

# テフロンチューブ濃縮法を利用するFIAによる 鉄鋼中アンチモンの吸光光度定量

渡辺 邦洋\*・大澤 剛士\*・板垣 昌幸\*

Spectrophotometric Determination of Antimony in Steels by Flow Injection Analysis  
Using a Teflon Tube Concentration Method

Kunihiro WATANABE, Takashi OSAWA and Masayuki ITAGAKI

**Synopsis :** Flow injection analysis of antimony in steels using a Teflon (PTFE) tube concentration method was investigated. Antimony reacted with chloride ions in hydrochloric acid solution to form a complex ion  $\text{SbCl}_6^-$ . The hexachloroantimony complex anion was adsorbed on the Teflon tube inner surface as ion pair, which was formed with Co(III) complex of 2-(5-chloro-2-pyridilylazo)-5-diethylaminophenol (Co-5-Cl-PADAP). The concentrated ion pair was eluted with 99% methanol, and then the absorbance of the eluate was measured at 560 nm. Excess reagent was adsorbed on the Teflon tube the same as the ion pair, so that reagent blank values were increased with excess reagent. Therefore, the conditions for the removal of excess reagent were examined. As a result, an 8% methanol solution was selected as a rinsing solution, and the removal was carried out for 3 min. The apparatus used in this flow system has four channels. One of them was a 99% methanol eluent. Others were a sample solution containing antimony, hydrochloric acid and sodium nitrite at 1.5 ml/min, a  $3 \times 10^{-5}$  M Co-5-Cl-PADAP solution at 0.2 ml/min, and an 8% methanol at 1.3 ml/min. The calibration curve was constructed under optimum conditions by the proposed flow system. A linear relationship between the absorbance and antimony concentration was obtained over the range 0 to 50 ppb. The limits of detection and determination for antimony were 0.3 and 0.9 ppb, respectively. The determination results for antimony in steel certified reference materials showed good agreements with the certified values. The relative standard deviation for 20 ppb Sb was 0.9% ( $n=6$ ). The iron as matrix did not interfere with the determination of Sb up to a million-fold to antimony amount.

**Key words:** flow injection analysis; Teflon tube concentration; antimony; steel; 2-(5-chloro-2-pyridilylazo)5-diethylaminophenol.

## 1. 緒言

アンチモンは鉛やスズなどの軟らかい金属に加えるとそれらを強く硬化させる性質があり、蓄電池の電極材料などに用いられる。一方、アンチモンは鉄鋼中に不純物として微量に存在し、割れや腐食の起点になるなどの悪影響を及ぼす。それ故、鉄鋼製造時に品質管理の点から微量アンチモン定量が必要とされる。

鉄および鋼中のアンチモン定量法としてはイソプロピルエーテル抽出-ローダミンB吸光光度法<sup>1-6)</sup>とブリリアントグリーン-トルエン抽出吸光光度法<sup>1)</sup>がJIS法に採用されている。これらの方法はアンチモン含有率0.02%未満の鉄鋼に適用され、塩酸酸性溶液中において陽イオン染料とヘキサクロロアンチモン酸( $\text{SbCl}_6^-$ )イオンとのイオン会合体生成による呈色反応に基づいている。操作は抽出分離を含むことから煩雑で、さらに、呈色が不安定であることから再現精度に劣っている<sup>7-9)</sup>。また、バッチ法であることから迅速分析法とは言いがたい。それ故、再現性に優れる迅速、簡便な分析法の開発が望まれている。一方、迅速、簡便でスキルフリー分析法としてFIA<sup>10)</sup>の利用が注目され、鉄鋼

中の微量分析に採用されるようになってきている。また、溶媒抽出法は環境負荷の観点から、有害な有機溶媒の使用を避ける方向にある。これらのことを考慮し、著者らはJIS法であるアンチモンのイオン対抽出法を固相抽出法に替え、さらに、オンラインで行うアンチモンのFIAを開発することを試みた。固相抽出法は一般に、イオン交換樹脂が利用されるが、ここではテフロン(PTFE)チューブ濃縮法を中心に検討した。テフロンチューブ濃縮法は吸着保持効率に劣るものの、溶出が容易であるという利点を有している。また、疎水性イオン会合体に対して強い親和性を示し、金属キレートの濃縮などに優れた結果を得ている<sup>11)</sup>。検討の結果として、テフロンチューブを利用する迅速、簡便なアンチモンの定量法が確立できたので報告する。

## 2. 実験

### 2.1 試薬

アンチモン(III)標準溶液：和光純薬製の原子吸光用標準溶液(1000 ppm)を原液とし、使用の都度再蒸留水で希釈して用いた。

2-(5-クロロ-2-ピリジルアゾ)-5-ジエチルアミノフェノールのコバルト錯体(Co-5-Cl-PADAP)溶液：Co-5-Cl-PADAP(同仁化学製) 0.00702 gを再蒸留水で溶解し100 mlとした。これを使用の都度再蒸留水で希釈して用いた( $3 \times 10^{-5}$  M)。

その他の試薬：ローダミンB、ブリリアントグリーン、エチルバイオレット、亜硝酸ナトリウム、硫酸セリウム(IV)、塩酸、塩化ナトリウム、メタノールは和光純薬製特級試薬を用いた。

2.2 装置

吸光度の測定は相馬光学製S-3250, ダブルプランジャー型ポンプは日本精密科学製SP-D-3201Uを使用した。流路はすべて中興化成工業製のテフロン(四フッ化エチレン, PTFE)チューブ(外径1.5 mm, 内径0.5 mm)を用いた。

2.3 フローシステム

本研究で用いたフローシステムをFig. 1に示す。A流路は溶離液として使用した99%メタノール, B流路はアンチモン(V)と塩化ナトリウムを含む塩酸溶液, C流路は検出試薬であるCo-5-Cl-PADAP溶液, D流路は洗浄液として使用した8%メタノールである。

2.4 基本操作

試料溶液B(流量1.5 ml/min)と検出試薬C(0.2 ml/min)を混合させアンチモンのイオン会合体を生成し, 濃縮用テフロンチューブLに吸着濃縮させた。吸着濃縮終了後, 過剰の検出試薬を溶出させるために洗浄液Dを濃縮用テフロンチューブに送液し(1.3 ml/min), 洗浄を行った。洗浄終了後, インジェクターIを切り替え, 溶離液Aを濃縮用テフロンチューブに流し(0.6 ml/min), 吸着させたアンチモンのイオン会合体を溶離させ, 波長560 nmで吸光度を測定した。

2.5 鉄鋼試料の調製

鉄鋼試料溶液の調製はJIS法によった<sup>1)</sup>。これを次に示す。

鉄鋼試料0.03 gを正確にはかり取り, ビーカー(100 ml)に移して時計皿で覆い, 王水(塩酸3, 硝酸1) 10 mlを加え加熱分解した。これに硫酸(1+1) 5 mlを加えて加熱を続け, 硫酸白煙を1~2分間発生させた後, 室温まで放冷した。次に塩酸5 mlを加え, 煮沸しないようにゆるやかに加熱して硫酸塩を溶解する。室温まで冷却し, この溶液を100 ml/メスフラスコに移し入れ, 塩酸3.5 ml, 5 M塩化ナトリウム60 ml, 1 M亜硝酸ナトリウム0.5 mlを加え再蒸留水で液量を100 mlとした。

3. 結果および考察

3.1 検出試薬の選択

アンチモンのイオン会合体を生成させるためには対陽イオンが必要である。これは電荷を中和し, 疎水性でテフロンに吸着されやすくするためと, 検出試薬としての役割を

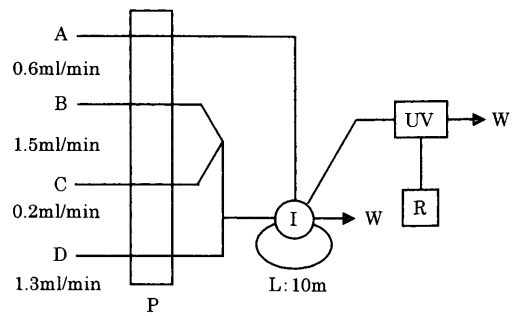


Fig. 1. Flow system for antimony determination. A: eluent (99% methanol), B: sample (Sb(III)+HCl+NaCl+NaNO<sub>2</sub>), C: Co-5-Cl-PADAP solution, D: 8% methanol, P: pump, L: PTFE tube (10m), I: injector, W: waste, UV: detector (560 nm), R: recorder.

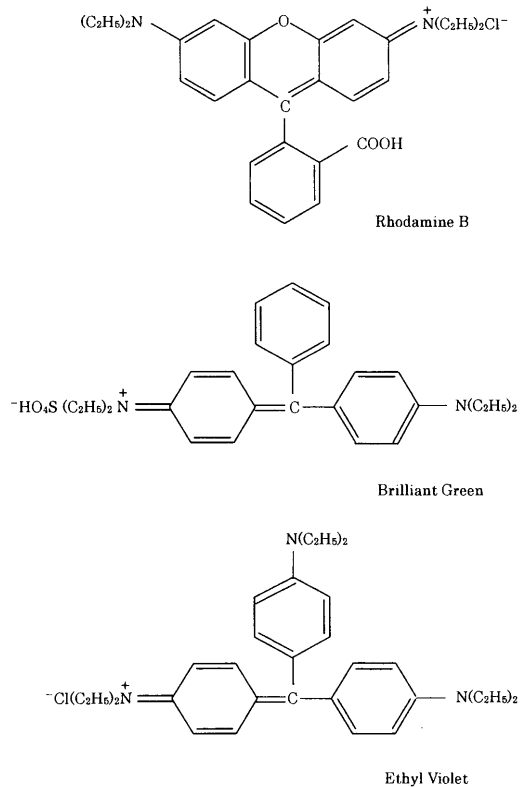


Fig. 2. Structural formulas of color reagents.

有している。そこで, 検出感度を考慮し, モル吸光係数の大きい対陽イオンとしてJIS法に採用されているローダミンB, ブリリアントグリーン, またエチルバイオレット<sup>12)</sup>について検討した。これらの構造式をFig. 2に示す。Fig. 1のフローシステムで使用した結果, これらの試薬はそれぞれ自身でテフロンへの吸着力が大きく, 洗浄が困難であり, したがって, ブランク値が高く, 吸光度が安定するまでに長時間を要した。ブランク値を低下させ, 迅速性を向上させるには洗浄を容易にする必要がある。その点では, 上記の検出試薬は不都合である。そこでメタノール洗浄液中への高い溶解性を示し, かつ高感度な試薬を検討したところCo-5-Cl-PADAP (Fig. 3)がこれらの条件を満たすことを見

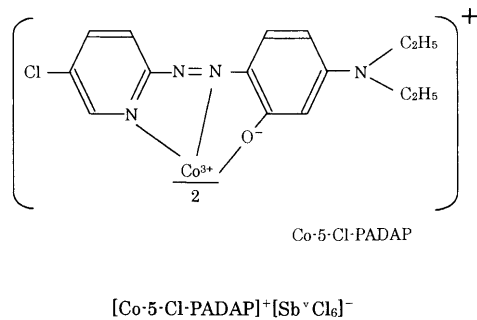


Fig. 3. Ion pair species adsorbed on the Teflon inner surface.

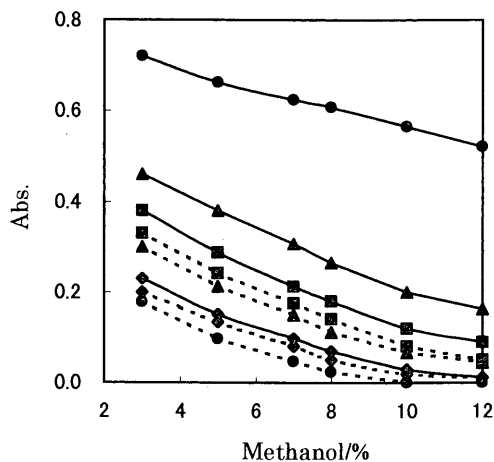


Fig. 4. Selection of color reagent for determination of Sb(V).  
 ●: Co-5-Cl-PADAP (560 nm), ▲: Rhodamine B (550 nm), ■: Ethyl Violet (595 nm), ◆: Brilliant Green (625 nm), —: antimony(III) 50 ppb, ---: blank, B in Fig. 1: sodium nitrite:  $5 \times 10^{-3}$  M, HCl: 3 M, concentration time: 5 min, rinsing time: 3 min.

出した。Fig. 4にこれらの試薬に対する洗浄液濃度の効果について検討した結果を示す。Fig. 4からも明らかなようにCo-5-Cl-PADAPの使用は他の3種の試薬に比べ、大幅にブランク値を低下させた。また、Co-5-Cl-PADAPは他の3種の試薬に比べ、アンチモンとのイオン対として安定で、洗浄液に溶出しにくく、モル吸光係数は $8.4 \times 10^4 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$ と大きく、感度も十分であった。

### 3.2 酸化剤の選択

$\text{SbCl}_6^-$ イオンは希塩酸で加水分解しやすく、不安定である。また、 $\text{Sb(V)}$ の標準溶液であっても $\text{Sb(III)}$ の混在<sup>12)</sup>が考えられ、再現性良い結果が得られないことがある。それ故、 $\text{SbCl}_6^-$ イオンの調製は3M塩酸溶液中で $\text{Sb(III)}$ を酸化剤により $\text{Sb(V)}$ に酸化し行うことにした。 $\text{Sb(III)}$ から $\text{Sb(V)}$ への酸化に最もよく用いられる酸化剤に硫酸セリウム(IV)<sup>6,8)</sup>があり、多くの研究で利用されている。しかし、硫酸セリウム(IV)は酸化力が強く、 $\text{Sb(III)}$ の酸化に対し有効であるが、それと同時に、検出試薬であるCo-5-Cl-PADAPまで酸化してしまうため吸光度の減少を招いた。それ故、過剰な硫酸セリウム(IV)に対し還元剤を加え、分

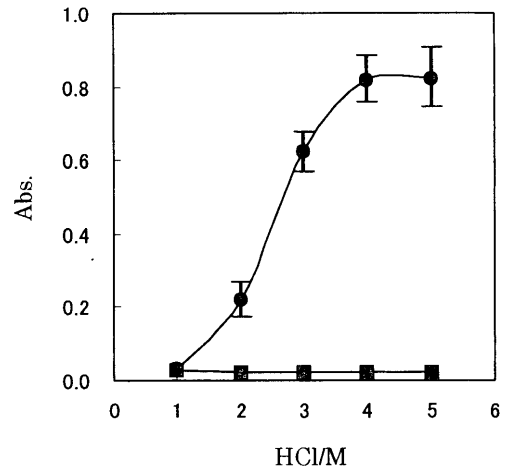


Fig. 5. Effect of HCl concentration on absorbance.  
 ●: antimony(III) 50 ppb, ■: blank, B: sodium nitrite:  $5 \times 10^{-3}$  M, C: Co-5-Cl-PADAP:  $3 \times 10^{-5}$  M, concentration time: 5 min, rinsing time: 3 min, wavelength: 560 nm.

解してから測定を行う必要がある。一方、JIS法にも採用されている亜硝酸ナトリウム<sup>1,13)</sup>は $\text{Sb(III)}$ の酸化剤として硫酸セリウム(IV)にほぼ近い酸化力があり、過剰に存在しても試薬に対し硫酸セリウム(IV)ほどの酸化力を示さず、還元剤を加える必要もなかった。したがって、以下の実験では亜硝酸ナトリウムを用いることにした。亜硝酸ナトリウムの使用は還元剤を必要としないだけでなく、硫酸セリウム(IV)に比べ安定性、再現性とも改善された。

### 3.3 塩酸濃度の影響

上述したように、本研究で利用している反応は正の電荷を持つCo(III)のアゾ化合物と $\text{SbCl}_6^-$ とのイオン会合体生成に基づいている。それ故、 $\text{Sb}$ は $\text{SbCl}_6^-$ イオンに変換される必要がある。しかし、生成した $\text{SbCl}_6^-$ イオンは非常に不安定で速やかに加水分解して $\text{Sb(OH)Cl}_5^-$ 、 $\text{Sb(OH)}_2\text{Cl}_4^-$ イオンなどに変化し、これらの加水分解生成物は陽イオン性色素と反応しない<sup>14)</sup>。したがって、加水分解を防ぐには、ある程度強い酸濃度が必要となる。そこで $\text{SbCl}_6^-$ イオン生成時の塩酸濃度を1~5Mの範囲で変化させた結果をFig. 5に示す。 $\text{SbCl}_6^-$ イオンの生成量は塩酸濃度の増大に従って増加し、塩酸濃度4M以上で一定となった。一方、測定値の再現性はわずかではあるが塩酸濃度が高くなるにつれ低下した。塩酸濃度は $\text{SbCl}_6^-$ の安定性の他に亜硝酸ナトリウムによる酸化反応にも影響する。そこで、このような塩酸の影響を塩化物イオンの影響と水素イオンの影響とに分けて検討した結果を次に示す。

### 3.4 塩化物イオン濃度の影響

Fig. 1のB溶液中で塩酸と塩化ナトリウムを用いて、水素イオン濃度を1Mとして塩化物イオンの濃度を1~5Mの範囲で変化させた結果をFig. 6に示す。塩化物イオン濃度が増加するにつれ $\text{SbCl}_6^-$ イオンの生成量が増大するため試料溶液の吸光度は高くなり、3.5Mからネット値は一定と

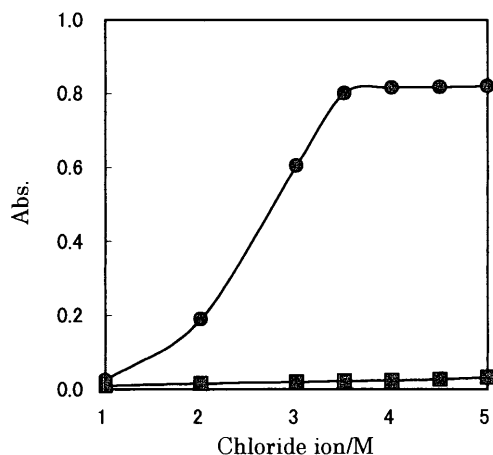


Fig. 6. Effect of chloride ion concentration on absorbance. ●: antimony(III) 50 ppb, ■: blank, B: sodium nitrite:  $5 \times 10^{-3}$  M, hydrogen ion: 1 M, C: Co-5-Cl-PADAP:  $3 \times 10^{-5}$  M, concentration time: 5 min, rinsing time: 3 min, wavelength: 560 nm.

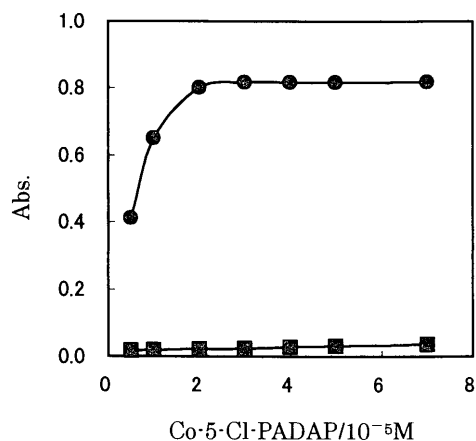


Fig. 8. Effect of Co-5-Cl-PADAP concentration on absorbance. ●: antimony(III) 50 ppb, ■: blank, B: sodium nitrite:  $5 \times 10^{-3}$  M, chloride ion: 4 M, hydrogen ion: 1 M, concentration time: 5 min, rinsing time: 3 min, wavelength: 560 nm.

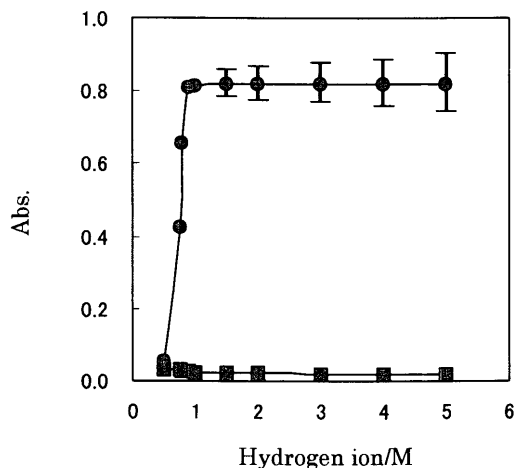


Fig. 7. Effect of hydrogen ion concentration on reproducibility. ●: antimony(III) 50 ppb, ■: blank, B: sodium nitrite:  $5 \times 10^{-3}$  M, chloride ion: 4 M, C: Co-5-Cl-PADAP:  $3 \times 10^{-5}$  M, concentration time: 5 min, rinsing time: 3 min, wavelength: 560 nm.

なった。したがって、最適濃度を4 Mとした。

塩化ナトリウムの他に塩化カリウム、塩化リチウム、塩化アンモニウムを用いたところ、 $\text{SbCl}_6^-$  イオンの生成量は陽イオンの種類に無関係に塩化物イオン濃度により依存して増加した。また、一定吸光度を示す範囲での測定値の再現性は塩化物イオン濃度に関係なかった。

### 3.5 水素イオン濃度の影響

3.4と同様に、塩酸と塩化ナトリウムを用いて、塩化物イオン濃度を4 Mとして水素イオンの濃度を0.5~5 Mの範囲で変化させた。結果をFig. 7に示す。Fig. 6の場合とは異なり、低濃度領域(0.5~0.9 M)で吸光度は急激に増大し、0.9 M以上で一定となった。また高濃度領域では水素イオン濃度が増加するにつれ測定値の再現性が低下した。したがって、最適濃度を1 Mとした。

Sandellらは $\text{SbCl}_6^-$  イオン生成時の塩酸濃度の影響を調べ、6 Mが最適であるとした<sup>14)</sup>。その後の研究も大体これに従っているが、上述の結果から $\text{SbCl}_6^-$  イオンの生成には塩化物イオン濃度が最も大きく寄与し、水素イオン濃度は1 Mが最適であり、これ以上では再現性が悪くなる。それ故、水素イオン濃度および塩化物イオン濃度をそれぞれ1および4 Mに調節した溶液中で $\text{SbCl}_6^-$  イオンを生成させるのが適当であり、以下の実験はこの条件で行った。

### 3.6 検出試薬濃度の影響

検出試薬として用いたCo-5-Cl-PADAPの濃度をFig. 1中のC溶液中において、 $5 \times 10^{-6}$ ~ $7 \times 10^{-5}$  Mの範囲で変化させた結果をFig. 8に示す。 $2 \times 10^{-5}$  Mから試料溶液の吸光度は一定となり、 $3 \times 10^{-5}$  Mを用いることにした。これはFig. 1のフローシステムにおいて試料溶液と合流した際に $3.5 \times 10^{-6}$  Mとなり、50 ppb Sbに対し濃縮率を考慮すると1.2倍に相当する。

### 3.7 酸化剤濃度の影響

Sb(III)をSb(V)に酸化するために用いた亜硝酸ナトリウムの濃度をFig. 1のB溶液中において $0 \sim 1 \times 10^{-2}$  Mの範囲で変化させた結果をFig. 9に示す。図から分かるように、濃度が0の時Sb(III)錯体の吸着は全く見られない。Sbは3価の状態が存在し、 $\text{SbCl}_6^-$ ではなく $\text{SbCl}_3$ となり、Co-5-Cl-PADAP+と結合した際に電荷を持つことからテフロンには吸着しなかったと考えられる。亜硝酸ナトリウムの濃度が増すにつれSb(V)は増大するため試料溶液の吸光度は高くなり、 $3 \times 10^{-3}$  Mからネット値は一定となった。不足がないように $5 \times 10^{-3}$  Mを用いることにした。

### 3.8 洗浄時間の影響

テフロンチューブにイオン会合体を吸着濃縮させる際、未反応の過剰な試薬であるCo-5-Cl-PADAPも吸着し、そのままでは試薬ブランク値が高くなる。したがって、測定前

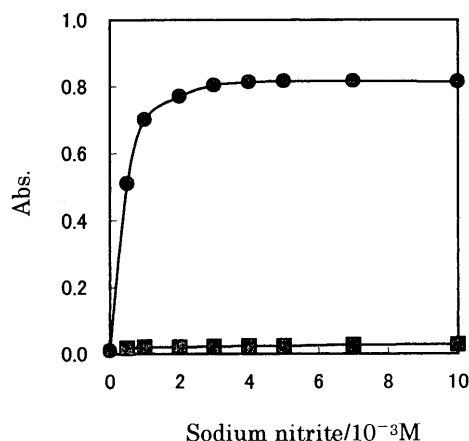


Fig. 9. Effect of sodium nitrite concentration on absorbance.

●: antimony(III) 50 ppb, ■: blank, B: chloride ion: 4 M, hydrogen ion: 1 M, C: Co-5-Cl-PADAP:  $3 \times 10^{-5}$  M, concentration time: 5 min, rinsing time: 3 min, wavelength: 560 nm.

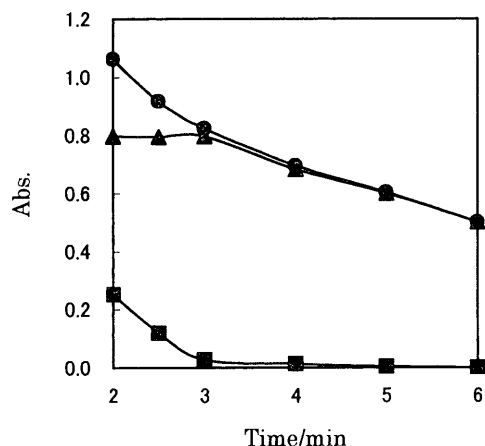


Fig. 10. Effect of rinsing time on absorbance.

●: antimony(III) 50 ppb, ■: blank, ▲: net, B: sodium nitrite:  $5 \times 10^{-3}$  M, chloride ion: 4 M, hydrogen ion: 1 M, C: Co-5-Cl-PADAP:  $3 \times 10^{-5}$  M, D: flow rate; 1.3 ml/min, rinsing solution: 8% methanol concentration: 5 min, wavelength: 560 nm.

にテフロンチューブの洗浄を行い、過剰試薬を除去する必要がある。そこで洗浄液として、水に可溶性エタノール、メタノール、アセトンといった有機溶媒を蒸留水で希釈したものを用い、その効果を調べた。そこで、最も良好な結果が得られたメタノールを洗浄液として採用した。Fig. 1中のD溶液であるメタノールの濃度を8%とし、流量1.3 ml/minで洗浄時間を2~6分間の範囲で変化させた結果をFig.10に示す。3分間以内ではネットの吸光度は一定になった。3分間以上では過剰試薬と共にイオン会合体も溶離されてしまい、吸光度は減少した。ブランク値の抑制を考慮し、洗浄時間を3分間とした。

### 3.9 濃縮時間の影響

テフロンチューブにアンチモンイオン会合体を吸着濃縮させる時間を3~60分間の範囲で変化させた結果をFig.11

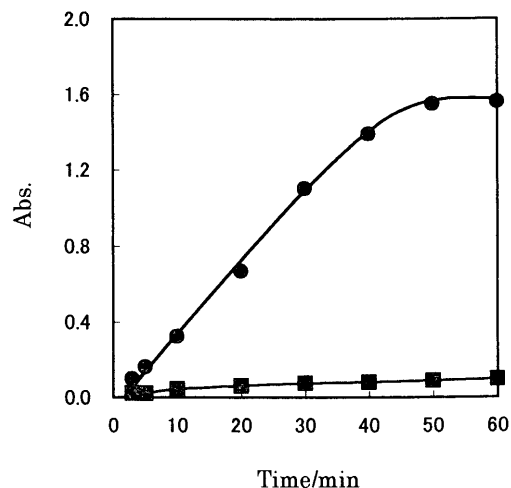


Fig. 11. Effect of concentration time on absorbance.

●: antimony(III) 10 ppb, ■: blank, B: sodium nitrite:  $5 \times 10^{-3}$  M, chloride ion: 4 M, hydrogen ion: 1 M, C: Co-5-Cl-PADAP:  $3 \times 10^{-5}$  M, rinsing time: 3 min, wavelength: 560 nm.

に示す。Sb 10 ppbを含む試料溶液の流量を1.5 ml/minとする時、吸光度は濃縮時間に対し直線的に増加し、濃縮時間50分間以上で一定となり平衡状態となった。そこでサンプル測定回数を増やすために濃縮時間5分間、さらに定量下限を下げするために濃縮時間60分間で検量線を作成した。

### 3.10 検量線

濃縮時間を5分間とした時の検量線はSb濃度0~50 ppb (Fig. 1中のB溶液)の範囲で相関係数0.999の良好な直線となった。検出限界は $S/N=3$ で0.3 ppb、定量下限は0.9 ppbとなり、ICP-AES (検出限界: 14 ppb)<sup>15)</sup>の約47分の1に低下させることができた。Sb 20 ppbにおける相対標準偏差(RSD)は測定回数6回において0.9%であった。

濃縮時間を60分間とした時の検量線はSb濃度0~3 ppbの範囲で相関係数0.992の直線となり、検出限界は $S/N=3$ で0.09 ppb、定量下限は0.3 ppbとなった。Sb 2 ppbにおけるRSDは測定回数6回において3.0%であった。60分間という長時間の濃縮にもかかわらず、定量下限の改善が期待ほどではないのは未反応の試薬の濃縮も同時に起こり、ブランク値の再現性が低下するためと考えられる。

### 3.11 溶出曲線

テフロン(PTFE)チューブは、疎水性が高いので水試料を直接通す時、ある程度の分極性を有する溶存成分とテフロン表面との親和性は低く、その結果、目的成分の捕集効率は低い。しかし、試料を送液する前に水およびテフロンと親和性の高い99%メタノールを通すことで、捕集効率の向上が期待できる。したがって、キャリアーには溶離液を兼ねて99%メタノールを使用した。

吸着濃縮の際、試料溶液は流量1.5 ml/min、濃縮時間5分間にするにより7.5 mlを使用した。溶離に使われたメタノール量は溶出曲線より400  $\mu$ lと推測されるので、単

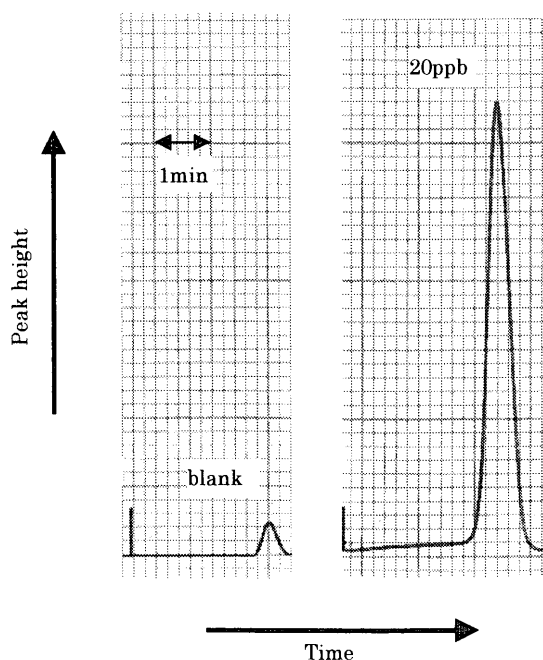


Fig. 12. Elution curves.  
B: sodium nitrite:  $5 \times 10^{-3}$  M, chloride ion: 4 M,  
hydrogen ion: 1 M, C: Co-5-Cl-PADAP:  $3 \times 10^{-5}$   
M, rinsing time: 3 min, concentration time: 5 min,  
wavelength: 560 nm.

純に計算すると19倍の濃縮が可能である。しかし、実際には8倍程度であり、これはテフロン捕集効率が低いことが原因である。最適な条件の下でのブランク値およびSb 20 ppbの溶出曲線をFig.12に示す。テフロンチューブを利用する本法の利点は濃縮効率よりも高いブランク値の除去にあるともいえる。

### 3.12 測定回数

本法は濃縮5分間、洗浄3分間、溶離、測定に3分間を必要とすることから、1回の測定に11分間を要する。したがって、1時間あたりの測定回数は約5.5回となる。これは従来法のバッチ法では操作が複雑である上に、2~3回であることを考えると著しく改善されたといえる。

### 3.13 鉄鋼試料への応用

#### 3.13.1 共存元素の影響

Sb(V)濃度 50 ppbに対してZn(II), Al(III), Ca(II), Cr(VI), Si(IV), Co(II), Sn(II), Cu(II), Pb(II), Ni(II), Bi(III), As(III), Mg(II), Mn(II), Mo(VI)をそれぞれ10 ppm添加し、濃縮時間を5分間として、これらの影響を検討した(Table 1)。ピーク高さの $\pm 5\%$ を許容範囲とすると、いずれの元素もSb(V)に対して200倍存在しても影響しなかった。鉄鋼試料中においてこれらの元素は200倍も存在しないと考えられることから、鉄鋼試料への適用は可能である。

#### 3.13.2 合成試料による分析結果

Sb(V)濃度 5 ppbに対して鉄鋼中において多量に含まれるFe(III)量を100倍、1000倍、10000倍、100000倍、1000000倍となるように添加し、濃縮時間を5分間として、その影

Table 1. Effect of foreign ions on the determination of antimony.

| Ions    | Con. of ion/ppm | Recovery/% |
|---------|-----------------|------------|
| Zn(II)  | 10              | 100        |
| Al(III) | 10              | 99         |
| Ca(II)  | 10              | 100        |
| Cr(VI)  | 10              | 99         |
| Si(IV)  | 10              | 99         |
| Co(II)  | 10              | 100        |
| Sn(II)  | 10              | 100        |
| Cu(II)  | 10              | 98         |
| Pb(II)  | 10              | 100        |
| Ni(II)  | 10              | 100        |
| Bi(III) | 10              | 99         |
| As(III) | 10              | 102        |
| Mg(II)  | 10              | 100        |
| Mn(II)  | 10              | 103        |
| Mo(VI)  | 10              | 99         |

Sb(V) : 50ppb

Table 2. Effect of Fe(III) on the determination of antimony.

| Fe(III)/Sb(V)(w/w) | 100         | 1000        | 10000       | 100000      | 1000000     |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Recovery(%)        | 100 $\pm$ 1 | 100 $\pm$ 1 | 100 $\pm$ 2 | 101 $\pm$ 2 | 101 $\pm$ 2 |

Sb(V) : 5ppb n=6

Table 3. Results of determination of antimony in synthetic samples.

| Sample          | Added as Sb(III)<br>solution | Recovery/%  |
|-----------------|------------------------------|-------------|
| JSS 501-5(0.4g) | 0.400 $\mu$ g                | 101 $\pm$ 1 |
| JSS 001-4(0.4g) | 0.400 $\mu$ g                | 102 $\pm$ 2 |
| JSS 061-6(0.4g) | 0.400 $\mu$ g                | 100 $\pm$ 2 |

n=6

響を検討した(Table 2)。Fe(III)量がSb(V)量に対して $10^6$ 倍存在しても影響しなかった。したがって、鉄鋼試料中において0.0001% SbでもFe(III)による妨害は受けないことが確認された。

次に、JSS 501-5 (クロムモリブデン鋼2種)、JSS 001-4 (高純度鉄1種)、JSS 061-6 (炭素鋼)それぞれ0.4gを正確にはかり取り、アンチモン量が0.000100%となるようにアンチモン(III)標準溶液(1.00 $\mu$ g Sb/ml) 0.4 mlを加え、以後2.4の鉄鋼試料の調製法に従い合成試料を調製した。その測定結果をTable 3に示す。濃縮時間5分間、測定回数6回において、いずれも精度、正確さに優れた結果が得られた。

#### 3.13.3 実際試料の分析結果

実際の鉄鋼試料としてJSS 174-7 (微量元素定量専用鋼7号)、JSS 172-7 (微量元素分析専用鋼5号)、JSS 173-7 (微量元素定量専用鋼6号)の3種について測定を行った。その結果をTable 4に示す。濃縮時間5分間、測定回数6回で、いずれの値も保証値とほぼ一致し、良好な結果となった。

Table 4. Results of determination of antimony in steel samples.

| Sample           | Certified value | This method | S.D.   |
|------------------|-----------------|-------------|--------|
| JSS 174-7(0.03g) | 0.0102%         | 0.0102%     | 0.0003 |
| JSS 172-7(0.03g) | 0.0022%         | 0.0024%     | 0.0001 |
| JSS 173-7(0.03g) | 0.0051%         | 0.0050%     | 0.0001 |

n=6

本研究は日本鉄鋼協会「鉄鋼プロセス化学分析技術スキルフリー化研究会」の活動の一環として行われたものである。同協会の研究費の補助および山根兵主査（山梨大）をはじめとする同研究会のメンバーの助言に感謝する。

### 文 献

- 1) JIS G 1235: 鉄及び鋼中のアンチモン定量方法, 日本規格協会, 東京, (1981).
- 2) F.Edwards and A.F.Voigt: *Anal. Chem.*, **21** (1949), 1204.
- 3) R.W.Ramette and E.B.Sandell: *Anal. Chim. Acta*, **13** (1955), 455.
- 4) W.Nielsh and G.Boltz: *Z. Anal. Chem.*, **143** (1954), 264.
- 5) R.E.Van Aman, F.D.Hollibaugh and J.H.Kanzelmeyer: *Anal. Chem.*, **31** (1953), 1783.
- 6) T.H.Maren: *Anal. Chem.*, **19** (1947), 487.
- 7) Y.Inoue and M.Munemori: *Nippon Kagaku Kaishi*, **8** (1982), 1328.
- 8) H.Imai: *Bunseki Kagaku*, **11** (1962), 806.
- 9) M.Tanaka and M.Kawahara: *Bunseki Kagaku*, **10** (1961), 185.
- 10) J.Ruzicka and E.H.Hansen: *Anal. Chim. Acta*, **78** (1975), 145.
- 11) K.Watanabe, K.Oba, A.Iburain, M.Itagaki and N.Koura: *Bunseki Kagaku*, **47** (1998), 179.
- 12) T.Matsuo, Y.Kuroyanagi and S.Meguro: *Bunseki Kagaku*, **12** (1963), 516.
- 13) F.Feigl: *Spot Tests in Inorganic Analysis*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, (1958), 106.
- 14) E.B.Sandell: *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 3rd ed., Interscience Publishers, New York, (1959), 258.
- 15) 分析化学データブック, 日本分析化学会編, 丸善, 東京, (1994), 107.