硫酸 (1+1) 4 ml と 10% 酒石酸 10 ml を加え、時計ざらでふたをし、沸点近くの温度でしばらく加熱し、可溶性塩類をできるだけ溶解する。湯浴上に移してときどき振り混ぜながら約 30 分間加温し、約 10 ml になるまで濃縮する。ガラス濾過器を用いて吸引濾過し、濾液は目盛り付き試験管に受ける。硫酸 (1+1) 5 ml で洗浄し、さらに少量の水で洗浄し、濾液および洗液の全量を 17 ml にする。

この溶液を分液漏斗 (100 ml) に移し入れ、20% アスコルビン酸 2 ml を加えて振り混ぜ約 5 分間静置する。0.4M ヨウ化カリウム溶液 0.5 ml、ベンゼン 10 ml を加え約 3 分間激しく振り混ぜアンチモンを抽出する。このときヨウ素が遊離してベンゼン相が紅色になるがさしつかえない。2相に分離したのち水相を別の分液漏斗 (100 ml) に移し、20% アスコルビン酸 0.5 ml、0.4M ヨウ化カリウム溶液 0.5 ml、ベンゼン 10 ml を加えて抽出をくりかえし、有機相を合わせる。有機相を硫酸 (3+7) 19 ml と 0.4M ヨウ化カリウム溶液 0.5 ml で 2 回洗浄する。有機相に 0.2% EDTA 溶液 10 ml を加え、約 3 分間激しく振り混ぜてアンチモンを逆抽出する。

水相をビーカー (100 ml) に入れ、硫酸 (1+1) 3 ml、硫酸マグネシウム溶液 (Mg 10 mg/ml) 0.5 ml、30% 過酸化水素水 3.5 ml を加え、湯浴上で濃縮する。気ほうが発生しなくなったら熱板上に移し、硫酸白煙まで加熱する。冷却し、数 ml の水でビーカーの内側を洗い、ふたたびほとんど乾固するまで蒸発する。水 12 ml、塩酸 13 ml を加え、時計ざらでふたをし、1~2 分間静かに煮沸して溶解したのち反応容器に移す。以下 3.2 の操作を行なってアンチモンを定量する。

アンチモン標準溶液 (Sb 0.1 mg/ml) を希釈し、アンチモン 0~10 μg を目盛り付き試験管に分取し、酒石酸 1 g、硫酸 (1+1) 10 ml を加えて振り混ぜ、水で全量を 17 ml とし、以下試料と同様な操作を行なって検量線を作成する。なお、試料の分解に用いる酸については、から試験を行なって補正する。高濃度 (1~10 μg) のアンチモンは、ヒ素の場合と同様にバーナーヘッドを約 30° 回転し、感度を下げて測定する。

4.3 精度および回収率

粉末試料 0.5~1.0 g をはかりとり、これに一定量のヒ素またはアンチモンを添加し、以下 4.1 および 4.2 の操作を行なって、本法の精度と回収率を検討し、結果を Table III, IV に示した。Table III からわかるように、ヒ素 0.5~10 μg の定量における標準偏差パーセントは 3~8%, 回収率は 96~101% であった。また、Table IV からわかるように、アンチモン 0.5~10 μg

Table III Accuracy and recovery on the determination of arsenic

Samples	Taken (g)	As added (μg)	As found (μg)		R. S. D. (%)	Recovery (%)
			$\bar{X}$	Spread		
JG-1	1.0	0.0	0.31	0.24~0.36	15	—
	1.0	0.5	0.79	0.71~0.85	7	96
	1.0	1.0	1.32	1.20~1.40	6	101
	0.5	5.0	5.14	4.90~5.30	3	100
	0.5	10.0	9.94	9.40~10.30	4	98
JB-1	0.5	0.0	1.21	1.12~1.30	6	—
	1.0	0.0	2.25	2.10~2.40	5	—
	0.5	0.5	1.65	1.55~1.70	4	96
	0.5	1.0	2.18	2.00~2.30	6	101
	0.5	5.0	6.04	5.80~6.30	3	97
	0.5	10.0	10.78	10.30~11.20	3	96

$\bar{X}$: Average of five analyses; R. S. D.: Relative standard deviation

Table IV Accuracy and recovery on the determination of antimony

Samples	Taken (g)	Sb added (μg)	Sb found (μg)		R. S. D. (%)	Recovery (%)
			$\bar{X}$	Spread		
JG-1	1.0	0.0	0.10	0.07~0.13	24	—
	1.0	0.5	0.60	0.55~0.66	7	100
	1.0	1.0	1.06	0.96~1.20	9	96
	0.5	5.0	4.86	4.60~5.10	4	96
	0.5	10.0	9.70	9.30~10.30	4	97
JB-1	1.0	0.0	0.24	0.17~0.33	25	—
	1.0	1.0	1.23	1.14~1.33	7	99
	0.5	5.0	4.96	4.80~5.20	3	97
	0.5	10.0	9.72	9.30~10.10	3	96

$\bar{X}$: Average of five analyses; R. S. D.: Relative standard deviation

の定量における標準偏差パーセントは 3~9% で回収率は 96~100% であった。

4.2 の抽出操作によって失われるアンチモン量は、2% 以下であるため、日常分析では抽出操作を省略して検量線を作成し、試薬のから試験値を補正してもさしつかえない。

4.4 標準試料中のヒ素、アンチモンの定量結果

各種ケイ酸塩標準試料中のヒ素、アンチモンを定量した結果を文献値と比較して Table V に示した。これらの分析値は岩石の種類に関係なく比較的良好一致しており、本法は各種ケイ酸塩の分析に適用できることがわ

Table V Analytical results for arsenic and antimony in standard silicate samples

Samples	As (ppm)		Sb (ppm)	
	A. A.	R. V.	A. A.	R. V.
JG-1 (Granodiorite)	0.31	—	0.10	<0.6
JB-1 (Basalt)	2.33	—	0.24	0.2
G-2 (Granite)	0.24	0.25	0.06	0.1
GSP-1 (Granodiorite)	0.11	0.09	2.88	3.1
AGV-1 (Andesite)	0.97	0.8	4.02	4.5
PCC-1 (Peridotite)	0.06	0.05	1.39	1.4
DTS-1 (Dunite)	0.04	0.03	0.45	0.46
BCR-1 (Basalt)	0.63	0.70	0.55	0.69
NBS-97 (Flint clay)	4.72	—	1.46	—
NBS-98 (Plastic clay)	5.22	—	1.43	—

A. A.: This study (Average of three analyses); R. V.: Values reported by Flanagan¹⁵⁾

かる。

5 結 言

ヒ素およびアンチモンを発生期の水素によって還元気化し、アルゴン-水素フレーム中に導入して原子吸光法で定量した。ヒ素の定量における共存成分の影響は少なく、ケイ酸塩試料を酸分解したのち直接定量できた。アンチモンの定量においては、多くの成分がアンチモン化水素の発生を抑制したのでベンゼンによる抽出分離を行なったのち定量した。

終わりに、本実験を行なうにあたり種々有益な助言をいただいた地質調査所東野徳夫技官に厚くお礼申し上げます。

(1974 年 6 月 28 日, 第 35 回)
(分析化学討論会において講演)

文 献

- 1) D. J. Nicolas: *Anal. Chim. Acta*, **55**, 59 (1971).
- 2) D. C. Manning: *At. Abs. News. Lett.*, **10**, 123 (1971).
- 3) 山本勇麓, 熊丸尚宏, 林 康久, 鎌田俊彦: 本誌, **22**, 876 (1973).
- 4) 中村 靖, 永井 博, 窪田大四郎, 姫野俊治: 同上, **22**, 1543 (1973).
- 5) Y. Yamamoto, T. Kumamaru, Y. Hayashi, R. Tsujino: *Anal. Lett.*, **5**, 419 (1972).
- 6) 林 康久, 熊丸尚宏, 山本勇麓, 辻野隆三: 日本分析化学会第 21 年会講演要旨集, p. B 180 (1972).
- 7) 久保彰治 (日本化学会編): “実験化学講座”, 15 (分析化学, 下), p. 78 (1966).
- 8) 山本勇麓, 熊丸尚宏, 林 康久, 菅家 惇, 松井 彰子: 本誌, **21**, 379 (1972).
- 9) H. Onishi, E. B. Sandell: *Anal. Chim. Acta*, **11**, 444 (1954).
- 10) 田中 克: 本誌, **10**, 1087 (1961).
- 11) A. P. Grimani, I. Hadzisteliou: *Anal. Chim. Acta*, **41**, 15 (1968).

- 12) J. E. Portmann, J. P. Riley : *ibid.*, **35**, 35 (1966).
- 13) 岡田義夫: 本誌, **1**, 30 (1952).
- 14) JIS R 3101 (1965).
- 15) F. J. Flanagan : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 1189 (1973).

☆

Atomic absorption analysis of micro-amounts of arsenic and antimony in silicates by the arsine and stibin generation method. Shigeru TERASHIMA (Geological Survey of Japan, 135, Hisamoto-cho, Takatsu-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa)

A method was proposed for the determination of 0.04 to 10 ppm arsenic and antimony in silicates by the atomic absorption spectrometry with a argon-hydrogen flame and arsine and stibin generation method. The difficulties involved in the determinations are interferences of plutonium ion and nitric acid for arsenic and of copper, cobalt, nickel, iron ions and nitric acid for antimony. Thus, the following procedures are recommended:

Arsenic: Take 0.1 to 1.0 g of sample into a Teflon beaker and add 2 ml of HNO_3 , 5 ml of $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$, 10 ml of HF and 2.5 ml of 2% KMnO_4 . Heat until SO_3 fumes appear, then add 3 ml of $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ and evaporate almost to dryness. Dissolve the residue by heating on a hot water bath with 20 ml of 1.8 N HCl. Transfer the solution into a reaction bottle and add 1 ml of ferric chloride (Fe 10 mg/ml), 1 ml of 40% KI and 2 ml of 20% SnCl_2 , then allow it to stand for 10 min. Add

1 g of zinc powder and immediately connect the reaction bottle to the collection vessel and allow to react for 90 sec by agitating the mixture with a magnetic stirrer. Introduce the generated arsine to the atomic absorption spectrometer and determine arsenic.

Antimony: Take 0.1 to 1.0 g of sample in a platinum dish and add 3 ml of HNO_3 , 5 ml of $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ and 15 ml of HF, then evaporate near to dryness. Dissolve the residue by heating with 4 ml of $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ and 10 ml of 10% tartaric acid, then evaporate to 10 ml. After filtrating, add 5 ml of $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ and dilute to 17 ml with water. Transfer the solution into a separatory funnel and add 2 ml of 20% ascorbic acid and 0.5 ml of 0.4 M KI, then extract for 3 min twice with 10 ml portions of benzene. Wash the combined organic phase twice with 20 ml portions of 5 M H_2SO_4 -0.01 M KI solution. Shake the organic phase for 3 min with 10 ml of 0.2% EDTA solution. Withdraw the aqueous phase into a beaker and add 3 ml of $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$, 3.5 ml of 30% H_2O_2 and 0.5 ml of magnesium sulfate solution (Mg 10 mg/ml), then evaporate to dryness. Dissolve by heating with 25 ml of $\text{HCl}(1+1)$ and transfer into a reaction bottle. Add 1 g of zinc powder and collect the generated gas for 120 sec, then introduce it to the atomic absorption spectrometer and determine antimony.

The relative standard deviations in the determination of 0.5 to 10 μg arsenic and antimony was 3 to 9%. The methods were satisfactory applied to the standard silicate samples.

(Received May 7, 1974)

検知管による水中微量水銀の迅速定量

堀 雅 宏, 小林 義隆*

(1974 年 5 月 8 日受理)

水銀蒸気検知管, 手動・可搬式吸引ポンプ, 洗気びんを組み合わせた簡単な装置を用いた水中水銀化合物の微量分析法である。操作は試料水に直接還元剤を加えて通気し, 分離した水銀蒸気を検知管で定量する。還元条件, 通気条件, 温度, 妨害物質の影響などを検討した。試料水を銅(II)を含むアルカリ溶液または塩素イオンを含む硫酸酸性溶液とし, これにスズ(II)を加える還元法により検知管にそれぞれ水中の全水銀濃度, 無機水銀濃度に比例した長さの着色が与えられる。共存物質による還元や着色に対する妨害はアルカリ性法のほうが少ない。本法による水銀定量範囲は 1~14 ppb/50 ml, 変動率は 14 ppb において 5% であった。分析所要時間は約 8 分である。また水銀含有排水などについて本法と前処理を加えた原子吸光法との比較検討を行ない, 大部分の試料で両者はほぼ一致する結果を得た。

* 横浜国立大学工学部: 神奈川県横浜市南区大岡 2-31-1