1-(2-ベンゾチアゾリルアゾ)-6-ブロモ-2-ナフトール を用いる共沈分離/蛍光 X 線分析法による鉄, コバルト, ニッケル, 銅, 亜鉛の定量

小林 慶規[®], 中 村 進^{*}

(1989 年 5 月 1 日受理)

1-(2-ベンゾチアゾリルアゾ)-6-ブロモ-2-ナフトール (BBTAN) と 1-(2-ベンゾチアゾリルアゾ)-2-ナフトール (BTAN) を 1:9 の割合で混合した試薬により溶液化した試料中の微量の重金属を沈殿として濃縮して, エネルギー分散型 XRF 法で定量する分析法を検討した. 臭素を含む試薬を用いると, 臭素の XRF 強度から捕集された沈殿の量を正確に求めることができるようになるため, あらかじめ加える試薬量が既知であれば, 沈殿を完全に回収しなくても, 溶液中の金属の正確な定量ができる. ただし, BBTAN のみを金属の捕集に用いると, 臭素の XRF による二次励起のため正確な定量が困難であった. 混合試薬を用いる方法を標準試料 (リョウブ, Bovine Liver) 中の鉄, コバルト, ニッケル, 銅, 亜鉛の定量に応用し, 満足すべき結果を得た.

1 緒 言

エネルギー分散 XRF 分析法は存在する元素の特性 X 線ピークを同時に観測できるため, 多元素同時定量に有用な方法である. しかし, 感度があまり高くないため微量成分については, 何らかの濃縮操作を加えて測定することが必要となる.

水溶液に対して, 蒸発残留物を用いる方法, イオン交換樹脂に吸着させて樹脂中の重金属イオンを測定する方法, 電解分離する方法などが用いられているが, 最もよく用いられている方法はジエチルジチオカルバミン酸 (DDTC) 又はその同族体の化合物を試料に加えて沈殿する方法である¹⁾²⁾. DDTC 法は高い濃縮率を持つと同時に, 試薬が多くの金属と反応して非選択的であるために, 水の分析ばかりでなく種々の試料を水溶液にした後に利用されることも多い. しかし, 試薬が不安定で容易に分解すること, 錯体も不安定なものがあること, 沈殿の溶解度がそれほど小さくなく沈殿の生成が速やかでないため定量目的元素とは異なる金属イオンを共沈剤として加えなければならないこと, 沈殿のすべてをフィルターに回収することが困難であることなど試薬の性質による問題点や分析操作上の難点があった.

著者らはこれらの欠点を補うため, 錯体及び試薬自体

が安定でかつ溶解度が小さく, フィルター上の沈殿の実効質量を計算するための標識元素を含む化合物を用いる沈殿法を考案した. このような試薬を用いると, 過剰の試薬が共沈剤として働くため特に別の共沈剤を加える必要がなくなり, 又沈殿の実効質量を標識元素の XRF 強度から計算することができるため生成した沈殿をフィルター上に完全に又均一に捕集する必要もなくなる. 更に, 多量の試料に試薬を加え, その沈殿の一部のみを析出して定量することも可能になり, 分析の迅速化が図れるものと考えられる.

著者らは, 最初に, 臭素を標識元素として含む新しい沈殿剤, 1-(2-ベンゾチアゾリルアゾ)-6-ブロモ-2-ナフトール (BBTAN) の有効性について検討した.

BBTAN

この化合物はコバルト, ニッケル, 亜鉛などと安定な錯体を形成したが, 臭素の XRF による二次励起が問題

^{*} 工業技術院化学技術研究所: 305 茨城県つくば市東 1-1

になることが判明した。例えば、水溶液中の $10 \mu\text{g}$ の金属を後述の検量線を用いない方法で定量した場合、定量値は実際の金属量より数%から 10% 程度高値を示した。そこで、金属イオンに対して BBTAN と似た挙動を示すであろうと考えられる 1-(2-ベンゾチアゾリルアゾ)-2-ナフトール (BTAN) と BBTAN を混合して使用する沈殿法について検討した。

このように、二つの試薬を混合して使用すると、臭素の XRF 強度を適度に減衰させることができるため、二次励起が問題にならない条件での分析が可能になる。本論文では、試料を水溶液化した後、溶液に含まれる金属をこの混合試薬で捕集し、XRF 法により定量する分析法について報告する。

2 装置及び試薬

XRF 線スペクトルの測定には米国 ORTEC 製 TEFA 6111 エネルギー分散型 XRF 分析装置を使用し、スペクトル解析用の SEEK プログラムにより各分析元素及び臭素の K_{α} 線の強度を求めた。沈殿回収率の測定には、第二精工舎製 SAS 725 型 AAS 装置を使用した。

BBTAN 及び BTAN は次のようにして合成した。2-アミノベンゾチアゾール 1.8 g を水 5 ml, ギ酸 4 ml で溶解し、硫酸 12 ml を加える。亜硝酸ナトリウム 0.9 mg に水 5 ml を加え、低温でアミノベンゾチアゾール溶液と反応させてジアゾニウム塩を生成させる。6-ブromo-2-ナフトール 2.7 g 又は 2-ナフトール 2.1 g をジオキサン 200 ml に溶解し、低温で 50% 水酸化ナトリウム水溶液を加えながら、ジアゾニウム塩と反応させ、生成した沈殿を分離する。

金属標準液は、高純度金属を溶解して過塩素酸溶液としたものを用いた。緩衝液は酢酸ナトリウムの水溶液 (0.05 mol/l), 3-(*N*-モルフォリン)-プロパンスルホン酸の水溶液 (0.05 mol/l) 又はこれらの混合液を酸又はアルカリで所定の pH に調整したものを用いた。沈殿試薬は、二次励起による影響を 1% 以下とするため BTAN+BBTAN の混合比率を (9+1) とし、濃度

1.921 mg/ml のジオキサン溶液 (以下混合試薬溶液と呼ぶ) として使用した。薬品はすべて精密分析用試薬又は特級試薬を用いた。

3 実験及び結果

定量の対象とした金属は、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛である。これらの金属の $60 \mu\text{g}$ を含む水溶液に混合試薬溶液 1 ml を加え 10 分間以上加熱して沈殿させたときの金属イオンの回収率を測定した結果を Figs. 1, 2 に示した。測定は母液中に残っている金属を原子吸

Fig. 1 Recovery of $60 \mu\text{g}$ each of Fe, Co, Ni, Cu and Zn from aqueous solutions with 1-(2-benzothiazolylazo)-6-bromo-2-naphthol (BBTAN)

BBTAN: (Δ) Fe, ($\circ$) Co, ($\bullet$) Ni, ($\square$) Cu, ($\blacksquare$) Zn

Fig. 2 Recovery of $60 \mu\text{g}$ each of Fe, Co, Ni, Cu and Zn from aqueous solutions with 1-(2-benzothiazolylazo)-2-naphthol (BTAN)

BTAN: (Δ) Fe, ($\circ$) Co, ($\bullet$) Ni, ($\square$) Cu, ($\blacksquare$) Zn

光法で定量することにより行った。Figs. 1, 2 から BTAN と BBTAN の回収挙動は互いに類似しており、両者は混合試薬として使用できることが分かる。今回検討した金属はいずれも pH 7 以上でほぼ完全に回収できるので、定量には pH 7 を用いることにした。

沈殿を酢酸セルロースフィルターで濾別した少量の水で洗った後、XRF スペクトルを測定した。モリブデン管球を 45 kV, 200 μ A で作動させ、93 μ m のモリブデンフィルターを通した一次 X 線で励起した。測定時間は 400 秒であった。各金属及び臭素に対するこの条件下での感度はあらかじめ標準膜を使用して求めた³⁾。又、混合試薬の X 線吸収係数は、BTAN と BBTAN の吸収係数の実測値と両者の混合比から求めた。

沈殿中の元素から放出された XRF による他の元素の二次励起を無視すると、沈殿中の j 元素の面積密度 m_j (μ g/cm²) は次の式で表すことができる³⁾。

$$m_j = \frac{I_j \times F_j}{K_j} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし、

$$F_j = \frac{m_{\mu}}{1 - \exp(-m_{\mu})} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 m は沈殿の全面積密度 (μ g/cm²)、 K_j は j 元素に対する感度で測定条件下での j 元素の 1 μ g/cm² 当たりの計数率、 I_j は j 元素の計数率、 F_j は j 元素に対する吸収補正係数である。又、 μ は $\mu = \sum f_i (\mu_{ex}/\sin \theta_1 + \mu_n/\sin \theta_2)$ で表される。 μ_{ex} 、 μ_n はそれぞれ一次 X 線 (本実験では Mo K α) 及び XRF の質量吸収係数、 θ_1 、 θ_2 はそれぞれ試料面と一次及び XRF の軸とのなす角 (本装置では 50 度)、 f_i は i 元素の含有率である。

溶液に含まれる金属を検量線を使用しないで定量するために、式 (1)、式 (2) に基づいて吸収補正を行う定量プログラムを作成した。計算方法は次のとおりである (Fig. 3)。沈殿中の標識元素である臭素の XRF 強度から捕集された試薬の実効面積密度 m_{rgt} (μ g/cm²) の一次近似値を計算し、金属の XRF 強度 I_j から金属の面積密度 m_j の一次近似値を求める。 F_j を計算することにより、金属及び試薬の吸収効果による金属の XRF 強度の減少を補正する。同様に、金属の吸収効果による臭素の XRF 強度の減少を補正する。そして、金属の面積密度 m_j 、試薬の面積密度 m_{rgt} (μ g/cm²) の計算値の変化の割合が 0.1% 以下になるまで、この吸収補正操作を繰り返す。最後に、あらかじめ分かっている沈殿捕集に用いた混合試薬の量 M_{rgt} (mg) から回収されなかった部分も含めて溶液に含まれる金属の量 M_j (μ g) を $M_j = 1000 m_j M_{rgt} / m_{rgt}$ として求める。

Fig. 3 Procedure for calculation of the amounts of the metals from their X-ray intensities

Table 1 Analytical values for solutions containing 10 μ g each of Fe, Co, Ni, Cu and Zn obtained with scratched parts of precipitates ($n=10$)

	Amount found/ μ g	R.S.D., %	R.S.D. % of X-ray intensity
Fe	10.3 $\pm$ 0.7	6.65	38.9
Co	10.0 $\pm$ 0.5	4.92	37.0
Ni	10.0 $\pm$ 0.3	2.71	37.4
Cu	10.1 $\pm$ 0.2	1.95	38.5
Zn	10.3 $\pm$ 0.3	3.14	37.6

混合試薬法による沈殿捕集量のばらつきに対する補正計算の有効性を調べるために、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛をそれぞれ 10 μ g ずつ含む溶液から回収した沈殿の一部を故意にはぎ取って X 線強度を測定し、上の方法で溶液中の金属量を求めた結果を Table 1 に示した。X 線強度は相対標準偏差で約 40% 程度ばらついているにもかかわらず、数%以下のばらつきで溶液に含まれている金属量が求められることが分かった。同様にして各々 10 μ g の金属を含む溶液から沈殿を約 10% から 100% の範囲で部分的に捕集して金属を分析した結果を Table 2 に示した。この場合も、X 線強度のばらつきは相対標準偏差で約 80% と大きいにもかかわらず、溶液に含まれている金属量が 10% 以下の精度で得られることが示された。

Table 3 は、混合試薬法によりどのくらいの低濃度の

金属まで分析できるかを調べるために鉄, コバルト, ニッケル, 銅, 亜鉛の 10 μg ずつを含む溶液を希釈して分析した結果である. Table 3 から 200 ml 程度の溶液中の 10 μg の金属が分析できることが分かり, 本法は 0.1 ppm 以下の濃度の金属の分析に十分適用できることが分かった.

最後に, 本混合試薬法の実試料への適用性を確認するために環境庁国立公害研究所の標準試料リョウブと米国 NBS の標準試料 Bovine Liver の分析を行った. 定量操作は次のとおりである. 試料 10000 g を量りとり, 石英製分解容器に入れ, 硝酸 15 ml, 過塩素酸 5 ml を加

え, 加熱分解し, 石英ビーカーに移す. 石英ビーカー内の溶液を乾固直前まで加熱し, 蒸留水で 100 ml に希釈する. 沈殿が生成したら, 1:3 の過酸化水素水 1 滴を加える. 更に, 試料溶液 10 ml に 1 mol/l の酢酸ナトリウム溶液と 1 mol/l の 3-(*N*-モルフォリン)-プロパンスルホン酸水溶液 1 ml, 蒸留水 10 ml を加え, アンモニア水で pH を 7 に調節する. 混合試薬溶液 1 ml を加え, 80°C に 2 時間程度放置の後, 超音波洗浄器にかけて沈殿を分散させ, メンブランフィルター上に捕集して, X 線スペクトルを測定する. 最後に, Fig. 3 の定量計算により鉄, コバルト, ニッケル, 銅, 亜鉛を分析する.

結果を Table 4 に示した. Table 4 には, 6 回の分析で得られた平均値と標準偏差が示されているが, いずれの試料とも分析値と保証値はよく一致している. 又, 精度は相対標準偏差で 10% 以下であった.

以上のように本研究の結果から, BBTAN により, 水溶液中の鉄, コバルト, ニッケル, 銅, 亜鉛を特別な共沈剤なしで濃縮できることが分かった. BBTAN のみを使用すると, 臭素からの特性 X 線による金属の二次励起が問題となるので, BBTAN と BTAN を混合した試薬を濃縮に用い, 臭素を捕集された沈殿量を見積もるための標識元素として使用した. このようにすると, XRF 分析の精度が改善され, 生じたすべての沈殿を回収しなくても, 10% 程度の精度で定量できることが分かった. 実際試料に適用した結果から, 本法の有用性が確認された.

本研究を実施するに当たり, 有益な助言をいただいた化学技術研究所の川瀬 晃博士に感謝します.

Table 2 Analytical values for solutions containing 10 μg each of Fe, Co, Ni, Cu and Zn obtained with partially filtered precipitates ($n=10$)

	Amount found/ μg	R.S.D., %	R.S.D. % of X-ray intensity
Fe	9.6+1.0	10.7	81.2
Co	10.3+1.0	9.3	84.5
Ni	10.3+0.9	8.5	84.5
Cu	10.7+1.0	9.2	84.0
Zn	10.0+0.9	9.3	83.0

Table 3 Analytical values for different volume of solutions containing 10 μg each of Fe, Co, Ni, Cu and Zn ($n=10$)

	Amount found/ μg				
	20 ml	50 ml	100 ml	150 ml	200 ml
Fe	9.5	9.6	9.7	9.9	9.9
Co	10.2	10.2	9.8	9.8	9.8
Ni	10.0	9.8	9.8	9.6	9.6
Cu	10.2	10.1	9.8	10.8	10.1
Zn	10.0	10.2	10.2	10.1	9.8

Table 4 Analytical values for standard samples ($n=6$)

	Pepperbush concentration/ $\mu\text{g g}^{-1}$	Bovine Liver concentration/ $\mu\text{g g}^{-1}$
Fe	225 $\pm$ 15 (205 $\pm$ 17)	283 $\pm$ 13 (270 $\pm$ 20)
Co	21 $\pm$ 2 (23 $\pm$ 3)	
Ni	7.2 $\pm$ 1.3 (8.7 $\pm$ 0.6)	
Cu	12 $\pm$ 1 (12 $\pm$ 1)	186 $\pm$ 3 (193 $\pm$ 10)
Zn	341 $\pm$ 9 (340 $\pm$ 20)	118 $\pm$ 5 (130 $\pm$ 10)

Values in parentheses are those certified by National Institute for Environmental Studies of Japan and by National Bureau of Standards of USA.

文 献

- 1) C. L. Luke, *Anal. Chim. Acta*, **41**, 237 (1968).
- 2) H. Watanabe, S. Berman, D. S. Russell, *Talanta*, **19**, 1363 (1972).
- 3) 川瀬 晃, 中村 進, 札川紀子: 分析化学, **30**, 229 (1981).

☆

Determination of iron, cobalt, nickel, copper and zinc by XRF spectrometry following preconcentration with 1-(2-benzothiazolylazo)-6-bromo-2-naphthol.
Yoshinori KOBAYASHI and Susumu NAKAMURA (National Chemical Laboratory for Industry, 1-1, Higashi, Tsukubashi, Ibaraki 305)

A method of X-ray fluorescence spectrometric determination of iron, cobalt, nickel, copper and zinc in aqueous solutions is described. The method is based on the preconcentration of the metals with 1-(2-benzothiazolylazo)-6-bromo-2-naphthol (BBTAN). The author's idea was to use bromine X-ray intensity as a parameter for knowing the amount of precipitates collected. By applying suitable corrections for X-ray absorption, very convenient and precise analysis was expected. However, it was found that if we used

BBTAN alone as the reagent, an erroneous result was obtained due to the secondary excitation effect of intense X-rays of bromine. Then the alternative method using the mixture of BBTAN and 1-(2-benzothiazolylazo)-2-naphthol (BTAN) was attempted. Since BTAN does not contain bromine, bromine X-ray intensity could be reduced to a suitable level. Amounts of the metals contained in the sample solution are determined by measuring the X-ray fluorescence spectrum of the precipitates, applying the absorption corrections and normalizing the areal densities of the metals in the precipitates found with the known amount of the reagents used for preconcentration. The method was applied to the analyses of standard reference materials, Pepperbush and Bovine Liver, to test the accuracy and precision. In all cases, the results are in close agreement with the certified values, indicating good accuracy and reproducibility.

(Received May 1, 1989)

Keyword phrases

determination of heavy metals; energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry; preconcentration with 1-(2-benzothiazolylazo)-2-naphthol.