

報 文

固相抽出法による環境水中のヒ素(III)及びヒ素(V)の簡便な
現場同時捕集濃縮/定量奥村 稔^①, 藤永 薫^①, 清家 泰^①, 永田 美香^①, 松尾 修志^①A simple *in situ* preconcentration for the simultaneous determination of
arsenic(III) and arsenic(V) in environmental water samples based on
solid-phase extractionMinoru OKUMURA^①, Kaoru FUJINAGA^①, Yasushi SEIKE^①,
Mika NAGATA^① and Shuji MATSUO^①^① Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University, 1060, Nishikawatsu-cho, Matsue-shi,
Shimane 690-8504

(Received 14 July 2003, Accepted 1 October 2003)

A simple *in situ* preconcentration method using solid-phase extraction for the simultaneous determination of arsenic(III) (arsenite) and arsenic(V) (arsenate) in environmental water samples has been developed, followed by hydride generation-atomic absorption spectrometry. This method is based on the simultaneous collection of arsenic(III) and arsenic(V) and their successive elution from a small column packed with a zirconium-loaded sorbent. A water sample was taken into a graduated syringe to prevent the oxidation of arsenic(III) to arsenic(V) by air. The water sample (pH 4.5) was passed through a small column to collect arsenic(III) and arsenic(V) onto it. The retained arsenic(III) and arsenic(V) were quantitatively eluted with 0.5 mol/l hydrochloric acid and then a 0.5 mol/l sodium hydroxide solution, respectively. The proposed method is applicable to brackish and sea-water samples as well as fresh-water samples.

Keywords : determination of arsenic(III) and arsenic(V); arsenite; arsenate; preconcentration; solid phase extraction.

1 緒 言

環境水中の無機態ヒ素はヒ素(III) (亜ヒ酸) とヒ素(V) (ヒ酸) として溶存する。これらの化学種の溶存状態は水域の酸化・還元的水環境の影響を強く受ける。特に、夏季に水が停滞して汚濁が進むような閉鎖性水域、湖沼や海洋沿岸域の低水層は有機物の酸化分解に伴う溶存酸素の消費により還元的環境になる。このような溶存酸素の無い還元的な水域ではヒ素(III) が度々主要な化学種として溶存する¹⁾²⁾。無機態ヒ素のうち、ヒ素(III) は著しく毒性が強く、このためにヒ素(III) とヒ素(V) の分別した定量法が望ま

れている³⁾。ヒ素(III) とヒ素(V) の分別定量法として、ジチオカルバミン酸による溶媒抽出法⁴⁾⁵⁾、陰イオン交換カラムによるクロマトグラフ法^{6)~8)}、また固相として陰イオン交換基やオクタデシル基結合型シリカゲル^{9)~11)}、スズ担持シリカゲル¹²⁾、ジチオカルバミン酸樹脂¹³⁾を利用した固相抽出法が研究されてきた。特に、固相抽出法は多量の有機溶媒を用いないために、環境に対して安全で簡便な方法と考えられている。しかし、これらの固相抽出法はヒ素(III) あるいはヒ素(V) の分離濃縮のためのものであり、もう一方の化学種の濃度を決定するには、全ヒ素濃度([ヒ素(III)]+[ヒ素(V)]) から分離した化学種の濃度を引いて求めるか、あるいは捕集されないで流出した化学種を直接に分析する必要があった。更に環境水中のヒ素(III)

^① 島根大学総合理工学部: 690-8504 島根県松江市西川津町 1060

とヒ素(V)の分別定量法を行う際に、試料水の採取、運搬、保存、分析操作中にヒ素(III)がヒ素(V)に酸化されるという問題がある^{7,8)}。このため、Roig-Navarroらは試料水を4℃で保存し、1日以内での分析を推奨している⁷⁾。

著者らは、閉鎖性汽水域における水質特性に注目し、研究を進めている。特に微生物活動の影響を受けやすい栄養塩リン酸イオン¹⁴⁾やアンモニウムイオン¹⁵⁾、水質汚濁の著しい還元的環境で生成される鉄(II)¹⁶⁾、マンガン(II)¹⁷⁾、硫化水素¹⁸⁾、チオ硫酸イオンと亜硫酸イオン¹⁹⁾等については試料水の採取時やその保存中に濃度に変化しやすいために、採水現場で迅速・簡便に捕集濃縮できる現場固相抽出法を開発し、適用してきた²⁰⁾。

今回、ヒ素(III)とヒ素(V)を現場で捕集・濃縮し、研究室に持ち帰った後、溶離定量する現場固相抽出法を確立した。ヒ素(III)とヒ素(V)の捕集は、陽イオン交換基結合型シリカゲルに担持したジルコニウムに対する亜ヒ酸及びヒ酸の親和性に基づく。この方法では、ヒ素(III)とヒ素(V)を同時に一つの小型カラムに捕集し、分別溶離する。このため、煩雑な操作がなく、ヒ素(III)とヒ素(V)の同時捕集濃縮が可能である。小型カラムに捕集されたヒ素(III)とヒ素(V)は少なくとも3日間は安定なため、試料の運搬、保存に都合が良い。また、本法では試料水採取後の現場での簡便な捕集操作とヒ素(III)の空気酸化防止のために、試料水の分取や捕集操作はすべて注射器を用いた。

2 実 験

2.1 試薬及び装置

2.1.1 試薬 ヒ素(III)標準溶液(1000 mg/l): 三酸化二ヒ素 0.1320 gを1 mol/l水酸化ナトリウム溶液 10 mlに溶解後、水で希釈し、2 mol/l塩酸溶液 10 mlを加えて100 mlとした。標準溶液は、月に一度作り替えた。

ヒ素(V)標準溶液(1000 mg/l): ヒ酸カリウム 0.2403 gを水に溶解し、2 mol/l塩酸 10 mlを加えて100 mlとした。

酢酸系緩衝溶液(pH 4.5): 0.2 mol/l酢酸溶液 500 mlに1 mol/l水酸化ナトリウム溶液を添加してpHを4.5に調整し、使用した。

テトラヒドロホウ酸ナトリウム(STB)溶液(2.5 w/v%)溶液: テトラヒドロホウ酸ナトリウム(原子吸光分析用試薬, 和光純薬製) 12.5 gを水に溶解し、1 mol/l水酸化ナトリウム溶液 12.5 mlを加え、500 mlとした。この溶液は、使用の都度調製した。

ヨウ化カリウム溶液(50 w/v%): ヨウ化カリウム 25 gを水に溶かし、50 mlとした。この溶液は、使用の都度調製した。

ジルコニウム溶液(0.1 mol/l): 硝酸ジルコニル

($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) 66.82 gを水に溶解して1 lとし、メンブランフィルター(孔径 0.45 μm , Millipore製)で濾過して原液とした。使用の都度、適宜希塩酸で希釈して用いた(1.0 mol/l塩酸溶液になるように調整)。

塩酸はヒ素分析用試薬(関東化学製)を使用した。その他試薬類は市販特級品を使用した。また、水はMilli-Q水(Waters製)を使用した。

固相抽出のための小型カラムとして、Sep-Pak Acell Plus CMカートリッジ(Waters製)を使用した。このカートリッジには、陽イオン交換基結合型シリカゲル 360 mgが充填されている。

2.1.2 装置 日立製 Z5000 型原子吸光光度計と日立 HFS-2 型水素化物発生装置を使用した。水溶液の pH は堀場製 M8-s pH メーターで測定した。

2.2 実験操作

2.2.1 ジルコニウム担持カラムの調製 Sep-Pak Acell Plus CM カートリッジに 0.25 mol/l 塩酸 5 ml と水 50 ml を順次通した。次に、2 mol/l 塩化ナトリウム溶液 5 ml, 更に水 50 ml を通した。このカートリッジに、0.1 mol/l ジルコニウム溶液 40 ml を通水速度 4 ml/min で通水して、ジルコニウム担持カラム(Zr-SP)を調製した。このときのジルコニウム担持量は約 50 mg Zr/g であった。

2.2.2 ヒ素(III)及びヒ素(V)の測定 ヒ素(III)とヒ素(V)の定量は、いずれも次の水素化物発生-原子吸光光度法²¹⁾によった。

試料水 20 ml に濃塩酸 3.5 ml と 50% ヨウ化カリウム溶液 1.5 ml を加えた。この溶液を測定試料溶液とした。3チャンネル定量ポンプにより、水素化物発生装置のマニホールに測定試料溶液、2.5% STB 溶液、キャリアー 5% 塩酸を一定時間自動吸引した。ここで発生した水素化ヒ素をアルゴンガスにより原子吸光光度計の空気・アセチレンフレーム上の石英吸収セル管に導入し、ヒ素の吸光度を波長 193.7 nm で測定した。

2.2.3 標準定量操作 ヒ素(III)とヒ素(V)を含む試料水 50 ml を 50 ml 用注射器に採取した(注射器には、あらかじめかくはん用のガラスビーズ(4 mm 径)を入れておいた)。この試料水に別の注射器を用いて酢酸系緩衝溶液 2 ml を添加した。この溶液を流量 20 ml/min で Zr-SP に通水して、ヒ素(III)とヒ素(V)を同時捕集した。この Zr-SP に対して、初めに 0.5 mol/l 塩酸 50 ml を 1 ml/min の流量で通してヒ素(III)を溶離した。次に、0.5 mol/l 水酸化ナトリウム溶液 25 ml を 1 ml/min の流量で通してヒ素(V)を溶離した。溶離したヒ素(III)とヒ素(V)は、それぞれ前節 2.2.2 の測定法により定量した。

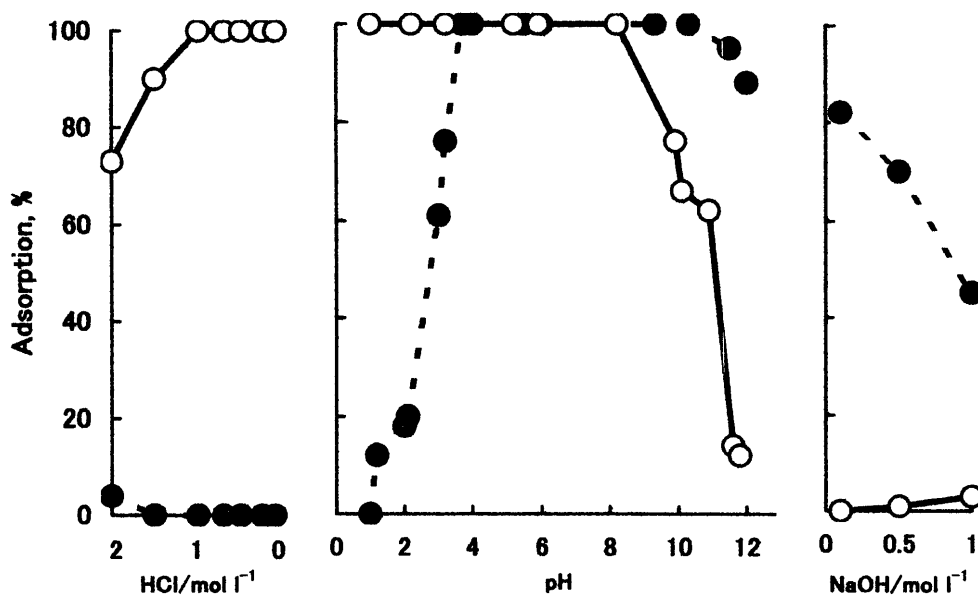


Fig. 1 Effect of pH on the adsorption of As(III) and As(V)

●: As(III); ○: As(V)

3 結果と考察

3.1 ジルコニウム担持カラムの調製の検討

塩酸濃度 0~3 mol/l の 0.05 mol/l ジルコニウム溶液 40 ml を Sep-Pak カートリッジに通すことによりジルコニウムの担持量の変化を調べた。塩酸を加えないときのジルコニウム溶液の pH は 1.6 となるが、この pH 1.6 から 1.0 mol/l 塩酸溶液まではジルコニウム担持量は塩酸濃度の増加とともに大きくなった。しかし、1.0 mol/l 以上では担持量はほぼ一定となった。このため、ジルコニウム溶液の塩酸濃度を 1.0 mol/l とした。

Sep-Pak カートリッジに通水するジルコニウム溶液 (1.0 mol/l 塩酸溶液) の濃度を 0.01~0.15 mol/l の範囲で変えて、担持量の変化をみた。担持量は 0.01 から 0.10 mol/l まで直線的に増加したが、0.10 mol/l 以上ではほぼ一定になった。ジルコニウム濃度は 0.10 mol/l とした。

また、0.10 mol/l ジルコニウム溶液 (1.0 mol/l 塩酸溶液) を用いて、担持量への通水速度の影響を検討した。通水速度 1~4 ml/min で、担持量は一定であったが、それ以上の速度ではわずかに減少した。このため、通水速度は 4 ml/min とした。

3.2 ジルコニウム担持カラムへのヒ素(III)及びヒ素(V)の吸着の検討

ヒ素濃度 50 µg/l のヒ素(III)溶液とヒ素(V)溶液 50 ml を Zr-SP に通水することにより、ヒ素(III)とヒ素(V)の吸着に及ぼす pH の影響と試料水の通水速度の影響を検討した。吸着率は、流出液中のヒ素(III)あるいはヒ素(V)

濃度から求めた。

3.2.1 pH の影響 ヒ素(III)及びヒ素(V)の吸着に及ぼす pH の影響を Fig. 1 に示す。溶液の pH は希塩酸及び希水酸化ナトリウム溶液で調整した。ヒ素(III)は pH 1.0 以上で吸着をし、pH 3.8~10 の pH 範囲で定量的に吸着した。pH 1.0 以下の塩酸溶液ではヒ素(III)は吸着しない。一方、ヒ素(V)は、pH 8.0 から 1.0 mol/l 塩酸までの水溶液で定量的に吸着した。しかし、0.1 mol/l 以上の水酸化ナトリウム溶液ではほとんど吸着しない。この結果から、ヒ素(III)とヒ素(V)は pH 3.8~8.0 の pH 範囲で同時に吸着することが分かった。このため、pH 4.5 でヒ素(III)とヒ素(V)を Zr-SP に同時捕集することにした。

このように、Zr-SP に対するヒ素(III)とヒ素(V)の吸着挙動が pH によって異なるのは、Zr-SP のジルコニウムに吸着する際の亜ヒ酸としてのヒ素(III)とヒ酸としてのヒ素(V)の溶存化学種の違いに基づくものと考えられる。亜ヒ酸の酸解離定数は $pK_{a1} = 9.22$ 、ヒ酸の酸解離定数は $pK_{a1} = 2.19$, $pK_{a2} = 6.94$, $pK_{a3} = 11.50$ である²³⁾。このように亜ヒ酸の酸解離定数はヒ酸の酸解離定数より約 10^7 倍低い。酸性溶液中では非解離型の亜ヒ酸が非解離型のヒ酸よりもより安定に存在できると考えられる。ジルコニウムへのヒ素(III)及びヒ素(V)の吸着は、ジルコニウムに結合した水酸基に対するマイナス電荷を持つ解離型の亜ヒ酸及びヒ酸と考えられる。このため、酸解離定数が大きくて酸解離のしやすいヒ素(III) (ヒ酸)が、解離のしにくいヒ素(V) (亜ヒ酸)よりもより pH の低い溶液 (塩酸濃度の高い溶液) からでも吸着すると考えられる。一方、pH の高い水酸化ナトリウム溶液では、ヒ素(III)、ヒ素(V)

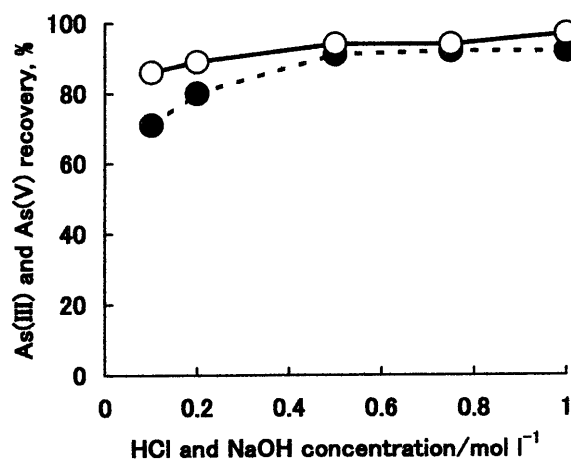


Fig. 2 Effect of respective concentration of HCl and NaOH on As(III) and As(V) recovery

●: As(III) elution by 50 ml of HCl solution as an eluent; ○: As(V) elution by 50 ml of NaOH solution as an eluent

共に吸着が悪くなる。水溶液中の水酸化物イオン濃度の増加に伴い、水酸化物イオンが Zr-SP のジルコニウムに吸着される。この競争的な吸着の結果、ヒ素(III) 及びヒ素(V) の吸着が抑制されると考えられる。

3・2・2 試料水の通水速度 ヒ素(III) 溶液及びヒ素(V) 溶液 (50 µg As/l, pH 4.5) のそれぞれ 50 ml を通水速度 1~25 ml/min の範囲で Zr-SP に通した。ヒ素(III) とヒ素(V) は、いずれの通水速度でも定量的に Zr-SP に吸着した。このように迅速な吸着が可能なことから、現場で試料水を注射器に採取し、直ちに手動操作 (通水速度 20~25 ml/min) でヒ素(III) とヒ素(V) の Zr-SP への捕集が可能である。

3・3 ジルコニウム担持カラムからのヒ素(III) 及びヒ素(V) の溶離

3・3・1 ヒ素(III) の溶離 Fig. 1 から明らかなように、ヒ素(V) は塩酸濃度 1.0 mol/l までの酸性溶液で定量的に吸着する。しかし、ヒ素(III) は pH 1.0 以下の塩酸溶液中で Zr-SP に吸着しない。この実験結果から、ヒ素(III) は塩酸溶液で脱着すると推定され、塩酸溶液による溶離について検討した。Fig. 2 に塩酸溶液 50 ml を用いて溶離したときの塩酸濃度の影響を示す。0.5 mol/l 以上の濃度で定量的に溶離できる。このため、溶離液としての塩酸濃度を 0.5 mol/l とした。一方、この濃度ではヒ素(V) は溶離しなかった。

溶離液として 0.5 mol/l 塩酸溶液を用いたときの溶離に及ぼす溶離液量の影響を Fig. 3 に示す。ヒ素(III) の溶離は少量の溶離液量では不十分で、25 ml で回収率約 80% となった。このため、定量的な溶離を行うために溶離液量

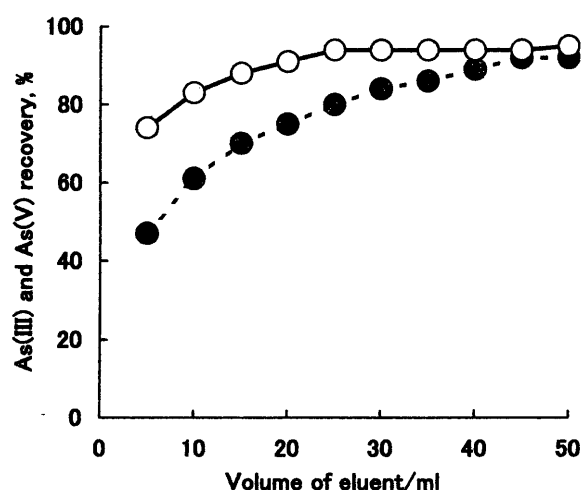


Fig. 3 Effect of eluent volume on As(III) and As(V) recovery

●: As(III) elution by 0.5 mol/l HCl solution as an eluent; ○: As(V) elution by 0.5 mol/l NaOH solution as an eluent

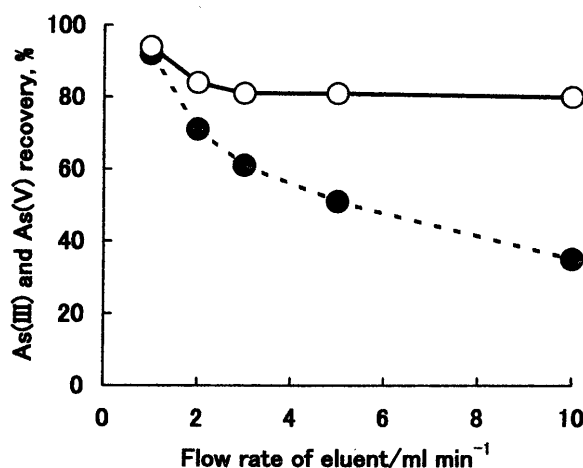


Fig. 4 Effect of flow rate of eluent on As(III) and As(V) recovery

●: As(III) elution by 50 ml of 0.5 mol/l HCl solution as an eluent; ○: As(V) elution by 25 ml of 0.5 mol/l NaOH solution as an eluent

を 50 ml とした。

溶離に際し、溶離液の Zr-SP に対する通水速度について 1~10 ml/min の範囲で検討した。結果を Fig. 4 に示す。通水速度の影響は非常に大きく、速度が大きくなると急激に回収率が悪くなった。このため、ヒ素(III) の溶離に際し、0.5 mol/l 塩酸 50 ml を用い通水速度 1 ml/min で溶離を行うことにした。

3・3・2 ヒ素(V) の溶離 Fig. 1 から明らかなように、ヒ素(III) とヒ素(V) は共に pH の高い水酸化ナトリウム溶液では吸着が抑制される。特にヒ素(V) は 0.1 mol/l 以

Table 1 Recovery of arsenic(III) and arsenic(V)

Sample	As(III)					As(V)				
	Added/ $\mu\text{g l}^{-1}$	Found/ $\mu\text{g l}^{-1}$	Recovery		RSD ($n = 5$)	Added/ $\mu\text{g l}^{-1}$	Found/ $\mu\text{g l}^{-1}$	Recovery		RSD ($n = 5$)
			$\mu\text{g l}^{-1}$	%				$\mu\text{g l}^{-1}$	%	
Distilled water	50.0	45.6	45.6	91	3.5	50.0	47.5	47.5	95	2.1
River water	0	<0.5	—	—	—	0	<0.3	—	—	—
	25.0	22.2	22.2	89	3.8	25.0	23.8	23.8	95	3.1
Brackish water	0	<0.5	—	—	—	0	0.8	—	—	—
(Salinity, 30.5)	25.0	24.2	24.2	97	3.0	25.0	26.0	25.2	101	2.8

River water sample and Brackish water sample were taken from Hii river and brackish Lake Nakaumi, respectively.

上の濃度の水酸化ナトリウム溶液では吸着しないことから, 水酸化ナトリウム溶液 50 ml による溶離について検討した. ヒ素(V) の溶離に及ぼす水酸化ナトリウム濃度の影響を Fig. 2 に示す. 水酸化ナトリウム濃度 0.5 mol/l 以上で定量的に溶離できる. このため, 0.5 mol/l 水酸化ナトリウム溶液をヒ素(V) の溶離液として用いた.

0.5 mol/l 水酸化ナトリウム溶液をヒ素(V) の溶離液として用いたとき, 溶離液量の溶離に及ぼす影響を Fig. 3 に示す. 溶離液 25 ml 以上で定量的に溶離できた. このことから, 溶離液量を 25 ml とした.

また, 溶離液量 25 ml を用いたときの溶離に及ぼす溶離液の通水速度の影響を Fig. 4 に示す. ヒ素(III) 溶離のときと同様に, 通水速度が速くなると著しくヒ素(V) の回収率が低下する. このため, ヒ素(V) の溶離に際し, 0.5 mol/l 水酸化ナトリウム溶離液 25 ml を通水速度 1 ml/min で通すことにした. あらかじめ 3・3・1 に従って Zr-SP からヒ素(III) を溶離しておけば, 0.5 mol/l 水酸化ナトリウム溶離液 25 ml でヒ素(V) のみが溶離できる.

3・4 共存塩類の影響

本法を海水及び汽水への適用を検討するために, 人工海水とその希釈溶液を用いて塩分の影響について調べた. 人工海水は Lyman らの方法により調製した²³⁾. この海水 1 kg には, 塩化ナトリウム (23.487 g), 塩化マグネシウム (4.981 g), 硫酸ナトリウム (3.917 g), 塩化カルシウム (1.102 g), 塩化カリウム (0.664 g), 臭化カリウム (0.096 g), ホウ酸 (0.026 g), 塩化ストロンチウム (0.024 g), フッ化ナトリウム (0.003 g) が高濃度に含まれている. ヒ素(III), ヒ素(V) の定量は共に塩分の影響を受けなかった. また, ジルコニウムに親和性のあるフッ化物イオン, リン酸態リンについて調べたところ, それぞれ少なくとも 5 mg F/l, 1 mg P/l まで影響を受けなかった. このように, 本法は海水のような高濃度に塩類を含む溶液にも適用できる.

3・5 回収, 分析精度, その他の因子

本法により, ヒ素(III) とヒ素(V) はいずれも少なくとも 100 $\mu\text{g As/l}$ まで定量的に回収された. Table 1 に蒸留水におけるヒ素(III) とヒ素(V) の回収とその相対標準偏差 (RSD) を示す. また, 実試料として河川水及び汽水へのヒ素(III) とヒ素(V) の添加・回収実験の結果も示す. いずれも定量的に回収されている. 回収の RSD は, ヒ素(III) について 3~4%, ヒ素(V) について 2~3% であった. また, Zr-SP に捕集されたヒ素(III) とヒ素(V) は, その Zr-SP の両端をゴムキャップで密栓しておけば少なくとも 3 日間は安定であった.

3・6 試料液量と濃縮効果

本法では現場で使用できる捕集濃縮法として捕集には注射器を利用した. 現場で簡便に使用できる注射器は最大 200 ml である. このため人工海水及びその希釈水を用いて濃縮効果を検討した. 試料水 200 ml まではヒ素(III) とヒ素(V) は共に定量的に回収できた. この結果, 200 ml の海水, 汽水及び淡水試料を用いたとき, ヒ素(III) とヒ素(V) の濃縮効率はそれぞれ 4 倍と 8 倍である.

3・7 汽水試料への適用

1999 年 8 月に本研究により確立した方法を鳥根県「中海」の汽水試料に適用した. 試料水は小型船上から採水器で採取後, 直ちに 50 ml 注射器に分取し, 2・2・3 の標準定量操作に従いヒ素(III) とヒ素(V) を Zr-SP に捕集した. この Zr-SP は研究室に持ち帰り, 溶離後水素化物発生-原子吸光法により定量した. 試料水を採取した水域は, しゅんせつのために周囲より深く掘り下げられて水深約 16 m のくぼ地になっている (周囲の湖底平坦な部分は水深約 6 m). この水域では年間を通して塩分躍層があり成層している. 特に夏季には水の停滞のために, 湖底付近は還元的な雰囲気になる.

Fig. 5 にヒ素(III), ヒ素(V) 及び溶存酸素濃度の鉛直分布を示す. 溶存酸素は, 表面水から水深 3 m まではほぼ飽和している. しかし, 塩分躍層のある 3~5 m にか

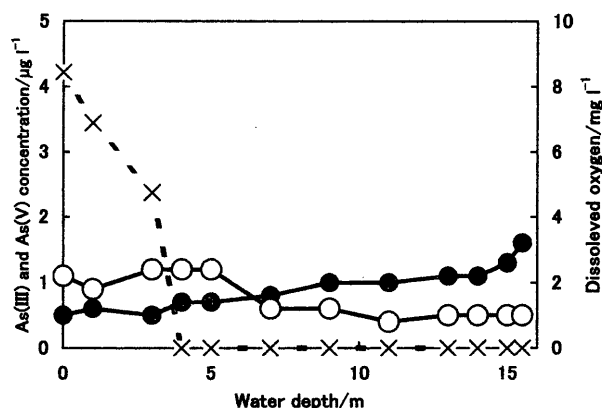


Fig. 5 The vertical distribution of As(III) and As(V) in brackish Lake Nakaumi

●: As(III); ○: As(V); ×: Dissolved oxygen; The water samples were taken from the lake in August, 1999. Dissolved oxygen was measured with a Water Quality Logger Model 3800 (Yellow Spring Instrument) at the sampling site.

て急激に減少し、4 m 以深では溶存酸素が無くなり、還元的水環境になっている。ヒ素(III)とヒ素(V)の鉛直分布もまたこの水環境変化の影響を受けている。酸化的な水環境の表面水0 mから水深5 mまでの間で、ヒ素(V)濃度はヒ素(III)濃度よりも高い。しかし、還元的雰囲気が強くなる7 m以深ではヒ素(III)濃度がヒ素(V)濃度より高くなり、更にこの水域で最も強く還元的になる湖底付近ではわずかにヒ素(III)濃度が上がる。このように、ヒ素(III)とヒ素(V)の濃度分布の変動は酸化・還元的に変化する水環境を反映すると考えられる。

文 献

- 1) J. Hamilton-Taylor, W. Davison: "Physics and Chemistry of Lakes", Edited by A. Lerman, D. Imboden, J. Gat, p. 217 (1995), (Springer-Verlag, Berlin).
- 2) V. P. Evangelou: "Environmental Soil and Water Chemistry", (1998), (J. Wiley & Sons, New York).
- 3) A. D. Aton, L. S. Clesceri, A. E. Greenberg (Ed.): "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 19th Edition, (1995), (American Public Health Association, Washington, D. C.).
- 4) S. A. Amankwah, J. L. Fasching: *Talanta*, **32**, 111 (1985).
- 5) H. Hasegawa, Y. Sohrin, M. Matsui, M. Hojo, M. Kawashima: *Anal. Chem.*, **66**, 3246 (1994).
- 6) S. Yalcin, X. C. Le: *Talanta*, **47**, 787 (1998).
- 7) A. F. Roig-Navarro, Y. Martinez-Bravo, F. J. Lopez, F. Hernandez: *J. Chromatogr. A*, **912**, 319 (2001).
- 8) M. Segura, J. Munoz, Y. Madrid, C. Camara: *Anal. Bioanal. Chem.*, **374**, 513 (2002).
- 9) S. Yalcin, X. C. Le: *J. Environ. Monit.*, **3**, 81 (2001).
- 10) M. Sperring, X. Yin, B. Welz: *Spectrochim. Acta*, **46B**, 1789 (1991).
- 11) D. Pozebon, V. L. Dressler, J. A. Gomes, A. J. Curtius: *Talanta*, **45**, 1167 (1998).
- 12) E. Russeva, I. Havezov, A. Detcheva: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **347**, 320 (1993).
- 13) W. Wakui, S. A. Ndiaye, H. Matsunaga, T. Yokoyama, K. Akiba: *Anal. Sci.*, **14**, 299 (1998).
- 14) M. Okumura, Lue Tong, K. Fujinaga, Y. Seike: *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370**, 104 (2001).
- 15) 奥村 稔, 本多佐知子, 藤永 薫, 清家 泰: 第60回分析化学討論会講演要旨集, p. 25 (1999).
- 16) M. Okumura, Y. Seike, K. Fuginaga, K. Hirao: *Anal. Sci.*, **13**, 231 (1997).
- 17) M. Okumura, T. Anate, K. Fujinaga, Y. Seike: *Anal. Sci.*, **18**, 1093 (2002).
- 18) M. Okumura, N. Yano, K. Fujinaga, Y. Seike, S. Matsuo: *Anal. Sci.*, **15**, 427 (1999).
- 19) 奥村 稔, 藤永 薫, 清家 泰, 永島明人: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **47**, 985 (1998).
- 20) 奥村 稔: 海洋化学研究, **15**, 97 (2002).
- 21) 辻 治雄, 玉利祐三, 片桐さやか, 山崎賢司, 日下 譲: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **40**, T97 (1991).
- 22) 田中信行, 杉 晴子訳: "錯形成反応", p. 268 (1965), (産業図書); A. Ringbom: "Complexation in Analytical Chemistry", (1963), (J. Wiley & Sons, New York).
- 23) J. P. Riley, G. Skirrows: "Chemical Oceanography 1", p. 648 (1965), (Academic Press, New York).

要 旨

環境水中のヒ素(III) (亜ヒ酸) とヒ素(V) (ヒ酸) を同時に小型カラムに吸着捕集し、液性の異なる溶離液によりヒ素(III) とヒ素(V) を順次溶離回収する固相抽出法に基づく捕集濃縮法を開発した。小型カラムとして、陽イオン交換基結合型シリカゲルを充填したカートリッジ (Sep-Pak CM カートリッジ) にジルコニウムを担持し、ジルコニウム担持カラム (Zr-SP) を調製した。Zr-SP に対するヒ素(III) 及びヒ素(V) の吸着・脱着は水溶液の pH に依存するが、その挙動は異なった。ヒ素(III) は pH 3.8~10 の範囲で定量的に吸着するが、一方、ヒ素(V) は pH 8.0 以下で定量的に吸着した。また、脱着については、ヒ素(III) は酸性溶液及び塩基性溶液で、またヒ素(V) は塩基性溶液でできることを見いだした。この pH による吸着・脱着挙動の違いを利用して、pH 4.5 でヒ素(III) とヒ素(V) を Zr-SP に同時捕集した。この Zr-SP に、まず 0.5 mol/l 塩酸を通してヒ素(III) を溶離し、更に 0.5 mol/l 水酸化ナトリウム溶液を通して残ったヒ素(V) をそれぞれ分別溶離した。溶離したヒ素(III) 及びヒ素(V) はそれぞれ水素化物発生-原子吸光度法で定量した。本法は簡便で、フィールドワークにおける現場法として活用でき、汽水試料に適用した。