

人間活動に伴い環境中に放出された汚染元素の化学形態別分析に関する研究 (第2報)

大気粉塵中のアンチモンの化学形態分析

研究代表者 研究員 古田 直紀 (中央大学理工学部応用化学科)
共同研究者 準研究員 竹田 明弘 (中央大学理工学部応用化学科博士前期課程)
共同研究者 客員研究員 鍋島 貴之 (日立ハイテクノロジーズメディカルシステム研究部)

1 緒言

我々は、中央大学理工学部校舎の6号館屋上で大気粉塵 (Airborne Particulate Matter, APM) のモニタリングを1995年より継続的に行っている。アンダーセンローボリュームサンプラーを用いて、APMを粒径別 ($< 2\mu\text{m}$, $2 - 11\mu\text{m}$, $> 11\mu\text{m}$ の3種類) に石英繊維フィルター上にサンプリングし、フィルターごとマイクロ波分解装置にて酸分解した後、そのAPM中に含まれる主要元素 (Na, Mg, Al, K, Ca, Fe) を誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) を用いて測定し、微量元素 (Li, Be, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Ba, Pb) を誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) を用いて測定している。2001年度理工学研究年報では、その合計23元素のモニタリング結果について報告した [1]。APMと地殻の成分を比較するために、APMと地殻の各元素濃度をAl濃度で規格化した後、その比をとって濃縮係数 (Enrichment Factor, EF) を求めた。このEFが1に近ければ、その元素の起源は自然起源であり、もしもEFが1よりも大きければその元素は人為起源であると判定することができる。Al, Mg, Ca, Ti, Feなどの主成分元素に対するEFは、大気粉塵の粒径に関わらず、その値はほぼ1に近いのに対して、As, Se, Cd, Sb, Pbなどの微量汚染元素に対するEFは1よりも大きく、 $11\mu\text{m}$ 以上のAPMではその値は約100で、 $2 - 11\mu\text{m}$ のAPMでは約1000、 $2\mu\text{m}$ 以下のAPMではなんと約10000もの大きな値を示した。 $2\mu\text{m}$ 以下のAPMに含まれる微量元素のうち、EFの高い元素順に並べると、 $\text{Sb} > \text{Se} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{As}$ の順番となり、Sbの濃度はAsの4倍もあり、そのEFは29000と最も高い値を示すことが明らかとなった。

本報告書では、APMに含まれるSbの化学形態を明らかにすることに主眼を置いた。アンチモン化合物としては、無機アンチモン化合物とその化合物が環境中でメチル化されて生成する有機アンチモン化合物が存在することが知られている。また、アンチモンの毒性は化学形態により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方が毒性が強く、無機アンチモ

ン化合物でも、5価のアンチモン化合物Sb(V)よりも3価のアンチモン化合物Sb(III)の方が毒性が強い。

2 実験

2.1 標準溶液の調製

無機アンチモン化合物として、Sb(III)は、アンチモニル酒石酸カリウム $\text{K}_2[\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_2)_2]$ を純水で溶解し、Sb(V)は、ヘキサヒドロキソアンチモン酸カリウム $\text{KSb}(\text{OH})_6$ を純水で溶解したものを保存溶液とした。有機アンチモン化合物としては、モノメチルアンチモンとジメチルアンチモンは常温常圧では不安定なため、トリメチルアンチモンTMSbのみを用意した。トリメチルアンチモンとして、トリメチルアンチモニ2水酸化物 $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}(\text{OH})_2$ とトリメチルアンチモニ2塩化物 $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ の2つの化合物を用意し、それぞれ純水で溶解したものを保存溶液とした。実験用標準溶液は実験を行う直前に、保存溶液から純水で希釈したものを用意し、できるだけ早く使用した。

2.2 装置

液体クロマトグラフィー (HPLC) としては、日本分光社製PU-1580iポンプとレオダイン社製インジェクタ9725i ($100\mu\text{l}$ サンプルループ) を用いた。誘導結合プラズマ発光分析計にはJobin Yvon社製JY24を用い、誘導結合プラズマ質量分析計には横河アナリティカルシステムズ社製HP4500を用いた。エレクトロスプレー飛行時間型質量分析計には、Micromass社製LCTを用いた。

2.3 APM サンプルの調製

紀本電子工業社製ハイボリュームサンプラー120Fを用いて、流速1000L/分で1~2日間かけて石英繊維フィルター上にサンプリングしたAPMを純水で抽出した。超音波を用いて30分間の抽出操作を行った場合のアンチモン抽出効率は約10%であった。酸化数を変化させずに、しかも抽出率を高めるために、抽出液にクエン酸を加えて低出力 (100W) マイクロ波分解装置を用いて20分間の抽出操作を行うと抽出効率は35%まで改善されたが、Sb(III)のうち約60%がSb(III)からSb(V)に酸化されてしまうことが分かった。

3 結果及び考察

3.1 標準溶液の HPLC-ICP-MS クロマトグラム

2種類の陰イオン交換カラム(シリカベース Synchronapak Q300 とポリマーベース PRP-X100)とサイズ排除カラム(Asahipak GS520HG)を用いて, Sb(III), Sb(V), TMSb の混合標準溶液に対して行った HPLC-ICP-MS の結果を図 1 に示した [2,3]。図中には, 各カラムを用いた時の移動相の条件も示しておいた。Synchronapak Q300 では Sb(III) がブロードになってしまうのに対し, PRP-X100 では Sb(III) がカラムに吸着されてしまい溶出してこない。しかし, Asahipak GS520HG を用いると Sb(III), Sb(V), TMSb がうまく分離できることが分かった。サイズ排除カラムは, 本来, 化合物の分子量の大きさに応じて分離するカラムであるが, そのベースに用いているポリビニルアルコールの疎水性とイオン性の助けを借りて, 陰イオンとして溶液中に存在する Sb(III) と Sb(V), 及び陽イオンとして溶液中に存在する TMSb がカラムの固定相と相互作用しているためカラムに保持されている。

3.2 大気粉塵抽出液の HPLC-ICP-MS クロマトグラム

サイズ排除カラム Asahipak GS520HG を用いて, 大気

粉塵抽出液に対して行った HPLC-ICP-MS の結果を図 2 に示した [3]。図 2 には, 新宿で採取した精度管理用大気粉塵(AS-1)の結果と中央大学理工学部屋上 6 号館で採取した大気粉塵の結果を示した。図 1(c) に示した標準溶液のクロマトグラム保持時間と比較して, 大気粉塵抽出液中に存在するアンチモン化合物のほとんどが, 無機アンチモン化合物の Sb(V) の形態をとっていることが分かった。抽出溶液中に Sb(III) は検出されなかった。シグナルとしては小さいものの, TMSb の保持時間の所にクロマトピークが観測されている。この小さなピークが TMSb によるものであることを確認するために, 精度管理用大気粉塵の抽出液に TMSb を添加して HPLC-ICP-MS で測定してみた。その結果が図 2(a) に点線で示したクロマトグラムである。保持時間 900 秒付近に観測されている小さなピークが TMSb のピークであることが確認できた。図 2(b) のクロマトグラムの結果より, 大気粉塵抽出液中のアンチモンのうち, 89.5%が Sb(V), 0.21%が TMSb, 7.71%が未知化合物であった。大気粉塵中に TMSb を検出したのは本論文 [3] が初めてである。

3.3 エレクトロスプレー質量分析計による TMSb の同定

HPLC-ICP-MS で検出された TMSb の同定をさらに確実なものにするために, エレクトロスプレー飛行時間型質量分析法(ES-TOFMS)でアンチモン化合物を測定した [4]。図 3 に TMSbCl₂ と TMSb(OH)₂ に対して得られた ES-TOFMS スペクトルを示した。トリメチルアンチモンが水に溶解した時に共通に検出されるイオンは [(CH₃)₃SbOH]⁺ で, m/z (質量/電荷数)比 183 と 185 に特徴的なシグナルが検出されることが明らかとなった。

Sb(V) と TMSb の標準溶液をサイズ排除カラムで分離して, TMSb が溶出する保持時間の所で液体クロマトグ

Developed HPLC-ICP-MS Methods for Sb Speciation

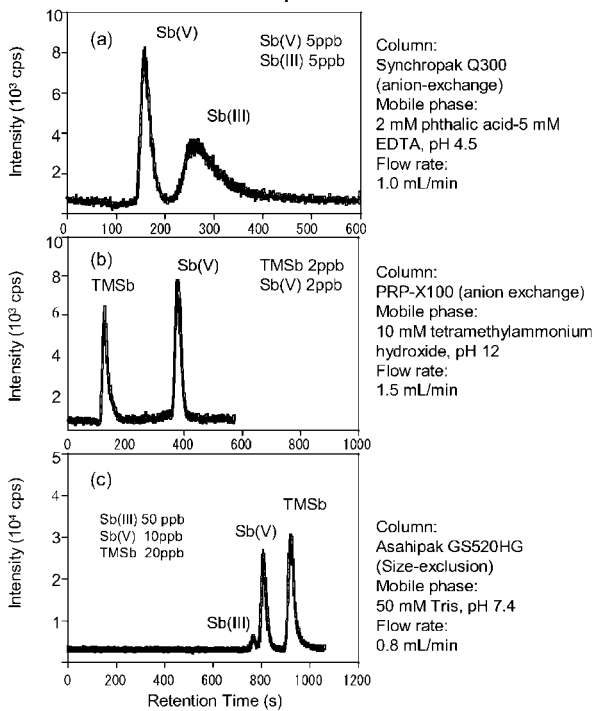


図 1 Sb(III), Sb(V), TMSb の標準溶液に対する HPLC-ICP-MS クロマトグラム
(a) 陰イオン交換カラム Synchronapak Q300,
(b) 陰イオン交換カラム PRP-X100,
(c) サイズ排除カラム Asahipak GS520HG

SEC-ICP-MS Chromatograms of AS-1 and APM (Aqueous extracts)

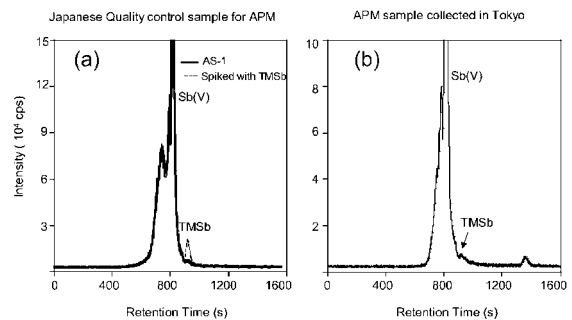


図 2 サイズ排除カラムを用いて得られた, 大気粉塵抽出液に対する HPLC-ICP-MS クロマトグラム
(a) 精度管理用大気粉塵(AS-1)の抽出液,
(b) 中央大学理工学部 6 号館屋上で採取した大気粉塵の抽出液

Positive-ion ES-TOF Mass Spectra of TMSbCl₂ and TMSb(OH)₂

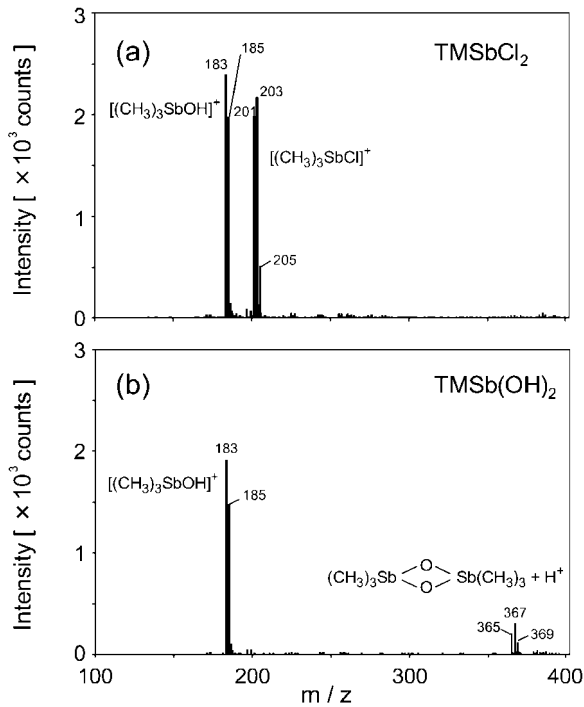


図3 TMSbCl₂ と TMSb(OH)₂ の ES-TOFMS スペクトル

Detection of Trimethylantimony Species in HPLC Fractions

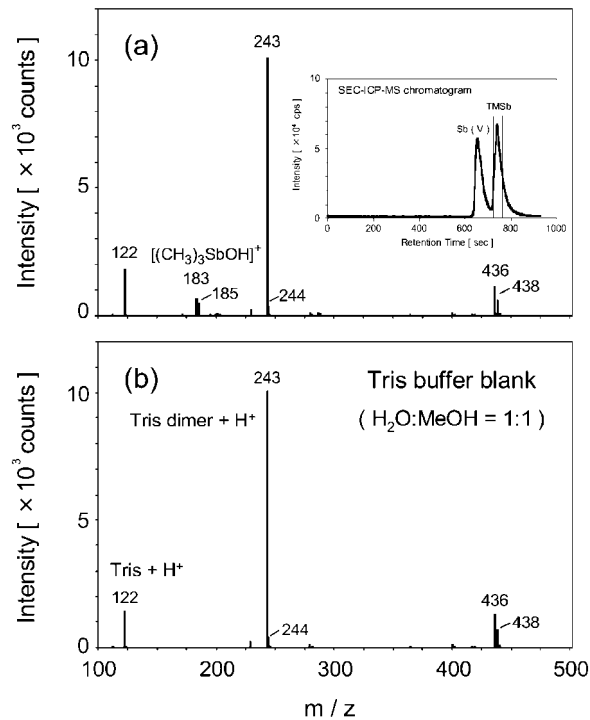


図4 (a) サイズ排除クロマトグラフィー（挿入した図）のフラクションを分取して得られる ES-TOFMS スペクトル, (b) トリス緩衝溶液のブランク ES-TOFMS スペクトル

HPLC-ICP-MS Chromatogram of APM with Microwave-assisted Extraction

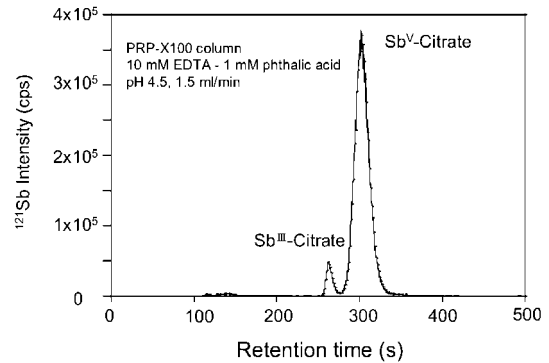


図5 大気粉塵抽出液にクエン酸を加えた後、低出力マイクロ波分解を行って得られた HPLC-ICP-MS クロマトグラム

ラフィーのフラクションを分取して、その ES-TOFMS スペクトルを測定した（図 4(a) 参照）。移動相に使用したトリス緩衝溶液が試料のイオン化を妨げるため、アンチモン濃度として 100 μ g/ml の高濃度の試料でないといとピークが確認できなかった。図 4(b) には、ブランクとして移動相のみのトリス緩衝溶液の ES-TOFMS スペクトルも示しておいた。図 4(a) に示したように m/z 比 183 と 185 の所に、[(CH₃)₃SbOH]⁺ による特徴的なピークが観測されている。この結果より、TMSb の保持時間の所で検出されているピークは TMSb によるものであることを ES-TOFMS でさらに確認することができた。

3.4 無機アンチモン Sb(III) の検出

Sb(III) は溶液中で容易に酸化され、時間が経つにつれて Sb(III) のすべてが Sb(V) に変化してしまうことが明らかとなった。しかし、試料溶液中にクエン酸を加えておくと Sb(III) も Sb(V) も共にクエン酸と安定な錯体を生成するため、Sb(III) を安定に保持することができることをみいだした [5]。大気粉塵中のアンチモン抽出効率を高めるために低出力マイクロ波分解を試みた。大気粉塵抽出液にクエン酸を加えた後、低出力マイクロ波分解を行って得られたクロマトグラムを図 5 に示した。マイクロ波分解装置を用いると抽出効率は 35% まで改善されたが、Sb(III) のうち約 60% が Sb(V) に酸化されてしまうことが分かった。その酸化される程度を考慮に入れて計算した結果、今回の大気粉塵抽出液中には Sb(V) と Sb(III) が 5:1 の割合で存在していることを明らかにした。

4 結論

中央大学理工学部校舎内でサンプリングした大気粉塵抽

出液中のアンチモンの化学形態として、無機アンチモン化合物である 5 価のアンチモン化合物 Sb(V) 及び 3 価のアンチモン化合物 Sb(III), それに、微量ではあるが有機アンチモン化合物であるトリメチルアンチモン TMSb が検出された。

大気粉塵中に含まれるアンチモン化合物を水で抽出する際に、Sb(III) は容易に Sb(V) に酸化されてしまうことが分かった。水で抽出する際にクエン酸を加えておくと、Sb(III) も Sb(V) も共にクエン酸と安定な錯体を生成するため、アンチモンの価数を変えずに保持できることが分かった。

参 考 文 献

- [1] 古田直紀, 飯島明宏, 竹田明弘, 鍋島貴之: “人間活動に伴い環境中に放出された汚染元素の化学形態別分析に関する研究(第1報)”平成12年度理工学研究所年報, No.8, 39-42, 2001.
- [2] Jian Zheng, Masaki Ohata, Naoki Furuta: “Antimony speciation in environmental samples by using high-performance liquid chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry”, *Anal. Sci.*, 16(1), 75-80, 2000.
- [3] Jian Zheng, Masaki Ohara, Naoki Furuta: “Studies on the speciation of inorganic and organic antimony compounds in airborne particulate matter by HPLC-ICP-MS”, *Analyst*, 125(6), 1025-1028, 2000.
- [4] Jian Zheng, Akihiro Takeda, Naoki Furuta: “Investigating the electrospray mass spectra of inorganic and organic antimony compounds”, *J. Anal. At. Spectrom.*, 16(1), 62-67, 2001.
- [5] Jian Zheng, Akihiro Iijima, Naoki Furuta: “Complexation effect of antimony compounds with citric acid and its application to the speciation of antimony(III) and antimony(V) using HPLC-ICP-MS”, *J. Anal. At. Spectrom.*, 16(8), 812-818, 2001.