

# チオナリド担持シリカゲルによる水中超微量 のアンチモンの濃縮分離/水素化物発生原子 吸光法

福田裕幸，角田 淳，松本 健，寺田喜久雄<sup>®\*</sup>

(1987年6月20日受理)

天然水中の超微量 Sb の濃度を正確に定量するには、予備濃縮が必要である。チオナリドをシリカゲルに担持させた金属捕集剤(チオナリド/SG)を調製し、バッチ法及びカラム法により、Sb(III)の捕集条件を検討した。このものの捕集容量は  $562 \mu\text{g Sb(III)} \text{ g}^{-1}$  であり、Sb(III)は、 $2 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸又は硝酸酸性から pH 3 の範囲で定量的に捕集され、 $0.6 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸溶液からは、 $2 \text{ cm min}^{-1}$  の流量でカラムに捕集された。Sb は  $6 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸  $15 \sim 20 \text{ cm}^3$  で完全に溶離され、この溶出液をそのまま直接に水素化物発生 AAS に供することによって、Sb を正確に定量することができた。 $0.5 \sim 10 \mu\text{g Sb dm}^{-3}$  の範囲で検量線は直線となり、水素化物発生/AAS の検出限界濃度は  $0.4 \mu\text{g Sb dm}^{-3}$ 、相対標準偏差 ( $n=5 \sim 7$ ) は 1.4% であった。

## 1 緒 言

天然水中の Sb 濃度は、海水で  $0.1 \sim 0.5 \mu\text{g dm}^{-3}$ <sup>1,2)</sup>、河川水で  $0.01 \sim 0.3 \mu\text{g dm}^{-3}$ <sup>2)</sup> であり、幾つかの化学種の存在が報告されている。一方、現在 Sb の最も高感度な定量法と考えられる水素化物発生 AAS 及び ICP-AES の検出限界はそれぞれ 0.5 及び  $0.19 \mu\text{g dm}^{-3}$ <sup>3,4)</sup> である。従って、天然水中の超微量の Sb を正確に定量するには、予備濃縮とマトリックスからの分離が必要である。

著者らは先に、コロジオン膜によりチオナリドをガラスビーズに担持させた金属捕集剤(チオナリド/CGB)を調製し、Sb(III)の予備濃縮を検討したが<sup>5)</sup>、コロジオン膜の疎水性のために、チオナリド/CGB をあらかじめエタノールを含む  $0.6 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸中に 50 時間も浸しておく必要があり、又この処理を行っても Sb(III)に対する捕集容量が極めて低かった。

一方、チオナリドを直接シリカゲルに担持させた捕集剤(チオナリド/SG)が、pH 6.5~8.5 の範囲で、As(III)の<sup>6)</sup>、又  $5 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸から pH 8 の範囲で Pd(II)の<sup>7)</sup>優れた捕集剤であることは既に報告した。本研究では、チオナリド/CGB の欠点を解消し、Sb に対する捕集容量を大幅に増大することを目的として、チオ

ナリド/SG の調製法を改良すると共に、予備濃縮後、Sb を水素化物発生 AAS により定量する方法を検討した。

## 2 実 験

### 2・1 試 薬

標準アンチモン(III) 溶液  $\{1 \text{ mg Sb(III)} \text{ cm}^{-3}\}$  : 99.999% 金属(半井化学、特級)  $0.500 \text{ g}$  を硫酸、純水、エタノール、アセトンの順に洗浄、乾燥後精ひょうし、硫酸(97%)  $20 \text{ cm}^3$  に 5 時間加熱溶解した。室温に放冷後、(1+1) 塩酸を少量ずつ加えて白色針状結晶を溶解し、更に(1+1) 塩酸を加えて  $500 \text{ cm}^3$  とした。

標準アンチモン(V) 溶液  $\{1 \text{ mg Sb(V)} \text{ cm}^{-3}\}$  : ヘキサヒドロキソアンチモン(V)酸カリウム(和光純薬工業、1 級)  $1.080 \text{ g}$  を純水に溶かして  $500 \text{ cm}^3$  とした<sup>8)</sup>。

シリカゲル(Wakogel C-100、カラムクロマトグラフ用)：ナイロンふるいを用いて 60~80 メッシュの粒度のものを分取し、2 倍量の(1+1) 塩酸に  $90^\circ\text{C}$  で 1 日温浸した後、純水で塩化物イオンが検出されなくなるまで洗浄した。次に約 2 倍量の(1+2) 硝酸中で  $90^\circ\text{C}$  で 1 日温浸し、同様に脱イオン水で十分に洗浄後  $120^\circ\text{C}$  で乾燥した。

チオナリド：東京化成工業特殊用試薬をそのまま用いた。

テトラヒドロフラン (THF)：特級試薬を蒸留精製した。

塩酸、硝酸及び硫酸(和光純薬工業、精密分析用)、テトラヒドロホウ酸ナトリウム(関東化学、有機合成用)、臭化カリウム(和光純薬工業、特級)をそのままで用いた。

純水：Barnstead 製 “NANOpure” システムを用いて

\* 金沢大学理学部化学教室：920 石川県金沢市丸ノ内 1-1

蒸留水より調製し、すべての実験で使用した。

## 2.2 装 置

Sb 濃度の測定には、島津製 AA-646 型原子吸光光度計を用いた。 $1 \mu\text{g cm}^{-3}$  以下の定量は、日立製 170-50 型原子吸光光度計に、カンタル線を巻いた内径 10 mm, 長さ 18 cm の石英セルを固定し、日本ジャーレル・アッシュ製 HYD-1 型水素化物発生装置を接続して行った。カンタル線の温度調整にはスライダックを用いた。 $\text{pH}$  の測定は日立-堀場製 M-5 型  $\text{pH}$  メーター、吸光度測定は、島津製 UV-120-02 型分光光電光度計で行った。バッヂ実験にはイワキ製 VS 型電気振り混ぜ機を、カラム実験には、東洋科学製 SF-160 K 型フラクションコレクター及び東京理化器械製 MP-3 型マイクロチューブポンプをそれぞれ使用した。カラム実験はヤマト科学製 PCV-750 APG 型クリーンベンチ（クラス 100）内で実施し、チオナリド/SG の乾燥には DP-21 型真空定温乾燥器を用いた。

## 2.3 チオナリド/SG の調製

2.1 で精製したシリカゲル 50 g をコニカルビーカーに採り、上部に、10 g のチオナリドを溶かした THF 100 cm<sup>3</sup> の入った分液漏斗を取り付けてある沪過鐘に入れ、1 時間吸引して、シリカゲル内部の空気を除去した。沪過鐘のコックを閉じて分液漏斗のコックを注意深く開け、ビーカーの底部にまで挿入したガラス管を通してチオナリド-THF 溶液を静かに滴下させた。12 時間静置後、ビーカーを真空定温乾燥器へ移し、減圧下 40°C で THF を蒸発除去（24 時間）した。乾燥物を純水の入ったビーカー内へかき混ぜながら加えてゆき、浮遊してくる過剰の試薬を除去した後、再び 40°C で減圧乾燥した。生成物は、遮光したポリエチレン瓶に入れて冷所で保管した。

## 2.4 操作法

**2.4.1 バッヂ実験** チオナリド/SG 0.5 g 及び酸濃度を適当に調整した  $5 \mu\text{g cm}^{-3}$  Sb(III) 溶液 20 cm<sup>3</sup> を 50-cm<sup>3</sup> 桜付き遠心管に採り、所要時間振り混ぜ機で振り混ぜた。上澄み液を No. 5A 沪紙で沪過し、沪液中の Sb 濃度を AAS により測定して捕集率を求めた。

**2.4.2 カラム実験** 下部に半融ガラス板とコックの付いた内径 10 mm のカラム用ガラス管に 1 g のチオナリド/SG を詰め、上部に丸い沪紙片を載せて、通液中に充てん物が乱れないようにした。 $0.6 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸酸性試料溶液を、マイクロチューブポンプを用いて種々の流量で通過させ、流出液又は、最後に  $6 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸を流した溶出液中の Sb 濃度を AAS により測定した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 チオナリド/SG の性能

1 g のチオナリド/SG を詰めたカラムに 20 cm<sup>3</sup> の THF を流して試薬を溶離し、THF で 25 cm<sup>3</sup> 定容とした。これを 500 倍希釈し、THF を対照として波長 286 nm における吸光度を測定し、試薬担持量を求めた。 $82 \pm 3 \text{ mg g}^{-1}$  の結果が得られ、チオナリド/CGB の場合 ( $18.8 \text{ mg g}^{-1}$ ) の約 4.3 倍であった。

上と同容量のカラムに  $5 \mu\text{g cm}^{-3}$  Sb(III) 溶液を通過させ、漏出法により捕集容量を求めた結果、 $562 \mu\text{g Sb(III) g}^{-1}$  となり、チオナリド/CGB のそれ ( $25 \mu\text{g g}^{-1}$ ) の 22 倍であった。よって捕集能力は著しく増大したと言える。

又、カラム法により Sb(III) の捕集、溶離の操作を 5 回繰り返した後でも、チオナリド/SG の捕集能力は 95% 以上が保持されていた。

### 3.2 酸濃度の影響

バッヂ法により、Sb(III) の捕集に対する酸濃度の影響を調べた結果を Fig. 1 に示す。Sb(III) は、 $2 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸から pH 3 の範囲で定量的に捕集された。高酸性溶液では錯体の安定度が低下し、一方、 $\text{pH} > 3$  では Sb の加水分解が起こるために捕集率が急激に低下した。従って、Sb の加水分解が起こらない  $0.6 \text{ mol dm}^{-3}$  塩酸酸性を最適条件と定めた。なお、塩酸の代わりに硝酸を用いた場合にも同様な結果が得られた。

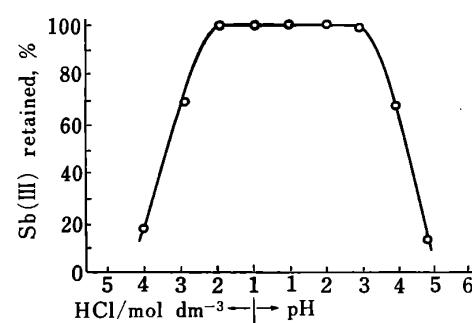


Fig. 1 Effect of hydrochloric acid concentration and pH on retention of Sb(III)

### 3.3 振り混ぜ時間及び流量の影響

バッヂ法により調べた振り混ぜ時間の影響を Fig. 2 に示す。3 分間の振り混ぜで十分であるが、既報の Pd(II)<sup>7)</sup> 又は As(III)<sup>6)</sup> に比べるとやや遅い。そこでカラム法により、 $100 \mu\text{g dm}^{-3}$  Sb(III) 溶液を用いて流量

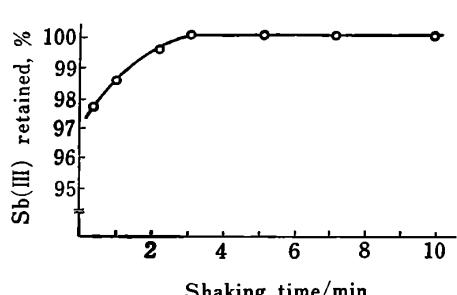


Fig. 2 Effect of shaking time on retention of Sb(III)

の影響を調べた。2 cm min<sup>-1</sup> の流量までは Sb(III) は定量的に捕集されたが、3 cm min<sup>-1</sup> では捕集率が 96.0 %, 4 cm min<sup>-1</sup> では 94.7% に低下した。この結果は As(III)<sup>6)</sup> の場合とほぼ同じである。

### 3.4 Sb の溶離

Fig. 1 から、4 mol dm<sup>-3</sup> 以上の塩酸によって Sb をカラムから溶離できることが予測される。1 g の捕集剤を詰めたカラムに 100 μg の Sb(III) を捕集させた後、諸種濃度の塩酸で溶離（流量 1 cm min<sup>-1</sup>）を試みた結果を Fig. 3 に示す。6 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸 15 cm<sup>3</sup> で、98.5% 以上の Sb が溶出する。9 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸では迅速に溶離できるが、送液に用いるタイゴンチューブが劣化した。6 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸による流出液は後述するように、そのままで水素化物発生 AAS に使用できるので好都合である。

### 3.5 試料容量と Sb 濃度の影響

試料溶液中の Sb 濃度及び容量を変えて、上述の諸条件でカラム法により捕集率を測定した。1 mg dm<sup>-3</sup> Sb

(III) 溶液 250 cm<sup>3</sup>, 50 μg dm<sup>-3</sup> 及び 5 μg dm<sup>-3</sup> Sb (III) 溶液をそれぞれ 500 cm<sup>3</sup> 又は 1000 cm<sup>3</sup> 通過させたいずれの場合でも回収率は 98% 以上であった。一方、孔径 0.45 μm のミリポアフィルター汎過海水に 50 μg dm<sup>-3</sup> レベルで Sb(III) を添加した試料水でも、同様に回収率は 98% 以上であった。

### 3.6 共存イオン及び配位子の影響

0.6 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸中でチオナリドと錯形成する可能性のある金属イオン及び、競争配位子としての酒石酸塩、EDTA の影響をカラム法により検討した結果を Table 1 に示す。天然水中の濃度レベルで、これらのイオン又は配位子は Sb(III) の捕集を妨害しないと考えられる。従って 3.5 の結果と合わせて本法は、各種天然水中の超微量 Sb(III) の予備濃縮に十分適用できる。

Table 1 Effect of diverse ions and some ligands on the recovery of Sb(III)†

Ion and ligand	Concentration/ μg dm <sup>-3</sup>	Recovery of Sb(III), %
Au(III)	20	98
Bi(III)	10	100
Cu(II)	10	102
Fe(III)	50	98
Pt(IV)	20	99
Tartrate	0.1 mM	102
EDTA	0.1 mM	101

† Sb(III) concentration: 5 μg dm<sup>-3</sup>. Sample volume: 500 cm<sup>3</sup>. Thionalide/SG: 1.0 g

### 3.7 Sb(V) の捕集

ヘキサヒドロキシアントモン(V) 酸カリウムから調製した Sb(V) 溶液を用いて、上述の諸条件でカラム法により捕集挙動を調べたところ、60~70% が捕集された。硝酸酸性の場合も 50% が捕集された。これは Sb (V) がカラムを通過中に試薬により 3 値に還元されたためと考えられる。現在、この還元を抑制する方法がないので、本法では Sb(III) と (V) の分別濃縮は不可能である。従って両種の Sb を含む試料水では、5 値の化学種をすべて 3 値に還元する必要がある。還元操作として数種の方法を試みたが、0.6 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸酸性試料溶液 1 dm<sup>3</sup> に、1.2 g の臭化カリウムを加え、80 °C で 1 時間放置<sup>8)</sup> した後室温まで冷却し、捕集剤カラムを通過させる方法が最適であった。

### 3.8 Sb の水素化物発生 AAS

6 mol dm<sup>-3</sup> 塩酸によりカラムから溶離した Sb 溶液

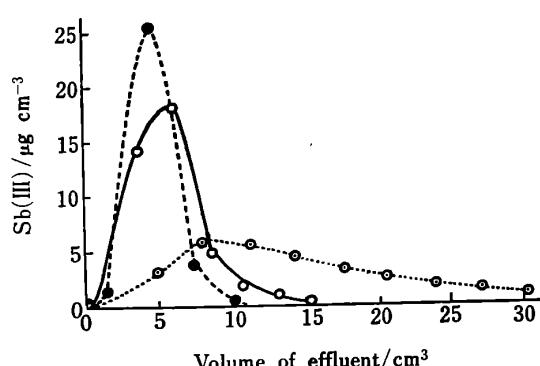


Fig. 3 Elution of Sb retained on thionalide/SG column by: (○) 6 mol dm<sup>-3</sup> HCl, (●) 9 mol dm<sup>-3</sup> HCl, (◎) 4 mol dm<sup>-3</sup> HCl

を  $25 \text{ cm}^3$  定容とした後、水素化物発生装置に送入し、AAS の最適条件を求めた。水素化物発生の際の塩酸濃度が定量感度に影響を与える<sup>4)</sup>可能性があるので、テトラヒドロウ酸ナトリウム溶液と共に送入する水の酸濃度を変えて AAS シグナルの変化を調べたが、大きな差異は見られなかった。しかし、純水を用いた場合に感度がいくらか高かったので純水を用いることとした。水素化物発生 AAS に用いた最適条件を Table 2 に示す。本条件下での Sb の検出限界濃度 ( $3\sigma$ ) は  $0.4 \text{ ng cm}^{-3}$  であり、 $0.5\sim10 \text{ ng cm}^{-3}$  の濃度範囲で検量線は直線となつたが、 $50 \text{ ng cm}^{-3}$  まで定量可能である。又、Sb  $75 \text{ ng}$  又は  $150 \text{ ng}$  を含む  $500 \text{ cm}^3$  の試料を用いたときの相対標準偏差 ( $n=5$  又は  $7$ ) は、 $1.4\%$  であった。

Table 2 Optimized operating conditions for hydride generation AAS

AAS	
Wavelength	217.58 nm
Lamp current	10 mA
Slit width	1.1 nm
Gain	1.0
Hydride generation	
Sample solution acidity	$6.0 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl
Sample solution flow rate	$12.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (tube, 3.12 mm i. d.)
NaBH <sub>4</sub> concentration	1.5% (w/v) in 0.5% (w/v) NaOH
NaBH <sub>4</sub> solution flow rate	$12.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (tube, 1.56 mm i. d.)
Carrier gas (I) flow rate	$0.1 \text{ l min}^{-1}$
Carrier gas (II) flow rate	$1.5 \text{ l min}^{-1}$

### 3.9 海水及び河川水の分析

本法を用いて海水及び河川水試料の分析を行った。試料水は金沢港及び千里浜（羽咋市）海岸で採取した表面海水と、兼六園を流れる辰巳用水である。採取直後に試料に塩酸を加えて pH  $\sim 1$  とし、研究室へ運んで、清浄にした脂肪綿で済過した後、 $500 \text{ cm}^3$  及び  $1000 \text{ cm}^3$  を

Table 3 Determination of Sb in seawater and river waters

Sample	Location	Sample volume/ $\text{cm}^3$	Sb contents/ $\mu\text{g dm}^{-3}$
Seawater	Kanazawa Harbor	500	0.43
		1000	0.42
	Chirihama	500	0.44
		1000	0.41
River water	Tatsumi Canal (Kenroku-en)	500 1000	0.02 0.02

それぞれ還元処理後分析した。結果を Table 3 に示す。本法により再現性よく定量できることが明らかとなった。

最後に、水素化物発生法について有益なご教示を頂いた埼玉大学理学部樋崎久武、大阪府立大学工学部中原武利両先生に厚くお礼申し上げます。なお、本研究費の一部は、1986 年度文部省科学研究費補助金（総合研究 A, 61303007）によつた。ここに記して謝意を表する。

（1987 年 6 月、第 48 回分析）  
(化学討論会において一部発表)

### 文献

- 1) "Handbook of Geochemistry", Edited by K. H. Wedepohl, C. W. Correns, D. M. Shaw, K. K. Turekian, J. Zemann : II-4, 51-1-1, (1974), (Springer-Verlag, Berlin).
- 2) M. O. Andreæ, J.-F. Asmodé, P. Foster, L. Van't dack : *Anal. Chem.*, **53**, 1766 (1981).
- 3) M. H. Hahn, K. A. Wolnik, F. L. Fricke, J. A. Caruso : *Anal. Chem.*, **54**, 1048 (1982).
- 4) T. Nakahara, N. Kikui : *Anal. Chim. Acta*, **172**, 127 (1985).
- 5) M. Matsui, K. Matsumoto, K. Terada : *Anal. Chim. Acta*, **193**, 381 (1987).
- 6) K. Terada, K. Matsumoto, T. Inaba : *Anal. Chim. Acta*, **158**, 207 (1984).
- 7) K. Terada, K. Matsumoto, Y. Taniguchi : *Anal. Chim. Acta*, **147**, 411 (1983).
- 8) 田中 茂, 中村 優, 橋本芳一 : 分析化学, **36**, 114 (1987).

☆

**Determination of trace amounts of antimony in water by hydride generation AAS after pre-concentration with thionalide loaded silica gel.**  
Hiroyuki FUKUDA, Jun TSUNODA, Ken MATSUMOTO and Kikuo TERADA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa University, 1-1, Marunouchi, Kanazawa-shi, Ishikawa 920)

A complexing material, thionalide (2-mercaptop-N-2-naphthylacetamide) loaded on silica gel (thionalide/SG) was prepared by a modified previous method, and used for preconcentration of trace Sb in water samples. Antimony(III) was quantitatively retained on the loaded gel from solution of  $2 \text{ mol dm}^{-3}$  hydrochloric acid-pH 3.0 in batch experiments. The retention capacity of the loaded gel was  $562 \mu\text{g Sb(III)} \text{ g}^{-1}$  in  $0.6 \text{ mol dm}^{-3}$  hydrochloric acid. Antimony was quantitatively retained on the column filled with 1.0 g of the gel at a flow velocity of  $2 \text{ cm min}^{-1}$ . The Sb retained on the column was completely eluted with  $15\sim20 \text{ cm}^3$  of  $6 \text{ mol dm}^{-3}$  hydrochloric acid, and directly determined by hydride generation AAS using sodium tetrahydroborate as a reductant. Antimony(V) was incompletely retained on the column, therefore, the species should be reduced to tervalent state by digesting the sample in  $0.6 \text{ mol dm}^{-3}$  hydrochloric acid containing potassium bromide prior to sample passage onto the column. The calibration graph was rectilinear over the range of  $0.5\sim10 \text{ ng cm}^{-3}$ , the limit of detection

( $3\sigma$ ) was 0.4 ng cm<sup>-3</sup>, and the relative standard deviation for the samples containing 75 ng and 150 ng of Sb in 500 cm<sup>-3</sup> ( $n=5$  and 7) was about 1.4% in both cases. Antimony contents of near-shore seawater and river water were determined by the present method.

(Received June 20, 1987)

**Keyword phrases**

determination of trace antimony in water; preconcentration; thionalide loaded silica gel; hydride generation AAS.