

報 文

発光分光分析法によるポリエステル繊維中のアンチモン の定量

天満照郎, 三輪三郎[※]

ポリエステル繊維のなかに含まれるアンチモンを発光分光分析法で定量することを試みた。ポリエステル繊維 500mg に内部標準物質として酸化亜鉛を 50mg, ポリエチレングリコール “1000” 100mg, クロロホルム 50ml を加え, よく混合したのち溶剤を除き, 380~400°C のるつば内に 5 分間入れ, 冷却後細粉化する。この全量に対し分光バッファー (塩化ナトリウム, 黒鉛粉末の 1 : 1 混合物) を 1 : 1 の重量比で加え, ミキサーミルで 30 分間よく混合する。これを黒鉛電極に詰め, 黒鉛を対極として直流アーク 15amp で発光させる (電極間隔 3mm, 露光時間 35 秒, スリット幅 20 μ)。用いた分光器は平面回折格子大型分光写真機 (GE 340) で, アンチモンの 2598.062 Å と亜鉛の 2608.640 Å を分析線対とし, ミクロホトメーターを用いて測光した。アンチモンの少なくとも 100~400ppm の範囲で検量線は直線を示した。本法によりポリエステル繊維中のアンチモンを比較的容易にかつ迅速に定量することができた。本法の変動係数は約 6ppm, 誤差は 200ppm レベルで $\pm 10\%$ 程度であった。またポーラログラフ法による定量値とよい一致を示した。所要時間は試料調製を含めて約 4 時間であった。

1. 緒 言

ポリエステル (高重合ポリアルキレン・テレフタレート) 繊維の合成にさいし, 可溶性のアンチモン化合物が触媒として用いられた場合, 製品のなかにアンチモンが残存する。特許公報¹⁾によれば, 通常アンチモンとして 500ppm をこえない量の触媒が使用される。

従来, 主として用いられたアンチモンの分析方法は, 繊維をオルソクロロフェノールに溶かし, 6 規定塩酸でアンチモンを抽出したのちポーラログラフ²⁾ または原子吸光光度計³⁾ で定量する方法である。この方法は試料の調製がやや複雑であり, 繊維中に顔料が含まれる場合には均一に溶解しないことがある。

著者らは試料調製が容易な発光分光分析法でアンチモンを定量することを試み, とくにつぎの諸点について検討した。(1) 試料中のアンチモンを揮散させることなく繊維を溶解し, 均一な粉末試料を作成する方法。(2) 内部標準物質および分析線対の選定。(3) 分光バッファー添加の影響。(4) 発光条件の選定。

その結果, ポリエステル繊維中のアンチモンを迅速かつ精度よく定量する方法を確立することができたので, 以下に報告する。

2. 装置および試薬

分光器: エバート形回折格子分光写真機, GE-340 形 (島津製), 回折格子 600 本/mm, 逆線分散 5 Å/mm (一次)

発光励起源: 発光装置モジュラーソース 280000 形 (島津製) 直流アーク

測光装置: 投影式測微光度計 PD-20A 形 (島津製)

電極支持台: 120000 形 (島津製), 水冷式

電極: 分光分析用黒鉛電極 62mm ϕ , 試料電極は孔径 4mm, 深さ 4.5mm に, 対極は 90°円すいに成形する

乾板: 分光分析用富士プロセス (現像: FD111, 20°C, 5 分間, 定着: F5)

標準列ベースト: ポリエチレングリコール “1000” 50g, 試薬特級三酸化アンチモン 60mg, クロロホルム 100ml を三角フラスコにはかりとり, よく振りまぜたのちロータリーエバポレーターを用いて溶剤を除く。これをガラス容器に保存し, 分析時に適宜ポリエチレングリコール “1000” と混合する (両者の含量が 100mg になるようにする)。

内部標準物質: 特級酸化亜鉛

緩衝剤粉末: 特級塩化ナトリウム, 黒鉛粉末 S P-3 (ナショナルカーボン製) を 1 : 1 の重量比ではかりとり, Spex 製ミキサーミルで 20 分間振りまぜる。

そのほか検討のため用いた試薬類はすべて特級品である。

※ 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

3. 実験および結果

3.1 発光用試料の調製

ポリエステル繊維 500mg を三角フラスコにはかりとり、これに内部標準物質（酸化亜鉛）50mg, ポリエチレングリコール“1000”100mg, クロロホルム 50ml を加え、よく振りまぜる。ロータリーエバポレーターを用いて溶剤を除去し、さらに 105℃の乾燥器内で約 20 分間乾燥したのち、全量をつばに移し入れ、あらかじめ 380~400℃に調節されたつばへ約 5 分間入れる。やや褐色を帯びた試料をメノー乳鉢でよくすりつぶし、この全量に対し緩衝剤粉末を 1:1 の重量比で加え、Spex 製ミキサーミルを用いて約 30 分間振りまぜる。

3.2 検量線用標準列試料の調製

アンチモンを含まないポリエステル系繊維 500mg を三角フラスコにはかりとり、これに酸化亜鉛 50mg, 標準列ペースト 2g, ポリエチレングリコール“1000” (100-a) g, クロロホルム 50ml 加え、以下 3.1 の操作を行なう。

3.3 定量操作

成形した黒鉛電極の凹部に試料粉末をタッピング法により詰め、電極縁についた粉末を拭い去る。分析試料電極および標準列試料電極を Table 1 の発光条件で励起し、つぎの分析線対を用いてアンチモンを定量する。

Sb : 2598.062 Å, Zn : 2608.640 Å

Table 1 Experimental conditions

Excitation source	: DC arc
Current	: 15 amp
Analytical gap	: 3 mm
Pre-burning time	: 0
Exposure time	: 35 sec
Slit width	: 20 μ
Step filter	: 3 step filter
(Transmission: 4, 20, 100%)	

3.4 検量線

撮影した写真乾板上の分析線の透過率をマイクロホトメーターで測光し、二線法により乾板校正を行ない検量線を作成する。その結果を Fig.1 に示す。検量線は少なくとも 100~400ppm の範囲で直線性を保つ。

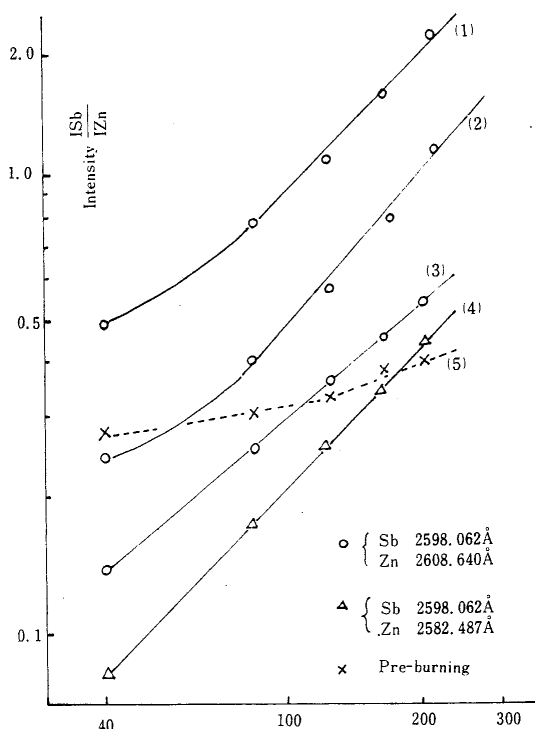


Fig. 1 Working curves

(1),(2) Fuji process plate

(3),(4),(5) Kodak Tri X Film

3.5 分析精度

アンチモンを含まないポリエステル繊維にアンチモンを添加して調製した試料について本法の再現性をしらべた結果を Table2 に示す。Table2 から 200ppm 程度のアンチモンを含むものについての変動係数は 3.9 から 7.2ppm である。

4. 検討実験と考察

4.1 試料調製方法の検討

試料中のアンチモンを揮散させることなく加熱、溶融し粉末化しやすい試料をつくる方法を種々検討した。ポリエチレングリコール“1000”と試料および内部標準物質を混合して、380~400℃で 5 分間加熱するのが適当であることがわかった。380℃以下では試料に粘りが残って、つばにくっついた部分をとりだすことが難しく、粉末になりにくい。400℃以上ではポリエステル繊維が一部炭化して黒くなる。380~400℃の間

Table 2 Reproducibility

No	Taken Sb (ppm)	Found								C.V ※
		1	2	3	4	5	6	7	Average	
1	170	190	175	160	160	160	170	170	169	6.5
2	190	170	200	185	185	192			189	3.9
3	200	200	195	225	225	195	205	230	206	7.2
4	220	215	225	230	205	220			219	4.4

unit: ppm

※ C.V : coefficient of variation

$$v = \frac{100}{\bar{X}} \sqrt{\frac{\sum (\bar{X}_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

では溶融が比較のおだやかで5分間で淡褐色となり、冷後多孔質の非常に粉末にしやすい状態になる。この温度範囲でアンチモンの揮散は全く認められなかった。

試料と内部標準物質、ポリエチレングリコール“1000”または標準ペーストをむらなく混合するためいろいろな溶剤について検討した。アセトン、石油エーテル、エーテルなどはロータリーエバポレーターで溶剤を除くさい起泡が著るしいのに対して、クロロホルムは起泡せず、除去が容易であった。

4.2 発光条件の検討

4.2.1 露光時間

Fig.3の時間—スペクトル線強度曲線から亜鉛およびアンチモンは30秒後に著るしく強度がさがることがわかる。アーク炎は35秒まで安定であるが、40秒後には不安定になる。したがって露光時間を35秒間とした。

予備放電 (Pre-burning) を行なうと亜鉛およびアンチモン

の強度がさがり、検量線はほとんど水平になる (Fig.1の(5)参照) ので予備放電は行なわないことにした。

4.2.2 緩衝剤の検討

緩衝剤としてとり上げたものは塩化ナトリウム、ふっ化ナトリウム、硝酸ナトリウム、塩化カリウム、ふっ化バリウム、炭酸カルシウム、酸化ゲルマニウムの7種である。Table3にアンチモン200ppm含む分光試料について各緩衝剤の効果を示す。いずれも試料1に対し塩類1/2、黒鉛粉末1/2の割合で混合したものである。

Table3においてバックグランドが小さく、アンチモンと亜鉛の強度比が1より大きいものに塩化ナトリウム、塩化カリウムおよび硝酸ナトリウムがある。これらのうちから塩化ナトリウムを用いることにした。緩衝剤の混合比率は1:1の場合に発光時の炎の状態が比較的安定しており、バックグランドが低く、かつアンチモンのスペクトル強度が大であった。

Table3 Effect of spectrographic buffer

Buffer composition	Intensity of spectrum line (100/T)			
	Back ground	Zn 2582 Å	Sb 2598 Å	Zn 2608 Å
no Buffer	20	35	40	36
NaCl, no carbon	40	20	20	20
NaCl, Carbon (1:1)	5	20	63	25
NaF, Carbon (1:1)	3	30	54	51
NaNO ₃ , Carbon (1:1)	3	11	57	12
KCl, Carbon (1:1)	5	20	60	15
BaF ₂ , Carbon (1:1)	20	56	60	67
CaCO ₃ , Carbon (1:1)	18	50	64	56
GeO ₂ , Carbon (1:1)	20	70	70	78

Each sample is containing 200ppm of antimony

Table 4 Analytical lines

Sb		Zn		Sn	
Line ($\text{\AA}$)	Intensity	Line ($\text{\AA}$)	Intensity	Line ($\text{\AA}$)	Intensity
2528.535	300 R	2515.807	150 W	2523.907	60
※ 2598.062	200	2569.871	100 h	2536.552	100
2769.939	100	2582.440	100	2571.592	100
2877.915	250 W	※ 2582.487	300	2594.423	60
3029.807	100	2608.558	200	2706.510	200 R
3232.499	150	※ 2608.640	300	2779.817	80
3267.502	150	2670.530	200	2785.031	60
		2684.161	300	2813.582	50
		2712.488	300		

※ Suitable analytical line

4.2.3 分析線対の選定

2300～3300 $\text{\AA}$ の間のアンチモンと亜鉛の分析線を Table4 に示す^{4), 5)} 実際試料のなかにチタンが混っている例が多いのでその妨害を避け、かつ分析線対の近接したものとしてアンチモンの 2598.062 $\text{\AA}$ と亜鉛の 2608.640 $\text{\AA}$ または 2582.487 $\text{\AA}$ が適当であることがわかった。ただし、亜鉛の 2608 $\text{\AA}$ のラインは実は 1 本でなく、2 本であるためその測光結果はかなりブロードとなる。しかし、その強度は定量に適當である。これに対し 2582 $\text{\AA}$ のラインはブロードで強度が小である。両者とも検量線の直線性は良好であるが、2608.640 $\text{\AA}$ のほうが定量に便利である。Fig.2 に分析線対付近の実際試料の測光図を示す。チタンは原料に入っており、ナトリウム、亜鉛は試料調製のさい添加されたものである。

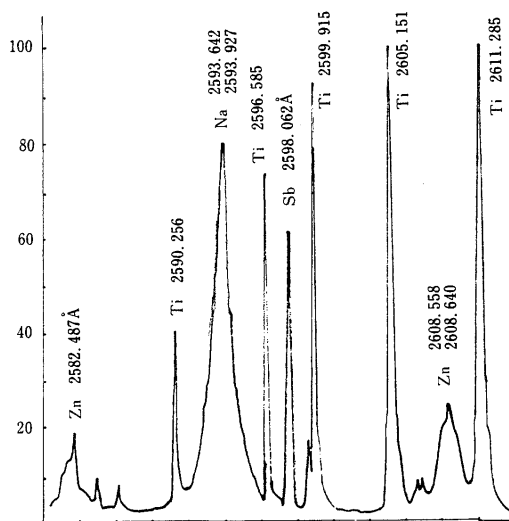


Fig. 2 Spectral profile, Sb : 200ppm

4.2.4 内部標準元素の選定

週期律表においてアンチモンに近い元素で、発光挙動が類似する元素として亜鉛とスズがある。両者をそれぞれアンチモン 200ppm 含有する発光試料に加え、時間・スペクトル線強度曲線をつくり、分析元素のスペクトル線強度によく追従する内部標準元素の選定を行なった。乾板移動法による 10 秒間隔で得られた時間・スペクトル線強度曲線を Fig.3 に示す。

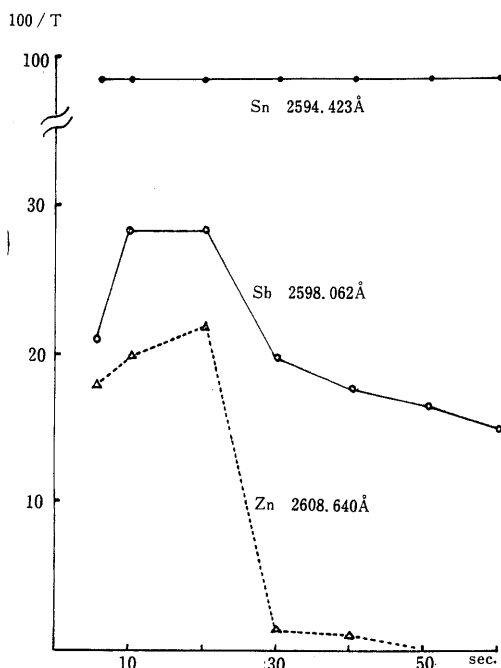


Fig. 3 Relation between the spectral line intensity and arcing time

Fig. 3 から亜鉛はアンチモンの蒸発気化にはほぼ追従しているが、スズは大きく相隔たっていることがわかる。しかもスズの 2594 Å は強度が非常に大で、アンチモン 200ppm の試料 500mg に対しスズ 20mg 加えた程度でもアンチモンとスズの強度比は 1 以下であって良好な検量線は得られない。したがって亜鉛を選定した。

5. 実際試料の分析

アンチモン化合物を触媒として合成されたポリエステル繊維 (ICI 社製のもの) を本法によって定量した結果を Table 5 に示す。同一試料をポーラログラフ法で定量した値と比較した。試料繊維中のアンチモン量には若干偏析が認められる点を考慮すれば、両方法による定量値はほぼ一致するとみなすことができる。

6. 結 語

合成するさい触媒としてアンチモン化合物が用いられたポリエステル繊維中の 200ppm 程度のアンチモンを発光分光分析法で定量する方法が述べられた。発光分析用の粉末試料の調製のさい、内部標準物質を均一に混合させるためポリエチレングリコール“1000”, 溶剤としてクロロホルムが用いられた。380~400°C で 5 分間加熱する

Table 5 Comparison of values obtained by the present method with values by polarographic method

Sample	Proposed method Sb, ppm	Polarographic method Sb, ppm	Difference ppm
1	240	232	8
2	226	228	2
3	230	228	2
4	217		
5	205		
6	220		
7	200		

※ Sample : Polyester fiber of ICI

と試料は多孔質の非常に粉末化しやすい状態となる。発光緩衝剤として塩化ナトリウム、黒鉛粉末の 1 : 1 混合物が、また分析線対としてアンチモンの 2598.062 Å, 亜鉛の 2608.640 Å が選定された。分析の再現性は良好で、精度、迅速性ともに満足できる結果を示した。従来のポーラログラフ法による定量値とはほぼ等しい分析値が得られた。

(本研究は 1971 年 7 月, 第 8 回化学関係支部合同九州大会において講演)。

文 献

- 1) 特許公報 : 特許第 229254 号 (昭和 31 年 10 月 5 日)。
- 2) 日本分析化学会編 : “機器による高分子分析 (II)” P153~154 広川書店 (1964) ,
- 3) M・Yanagisawa, M. Suzuki, T・Takeuchi : *Anal. Chimica Acta*, **47**, 121~126 (1969) .
- 4) “M.I.T. Wavelength Table” The M.I.T. Press (1969) .
- 5) Tables of Spectrum Lines, The MacMillan Co. (1961) .

Spectrographic Determination of Antimony in Synthetic Polyester Fiber

Teruo TEMMA, Samuro MIWA

Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken.

A method for spectrographic determination of small amounts of antimony in synthetic polyester fibers is studied. A 500 mg of the fiber, 50 mg of the internal standard compound (zinc oxide), 100 mg of polyethyleneglycol "1000" and 50 ml of chloroform are mixed. After removing the solvent (chloroform), it was fused at 380~400°C for 5 min., and powdered. A mixture of the powder and the spectro buffer (a mixture of sodium chloride and graphite powder) is packed into the graphite electrode and emissioned. The experimental conditions are as follows. Direct current arc: 15 amp., analytical gap: 3 mm, slit width: 20 μ , exposure time: 35 sec.

The plane glating spectrophotograph (GE 340) and microphotometer are used for this purpose. The analytical line pair is 2598.062 Å of antimony and 2608.640 Å of zinc. The calibration curve is linear over the range of 100 to 400 ppm of antimony. The present method is applicable to the determination of small amounts of antimony in synthetic polyester fibers. The coefficient of variation is about 6 ppm, and the error is about $\pm 10\%$ at the 200 ppm level. The time required for a determination is appproximately 4 hours.

—Received Sept, 21, 1971—