

ノ ー ト

抽出分離/原子吸光法による無機ヒ素化合物及びジメチルアルシン酸混合液中の無機ヒ素の定量

伊沢美代子[®], 伊永 隆史, 高橋 照男^{*}

(1989 年 9 月 13 日受理)

1 緒 言

ヒ素の形態別分離分析法は難しく、水素化物低温トラップ-沸点差分離又は GC 分離し、炭素炉 AAS や電子捕獲型検出器による分別定量¹⁾、又、低温トラップ法によらないで、あらかじめ HPLC²⁾、イオン交換³⁾などにより各化学種を分離後、AAS、ICP-AES、MS などにより検出する分離分析法などがある。

本研究では、無機ヒ素化合物及びジメチルアルシン酸(以下 DMA とする)混合液中における無機ヒ素の定量法の確立を目的とし、ベンゼン抽出分離-水素化物 AAS について検討した。分析法として AAS を用いたが、分離法として溶媒抽出を用いたので、他の分離法(沸点の差, GC, HPLC, イオン交換法など)に比べて、分離の段階では特殊な分析機器によらず、より一般性があり簡便である。著者の一人 Korenaga⁴⁾⁵⁾は、これまでにアンチモン化合物中の微量ヒ素の分別定量に塩化ヒ素(III)のベンゼン抽出を応用し、分離後に水相へ逆抽出して AAS で高感度定量する方法を報告している。本研究ではこのときの手法を応用して、無機ヒ素化合物及び DMA との混合系から無機ヒ素を分別定量することができたので報告する。

2 試薬及び実験

2・1 試 薬

ヒ素標準液: 三酸化ヒ素(和光純薬工業製特級)、ヒ酸水素二ナトリウム(同社製特級)、DMA(同社製化学用)、を用いてヒ素の 1000 mg/l 標準原液を調製し、使用の都度希釈した。塩化チタン(III)(同社製化学用)は濃塩酸で希釈し 10 w/v% とした。

ベンゼンは精密分析用を、塩酸はヒ素分析用を用い、

その他の試薬はすべて市販特級品を用いた。

2・2 実験装置

AAS は日立製 308 型原子吸光光度計に日立製 508-0045 型水素化物発生装置を接続して用いた。(偏光ゼーマンによる補正はできない。又、他の方法による補正は可能であるが、今回の目的には重要でないで行っていない)。

2・3 定量操作

ヒ素標準液又は試料のいずれか 1 ml (ヒ素として 10 µg 以上を含む)に濃塩酸 7 ml 及び 10 w/v% 塩化チタン(III) 2 ml を加え、60°C で 30 分間加温振り混ぜる。室温に冷却後、ベンゼン 10 ml を加えて 2 分間振り混ぜる。静置後、取り出した上層のベンゼン 5 ml に水 5 ml を加えて 2 分間振り混ぜ、ベンゼン相の無機ヒ素を水相に逆抽出した後、アルシンを発生させ、アルゴン-水素フレーム中に導き 193.7 nm で AAS により無機ヒ素を分離分析する。ヒ素の定量は JIS 法⁶⁾に従った。

3 結果及び考察

3・1 ベンゼン抽出による分離特性

ヒ素(III) 10 µg を用いて、抽出溶媒の検討を行った結果、トルエンなどで良い結果が得られたが、ベンゼンが抽出効率において最も優れており、かつ再現性の高い値が得られたため、ベンゼンによる抽出を行うこととした(なお、ベンゼンは発がん性があるため換気には十分注意しなければならない)。

ヒ素ハロゲン化物のイオン会合抽出については多くの報告があり、高松ら³⁾はヒ素の 10 M 以上の塩酸溶液に 1 M ヨウ化カリウムを加えることにより、ヒ素(III)がより完全にベンゼンから抽出されることを報告している。しかし、この場合はヒ素(V)も同様に抽出され、

* 岡山大学工学部: 700 岡山県岡山市津島中 3-1-1

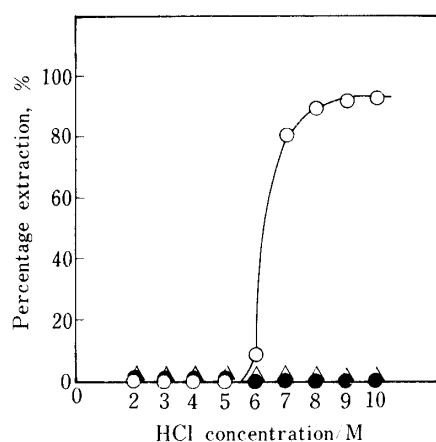


Fig. 1 Effect of hydrochloric acid concentration on extraction of arsenic compounds and dimethylarsonic acid with benzene

(○) As(III), 10 μ g; (●) As(V), 10 μ g; (Δ) DMA, 10 μ g

DMA も抽出されるので、更にイオン交換などにより分離しなければならない。そこで本研究では、Fig. 1 に示す各ヒ素化合物の塩酸溶液からベンゼンへの抽出特性の差を利用して、無機ヒ素と DMA の分離を検討した。

田川⁷⁾は無機ヒ素及び有機ヒ素のベンゼンによる抽出について基礎的検討を行っている。本研究においても、各ヒ素標準液を用い、所定濃度の塩酸を加え、モデル実験を行った。ヒ素(III) は 6 M 以上の塩酸から塩化ヒ素(III) としてベンゼン相に抽出され始め、塩酸濃度が高くなると抽出率が増加し、10 M 付近で一定に達する(93%)。ヒ素(V) は全く抽出されず、DMA も抽出されず水相に残った。それらの抽出結果は Fig. 1 に示すとおりである。ヒ素(III) の抽出率はヨウ化カリウムを添加した場合^{3,7)}の 100% に及ばないが、DMA は全く抽出されないことから、本法では無機ヒ素と DMA の分離が可能である。次にヒ素(V) をヒ素(III) に還元する条件を検討した。

3・2 塩化チタン(III) によるヒ素(V) の還元

環境試料などの分解後、無機ヒ素は五価として与えられる場合が多い。又、試料保存中にヒ素(III) の一部が五価に酸化されるため、ヒ素(III) に還元する必要がある。ここでは既報^{4,5)}と同様に塩化チタン(III) による還元法を検討した。10 w/v % の塩化チタン(III) の濃塩酸溶液を用いた場合、Fig. 2 に示すような結果を得た。操作条件として、室温で 30 分間振り混ぜた場合は多量の塩化チタン(III) を必要としたが、60°C では、

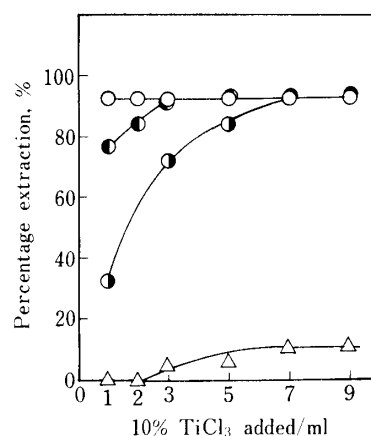


Fig. 2 Effect of titanium chloride (III) on reduction of arsenic compounds and dimethylarsonic acid

(○) As(III), 10 μ g; (●) As(V), 10 μ g, 60°C, 30 min; (●) As(V), 10 μ g, room temperature; (Δ) DMA, 10 μ g

完全に還元された。しかし、塩化チタン(III) の添加量が多くなると、少量の DMA も抽出されることが分かった。そこで、ヒ素(III) への還元は完全とは言えないが、DMA は抽出されない条件として、塩化チタン(III) の添加量を 2 ml とした。

従って、2・3 の定量操作に従い、ベンゼン相の無機ヒ素を水相に逆抽出した後、アルシンを発生させ、193.7 nm で AAS により無機ヒ素のみを分離分析できる条件が存在する。そして、水相中の DMA は山本⁸⁾の方法に従い、ペルオキソ二硫酸カリウムを用いて加熱酸化し、十分に分解してから、無機ヒ素として AAS 定量することにより混合試料中の無機ヒ素、DMA の分別定量が可能となった。

3・3 検量線及び分析精度

2・3 の操作に従い定量をしたところ、ヒ素(III) 5~50 μ g/l の測定濃度において、原点を通る良好な直線を得た。検出限界 ($S/N=2$) は 1 μ g/l であり、ヒ素(III) 30 μ g/l における相対標準偏差 ($n=5$) は 1.8% であった。

3・4 フェントトン法による DMA の酸化分解反応解析への応用

DMA のフェントトン法による酸化分解反応の解析では、フェントトン法で酸化分解した難分解性の DMA 溶液中の無機ヒ素及び DMA の分別定量法が、反応の解

析や制御のうえで不可欠なので、本方法の適用を検討した。その結果、各種酸化剤による DMA 含有廃液の分解処理溶液を本法により簡易に定量でき、無機ヒ素への分解率を確認することができた⁹⁾。更に、各種酸化剤の中ではフェントン試薬が優れていることを明らかにでき、本方法によりフェントン法による DMA の酸化分解過程の反応解析研究が可能になった。

本研究で示したベンゼン抽出分離/水素化物 AAS は高価な分析機器によらずに無機ヒ素と DMA の分別定量が可能な点に、利用価値があると考ええる。

本法を今回の目的のために用いた場合は、干渉イオンの影響はほとんどないが、広く実用に適するには、共存物質の影響を考慮しなければならない¹⁰⁾。今後の課題として、ヒ素化合物の分別定量を行う場合、モノメチルアルソン酸、トリメチルアルシンオキシドなどについても検討していかなければならない。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金「奨励研究 (B) 62915018; 重点領域研究 63602011, 01602518」によったことを付記する。

(1988 年 9 月, 日本分析化学会)
(第 37 年会において一部発表)

文 献

- 1) M. O. Andrae: *Anal. Chem.*, **49**, 820 (1977).
- 2) K. A. Francesconi: *Chemosphere*, **14**, 1443 (1985).
- 3) 高松武次郎, 中田鍊平, 吉田富士男: 分析化学, **31**, 540 (1982).
- 4) T. Korenaga: *Mikrochim. Acta* (Wien), **1979 I**, 435.
- 5) T. Korenaga: *Analyst* (London), **106**, 40 (1981).
- 6) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1986).
- 7) 田川昭治: 分析化学, **29**, 563 (1980).
- 8) M. Yamamoto, K. Fujishige, H. Tsubota, Y.

Yamamoto: *Anal. Sci.*, **1**, 47 (1985).

- 9) 伊永隆史, 竹内文章, 伊沢美代子, 城 義信, 黒瀬節夫, 高橋照男: 水質汚濁研究, **12**, 736 (1989).
- 10) 中村 優, 松蘭義明, 田中 茂, 橋本芳一: 日化, **1989**, 227.

☆

AAS determination of inorganic arsenic in a mixture of arsenic compounds and dimethylarsonic acid after solvent extraction. Miyoko IZAWA, Takashi KORENAGA and Teruo TAKAHASHI (Faculty of Engineering, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama-shi, Okayama 700)

This study discussed a method for the determination of inorganic arsenic in arsenic compounds and dimethylarsonic acid (DMA) mixture by AAS after benzene extraction. The ion associate of arsenic(III) was extracted with benzene from hydrochloric acid solution (10~12 M) but neither arsenic(V) nor DMA were extracted. Titanium chloride(III) dissolved in concentrated hydrochloric acid was used to reduce arsenic(V) to arsenic(III). The reduction of 10 µg of arsenic(V) was carried out by using 2 ml of 10% titanium chloride(III) solution at 60°C for 30 min. As a result, the arsenic(V) was completely reduced to arsenic(III) but the reduction of DMA was negligible. This method was applied to the determination of arsenic ion in oxidation degradation reaction products of wastewater containing DMA. The detection limit was 1 µg/l and the relative standard deviation was 1.8% at 30 µg/l.

(Received September 13, 1989)

Keyword phrases

extraction of arsenic(III) with benzene from organoarsenic compound; ion association extraction; reduction with titanium chloride(III); AAS; dimethylarsonic acid.