

アンチモンおよびその化合物（金属アンチモン、三塩化アンチモン、三酸化ニアンチモン、三硫化ニアンチモン、アンチモン酸三ナトリウム）の測定手法検討結果報告書

平成 23 年 3 月 7 日

測定法検討分科会

1. はじめに

アンチモンはヒ素と同じ周期律表5B族に属する窒素族元素の一つであり、元素名はギリシャ語の”孤独嫌い”を意味する”anti-monos”に由来している。アンチモンの化学的挙動はヒ素と類似しておりそのクラーク数は $5 \times 10^{-5}\%$ と地球上における存在量はごく少ない。ヒ素と異なり、必須性の確認はされていない。

アンチモンの利用で最も多いのは三酸化二アンチモンで、アンチモンの用途割合の90%を占め、さらにその80%以上が各種プラスチック、ゴム、繊維などの難燃助剤として、残りの20%は、ポリエステルなどの重合触媒、ガラスの清澄剤、顔料等に用いられている。三酸化二アンチモン以外のアンチモン化合物は、五酸化二アンチモンは難燃助剤、アンチモン酸三ナトリウムは難燃助剤及びガラス清澄剤、三硫化二アンチモンは減摩剤及び花火、三塩化アンチモン及び五塩化アンチモンは各種触媒などに、金属アンチモンは鉛やスズなどの硬度の低い金属と合金にして減摩合金や硬鉛鋳物などに用いられている。

アンチモンの一般毒性は中程度で、化学形態により毒性が大きく異なることが知られている。有機アンチモン化合物よりも無機アンチモン化合物の有害性が強く、無機アンチモン化合物では、5価より3価の毒性が強い。ヒトに対する慢性影響として、アンチモンフュームは肺炎とともに腹痛、下痢、頭痛などの全身症状を示し¹⁾、三酸化二アンチモンはじん肺および慢性的な咳症状、慢性気管支炎をしめす。¹⁾ アンチモンおよびアンチモン化合物は、日本産業衛生学会の許容濃度(2009年度)で $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ (Sbとして、スチビンを除く)、ACGIH(2009)のTLV-TWAで $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ (Sbとして)が設定されている。発がん性に関しては、アンチモン製錬や三酸化二アンチモン製造に従事した労働者に肺がんの増加が観察されたという報告があるが、交絡因子について課題を残している。IARCは三酸化アンチモンの発がん性を2Bに分類している。

労働環境中のアンチモンの定量法としてNIOSH¹⁾がICP発光分析法を用いていることを参考として、平成21年度はICP発光分析法による労働環境中のアンチモン化合物の測定法を検討して報告した。ただし同法を用いてTLVの100分の1の値を求めるためには、実情にあわない試料採取が必要となるため、平成22年度はより感度が良好な黒鉛炉原子吸光法及びICP質量分析法の気中アンチモン測定への適用性について検討した。

本年度は我が国で使用量の多い金属アンチモン、三塩化アンチモン、三酸化二アンチモン、三硫化二アンチモンおよびアンチモン酸三ナトリウムの5種類について、その前処理および測定法の検討を行った。

2. 実験

2.1 装置及び試薬

装置

ICP発光分析装置：JOBIN YVON社製 JY2000 ULTRACE ICP発光分析計。

ICP質量分析装置：Agilent社製 Agilent 7700x ICP質量分析計

黒鉛炉原子吸光分析装置：日立(株)製 Z-5010 黒鉛炉原子吸光光度計

試薬

金属アンチモン：99.5%(和光純薬工業(株))

三塩化アンチモン：試薬特級 (和光純薬工業(株))

三酸化二アンチモン：99.9% (和光純薬工業(株))

三硫化二アンチモン：99.998%(和光純薬工業(株))

アンチモン酸三ナトリウム(NaO_3Sb)：98.%(Alfa Aesar)

アンチモン標準溶液($1000\mu\text{g}/\text{ml}$)：和光純薬製原子吸光用アンチモン標準液を用い、使用に際して、標準液を超純水で希釈して用いた。

塩酸、硝酸は有害金属測定用(和光純薬工業(株))を、その他の試薬は市販特級品を用いた。試料液や試薬は超純水で調整しポリエチレン瓶に保存した。

2.2 標準操作

2.2.1 捕集方法

作業環境空気中のアンチモン化合物の測定はローボリウムエアサンプラーを用いて毎分10Lで10分以上、個人ばく露の測定についてはミニポンプを用いて毎分2Lで480分程度の環境空気をメンブランフィルター(日本ミリポア製AAWP04700、4mmφ)上に捕集する。

2.2.2 前処理法

ろ紙に採取したアンチモンまたはその化合物をコニカルビーカーに採り、塩酸(1+1) 4m l及び過酸化水素1m lを加え、時計皿で覆い、ホットプレート上(約90℃)で概ね溶解液が4mlまでなるように加熱蒸発させる。その後、室温まで放冷して10mlのメスフラスコに洗い込み定容とする。

2.2.3 測定方法

アンチモンの測定はICP発光分析装置はシーケンシャルタイプのJY2000 ULTRACE、ICP質量分析装置はAgilent7700、黒鉛炉原子吸光装置は日立 Z-5010を用いて行った。機器の測定条件を表1に示しておく。

表 1 分析装置及び分析条件

ICP - AES	JOBIN YVON JY2000 ULTRACE
RF power	1.0KW
キャリアーガス	アルゴン：1.0L/min
測定波長 (nm)	217.581
ICP - MS	Agilent 7700x
RF パワー	1.4KW
キャリアーガス	アルゴン：1.0L/min
測定質量数 (m/z)	121 (定量用), 123 (検討用)
積分時間	0.1sec (3 回繰り返し)
GFAAS	日立 Z5010
黒鉛炉	日立 pyrocoated graphite tube
温度条件	dry 80~120℃ 60 s、ash 1000℃ 10 s , atom 2200℃ 5s
測定波長 (nm)	217.63

3. 結果と考察

3.1 定量範囲及び検出、定量下限

(1) アンチモンの検量線

アンチモンの定量範囲を求めるためにICP発光分析法、ICP質量分析法、黒鉛炉原子吸光法におけるアンチモンの発光強度と試料液中アンチモン濃度の検量線について調べた。結果は図1に示す通りとなり、ICP発光分析法は0~100μg/mL、ICP質量分析法は0~100ng/mLおよび黒鉛炉原子吸光法は0~100ng/mLの濃度域での直線性を確認した。

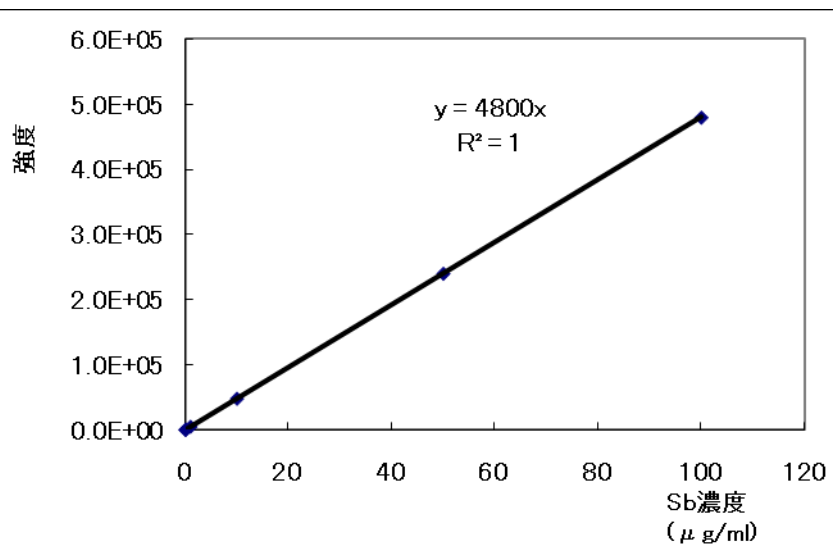


図 1-1 ICP-AES法におけるアンチモン検量線

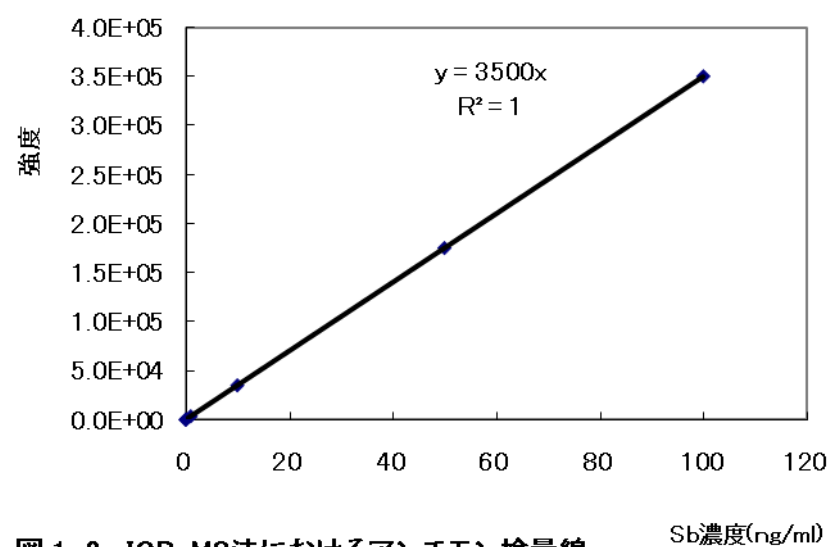


図 1-2 ICP-MS法におけるアンチモン検量線

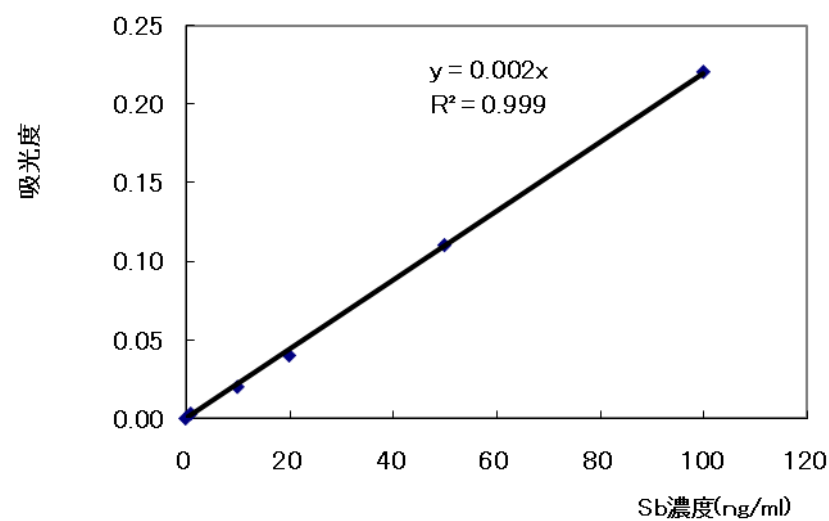


図 1-3 GFAAS法におけるアンチモン検量線

(2) 試料溶液の検出下限及び定量範囲

ICP 発光分析法：プラズマ中での自己吸収が少ないために検量線の直線範囲は広く、通常 5～8 桁ある。今回の検討では、アンチモン濃度 0.1～100 $\mu\text{g/mL}$ の範囲で良好な直線性が見られた（図 1-1）。また、標準系列の最も低い標準液 (0.1 $\mu\text{g/mL}$) を繰り返し測定 (n=10) し、標準偏差の 3 倍及び 10 倍を試料溶液の検出及び定量下限としたところ検出下限は 10ng/ml、定量下限は 50ng/ml となった（表 2）。

ICP 質量分析法：検量線の直線範囲は広く、通常 8～9 桁ある。今回の検討では、アンチモン濃度 0.1～100 ng/mL の範囲で良好な直線性が見られた（図 1-2）。また、標準系列の最も低い標準液 (1 ng /ml) を繰り返し測定 (n=10) し、標準偏差の 3 倍及び 10 倍を試料溶液の検出及び定量下限としたところ検出下限は 0.03 ng /ml、定量下限は 0.1ng /ml となった（表 2）。

黒鉛炉原子吸光分析：検量線の直線範囲は狭く、通常 2～3 桁である。今回の検討では、アンチモン濃度 0.1～10 ng/mL の範囲で良好な直線性が見られた（図 1-3）。また、標準系列の最も低い標準液 (1 ng /ml) を繰り返し測定 (n=10) し、標準偏差の 3 倍及び 10 倍を試料溶液の検出及び定量下限としたところ検出下限は 1.5 ng /ml、定量下限は 4.9ng /ml となった（表 2）。

表 2 アンチモン分析における検出下限および定量下限濃度

ピーク強度		平均	標準偏差 (σ)	検出下限濃度 (ng/mL)	定量下限濃度 (ng/mL)
ICP 発光分析法					
1593.33	1620.00	1619.99	21.54	10	50
1633.33	1626.67				
1633.33	1620.00				
1633.33	1606.67				
1653.33	1580.00				
ICP 質量分析法					
30709.81	30011.61	30118.75	321.07	0.03	0.1
30407.23	29922.57				
30069.93	29702.20				
30286.08	29776.29				
30397.88	29903.86				
黒鉛炉原子吸光分析法					
0.0135	0.0139	0.0135	0.001	1.46	4.88
0.0134	0.0135				
0.0150	0.0126				
0.0112	0.0146				
0.0132	0.0137				

3.2 添加回収試験

ろ紙の前処理法としては NIOSH¹⁾ がメンブランフィルターから元素状アンチモンを王水溶解しているが、回収率は十分ではなく、化学形態ごとに溶解法を変えることを指示している。一方、DFG は三酸化二アンチモンを塩酸で溶解し良好な回収率を示している。これらのことを考慮してアンチモンの各種化合物の溶解法を検討した。

金属アンチモン、三塩化アンチモン、三硫化二アンチモン、アンチモン酸三ナトリウム、三酸化二アンチモンをメンブランフィルターに添加し塩酸（1+1）と H_2O_2 を用いて溶解をした際の回収試験結果を表3示す。金属アンチモン 99.9～104.5%、三酸化二アンチモン 81.3～86.8%、三硫化二アンチモン 88.1～93.2%、三塩化アンチモン 78.2～94.8%、アンチモン酸ナトリウム（3水和物）78.4～86.5%となり、定量分析に十分な回収率が得られた。

表3 金属アンチモン、三塩化アンチモン、三硫化二アンチモン、アンチモン酸三ナトリウム、三酸化二アンチモンのメンブランフィルターへの添加回収試験結果

		添加量 (mg)	検出量 (mg)	回収率(平均± 標準偏差、%)	CV(%)	平均値(%)
金属アンチモン	(Sb-metal)	0.145	0.151	104.5±11.4	10.9	101.6
		0.201	0.200	99.9±4.9	4.9	
		0.459	0.465	101.3±2.1	2.1	
三酸化二アンチモン	(Sb ₂ O ₃)	0.136	0.118	86.8±7.8	9.0	83.4
		0.246	0.202	82.1±4.6	5.6	
		0.906	0.737	81.3±3.5	4.3	
三塩化アンチモン	(SbCl ₃)	1.217	1.154	94.8±12.2	12.9	88.7
		3.818	2.985	78.2±9.7	12.4	
		6.470	6.014	93.0±10.6	11.4	
三硫化二アンチモン	(Sb ₂ S ₃)	0.194	0.171	88.1±5.6	6.4	91.2
		0.470	0.438	93.2±7.4	7.9	
		1.240	1.144	92.3±3.1	3.4	
アンチモン酸三ナトリウム	(NaO ₃ Sb·3H ₂ O)	0.059	0.047	78.4±2.1	2.7	82.8
		0.188	0.157	83.6±3.2	3.8	
		0.286	0.248	86.5±2.3	2.7	

3.3 ろ紙

エアロゾル試料の捕集に用いるろ紙を標準操作の溶解条件で処理した際の溶解液中のアンチモン含量（blank値）を調べた結果を表4に示す。テフロンバイディングフィルター（T60A20）5.7 ng、ガラスフィルター（GB100R）ND(<0.3ng)、メンブランフィルター10.2 ng、石英繊維ろ紙 7.7ngの値を示した。ガラスフィルター（GB100R）が検出下限以下であった理由としては①ろ紙一枚あたりの容積が大きく、溶解液5mlは殆どろ紙に吸収されてしまい、定量的な回収が難しい、②アンチモンがガラス繊維に吸着されやすく抽出が困難であるの2つの可能性が挙げられた。②については試料中のアンチモンがガラス繊維ろ紙に吸着され、溶解液を増やした場合でも、十分な回収率を得ることができない可能性を示していた。これらのことから本検討では少量の溶解液でも定量せいのある前処理が可能なメンブランフィルターまたはテフロンバイディングガラスフィルターが捕集に適当であると考えられた。

表4 ろ紙の種類ごとのアンチモン抽出量

ろ紙の種類	分析値(ng)
ガラス繊維ろ紙(TOYO GB100R) (55mmΦ)	ND(<0.3)
テフロンろ紙(東京ダイレック T60A20) (25mmΦ)	5.7
メンブランフィルター(Milipore AAWP04700) (47mmΦ)	10.2
石英繊維ろ紙(東京ダイレック Pallflex 2500 QAT) (47mmΦ)	7.7

N=3

3.4 空気試料の検出下限値、定量下限値

表2に示した試料液の定量下限値を用いて、試料溶解液を10mLとして、種々の採気量(採気流量・採気時間)ごとの気中定量下限値を表5に示した。日本産業衛生学会の許容濃度の100分の1に相当する $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ を採気量100Lで測定可能な測定法としてはICP-MS法とGFAAS法が考えられるが、GFAAS法によるアンチモンの測定はハロゲン化物の影響を強く受けることが知られていることから、塩化アンチモン等のハロゲン化物の測定では安定した値を得ることが難しいと判断された。

表5 採気量と定量下限の関係

	採気量 (L)	採気流量 (L/分)	採気時間 (分)	最終試料液量 (mL)	気中定量下限($\mu\text{g}/\text{m}^3$)*		
					ICP-AES	ICP-MS	GFAAS
個人曝露	960	2	480(8h)	10	0.52	0.0010	0.05
	480	2	240(4h)	10	1.04	0.0021	0.10
	300	2	150(2.5h)	10	1.67	0.0033	0.17
A, B 測定	300	10	30	10	1.67	0.0033	0.17
	200	10	20	10	2.50	0.0050	0.25
	150	10	15	10	3.33	0.0067	0.33
	100	10	10	10	5.00	0.0100	0.50

*日本産業衛生学会の許容濃度は $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 、求められる定量下限はこの1/100の $0.001\text{mg}/\text{m}^3=1\mu\text{g}/\text{m}^3$

3.5 試料液の保存安定性

ろ紙からのアンチモンおよびその化合物5種の溶解液の室温における安定性を調べた。結果は図2-1～2-5に示すとおりであり、各化合物ともに溶解後1週間程度は安定していた。

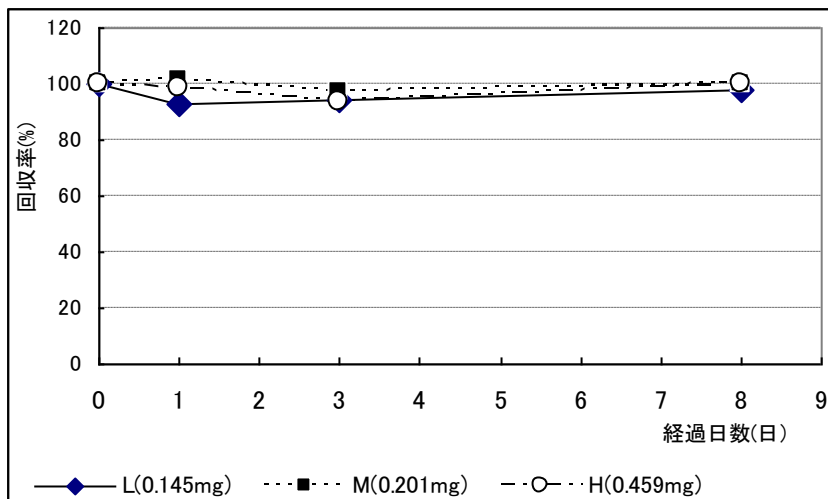


図 2-1 金属アンチモン濃度の経時変化

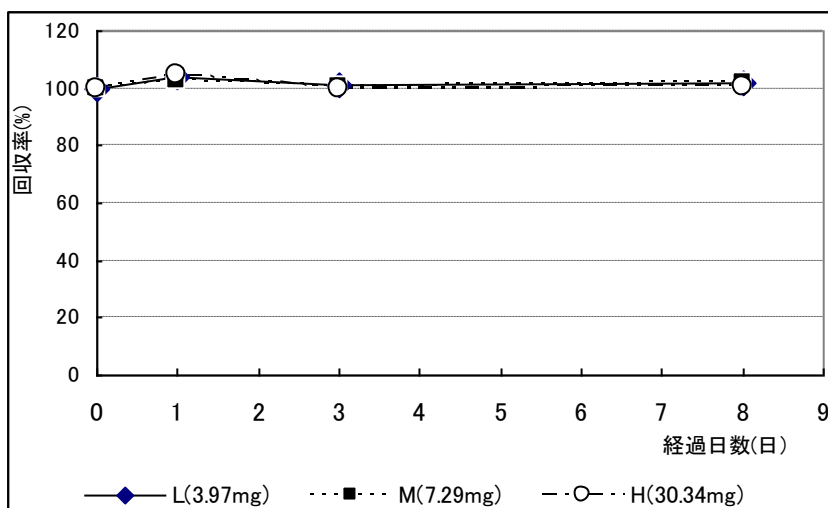


図 2-2 酸抽出後の三酸化アンチモン濃度の経時変化

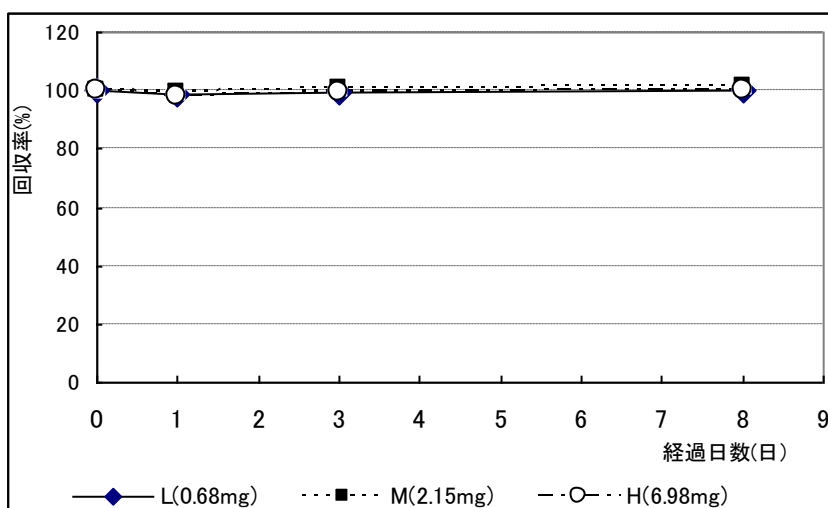


図 2-3 酸抽出後の三塩化アンチモン濃度の経時変化

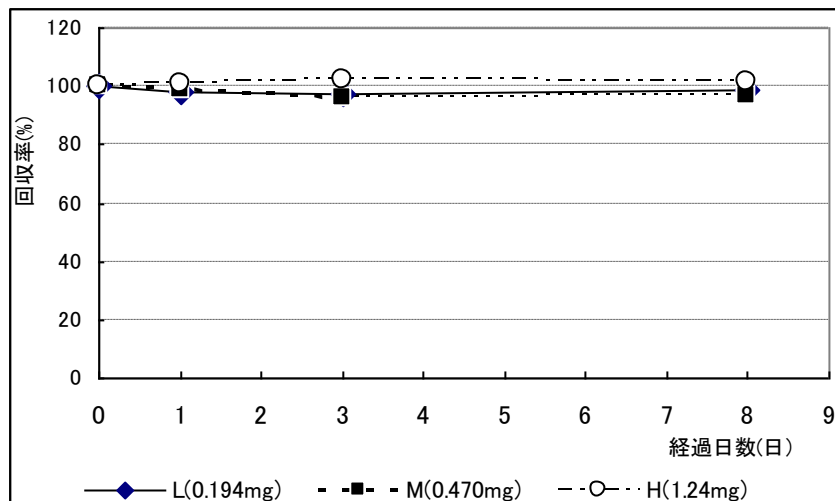


図 2-4 酸抽出後の三硫化二アンチモン濃度の経時変化

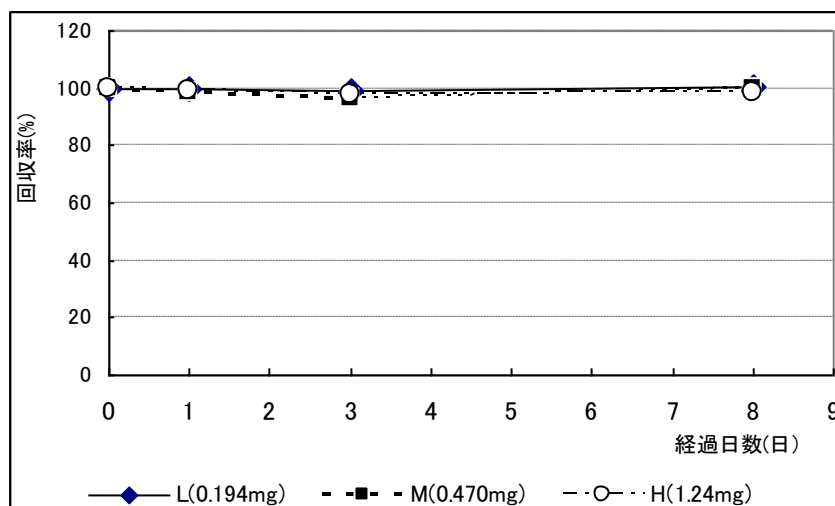


図 2-5 酸抽出後のアンチモン酸トリナトリウム濃度の経時変化

4. まとめ

本検討の結果、金属アンチモン、三塩化アンチモン、三硫化二アンチモン、アンチモン酸三ナトリウム、三酸化二アンチモンの気中濃度を定量できることが確認できた。以上の検討結果は、標準測定分析法として別紙にまとめた。

5. 検討機関

中央労働災害防止協会 労働衛生調査分析センター

[参考文献]

- 1) 財団法人 化学物質評価研究機構 安全性評価技術研究所 化学物質の初期リスク評価書 No.132 アンチモン及びその化合物 (2008)
- 2) Deutsche Forschungsgemeinschaft, “Analyses of Hazardous Substances in Air”, Volume 7
- 3) NIOSH Manual of Analytical Methods 7301

アンチモン及びその化合物標準測定分析法

構造式：Sb ₂ O ₃ 、SbCl ₃ 、Sb ₂ S ₃ 、NaSbO ₃ ・3H ₂ O、Sb CAS No.：Sb ₂ O ₃ 1309-64-4、SbCl ₃ 10025-91-9、Sb ₂ S ₃ 1345-04-6、NaSbO ₃ ・3H ₂ O 15432-85-6、Sb 7446-36-0	
許容濃度等：日本産業衛生学会：0.1mg/m ³ (Sbとして、スフィンを除く) ACGIH 金属：0.5mg/m ³	物性等(Sbとして) Sb-metal 分子量：121.76: 沸点(°C): 587 Sb ₂ O ₃ 分子量：291.52: 沸点(°C): 1550 SbCl ₃ 分子量：228.12: 沸点(°C): 224 Sb ₂ S ₃ 分子量：339.72: 沸点(°C): 1150 NaSbO ₃ ・3H ₂ O 分子量：246.8: 沸点(°C): 1427
【化合物種】金属アンチモン、酸化アンチモン(III)：三酸化アンチモン、セスキ酸化アンチモン、塩化アンチモン(III)：三塩化アンチモン、トリクロロアンチモン、アンチモン酸三ナトリウム；アンチモン酸トリナトリウム、硫化アンチモン(III)；三硫化二アンチモン、輝安鉱（スティブナイト）	
サンプリング	分 析
サンプラー：作業環境 47mmφ 個人ばく露 35mmφ メンブランフィルター (AAWP04700、03500 日本ミリポア株) サンプリング流量：2.0～10.0L/min サンプリング時間：2.0L/min 480min(8h) 10.0L/min 10min 採気量：100L 以上 保存性：溶解後少なくとも 8 日間は常温で安定。 ブランク：メンブランフィルターに 10ng 程度検出	分析方法：ICP 発光法、ICP 質量分析法、黒鉛炉原子吸光法 溶解： 試料を採取したメンブランフィルターに塩酸(1+1) 4ml、過酸化水素 1m を加え約 90℃で 30 分加熱し。冷却後、3%塩酸を加えて 10ml に定容する。 総アンチモンとして定量 機器：ICP 発光分析装置 JY2000 ULTRACE (JOBIN YVON) ICP 質量分析装置 Agilent7700 ICP-MS (Agilent) 黒鉛炉原子吸光装置 HITACHI Z5010 ICP 発光分析装置測定条件 測定波長 217.581nm 出力 1.0KW プラズマガス アルゴン 1L/min 試料注入量 約 1mL/min ICP 質量分析装置測定条件 測定質量数(m/z) 121(定量用)、123(検討用) 出力 1.4KW キャリアーガス アルゴン 1L/min 試料注入量 約 1mL/min 黒鉛炉原子吸光装置測定条件 測定波長 217.63nm 温度条件 dry 80～120℃ 60s、ash 1000℃ 10s atom 2300℃ 試料注入量 10μl 検量線： 酸溶液(塩酸 3%)で調整 黒鉛炉原子吸光法 0ng、1.0、3.0、5.0、10.0ng/mL ICP 質量分析法 0、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、50.0、100ng/mL ICP 発光分析法 0、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0、50.0、100μg/mL 定量法：絶対検量線法
精 度	
回収率 各化合物別に 78.2-104.5% ICP 発光分析法 検出下限(3σ) 0.01 μg/mL(最終試料液濃度) 定量下限(10σ) 0.05 μg/mL(最終試料液濃度) 5.00μg/m ³ (採気量 10L/min×10min・最終試料液量 10mL) 0.52μg /m ³ (採気量 2L/min×480min・最終試料液量 10mL) ICP 質量分析法 検出下限(3σ) 0.03ng/mL(最終試料液濃度) 定量下限(10σ) 0.1ng/mL(最終試料液濃度) 0.01μg /m ³ (採気量 10L/min×10min・最終試料液量 10mL) 0.001μg /m ³ (採気量 2L/min×480min・最終試料液量 10mL) 黒鉛炉原子吸光法 検出下限(3σ) 1.7ng/mL(最終試料液濃度) 定量下限(10σ) 5ng/mL(最終試料液濃度) 0.5μg /m ³ (採気量 10L/min×10min・最終試料液量 10mL) 0.05μg /m ³ (採気量 2L/min×480min・最終試料液量 10mL)	
適用	
妨害	
参考	

9

Sb-metal	分子量: 121.76:	沸点 (°C):	587
Sb ₂ O ₃	分 子 量 : 291.52:	沸 点 (°C):	1550
SbCl ₃	分 子 量 : 228.12:	沸点(°C):	223.5
Sb ₂ S ₃	分 子 量 : 339.72:	沸 点 (°C):	1150
NaSbO ₃ ·3H ₂ O	分子量:246.8:	沸 点 (°C):	1427

Sb-metal	分子量:121.76:	沸点(°C):	587
Sb ₂ O ₃	分子量:291.52:	沸点(°C):	1550
SbCl ₃	分子量:228.12:	沸点(°C):	224
Sb ₂ S ₃	分子量:339.72:	沸点(°C):	1150
NaSbO ₃ · 3H ₂ O	分子量:246.8:	沸点(°C):	1427