

(COD) in aqueous environmental samples by flow injection analysis (FIA). Both of a 1 mM potassium permanganate solution and 10% sulfuric acid solution containing 20% phosphoric acid are separately pumped up with a double reciprocating micro-pump at respective flow rates of 0.2 ml min^{-1} and merged into a carrier stream. A $30 \mu\text{l}$ of sample is injected into the flow of acid solution with an automatic sampling valve at an interval of 8 min and then mixed with the carrier solutions. The mixture is passed through a reaction manifold made of polytetrafluoroethylene tubing (0.5 mm i. d. \times 50 m), which is immersed in a thermostated bath involving corn oil at 100°C . After reaction, the resulting solution is led into a spectrophotometric detection at 525 nm and COD values with this method are determined by using peak heights in

the recordings. The FIA system is simple and has the following advantages; (i) quantities of reagents and waste are small, (ii) continuous monitoring is possible since (7~8) samples are analyzed for an hour, and (iii) chloride ion up to 200 mg l^{-1} does not interfere with the determination. The system was successfully applied to the COD measurements of various industrial waste water samples, and to the continuous monitoring of COD in waste water from laboratory of university.

(Received Sept. 5, 1981)

Keyword phrases

continuous monitoring system of chemical oxygen demand; automation of water analysis; flow injection analysis; spectrophotometry of permanganate.

ヨウ化アンモニウム融解による酸化スズ (IV), 酸化アンチモン (III) 及び酸化ビスマス (III) の分解と分析への応用

松本 健[Ⓞ], 西尾 学, 三崎ゆかり, 寺田喜久雄*

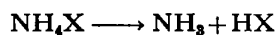
(1981年10月26日受理)

酸化スズ(IV), 酸化アンチモン(III) 及び酸化ビスマス(III) の分解法として, ヨウ化アンモニウム融解法の適用を検討し迅速簡便な方法を確認した. すなわちバイレックスガラス製試験管に酸化物試料とヨウ化アンモニウム約 2g を入れ, 触媒として白金の小片を加えて混合し, 冷却管を取り付けた後, バーナーの小さな炎で加熱する. 約 1 分間の加熱で分解は十分であり, スズ(IV), アンチモン(III) 及びビスマス(III) はそれぞれのヨウ化物として試料マトリックスから昇華分離し, 冷却管中に完全に捕集される. 昇華物を 2 M 塩酸で溶解し, 溶液中のスズ, アンチモン及びビスマスの量を黒鉛炉原子吸光法で定量する. 本法を環境生物試料, 鉱石及びたい積物試料中の微量のスズ, アンチモン及びビスマスの定量に応用した. 定量値は他の研究者の報告値とよく一致した.

1 緒 言

難分解性の 酸化物や 硫化物試料などの分解方法として, 従来は多量の試薬と長時間を要する煩雑な融解法が用いられてきた. そこで, これらの難分解性試料を簡易, 迅速に分解し, 定量する方法を確認することが待たれている.

ハロゲン化アンモニウムは比較的低い温度で融解し, 次のように分解する¹⁾.



このときに発生する無水状態での HX の酸特性とアンモニアの還元力は, 溶液状態の場合に比べて一段と強力な反応性を持つために, 難分解性の化合物をも分解することが期待され, Moser²⁾ により最初の分析化学的応用がなされた. すなわち, 酸化スズ(IV) をヨウ化アンモニウムと混ぜて加熱し, ヨウ化スズとして昇華分離した. Caley ら³⁾ はスズ酸の純度を試験するのにこの方法を用いた. その後, 今日までスズ, アンチモンを含む化合物の分析に関して多くの報告がある^{4)~7)}. しかしながら, いずれの方法も反応を完全に行うために加熱操作の繰り返しが必要であり, 又, 試料マトリックスから反応生成物を分離するために, 水又は酸で溶出し静置

* 金沢大学理学部化学教室: 石川県金沢市丸の内 1-1

あるいは河過操作を行っているので、定量の段階で感度の低下や他元素の妨害が考えられる。これらの問題を解決するために、溶媒抽出を行う方法⁸⁾⁹⁾や昇華生成物をコールドトラップに捕集する方法¹⁰⁾が報告されているが、いずれもルーチン法としては操作が煩雑である。

本研究では、酸化スズ(IV)、酸化アンチモン(III)及び酸化ビスマス(III)をヨウ化アンモニウムを用いて加熱分解する場合に、白金が触媒となることを見だし、底質及び生物試料中の ppm レベルのスズ、アンチモン及びビスマスの定量のための処理について研究を行い、簡易、迅速な精度のよい方法を確立した。

2 実験

2.1 装置

原子吸光装置：日立製 170-50

フレイムレスアトマイザー：日立製 GA-2

光源：浜松テレビ社製スズ、アンチモン及びビスマス中空陰極ランプ (Sn: 224.6 nm; Sb: 306.7 nm; Bi: 217.6 nm)

バックグラウンド測定用光源：高輝度重水素ランプ

X線回折装置：理学電機製 GEIGER FLEX

エネルギー分散型蛍光X線装置：EDAX 社製 920D

融解容器：Fig. 1 は容器の模式図である。反応管はバイレックスガラス製試験管を長さ 4.5 cm に切って作り、管の上部の周りに、数個の小さなふくらみを付けた。冷却管はバイレックスガラス管で作り、管の下部の周りに

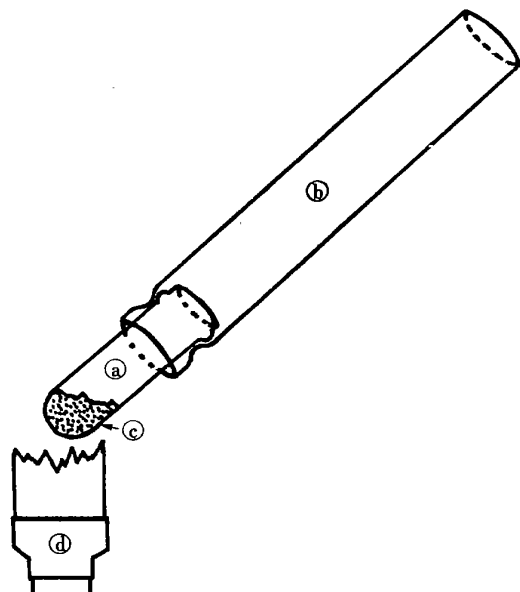


Fig. 1 Apparatus for decomposition with ammonium iodide

Ⓐ: Decomposition tube (15 mm o. d., 45 mm length);
 Ⓑ: Cold trap tube (20 mm o. d., 330 mm length);
 Ⓒ: Sample, ammonium iodide and platinum; Ⓓ: Fish-tail burner

に、数個の小さなくぼみを付けた。反応管を冷却管に差し返し、横にまわすことにより両管の脱着が簡単にできる。

2.2 試薬

ヨウ化アンモニウム：試薬特級品を用いた。

スズ、アンチモン及びビスマス標準溶液：スズ、アンチモン及びビスマスの各金属 (99.99% 以上) を塩酸あるいは硝酸に加熱溶解後、水を加えて 1 mg/ml の溶液を調製した。この溶液を使用の都度適当に希釈して用いた。

石英粉末：E. Merck 社製 GR 試薬をメノウ乳鉢で微粉碎 (150 メッシュ以下) して用いた。

その他の試薬はすべて特級品を用い、水は蒸留水をイオン交換したものを用いた。

2.3 実験試料の調製

酸化スズ(IV)及び酸化アンチモン(III)：市販品として得られるものは純度が低いため、99.999% の高純度金属を用い、文献¹¹⁾に従って調製したものを使用した。得られた酸化スズ(IV)及び酸化アンチモン(III)につきX線回折図を求めたが、ASTM カード記載のものと一致し、又、蛍光X線分析では不純物は検出できなかった。更に化学分析による純度は 100% であった。

酸化ビスマス(III)：キンダ化学社製 (粉末, 99.9% 表示) を用いた。

金属酸化物-石英粉末希釈試料：酸化スズ(IV)、酸化アンチモン(III)及び酸化ビスマス(III)のそれぞれを精ひょうし、メノウ乳鉢に入れ、これに微粉碎した石英の一定量を加えて乳棒でよく混合した。希釈試料の組成を Table 1 に示す。得られた希釈試料につき光学顕微鏡観察と化学分析により、その均質性を確かめて用いた。

Table 1 Synthetic sample, diluted with quartz powder

Sample No.	Concentration (mg/g)		
	SnO ₂	Sb ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃
1	1.10 ₀	0.54 ₅	0.51 ₀
2	3.66 ₁	0.73 ₅	1.79 ₅

2.4 実験操作

あらかじめ加熱灰化し、微細粉とした試料の数十 mg ~ 数百 mg を反応管に精ひょうし、これにヨウ化アンモニウム約 2 g を加え十分に混合し、更に白金線 (直径 0.5 mm, 長さ約 5 mm) を加えた後、反応管に冷却管を取り付け、冷却管の上部を手で持ち、まわしながら魚尾形ガスバーナーの上で反応管を静かに加熱する (反

応生成物である赤とう色のスズ, アンチモン及びビスマスのヨウ化物が昇華して冷却管の内壁に付着し, 反応は約1分間で終了する。冷却後, 冷却管を取り外し, 内壁に付着した昇華物を 2M 塩酸で溶解し, メスフラスコに移し入れ, 2M 塩酸を加えて定容とする。この溶液中のスズ, アンチモン及びビスマスの濃度を黒鉛炉原子吸光法 (GF-AAS) で定量する。

3 結果と考察

3.1 スズ, アンチモン及びビスマスの GF-AAS

スズ 0.1 ppm の水溶液に種々の濃度のアンチモン (0~1.68 ppm) 及びビスマス (0~0.80 ppm) を共存させ, GF-AAS によりスズの吸光度を測定した結果, スズの吸光度の c. v. 値は 3.9% であった。同様にアンチモン 0.04 ppm の水溶液にスズ (0~1.68 ppm) 及びビスマス (0~0.80 ppm) を共存させたときのアンチモンの吸光度の c. v. 値は 1.7%, ビスマス 0.04 ppm の水溶液にスズ (0~1.68 ppm) 及びアンチモン (0~0.80 ppm) を共存させたときのビスマスの吸光度の c. v. 値は 3.2% といずれもよい再現性を示した。これより測定溶液中にスズ, アンチモン及びビスマスが共存しても, 各金属を相互に分離することなしに定量できることが分かった。又, いずれの場合にもヨウ化アンモニウム及びヨウ素が共存しても, その妨害は認められなかった。

3.2 白金の触媒効果

これまで酸化スズ(IV) とヨウ化アンモニウムとの反応を完全に行うには, 繰り返し新たにヨウ化アンモニウムを加えて加熱する必要がある。そこで反応をより迅速, 完全に行うために, 多くの触媒となり得るものについて試験したところ, 白金が極めてよい触媒作用を持つことを見いだした。すなわち, 酸化スズ(IV) とヨウ化アンモニウムとの反応は白金線の小片の共存下では, 迅速 (約1分間) でしかも1回の操作で完全であった。この白金の触媒効果は酸化アンチモン(III), 酸化ビスマス(III) に対しても同様に認められた。白金線は繰り返し使用できた。

3.3 酸化スズ(IV), 酸化アンチモン(III) 及び酸化ビスマス(III) の分解と定量

微量のスズ, アンチモン及びビスマスを含む試料に本法を適用する目的で, 酸化スズ(IV), 酸化アンチモン(III) 及び酸化ビスマス(III) の石英粉末希釈試料を, 2.4 で述べた操作に従って処理し, スズ, アンチモン及

びビスマスを定量した。結果を Table 2, 3, 4 に示す。赤とう色のヨウ化スズ(IV), ヨウ化アンチモン(III) 及びヨウ化ビスマス(III) が試料マトリックスの石英粉末から昇華分離し, 冷却管の内壁に付着して捕集された。反応の終了はヨウ化アンモニウムの分解生成物である紫色のヨウ素が発生しなくなったときとした。いずれの場合も加熱時間は約1分間で分解は完全であり, 定量の精度は十分であった。

Table 2 Recovery of tin in synthetic samples

Sample No.	Sample taken (mg) (Sn, μg)	Sn found		
		(μg)	(%)	
1	22.15 (19.19)	19.5	102	} $\bar{x}=99.8\%$ $\sigma_{n-1}=2.78$ c. v. = 2.79%
1	24.68 (21.38)	22.0	103	
2	22.76 (65.61)	64.2	97.9	
2	23.10 (66.59)	66.3	99.6	
1	80.21 (69.50)	66.9	96.3	
1				

Table 3 Recovery of antimony in synthetic samples

Sample No.	Sample taken (mg) (Sb, μg)	Sb found		
		(μg)	(%)	
1	14.89 (6.78)	6.7	98.8	} $\bar{x}=100\%$ $\sigma_{n-1}=2.64$ c. v. = 2.64%
2	22.76 (13.98)	13.9	99.4	
1	28.60 (13.02)	13.4	103	
1	40.28 (18.34)	17.8	97.1	
1	80.21 (36.52)	37.5	103	
1				

Table 4 Recovery of bismuth in synthetic samples

Sample No.	Sample taken (mg) (Bi, μg)	Bi found		
		(μg)	(%)	
1	14.89 (6.81)	6.8	99.9	} $\bar{x}=100\%$ $\sigma_{n-1}=4.10$ c. v. = 4.10%
2	22.76 (34.60)	34.2	98.8	
1	24.68 (11.29)	12.1	107	
1	28.60 (13.08)	12.7	97.1	
1	40.28 (18.43)	17.9	97.1	
1				

3.4 実際試料の分析

NBS 標準試料 River Sediment, 国立公害研究所標準試料 Pepperbush Leaves 及び Pond Sediment 並びにスズ石中のスズ, アンチモン, ビスマスを本法により分析した結果を Table 5 に示す。

いずれの試料についてもスズ, アンチモンの分析値の再現性はよかったが, ビスマスは検出できなかった。アンチモンの分析値は他の研究者による報告値とよく一致した。報告値はほとんどが放射化分析によるものである。一方, 他の研究者によるスズ及びビスマスの報告値はない。又, 用いたスズ石の酸化スズ(IV) 含有率はおおよそ 90% であることが分かった。

Table 5 Determination of tin, antimony and bismuth in pepperbush leaves, ores, river and pond sediments

Sample	Sn (ppm)	Sb (ppm)	Bi (ppm)
Pepperbush leaves ^{a)}	1.25	0.11	<0.1
	1.11	0.14	<0.1
Reported value	—	0.10~0.19 ^{12,13)} (Ave. 0.15)	—
River sediment ^{b)}	322	28.4	<0.1
	314	27.1	<0.1
	304	29.4	<0.1
Reported value	—	21.7~35.1 ¹⁴⁾ (Ave. 27.1)	—
Pond sediment ^{a)}	13.4	3.4	<0.1
	12.0	3.6	<0.1
Reported value	—	1.5~3.0 ¹²⁾ (Ave. 2.2)	—
Cassiterite ^{c)}	70.3(%)	195	37
	71.0(%)	215	44

a) Prepared by NIES (National Institute for Environmental Studies), Environment Agency of Japan; b) Prepared by NBS; c) Produced from Naegi-cho, Ena Dist., Gifu; The cassiterite was assumed to contain about 90 % tin(IV) oxide.

4 結 言

本法によれば難分解性の酸化スズ(IV), 酸化アンチモン(III) 及び酸化ビスマス(III) を簡易, 迅速に分解し, 各金属を再現性よく, 高い精度で定量できる。

その特性, 有効性は, 以下のようにまとめられる。

(1) 白金を触媒として用いることにより, ヨウ化アンモニウムとの加熱処理が1回の操作で, 約1分間の短時間で十分である。

(2) Fig. 1 の装置を用いることにより, スズ, アンチモン及びビスマスをヨウ化物として昇華分離し, 完全に捕集でき, 試料マトリックスと再混合することなく, 容易に試料溶液を調製できる。

(3) (2) で得られた試料溶液は, 従来の方法に比べて塩類濃度が低く, 汚染が極めて少ないと考えられる。

(4) 応用例として, 環境試料中のスズ, アンチモン及びビスマスが簡易, 迅速に定量できた。

(1980年10月, 日本分析化学会)
(第29年会において一部発表)

文 献

- 1) L. Erdey, S. Gal, G. Liptay : *Talanta*, **11**, 913 (1964).
- 2) L. Moser : *Monatsh.*, **53**, 39 (1929).
- 3) E. R. Caley, M. G. Burford : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **8**, 114 (1936).
- 4) J. A. Bowman : *Anal. Chim. Acta*, **42**, 285 (1968).
- 5) D. P. Schweinsberg, B. J. Heffernan : *Talanta*, **17**, 332 (1970).

- 6) D. J. Nicolas : *Anal. Chim. Acta*, **55**, 59 (1971).
- 7) D. P. Schweinsberg, B. J. Heffernan : *Anal. Chim. Acta*, **67**, 213 (1973).
- 8) J. Agterdenbos, J. Vlogtman : *Talanta*, **19**, 1295 (1972).
- 9) E. P. Welsch, T. T. Chao : *Anal. Chim. Acta*, **76**, 65 (1975).
- 10) A. Hofer, R. Heidinger : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **271**, 127 (1974).
- 11) 日本化学会編 : “新実験化学講座”, **8**, p. 256, 261 (1976), (丸善).
- 12) 文部省・科学研究費特別研究「環境科学」: 環境分析データの記載法の標準化の研究(木羽班)の研究報告(1979, 1980).
- 13) 国立公害研究所研究報告 第18号 : *Preparation, analysis and Certification of PEPPERBUSH Standard Reference Material* (1980).
- 14) 文部省・科学研究費特別研究「環境計測」: 環境分析における標準物質と分析値の精度に関する研究(木羽班)の研究報告(1977).

☆

Decomposition of tin(IV) oxide, antimony(III) oxide and bismuth(III) oxide by fusion with ammonium iodide and its application for analysis of the environmental samples. Ken MATSUMOTO, Manabu NISHIO, Yukari MISAKI, and Kikuo TERADA (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa University, 1-1, Marunouchi, Kanazawa-shi, Ishikawa)

A finely ground sample (SnO_2 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , soils, ores, sediments and ashes of biological materials) was accurately weighed and placed in a simple decomposition tube (Pyrex glass, 15 mm o. d., 45 mm length) together with an excess amount of ammonium iodide and a small piece of platinum wire as a catalyst. The tube was attached to the cold trap (Pyrex glass, 20 mm o. d., 330 mm length) with the aid of hooks made on the wall of both tubes. While rotating, the bottom of the decomposition tube was gently heated with a small flame of the fish-tail burner for about one minute. The sublimates containing tin, antimony and bismuth iodides were condensed on the lower part of the inside wall of the cold trap. When the evolution of iodine ceased, the tube was removed from the flame and allowed to cool. The cold trap was detached from the decomposition tube and sublimates on the tube were completely dissolved in 20 ml of 2 M hydrochloric acid. The solution was collected into a 25 ml volumetric flask and made to the volume with 2 M hydrochloric acid. If further dilution is necessary, use of 2 M hydrochloric acid is preferable. Finally, the concentrations of tin, antimony and bismuth were determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry at the 224.6 nm, 306.7 nm and 217.6 nm lines, respectively. The three metals did not interfere with each other in the atomic absorption measurement of each metal. Low contents of tin, antimony and bismuth in biological, environmental and geological materials were determined by the proposed method and the results obtained were in good

agreement with those reported by other authors. The proposed method is simple, fast and accurate for the decomposition of the sparingly soluble SnO_2 , Sb_2O_3 , and Bi_2O_3 and the determination of these elements.

(Received Oct. 26, 1981)

Keyword phrases

decomposition of metal oxides by fusion with ammonium iodide; tin(IV) oxide, antimony(III) oxide, bismuth(III) oxide; determination of tin, antimony and bismuth in biological, environmental, and geological materials; graphite furnace atomic absorption spectrometry.



☆

☆

☆

☆