

アンチモンの分析法

．水素化物発生 - ICP 発光分析法

1 定量範囲

本法の定量範囲は、アンチモンとして 1～50 $\mu\text{g/l}$ 。

2 試薬

(1) 塩酸

日本工業規格 K 8180 に定めるもの

(2) チオ尿素溶液 (0.1 mol/l)

日本工業規格 K 8635 に規定するチオ尿素 0.76 g を水に溶かして 100 ml としたもの

(3) テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液 (10 g/l)

テトラヒドロほう酸ナトリウム 5 g を水酸化ナトリウム溶液 (0.1 mol/l) 500ml に溶かしたもの。使用時に調製する。

(4) アンチモン標準液 (1 $\mu\text{g Sb/ml}$)

日本工業規格 K 0025 に規定する Sb 100 10 ml を全量フラスコ 1,000 ml に採り、塩酸 (1+4) を標線まで加えたもの

(5) アンチモン標準液 (0.1 $\mu\text{g Sb/ml}$)

アンチモン標準液 (1 $\mu\text{g Sb/ml}$) 10 ml を全量フラスコ 100 ml に採り、塩酸 (1+4) を標線まで加えたもの

3 装置

(1) ICP 発光分析装置

(2) 連続式水素化物発生装置

4 試験操作

(1) 試料 (注 1) の適量 (Sb として 0.025～1.25 μg を含む) をビーカー 100 ml に採り、硫酸 (1+1) 1 ml 及び硝酸 2 ml を加える。

(2) 加熱板上で加熱して、硫酸の白煙を発生させる。

- (3) 室温まで放冷した後、塩酸 5 ml 及びチオ尿素溶液 (0.1 mol/l) 3 ml を加え、全量フラスコ 25 ml に移し入れ、水を標線まで加える。
- (4) ICP 発光分析装置と連結された水素化物発生装置にアルゴンを流しながら、(3)の溶液とテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液 (10 g/l) を、定量ポンプを用いてそれぞれ 1~10 ml/min の流量 (注 2) で連続的に装置内に導入し、水素化アンチモンを発生させる。
- (5) 発生した水素化アンチモンと廃液を分離した後、水素化アンチモンを含む気体をプラズマ中へ導入し、アンチモン (206.833 nm) の波長における指示値を読む。
- (6) 空試験として試料と同量の水を採り、(1)から(5)までの操作を行って指示値を読み取り、試料について得た指示値を補正する。
- (7) あらかじめ 5 により作成した検量線から、(3)の全量フラスコ 25 ml に調製した溶液中のアンチモンの濃度を求め、更に(1)で使用した試料量を考慮して、試料中の濃度を算出する。(注 3)

(注 1) 有機物を含まない試料は(1)~(3)の代わりに次のように操作してもよい。

試料の適量 (Sb として 0.025 ~ 1.25 μg を含む) をビーカー 100 ml に採り、試料 20 ml に対し塩酸 5 ml の割合で塩酸を加え、沸騰しない程度に数分間加熱した後、冷却する。次に、チオ尿素溶液 (0.1 mol/l) 3 ml を加え、全量フラスコ 25 ml に移し入れ、水を標線まで加える。

また、多量の有機物を含む場合には、(1)及び(2)の代わりに次のように操作してもよい。試料の適量 (Sb として 0.025 ~ 1.25 μg を含む) をビーカー 100 ml に採り、硫酸 (1 + 1) 1 ml、硝酸 2 ml 及び日本工業規格 K8223 に規定する過塩素酸 (60%) 3 ml を加え、加熱して白煙を発生させて有機物を分解する。

(注 2) 装置によって、試料、塩酸、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の流量、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は異なる。

(注 3) 試料中のアンチモン濃度 (C_0) は次式によって算出する。

$$C_0 = C_1 \times (25 / V)$$

ここで、 C_1 は(3)の全量フラスコ 25 ml に調製した溶液中のアンチモン濃度

V は(1)でビーカーに採取した試料量

5 検量線の作成

アンチモンの標準液 (0.1 μg Sb/ml) 0、0.25 ml ~ 12.5 ml を全量フラスコ 25 ml に段階的に採り、試料と同じ条件になるように酸及びチオ尿素溶液を加えた後、水を標線まで加える。4 の(4)及び(5)の操作を行って、アンチモンの濃度とそれぞれの指示値との関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

備考

- 1 水素化物を発生させる際に副生する水素がプラズマに導入されると、プラズマが不安定になる場合があるので、特に導入初期には水素の量が多くなり過ぎないように注意する。
- 2 本方法は、共存する酸及び塩又は元素の影響を受けやすいので注意する。影響の有無は、試料に適量のアンチモンを添加した際に、その指示値の増加分を検量線により濃度に換算することにより確認することができる。
- 3 塩濃度が高い試料で、検量線法が適用できない場合には、日本工業規格 K 0116 の 5.8.3 に定める標準添加法を用いるとよい。ただし、この場合は試料の種類によらずバックグラウンド補正を行う必要がある。
- 4 鉄、ニッケル、コバルト、クロム(VI)、バナジウムの妨害はそれぞれ、1,000 倍、200 倍、500 倍、1,000 倍、1,000 倍程度共存する場合でも除去できる。

・水素化物発生 - 原子吸光法（加熱吸収セル方式）

1 定量範囲

本法の定量範囲は、アンチモンとして 0.1 ~ 4 $\mu\text{g/l}$ 。

2 試薬

(1) 塩酸

日本工業規格 K 8180 に定めるもの

(2) チオ尿素溶液 (0.1 mol/l)

日本工業規格 K 8635 に規定するチオ尿素 0.76 g を水に溶かして 100 ml としたもの

(3) テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液 (10 g/l)

テトラヒドロほう酸ナトリウム 5 g を水酸化ナトリウム溶液 (0.1 mol/l) 500 ml に溶かしたもの。使用時に調製する。

(4) アンチモン標準液 (1 $\mu\text{g Sb/ml}$)

日本工業規格 K 0025 に規定する Sb 100 10 ml を全量フラスコ 1,000 ml に採り、塩酸 (1+4) を標線まで加えたもの

(5) アンチモン標準液 (0.01 $\mu\text{g Sb/ml}$)

アンチモン標準液 (1 $\mu\text{g Sb/ml}$) 10 ml を全量フラスコ 1,000 ml に採り、塩酸 (1+4) を標線まで加えたもの

3 装置

(1) 原子吸光分析計

(2) 連続式水素化物発生装置

4 試験操作

(1) 試料 (注 1) の適量 (Sb として 0.0025 μg ~ 0.1 μg を含む量) をビーカー 100 ml に採り、硫酸 (1+1) 1 ml 及び硝酸 2 ml を加える。

(2) 加熱板上で加熱して、硫酸の白煙を発生させる。

(3) 室温まで放冷した後、塩酸 5 ml 及びチオ尿素溶液 (0.1 mol/l) 3 ml を加え、全量フラスコ 25 ml に移し入れ、水を標線まで加える。

- (4) 原子吸光分析計と連結された水素化物発生装置にアルゴンあるいは窒素ガスを流しながら、(3)の溶液とテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10 g/l)を、定量ポンプを用いてそれぞれ1~10 ml/minの流量(注2)で連続的に装置内に導入し、水素化アンチモンを発生させる。
- (5) 発生した水素化アンチモンと廃液を分離した後、水素化アンチモンを含む気体を原子吸光分析計へ導入して、波長217.6 nmで吸光度を測定する。(注3)
- (6) 空試験として試料と同量の水を採り、(1)から(5)までの操作を行って吸光度を読み取り、試料について得た吸光度を補正する。(注4)
- (7) あらかじめ5により作成した検量線から、(3)の全量フラスコ25 mlに調製した溶液中のアンチモンの濃度を求め、更に(1)で使用した試料量を考慮して、試料中の濃度を算出する。(注5)

(注1) 有機物を含まない試料は(1)~(3)の代わりに次のように操作してもよい。

試料の適量(Sbとして0.0025 µg~0.1 µgを含む)をビーカー100 mlに採り、試料20 mlに対し塩酸5 mlの割合で塩酸を加え、沸騰しない程度に数分間加熱した後、冷却する。次に、チオ尿素溶液(0.1 mol/l)3 mlを加え、全量フラスコ25 mlに移し入れ、水を標線まで加える。

また、多量の有機物を含む場合には、(1)及び(2)の代わりに次のように操作してもよい。試料の適量(Sbとして0.0025 µg~0.1 µgを含む)をビーカー100 mlに採り、硫酸(1+1)1 ml、硝酸2 ml及び日本工業規格K8223に規定する過塩素酸(60%)3 mlを加え、加熱して白煙を発生させて有機物を分解する。

(注2) 装置によって、試料、塩酸、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の流量、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は異なる。

(注3) 得られた吸光度が、あらかじめ4で作成した検量線の定量上限の吸光度を超えている場合は、(3)で調製した溶液を適宜希釈(このとき塩酸及びチオ尿素の濃度は(3)で調製した溶液と同じになるようにする)した後、(4)から(7)までの操作を行ってもよい。

(注4) 注3にしたがって希釈した場合には、空試験用の溶液も同じ倍率で希釈する。

(注5) 注3にしたがって希釈した場合には、希釈倍率も考慮に入れて、試料中のアンチモン濃度(C_0)を算出する。

$$C_0 = C_{1d} \times F \times (25 / V)$$

ここで、 C_{1d} は希釈溶液中のアンチモン濃度

F は希釈倍率

V は(1)でビーカーに採取した試料量

5 検量線の作成

アンチモンの標準液 (0.01 $\mu\text{gSb/ml}$) 0、0.25 ml ~ 10 ml を全量フラスコ 25 ml に段階的に採り、試料と同じ条件になるように酸及びチオ尿素溶液を加えた後、水を標線まで加える。4の(4)及び(5)の操作を行って、アンチモンの濃度とそれぞれの吸光度との関係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

備考

水素化物発生装置に予備還元恒温槽が付属している場合は、装置でチオ尿素溶液を使用するので、前処理にチオ尿素溶液を加える必要はない。

. ICP 質量分析法

1 定量範囲

本法の定量範囲は、アンチモンとして 0.3 ~ 50 $\mu\text{g/l}$ 。

2 試薬

(1) 塩酸

日本工業規格 K 8180 に定めるもの

(2) イットリウム内部標準液 (1mg Y/ml)

酸化イットリウム (Y_2O_3) 0.318 g をビーカーに採り、塩酸 3 ml と少量の精製水を加えて加熱溶解し、冷後、メスフラスコ 250 ml に移し、ビーカーは精製水で洗い、洗液もメスフラスコに合わせ、精製水を加えて全量を 250 ml とする。本溶液は、冷暗所に保存する。

(3) イットリウム内部標準液 (1 μg Y/ml)

イットリウム内部標準液 (1mg Y/ml) 1 ml を全量フラスコ 1000 ml に採り、水を標線まで加える。本溶液は、使用の都度調整する。

(4) アンチモン標準液 (1 μg Sb/ml)

日本工業規格 K 0025 に規定する Sb 100 10 ml を全量フラスコ 1,000 ml に採り、塩酸 (1+4) を標線まで加えたもの

(5) アンチモン標準液 (0.01 μg Sb/ml)

アンチモン標準原液 10 ml を全量フラスコ 1,000 ml に採り、塩酸 (1+9) を標線まで加えたもの。本溶液は、使用の都度調整する。

3 装置

ICP 質量分析装置

4 試験操作

- (1) 試料 100 ml 又はその適量 (Sb として 0.03 μg ~ 5 μg を含む量) をビーカー 100 ml に採り、塩酸 10 ml 及びイットリウム内部標準液 (1 μg Y/ml) 1 ml を加え、沸騰しない程度に加熱する。

- (2) 液量が 70 ml 以下になったら加熱をやめ、冷後、全量フラスコ 100 ml に移し、ピーカーは水で洗い、洗液も全量フラスコに合わせ、更に水を標線まで加え、これを検液とする。濁りのあるときはろ過し、ろ液を検液とする。
- (3) (2)で得られた検液を ICP 質量分析装置に導入し、アンチモンの質量数 121 及びイットリウムの質量数 89 のイオン強度を測定し、イットリウムに対するアンチモンのイオン強度比を求める（注 1）。
- (4) 空試験として、試料と同量の水をとり、(1)から(3)までの操作を行ってイットリウムに対するアンチモンのイオン強度比を求め、試料について得たイットリウムに対するアンチモンのイオン強度比を補正する。
- (5) あらかじめ 5 により作成した検量線から検液中のアンチモンの濃度を求め、更に(1)で使用した試料量を考慮して、試料中の濃度を算出する（注 2）。
- （注 1）アンチモンの質量数 123 のイオン強度についても測定し、質量数 121 と質量数 123 の同位体比を確認し、SrCl の分子干渉がないことを確かめる。
- （注 2）試料中のアンチモン濃度（ C_0 ）は次式によって算出する。

$$C_0 = C_1 \times (100 / V)$$

ここで、 C_1 は(2)の検液中のアンチモン濃度

V は(1)でピーカーに採取した試料量

5 検量線の作成

アンチモン標準液(0.01 $\mu\text{g Sb/ml}$ 又は 1 $\mu\text{g Sb/ml}$)0、3～50 ml を全量フラスコ 100 ml に段階的にとり、イットリウム内部標準液(1 $\mu\text{g Y/ml}$)1 ml を加え、4 (2)の検液と同じ酸濃度になるように塩酸 10 ml を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について、4 (3)の操作を行って、イットリウムに対するアンチモンのイオン強度比とアンチモン濃度との関係を作成する。

備考

海水など共存物質が多い試料の場合は、共存物質による影響が観測されなくなるまで希釈してから測定する。ただし希釈によってアンチモン濃度が定量下限値を下回ることのないように注意する。この際、共存物質による影響の有無を判定する方法としては添加回収実験がある。例えば、元の試料中のアンチモン濃度が 20 ng/ml だけ増加するよう

にアンチモンを添加したものと、添加しないものを試料として用意し、各々を希釈しようとする倍率で希釈した後に測定し、添加分の回収率が 90～110%の間にあることを確認する。なお、希釈によって検液中のアンチモン濃度が定量下限を下回る場合は、 . の 4 及び 5 に替えて、 . の 4 及び 5 の水素化物発生法を行って測定してもよい。このとき . の 4 の(4)の ICP 発光分析装置の代わりに ICP 質量分析装置を用い、 . の 4 の(5)アンチモン (206.833 nm) の波長における指示値の代わりに、アンチモンの質量数 121 のイオン強度を測定する。ただし検水中のアンチモン濃度として 0.03～5 µg/l とする。