

技術論文

水酸化ランタン共沈分離/還元蒸留/黒鉛炉原子吸光法による
高塩濃度廃水中の無機ヒ素(III,V)と有機ヒ素の分別定量柏木 保人^{®*}, 国府田悦男^{**}, 山下 祐彦^{***}Selective determination of inorganic and organic arsenic in high salts wastewater
by graphite-furnace AAS after lanthanum hydroxide
coprecipitation and reductive distillationYasuto KASHIWAGI^{*}, Etsuo KOKUFUTA^{**} and Yuhiko YAMASHITA^{***}^{*}Office of Experimental Safety, University of Tsukuba, 1-1-1, Tennoudai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8577^{**}Institute of Applied Biochemistry, University of Tsukuba, 1-1-1, Tennoudai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8577^{***}Faculty of Environmental Science and Technology, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama 700-8530

(Received 28 November 2000, Accepted 6 January 2001)

The selective determination of inorganic arsenic(III,V) and total organic arsenic in high salts wastewater by graphite-furnace AAS has been developed. The selective separation of inorganic arsenic in the presence of dimethylarsinic acid, monomethylarsonic acid and *p*-aminophenylarsonic acid was achieved by lanthanum hydroxide coprecipitation at pH 12 or more. Organic arsenic compounds were distilled as chloroarsine compounds by reductive distillation using tin(II) chloride under 2.75 M H₂SO₄ and 4 M HCl. The developed method was satisfactorily applied to real high salts wastewater. The detection limits(3 σ) were 0.3 $\mu\text{g dm}^{-3}$ for inorganic arsenic and 2.3 $\mu\text{g dm}^{-3}$ for organic arsenic.

Keywords : graphite-furnace AAS; lanthanum hydroxide coprecipitation; reductive distillation; inorganic arsenic; organic arsenic.

1 緒 言

原子吸光法によりヒ素化合物の化学形態別定量を行うためには、二つ以上の前分離操作との組み合わせが必要である。既に、抽出分離/薄層クロマトグラフィー¹⁾、イオン交換分離法^{2)~5)}、抽出分離/イオン交換分離/水素化物生成法⁶⁾又は抽出分離/イオン交換分離法⁷⁾と黒鉛炉原子吸光法との組み合わせによる分別定量法がある。また、フレーム原子吸光法との組み合わせとしては、イオン交換分離/水

素化物生成法⁸⁾又は水素化物生成/液体窒素トラップ濃縮/加熱気化分離法^{9)~12)}を用いて分別定量する報告がある。しかし、これらの方法は前分離操作が複雑で長時間を要する欠点がある。他方、最近では、高感度分析機器の誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-AES)、ICP-質量分析装置(MS)と高速液体クロマトグラフを結合して、微量試料をフローシステムに導入して一斉にヒ素の化学形態別の高感度定量を行う方法が多く開発されている¹³⁾。しかし、これらの結合型クロマトグラフィーは、高マトリックスの廃水試料では共存成分の影響を受けること、また ICP-AES、ICP-MS は高価な高感度分析機器であり、日常分析に用いることは難しい欠点がある。有害化学廃棄物処理においては、無機ヒ素(III,V)と有機ヒ素の除去挙動は著しく異なっていることが知られている¹⁴⁾。そこで、廃水分析の立場

^{*} 筑波大学実験環境管理室: 305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1^{**} 筑波大学応用生物化学系: 305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1^{***} 岡山大学環境理工学部: 700-8530 岡山県岡山市津島中 3-1-1

Table 1 Operating conditions

Analytical line	193.7 nm
EDL power	4.3 W
Slit width	1.3 nm
Argon gas flow (stopped in atomizing)	200 ml/min
Cuvette	pyrolytic graphite tube (type A)
Drying	70 ~ 120°C 50 s
Ashing	120 ~ 800°C 30 s
	800 ~ 800°C 20 s
Atomizing	2800°C 7 s
Cleaning	2900°C 4 s
Cooling	5 s
Injection volume	20 µl
Chemical modifiers	Mg 300 mg l ⁻¹ + Pd 30 mg l ⁻¹

から、簡易で信頼性のある無機ヒ素(III,V)と有機ヒ素の分別定量法に関する知見を得ることは有意義である。

従来、水酸化ランタン共沈法は、無機ヒ素(III,V)のマトリックスからの分離濃縮のために検討が行われてきた^{15)~20)}。著者らは、ヒ素(III)、ヒ素(V)、ジメチルアルシン酸ナトリウム(DMA)、モノメチルアルソン酸ナトリウム(MMA)及び*p*-アミノフェニルアルソン酸(*p*-APA)の水酸化ランタン共沈挙動を調べた結果、pH 12以上になると無機ヒ素(III,V)のみが選択的に共沈捕集されることを見いだした。従来、有機ヒ素は抽出法、イオン交換法、水素化物生成気化分離法で分離されている^{1)~12)}。しかし、有機ヒ素が揮発性のハロアルシン類を生成すること²¹⁾を用いて、有機ヒ素の蒸留分離を検討した例は見当たらない。そこで、有機ヒ素から生じるハロアルシン類の中で、最も沸点の低いクロロアルシン類を生成して蒸留分離する操作を検討し、廃水中の有機ヒ素の定量的な蒸留分離条件を見いだした。その結果、廃水中の無機ヒ素(III,V)と全有機ヒ素を分離した後に黒鉛炉原子吸光定量する操作を確立し、高塩濃度の実廃水分析に適用できた。

2 実 験

2.1 装 置

日立製 Z-8200 形偏光ゼーマン原子吸光光度計に同社製のパイロ化グラファイトチューブを取り付け使用した。光源には同社製のヒ素用無電極放電管を使用した。試料の注入には同社製の SSC-300 形オートサンプラーを用いて 20 µl を注入し、ピーク高さから吸光度を求め、付属のデータ処理装置でヒ素濃度を計算した。原子吸光光度計の操作条件を Table 1 に示した。pH の測定には堀場製 F-7AD 形 pH メーターを使用した。

2.2 試 薬

ヒ素(III)標準液 (1000 mg dm⁻³): As₂O₃ (Merck) を 4% (w/v) 水酸化ナトリウム溶液に溶解した後、硫酸(1+

10) を加えて微酸性にして水を加えて 1000 ml にする。ヒ素(V)標準液 (1000 mg dm⁻³): Na₂HAsO₄·7H₂O (和光純薬) を水に溶解して 1000 ml にする。有機ヒ素化合物標準液: MMA (CH₃AsO₃Na₂·3H₂O) は Quick らの方法²²⁾でヒ素(III)から合成した。DMA {(CH₃)₂AsO₂Na·3H₂O}, *p*-APA (H₂NC₆H₄AsO₃H₂) は市販品 (和光純薬) を用いた。有機ヒ素化合物は水に溶解して各々ヒ素として 1000 mg dm⁻³ に調製した。0.5% (w/v) ランタン液: La₂O₃ を水と少量の硝酸を用いて溶解して調製した。化学修飾剤: Mg(NO₃)₂·6H₂O (JIS 特級) を水に溶かして調製した 5% (w/v) マグネシウム液と市販の 0.5% (w/v) パラジウム液 (原子吸光分析用) を用いた。

硝酸、硫酸は有害金属測定用を用い、塩酸はヒ素分析用を用いた。その他の試薬は特級品を用いた。水はイオン交換樹脂を通してから蒸留したものを使用した。

2.3 標準操作

2.3.1 水酸化ランタン共沈分離操作 0.45 µm のメンブランフィルターを用いて汙過し、あらかじめ懸濁物質を除いた廃水試料 100 ml をビーカー 300 ml に採る。次に 5~10 mg のランタンを加えてから 10% (w/v) 水酸化ナトリウムを加えて pH 12 以上にし、マグネチックスターラーで約 20 分間かき混ぜる。約 30 分間静置後にニトロセルロースメンブランフィルター (0.45 µm, 直径 47 mm) を用いて吸引汙過してから、沈殿とフィルターを元のビーカーに入れ、次に半分に切った別のニトロセルロースメンブランフィルターで、吸引汙過に用いたガラスファネルに付着した沈殿をふきとり、元のビーカーに入れる。硝酸 2 ml をビーカー壁を洗いながら加え、次に時計皿でビーカーを覆いながらホットプレートを用いて加熱し、沈殿とニトロセルロースメンブランフィルターを完全に溶解する。溶解液とビーカー洗液をメスフラスコ 25 ml に移してから標線まで水を入れ、黒鉛炉原子吸光測定に供する。

2.3.2 有機ヒ素の還元蒸留操作 2.3.1 での汙過後の汙液を蒸留フラスコ 500 ml に移す。硫酸、塩酸を加えてそれぞれ 2.75 M H₂SO₄, 4 M HCl にする。次に、約 9~9.8 g の SnCl₂·2H₂O を加えてから Fig. 1 に示したように蒸留器を組み立てる。留出液の受け器に用いる共栓付きメスシリンダー 250 ml に硝酸(1+1) 40 ml を入れてから、毎分約 3~4 ml の留出速度で蒸留を行い、留出液量が約 100 ml になったら蒸留を止める。直ちに蒸留後の受け器に硝酸 1 ml を入れ、栓をして約 1 時間静置し、留出液に溶解している硫化水素を完全に硫黄コロイドまで酸化してから、黒鉛炉原子吸光測定に供する。還元蒸留中には硫酸の一部が還元されて硫化水素が発生する。蒸留フラスコの残液には硫化水素が溶解しているので、取り扱いに注意する。

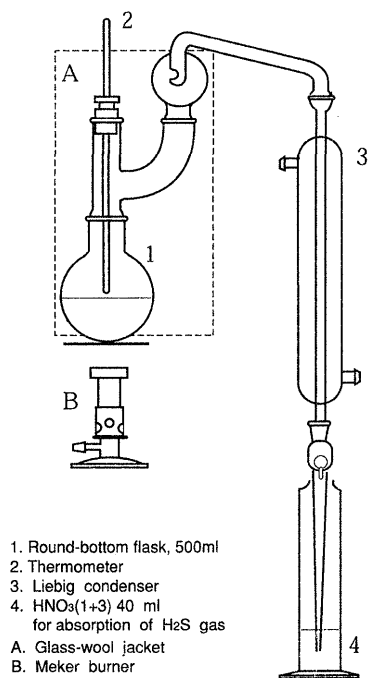


Fig. 1 Apparatus for reductive distillation of organic arsenic compounds

2・3・3 黒鉛炉原子吸光測定 メスフラスコ (5 又は 10 ml) に前処理後の試料液の適量を正確に入れてからヒ素(V) 標準液を添加して, 0, 20, 40, 60 $\mu\text{g dm}^{-3}$ As(V) の濃度列 (Mg 300 mg dm^{-3} , Pd 30 mg dm^{-3} を含む) を調製してから測定を行う。

3 結果と考察

3・1 黒鉛炉原子吸光測定条件の検討

ヒ素(III), ヒ素(V) と DMA の黒鉛炉原子吸光度への灰化温度の影響を調べた結果, 灰化温度 800°C のときに各々の吸光度が最も一致した。また, 灰化温度 800°C のときに As(V) と比した有機ヒ素の相対吸光度は, DMA 0.918, MMA 0.963, *p*-APA 0.983 であった。

硝酸, 塩酸の 3 M 共存までの影響を調べたところ吸光度は一定であり, 共沈及び蒸留操作に伴い測定試料液に含まれる硝酸, 塩酸は影響しないことが分かった。また, 担体のランタン 1000 mg dm^{-3} までの共存の影響を調べ, ランタン共存のままで測定できることが分かった。

3・2 水酸化ランタン共沈による無機ヒ素(III,V) の選択的分離

水酸化ランタン共沈分離による, ヒ素(III), ヒ素(V), DMA, MMA と *p*-APA の各々の人工廃水 {2% (w/v) Na₂SO₄} 200 ml からの, 共沈捕集への pH とランタン担体量の影響を調べた。その結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 2(A) に示すように, 無機ヒ素(III,V) は pH 9~13

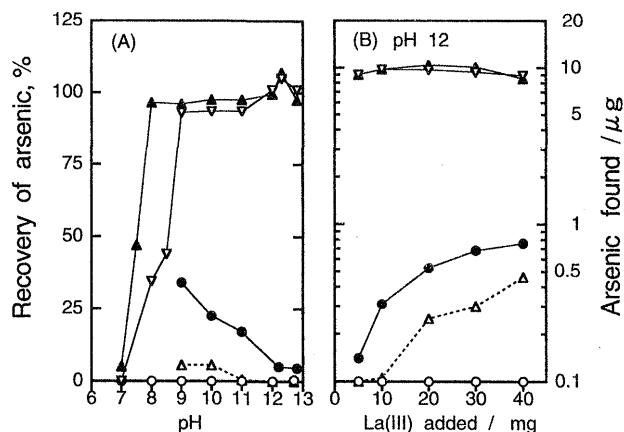


Fig. 2 Coprecipitation of arsenic compounds with lanthanum hydroxide

(A) Effect of pH on the recovery of arsenic; (B) Effect of the amount of lanthanum collector. Sample solution: 200 ml artificial wastewater (2(w/v)% Na₂SO₄); Arsenic compounds: ▽ As(III); ▲ As(V); ○ DMA; ● MMA; △ *p*-APA; As taken: (A) 1.0 μg (La(III) added, 10 mg), (B) 10.0 μg (pH 12)

の範囲で定量的に回収されたが, 有機ヒ素については DMA が pH 7~13, *p*-APA が pH 11 以上で全く回収されず, MMA は pH 12 以上で回収率が 5% 以下になり, pH 12 以上のときに選択的に無機ヒ素(III,V) が捕集されることが分かった。

Fig. 2(B) に示すように, ランタン量の増加とともに MMA は約 8% まで, *p*-APA は約 5% までの回収率の増加傾向を示した。しかし, MMA, *p*-APA の水酸化ランタンへの捕集量は少ないので, 無機ヒ素(III,V) 定量への正誤差になるかどうかは, ランタン量だけでなく, 無機ヒ素(III,V) と有機ヒ素の存在比によっても決まると考えられる。一方, DMA は全くランタン量の影響を受けず, 水酸化ランタン共沈法が無機ヒ素(III,V) と DMA の分離に極めて有効な手段であることが分かった。

3・3 有機ヒ素の還元蒸留分離条件の検討

3・3・1 有機ヒ素の留出化学形 次亜リン酸の共存時に DMA は HI, HBr 及び HCl の各々と反応して, 揮発性のあるジメチルハロアルシン類 {(CH₃)₂AsI (b.p. 154~155°C), (CH₃)₂AsBr (b.p. 128~129°C), (CH₃)₂AsCl (b.p. 106.5°C)} を生成し, MMA も同様にメチルジハロアルシン類 {CH₃AsBr₂ (b.p. 181°C), CH₃AsCl₂ (b.p. 130.7°C)} を生成する²¹⁾。本法では Fig. 3 に示すように, 有機ヒ素を最も低沸点のクロロアルシン類にして蒸留分離することができた。そこで, 蒸留留出液中のヒ素化合物の水酸化ランタン共沈挙動を調べた結果, DMA, MMA の場合は全く共沈捕集されず, 有機ヒ素として溶解しているこ

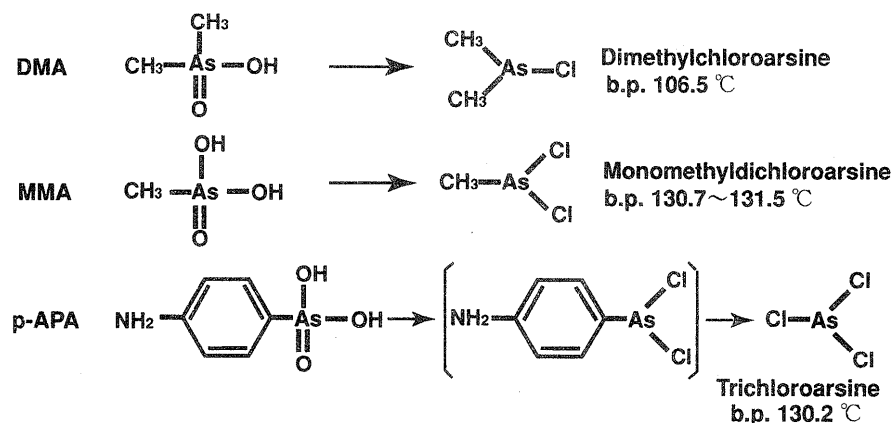


Fig. 3 Chemical forms of organic arsenic compounds on the reductive distillation

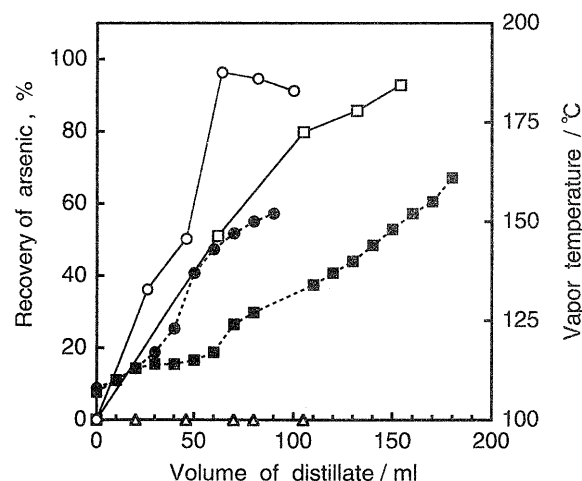


Fig. 4 Representative reductive distillation curves
 DMA taken: 5.0 μg as As; Initial conditions: 0.2 M SnCl_2 , 4 M HCl , 2.75 M H_2SO_4 ; Sample solution: artificial wastewater (the same as in Fig. 2) $\circ$ 100 ml, $\square$ 200 ml, $\triangle$ 100 ml (in the absence of SnCl_2); Vapor temperature: $\bullet$ 100 ml sample, $\blacksquare$ 200 ml sample

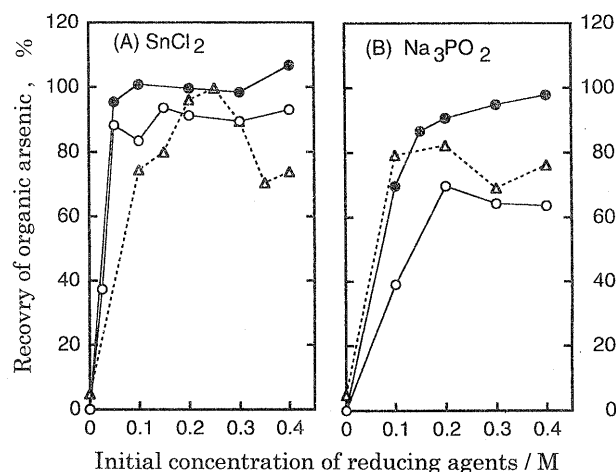


Fig. 5 Effect of reducing agents on the reductive distillation of organic arsenic compounds
 As taken: 5.0 μg ; Organic arsenic compounds: $\circ$ DMA, $\bullet$ MMA, $\triangle$ *p*-APA; Reducing agents: (A) tin(II) chloride, (B) sodium hypophosphite; Sample solution: 100 ml artificial wastewater (the same as in Fig. 2)

とが分かった。一方、*p*-APA の場合は、定量的な共沈捕集率を示し、無機ヒ素として留出液中に溶解していることが分かった。このことは還元蒸留時に *p*-APA は有機ヒ素としてではなく、無機ヒ素として定量的に蒸留分離されることを示している。つまり Fig. 3 に示すように、*p*-APA は高沸点の *p*-アミノフェニルジクロロアルシンを中間体として生成し、更にトリクロロアルシン²³⁾まで塩素化され、定量的に蒸留分離されると考えられる。

3・3・2 留出液量と試料液量の影響 試料液量が 100 と 200 ml の場合での、DMA の蒸留回収率への留出液量の影響と蒸留フラスコ内の蒸気温度の変化を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。試料液量の約 70% の留出液量から DMA が定量的に蒸留分離されることが分かった。また、還元剤の塩化第一スズが共存しないときは、DMA は蒸留

分離されなかった。蒸気温度 108°C から留出が始まり、蒸留を止めるときは約 150°C になった。約 150°C を超えると硫化水素の発生量が増加するので、過度の加熱は避ける必要がある。

3・3・3 還元剤量の影響 DMA, MMA と *p*-APA の還元蒸留に用いる還元剤として、塩化第一スズと次亜リン酸ナトリウムを用いて、これらの還元剤添加量の蒸留回収率への影響を調べた。その結果を Fig. 5 に示す、なお還元剤はか粒状の固体のまま添加するので、横軸の還元剤濃度は蒸留フラスコ内液量から計算した初期添加濃度を示している。Fig. 5(A) に示すように、塩化第一スズを 0.2 M 添加したときに DMA, MMA, *p*-APA が定量的な蒸留回収率を示した。一方、Fig. 5(B) に示すように、次亜リン酸ナ

トリウムの場合には, MMA のみが定量的な蒸留回収率を示すが, DMA, *p*-APA は蒸留回収率が低かった. しかし, 塩化第一スズの場合に起きる硫酸が還元されることにより, 生成する硫化水素の発生はなかった.

3.4 廃水中の無機ヒ素と有機ヒ素の存在比の影響

天然水とは異なり, 人為起源の廃水中の無機ヒ素と有機

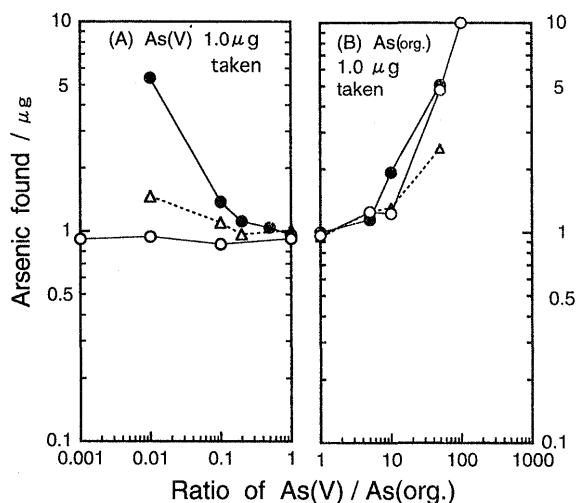


Fig. 6 Effect of the composition of arsenic compounds in wastewater on the selectivities of inorganic and organic arsenic

(A) Recovery of arsenic(V) in the presence of organic arsenic by lanthanum hydroxide coprecipitation; (B) Recovery of organic arsenic in the presence of arsenic(V) by reductive distillation after lanthanum hydroxide coprecipitation. As taken: (A) 1.0 μg As(V), (B) 1.0 μg As(org.); Organic arsenic: $\circ$ DMA, $\bullet$ MMA, $\triangle$ *p*-APA; Sample solution and separation conditions: the same as in Table 2

ヒ素の存在比は不特定であり, 変動が予想されるので¹⁴⁾, 本法による無機ヒ素と有機ヒ素の分別定量の正確さへの, 無機ヒ素と有機ヒ素の存在比の影響を調べ, その結果を Fig. 6 に示す.

Fig. 6(A) には, 1 μg As(V) の水酸化ランタン共沈分離への DMA, MMA, *p*-APA の各々の共存量の影響を示した. MMA, *p*-APA は 5 倍量を超える共存により正誤差を与える傾向を示したが, DMA は調べた 1000 倍の共存量まで影響がなかった.

Fig. 6(B) には, 2.3 の標準操作によるヒ素として 1 μg の DMA, MMA, *p*-APA の各々有機ヒ素の分離への, 無機ヒ素(V) の共存量の影響を示した. ランタン担体量 5 mg を用いるときは, 5 倍量までの無機ヒ素の共存は影響しな

Table 2 Effect of foreign substances

Foreign substances added/mM	Av. As found ($n = 2$)/ μg [recovery, %]	As(III,V)		Organic As	
		As(III,V)		Organic As	
NaNO ₃	50	0.97 ₈	[98]	1.93 ₈	[97]
	100	0.97	[97]	1.26 ₈	[63]
Na ₂ HPO ₄	0.1	0.86 ₅	[87]	1.92 ₅	[96]
	1.0	0.23	[23]	2.85	[143]
Ca(II)	1.0	1.0 ₄	[104]	1.93 ₅	[97]
Mg(II)	1.0	0.94 ₃	[94]	1.93 ₅	[97]
Fe(III)	1.0	0.99 ₅	[100]	1.83 ₄	[92]
Zr(IV)	1.0	0.92 ₈	[93]	1.81 ₉	[91]
Citrate, 3Na	0.1	0.94	[94]	2.01 ₃	[101]
Tartrate, NaK	0.1	0.89	[89]	1.75	[88]
EDTA, 2Na	0.1	N.D.	[0]	2.99 ₄	[150]
	0.1 [†]	0.83 ₈ [†]	[84]	2.21 ₅	[111]

As taken: As(III) 0.50 μg , As(V) 0.50 μg , As(DMA) 1.0 μg and As(MMA) 1.0 μg ; sample solution: 2(w/v)% Na₂SO₄ 100 ml; La(III) 5 mg (pH 12.6); reductive distillation conditions, the same as in Fig. 3; [†]) Lanthanum hydroxide coprecipitation after boiling for 30 min with 1 g (NH₄)₂S₂O₈ under 0.05 M H₂SO₄.

Table 3 Analytical results of wastewater samples by the developed method

As taken/ $\mu\text{g dm}^{-3}$	Av. As found ($n = 3$)/ $\mu\text{g dm}^{-3}$ (recovery, RSD)	
	As(III,V)	Org. As
Artificial wastewater, 100 ml		
2.0, 2.0, 10.0	3.7 ₂ $\pm$ 0.2 ₁ (93, 5.6)	10.2 ₅ $\pm$ 1.4 ₂ (103, 14)
10.0, 10.0, 50.0	20.8 $\pm$ 0.7 ₅ (104, 3.6)	45.0 $\pm$ 1.0 ₈ (90, 2.4)
Wastewater treated by iron powder method, 50 ml [33400 mg dm^{-3}]		
0, 0, 0	N.D.	9.3 ₄ $\pm$ 2.6
10.0, 10.0, 40.0	20.3 ₃ $\pm$ 0.1 ₂ (102, 0.56)	47.3 ₉ $\pm$ 2.6 ₄ (95.1, 5.9)
Washing water of exhaust gas of incinerator, 50 ml [9800 mg dm^{-3}]		
0, 0, 0	N.D.	N.D.
10.0, 10.0, 40.0	20.0 $\pm$ 0.8 ₈ (100, 4.4)	33.9 $\pm$ 3.3 ₃ (84.8, 9.8)

Artificial wastewater: the same as Fig. 2; La(III), 10 mg (pH 11); reductive distillation conditions: the same as in Fig. 3; [], total residue on evaporation.

いことが分かった。

高濃度の場合は試料の希釈が必要となるが、2・3の標準操作で、無機ヒ素と有機ヒ素の分別定量が正確にできる無機ヒ素と有機ヒ素の混合組成の範囲は、無機ヒ素のモル分率で0.17～0.83であることが分かった。なお、2・3の標準操作での検出限界(3 σ)は無機ヒ素0.3 $\mu\text{g dm}^{-3}$ 、有機ヒ素2.3 $\mu\text{g dm}^{-3}$ であった。

3・5 共存物質の影響

廃水分析の立場から2・3の標準操作への共存物質の影響を調べた。その結果をTable 2に示す。

水酸化ランタン共沈分離操作時に、リン酸塩、EDTAが無機ヒ素の捕集を妨害した。しかし、EDTAの妨害は、先に著者らが検討したペルオキソ二硫酸アンモニウムを加え煮沸して有機物を分解する方法²⁴⁾で、DMA、MMAを分解することなく選択的にEDTAを分解して妨害除去できた。有機ヒ素の還元蒸留は、100 mMの硝酸ナトリウムが共存するときに有機ヒ素の回収率が低くなった。

3・6 実廃水への適用

本法の無機ヒ素と全有機ヒ素の分別定量法を、筑波大学に設置の廃溶媒焼却炉の洗煙廃水と、無機系廃液処理施設での重金属を含む無機系廃液の処理水に適用した。その結果をTable 3に示す。廃水試料に無機ヒ素(III,V)とDMAを添加して回収率を測定したところ、定量的な回収率を得た。

(2000年9月, 日本分析化学)
会第49年会にて一部発表)

文 献

- 1) 小田中芳次, 俣野修身, 後藤真康: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **28**, 517 (1979).
- 2) 田川昭治, 小島良夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **29**, 216 (1980).
- 3) G. E. Pacey, J. A. Ford: *Talanta*, **28**, 935 (1981).
- 4) J. Person, K. Irgum: *Anal. Chim. Acta*, **138**, 111 (1982).
- 5) A. A. Grabinski: *Anal. Chem.*, **53**, 966 (1981).
- 6) W. A. Maher: *Anal. Chim. Acta*, **126**, 157 (1981).
- 7) 高松武次郎, 中田鍊平, 吉田富男: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **31**, 540 (1982).
- 8) G. R. Ricci, L. S. Shepard, G. Colovos, N. E. Hester: *Anal. Chem.*, **53**, 610 (1981).
- 9) M. O. Andreae: *Anal. Chem.*, **49**, 820 (1977).
- 10) R. S. Braman, D. L. Johnson, C. C. Foreback, J. M. Ammons, J. L. Bricker: *Anal. Chem.*, **49**, 621 (1977).
- 11) A. G. Howard, M. H. Arbab-zarvar: *Analyst* (London), **106**, 213 (1981).
- 12) 田中 茂, 金子正秀, 今野芳幸, 橋本芳一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **32**, 535 (1983).
- 13) T. Guerin, A. Astruc, M. Astruc: *Talanta*, **50**, 1 (1999).
- 14) 伊永隆史, 竹内文章, 城 義信, 黒瀬節夫, 伊澤美代子, 高橋照男: 水質汚濁研究, **12**, 736 (1989).
- 15) W. Reichel, B. G. Bleakley: *Anal. Chem.*, **46**, 59 (1974).
- 16) M. Thompson, B. Pahlavanpour, S. J. Walton, G. F. Kirkbright: *Analyst* (London), **103**, 705 (1978).
- 17) 斉 加美彦, 池田友成: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **30**, 684 (1981).
- 18) 姫野研一, 柳澤和博, 幸 豊博, 中村 靖: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **33**, T43 (1984).
- 19) 中村 靖, 福田隆之: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **39**, T17 (1990).
- 20) O. Kujirai, M. Kohri, K. Yamada, H. Okochi: *Anal. Sci.*, **6**, 379 (1990).
- 21) G. P. Van Der Kelen: *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **65**, 343 (1956).
- 22) A. J. Quick, R. Adams: *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 805 (1922).
- 23) G. E. F. Lundell, H. A. Bright, J. I. Hoffman: "Applied Inorganic Analysis" 2nd Ed., p. 259 (1953), (J. Wiley & Sons, New York).
- 24) 大西 寛, 柏木保人: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **28**, 619 (1979).

要 旨

黒鉛炉原子吸光法による高塩濃度廃水中の無機ヒ素(III,V)と有機ヒ素の分別定量のために、水酸化ランタン共沈分離と蒸留分離を用いる前分離操作を検討した。ジメチルアルシン酸、モノメチルアルソン酸、*p*-アミノフェニルアルソン酸共存のときに、無機ヒ素は水酸化ランタン共沈分離(pH 12以上)で選択的に分離できた。無機ヒ素を分離した後の有機ヒ素を含む廃水試料を2.75 M H₂SO₄、4 M HClとし、塩化第一スズを添加して還元蒸留すると、全有機ヒ素がクロロアルシン類として定量的に分離された。この無機ヒ素と全有機ヒ素の分別定量法を高塩濃度の実廃水に良好に適用できた。廃水試料100 mlについての検出限界(3 σ)は、無機ヒ素では0.3、有機ヒ素では2.3 $\mu\text{g dm}^{-3}$ であった。