陰イオン交換/吸光光度法による環境物質中の 微量スズの定量

黒田 六郎[®], 林 部 豊, 小熊 幸一*

(1987 年 6 月 20 日受理)

Sn(IV) は 0.25 M 又は 0.05 M シュウ酸共存下, 0.005~2 M 硫酸溶液より, 強塩基性陰イオン交換樹脂 Bio-Rad AG 1 に強く吸着する. 特に硫酸 0.5 M 以下では分布係数は 10^3 以上に達し, Sn(IV) の分離濃縮法として有用であるので, 本系を生物試料などの中の Sn の定量に適用した. すなわち試料を硫酸と硝酸 (フッ化水素酸併用) で分解し, 0.5 M 硫酸-0.05 M シュウ酸溶液として上記樹脂の小カラムに Sn を捕集後溶離し, ビロカテコールバイオレットによって定量した. この方法を国立公害研究所の環境標準試料, 頭髮, ムラサキイガイ, 池底質に適用したところ, 分析値は既報値とよく一致し, 相対標準偏差は Sn 1 ppm レベルで 2~4%, 10 ppm レベルで 1% となり, 高感度・高精度で Sn を定量することができた.

1 緒 言

環境試料中の微量の Sn は, 分光分析法, NAA, 吸光光度法, ポーラログラフイー, AAS など種々の方法により定量されている¹⁾.

このうち, Sn の吸光光度法についてはフェニルフルオロン, ジチオール, ビロカテコールバイオレット (PV) が広く使われている²⁾³⁾が, PV は比較的強い酸性条件において水に可溶な Sn(IV) 錯体を生成し, 保護コロイドを必要としない高感度試薬として知られている. しかし若干の妨害元素があり, 環境試料分析に用いる場合には, ヨウ化物抽出⁴⁾, *N*-ベンゾイル-*N*-フェニルヒドロキシルアミン抽出⁵⁾, ジチオール含浸ポリウレタンフォームカラムを用いるカラム抽出クロマトグラフィー⁶⁾などが Sn の分離に利用されている. 一方, 児玉ら⁷⁾は塩酸系陰イオン交換により, 海水中の Sn を濃縮分離している. しかし, 底質試料や生物試料は硫酸を主体として分解することが多いので, 硫酸を含む系より Sn を直接陰イオン交換樹脂に捕集できれば便利である.

本報では硫酸にシュウ酸を加えた溶液系より Sn をオクザラト錯体としてイオン交換樹脂に捕集することを試みたところ, 分離濃縮系として優れていることを見いだしたので, これを PV 法と組み合わせ, 環境物質中の微量 Sn の定量に適用した. 環境標準試料に適用して満足

すべき結果を得たので報告する.

2 実 験

2.1 試 薬

スズ標準溶液: AAS 用スズ標準溶液 (1.00 mg ml^{-1} , 3 M 塩酸性, 関東化学製) を所定量分取し, 硝酸と硫酸とを加え硫酸の白煙が生ずるまで加熱濃縮した後希硫酸で希釈して $200 \mu\text{g Sn/ml}$ の 3 M 硫酸酸性溶液を調製した. 必要に応じてこの溶液を希釈し, 0.5 M 硫酸溶液として使用に供した.

PV 溶液: $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 水溶液を調製し, 使用の際水で $7.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ に希釈した.

塩化セチルトリメチルアンモニウム (CTAC) 溶液: $3.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 水溶液を調製し, 水で $7.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ に希釈して使用した.

酢酸ナトリウム-塩酸緩衝溶液: 1 M 酢酸ナトリウム溶液と 1 M 塩酸を混合し, pH 1.6 とした.

イオン交換樹脂: 強塩基性陰イオン交換樹脂 Bio-Rad AG 1-X8, Cl^- 形, 100~200 メッシュを大型カラムに詰め, 1 M 硫酸を十分流して SO_4^{2-} 形に変えた. 水洗後 50°C で 4 時間乾燥し, 臭化カリウム飽和溶液を入れたデシケーター中に保存した.

全実験を通じ特級試薬と蒸留-脱塩水を使用した.

2.2 装 置

日立 220A 型ダブルビーム分光光度計に光路長 1 cm の角型ガラスセルを装着して吸光度を測定した.

溶液の pH 測定には, 堀場 M-8L 型 pH メーターと S815-1 型 pH 複合電極を使用した.

イオン交換カラムは, 内径 8 mm のフィルター付きガラス製クロマトカラムに 2 g の陰イオン交換樹脂を詰

* 千葉大学工学部分析化学教室: 260 千葉県千葉市弥生町 1-33

め, 樹脂柱高さ 40 mm として用いた。

2.3 Sn の分布係数 K_d の測定

バッチ法により測定した。50 ml 共栓三角フラスコに 1 g の陰イオン交換樹脂を量り取り, $27 \mu\text{mol}$ の Sn を含む種々の濃度の硫酸-シュウ酸溶液 40 ml を加えた後 25°C で 20 時間振り混ぜる。

相分離後次式により K_d を算出した。

$$K_d = \frac{\text{樹脂中の Sn の量/樹脂の重さ (g)}}{\text{溶液中の Sn の量/液相の体積 (ml)}}$$

なお溶液は, シュウ酸濃度 0.05 M 及び 0.25 M のそれぞれに対し, 硫酸濃度を 0.005, 0.015, 0.025, 0.05, 0.15, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 M と変えて調製した。

2.4 分析法

2.4.1 試料の分解 生物試料 (2 g) を量り取り, 常法⁸⁾により硫酸と硝酸により分解, フッ化水素酸処理を加え, 最終的に 0.5 M 硫酸-0.05 M シュウ酸溶液 100 ml とする。底質試料は 0.5 g を採り, 土壌分解法⁹⁾に準じ, 硫酸-過塩素酸-フッ化水素酸により分解し, 蒸発乾固後硫酸で処理し, 同じく 100 ml の 0.5 M 硫酸-0.05 M シュウ酸溶液とする。

2.4.2 Sn の濃縮・定量 上述の溶液をイオン交換カラムに 1.5 ml min^{-1} の流量で負荷し, Sn を吸着させる。0.5 M 硫酸-0.05 M シュウ酸溶液でカラムを洗浄し, 次いで 3 M 塩酸-1% アスコルビン酸溶液 (60°C) 20 ml により Ti(IV), Zr(IV), Fe(III, II) を溶離する。次に 0.5 M 硫酸-0.3% 過酸化水素溶液 (60°C) により Sn(IV) を溶離する。始めの流出液 7 ml を捨て, 続く 15 ml を捕集し, これに硝酸 2 ml, 過塩素酸数滴を加えて蒸発し, 白煙に至らしめる。放冷後 0.5 M 硫酸 1 ml, 7.5×10^{-4} M PV 1 ml, 7.5×10^{-4} M CTAC 1 ml, 酢酸ナトリウム-塩酸緩衝溶液 5 ml を加え, 2 M 酢酸ナトリウムで pH を 1.6 ± 0.1 に調節する。これを 25 ml メスフラスコに移し, 水で定容とした後, 試薬から試験液を対照として 662 nm における吸光度を測定する。

3 結果と考察

3.1 硫酸-シュウ酸系における Sn の陰イオン交換

イオン交換による Sn の濃縮法として提案されている方法は少ない。海水を 2 M 塩酸として Sn を陰イオン交換樹脂に濃縮する方法が報告されているが, 塩酸系は選択性に乏しいので, Fe, Mo などを除くため第二段の

陰イオン交換が必要である⁷⁾。硫酸-シュウ酸系からの Sn の陰イオン交換については報告はないが, 塩酸-シュウ酸系¹⁰⁾に比し, クロロ錯体の吸着寄与がないため, 選択性は高い。シュウ酸濃度を 0.05 M 又は 0.25 M として硫酸濃度を変えて, Bio-Rad AG 1 (SO_4^{2-}) に対する Sn(IV) の分布係数 K_d を測定した結果を Fig. 1 に示す。硫酸 0.5 M 以下では 10^3 以上の K_d が見られ, 本系は Sn を濃縮するのに十分な特性を示す。生物系試料を硫酸を含む混酸で分解した後, 硫酸の水溶液を調製するときの便宜を考え, 本報では 0.5 M 硫酸-0.05 M シュウ酸系より Sn を濃縮することとした。この条件下では Sn(IV) の分布係数は 1000 で, 1.0 M 塩酸-0.05 M シュウ酸系の値¹⁰⁾ $> 10^4$ よりはるかに低く, 溶離条件を見いだすことは比較的容易である。

Fig. 1 Distribution coefficients of Sn(IV) on Bio-Rad AG 1-X8 (SO_4^{2-}) in sulfuric acid-oxalic acid media

Oxalic acid: Δ 0.05 M, $\circ$ 0.25 M

アルカリ, アルカリ土類, 二価重金属, Al などは本系よりカラムに吸着しないが, 多価金属イオン Mo(VI), Ti(IV), Zr(IV), Sb(III) は強く吸着する。Fe(III) は弱い吸着を示すが, 実質的にはシュウ酸により光の存在下で還元された Fe(II) の寄与と思われる。Feを含むこれらの吸着元素群は PV 法で著しい妨害元素となるので, クロマト的にこれらをカラムより溶出分離することを試みた。このうち Ti(IV), Zr(IV), Fe(III) は 3 M 塩酸 (1% アスコルビン酸を含む) により容易に溶出する。Sn(IV) は 0.5 M 硫酸により容易に溶離されるが, Mo(VI) は過酸化水素 (0.3%) の添加によりカラムに保持される。このとき, Sb(III) の一部は溶出するが, PV 法で Sn(IV) と同量存在して 3%, 10 倍量存在して 30% の正誤差を与えるのみであり, か

つケイ酸塩岩石、生物試料中の Sb の量は Sn の含有量をはるかに下まわるので¹¹⁾、特別の場合を除き無視することができる。

3・2 環境標準試料中の Sn の定量

Table 1 に Sn の標準溶液及び一定量の Sn を含む合成試料について、2・4・2 の方法に従い Sn を分離定量した結果を示す。合成試料は、NBS の Bovine Liver 及び Orchard Leaves の無機主成分組成（両者の平均値）を模して調製したもので、これに PV による吸光度定量の妨害となる Ti 及び Mo を添加したものである。いずれも 100 ml 中 5 µg の Sn(IV) について回収をみたものである。回収は定量的であり、硫酸-シュウ酸系陰イオン交換が微量 Sn の濃縮に効果的であることが分かる。

この方法を国立公害研究所の標準試料、頭髮、ムラサキイガイ、池底質中の Sn の定量に適用した結果を

Table 1 Anion-exchange separation of Sn in 0.5 M sulfuric acid-0.05 M oxalic acid media (100 ml)

Sample	Sn added/µg	Sn found/µg
Sn(IV) alone	5.0	5.15, 4.93, 5.13 (av. 5.07±0.12)
Synthetic mixture†	5.0	4.93, 4.85, 4.95 (av. 4.91±0.05)

† The mixture consisted of 10 mg of Fe, 44 mg of K, 38 mg of Mg, 31 mg of Al, 5 mg of Cu, 7 mg of Zn, 0.2 mg of Ti(IV), 40 mg of Na, 0.4 mg of Ca, 0.1 mg of Mo(VI) and 20 mg of H₃PO₄.

Table 2 Determination of Sn in environmental standard reference materials†

Sample	Sample taken/ g	Sn content/ µg g ⁻¹	Reported value/ µg g ⁻¹
Pond Sediment	0.4891	11.1	12.6 ¹²⁾
	0.4896	10.9	
	0.4849	11.2	
		av. 11.1±0.15	
Hair	1.5822	1.6	1.6 ¹³⁾
	1.8416	1.5	
	1.9790	1.6	
		av. 1.6±0.06	
Mussel	1.9913	1.3	1.3 ¹⁴⁾
	2.3546	1.6	
	2.0534	1.9	
	2.0700	2.1	
		av. 1.7±0.35	

† Provided by National Institute for Environmental Studies

Table 2 に示す。これらについてはまだ報告された分析値は少なく認証値も与えられていないが、既存の報告値との一致はよく、1~10 ppm 程度の Sn が高精度で定量し得ることが示されている。

文 献

- 1) G. Weber : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **321**, 217 (1985).
- 2) Z. Marczenko : "*Spectrophotometric Determination of Elements*", (1976), (Ellis Horwood, Chichester).
- 3) F. D. Snell : "*Photometric and Fluorimetric Methods of Analysis*", Part I (1978), (John Wiley & Sons, New York).
- 4) IUPAC, Applied Chemistry Division, Commission on Food Chemistry : *Pure Appl. Chem.*, **54**, 1737 (1982).
- 5) M. Koeva, S. Mareva, N. Jordanov : *Anal. Chim. Acta*, **75**, 464 (1975).
- 6) M. Omar, H. J. M. Bowen : *Analyst* (London), **107**, 654 (1982).
- 7) 児玉幸雄, 坪田博行 : 分析化学, **20**, 1554 (1971).
- 8) 日本分析化学会編 : "改訂三版 分析化学便覧", p. 1218 (1981), (丸善).
- 9) 日本分析化学会編 : "改訂三版 分析化学便覧", p. 1241 (1981), (丸善).
- 10) F. W. E. Strelow, C. H. S. W. Weinert, C. Elott : *Anal. Chem.*, **44**, 2352 (1972).
- 11) H. J. M. Bowen : "*Environmental Chemistry of the Elements*", (1979), (Academic Press, London).
- 12) "*Preparation, Analysis and Certification of Pond Sediment Certified Reference Material*", Edited by K. Okamoto, (1982), (National Institute for Environmental Studies, Tsukuba).
- 13) "*Analytical Results for NIES "Hair" Reference Material*", (1986), (National Institute for Environmental Studies, Tsukuba).
- 14) "*Analytical Results for NIES "Mussel" Reference Material*", (1984), (National Institute for Environmental Studies, Tsukuba).

☆

A combined anion-exchange/spectrophotometric method for the determination of traces of tin in environmental materials. Rokuro KURODA, Yutaka HAYASHIBE and Koichi OGUMA (Laboratory for Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Chiba University, 1-33, Yayoi-cho, Chiba-shi, Chiba 260)

A combined anion-exchange/spectrophotometric method has been worked out for the determination of traces of tin in environmental materials. The sample is wet-ashed by a sulfuric acid-nitric acid mixture, if necessary, together with hydrofluoric acid. The tin is collected by anion-exchange on a Bio-Rad AG 1 (SO₄²⁻) column from 0.5 M sulfuric acid-0.05 M oxalic acid solution. After washing the column with 3 M hydrochloric acid-1% ascorbic acid, the tin is eluted with 0.5 M sulfuric acid-0.3% hydrogen peroxide solution. The tin is subsequently determined spectrophotometrically.

metrically with Pyrocatechol Violet. Results of the determination of tin in three environmental standard reference materials including Human Hair, Mussel and Pond Sediment are compiled. Relative standard deviations are in the range of 1% (for 10 ppm level of tin) to 2~4% (for 1 ppm level of tin).

(Received June 20, 1987)

Keyword phrases

anion-exchange of Sn(IV) in oxalate media; spectrophotometric determination of Sn; trace analysis of environmental standard reference materials; oxalato complex of Sn.