報 文

メンブランフィルターへの固相抽出による As(III) 及び As(V) の目視分別分析

舟山 剛史¹, 水口 仁志^{®1}, 志田 惇一¹

メンブランフィルターへの固相抽出によるヒ素(III) 及びヒ素(V) の目視分別分析法を開発した。ヒ素(III) とジベンジルジチオカルバミン酸 (DBDTC) の錯体は減圧ろ過によって親水性ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製のメンブランフィルターに定量的に捕集された。ヒ素(V) は捕集されずにろ液へと移るが、L-システインを還元剤に用いてヒ素(III) へ還元することで同様の操作でメンブランフィルター (MF) に捕集された。ヒ素(III) 錯体を捕集したフィルターに銅(II) 水溶液を接触させると、MF は銅(II) 錯体への変換によって黄色に着色し、色の濃淡によってヒ素の濃度を目視で分析できることが分かった。試料体積が 5 cm³ の場合、目視での検出限界は 2 µg dm⁻³ であった。また、反射吸収測定では 0–20 µg dm⁻³ の範囲で直線の検量線が得られ、検出限界は 0.2 µg dm⁻³ であった。遷移金属イオンによる妨害は、あらかじめ pH 7.0 において DBDTC 錯体を形成させ、この沈殿をろ過分離することで回避された。また、本法を河川水試料へ適用したところ、µg dm⁻³ レベルのヒ素(III) 及びヒ素(V) の目視分別分析が可能であった。

1 緒 言

ヒ素は自然界に広く存在する元素であるが、高濃度のヒ素を含む水の長期に渡る飲用によって様々な中毒症状が引き起こされることが知られている。世界保健機関 (WHO) では飲料水中のヒ素の基準を 0.01 mg dm⁻³ としているが¹⁾、特に上水道が整備されていない発展途上国では、ヒ素に汚染された井戸水の飲用による健康被害が問題となっている。ヒ素は化学種によって毒性の強弱に違いがあり、分析にあたっては全量とともに化学形態に関する情報も重要視される。汚染地下水中では、ヒ素は主に無機態の化合物としてよくみられ、高い毒性をもつヒ素(III) とヒ素(V) の分別定量が必要である。またヒ素(III) は、試料の置かれる雰囲気によって比較的早く酸化される傾向にあるため²⁾、より正確な分析を行うためには、試料採取後ただちに定量操作を行うことが必要である。

ヒ素の分析法としては、水素化物発生-原子吸光分析法、誘導結合プラズマ原子発光分析法、誘導結合プラズマ質量分析法などの分析機器と、様々な前段分離・濃縮法を組み合わせた高感度な形態別定量法がこれまでに提案されている³⁾。しかしこれら手法は、高価な機器と分析技術者の熟練、さらには頻繁な装置メンテナンスが要求されるため、十分な設備が整っていない場所において日常的に用いるに

は不向きである。ヒ素を簡便に検出する手法としては、古くから Gutzeit 法やモリブデンブルー法が広く用いられてきた⁴⁾。これらの手法と適切な前処理法との組み合わせによる簡便な分別定量法もこれまでに提案されている。岡本らは、硫酸バリウムによるヒ素(V) の選択的な共沈と、Gutzeit 法に基づく発色を組み合わせることでヒ素の分別定量を行っている⁵⁾。また Hu らは、適切な酸化剤または還元剤を用いることでヒ素(III) またはヒ素(V) のどちらか一方をモリブデンブルー法によって比色定量する手法を報告している⁶⁾。しかしながら Gutzeit 法では、猛毒のアルシンガスや水銀を含有する廃棄物が発生するため、今日の意味においては必ずしも望ましい手法であるとは言いがたく、モリブデンブルー法は、リン酸イオンの共存によって定量が大きく妨害されるという問題がある。一方佐野らは、ヒ素(III) とアンモニウムピロリジンジチオカルバミン酸 (APDC) の錯体のイオン交換樹脂への吸着と、有色の銅(II) 錯体への変換に基づく吸光度定量法を報告している⁷⁾。この方法は、有機溶媒を使用しないという利点があるが、錯体を吸着させたイオン交換樹脂を再度溶液に分散化させるなど、操作上の難点を有していた。

本研究では、ヒ素の新たな分析法を設計するにあたり、メンブランフィルター (MF) への固相抽出に基づく分析法に着目した。MF への固相抽出は微小体積に溶液中の目的成分を濃縮するため大きな濃縮効率が得られ、高感度分析に用いられている⁸⁾。特に、有色の成分を捕集した MF の着色を目視により比較する目視比色法^{9)–17)}は、特殊な測定機

[®] E-mail: mizu@yz.yamagata-u.ac.jp

¹ 山形大学大学院理工学研究科バイオ化学工学専攻: 992-8510
山形県米沢市城南 4-3-16

器を必要としないため現場分析への適用が容易である。本研究では、ヒ素の固相抽出試薬としてジベンジルジチオカルバミン酸ナトリウム (DBDTC) を選択した。DBDTC は生物や環境に対する有害性は今のところ報告されておらず、リン酸イオンとも反応しないため、既存の簡易分析法の問題を克服できる可能性がある。また、S,S 配位子を持つジチオカルバミン酸の誘導体は、酸性溶液中でヒ素(III) と反応して錯体を形成する。この錯体は、汙過によって MF で捕集できるが¹⁸⁾¹⁹⁾、本研究の目指す分別定量法を実現するためには、試料中のヒ素(III) を 1 度の汉過で定量的に捕集する必要がある。本研究では、ヒ素(III) と DBDTC の無電荷錯体が MF への通液で定量的に捕集される条件を見いだした。このときヒ素(V) は、DBDTC と反応せずに MF を通過して汉液へと移ってヒ素(III) と分離された。その後、汉液に還元剤を添加してヒ素(V) をヒ素(III) へと還元した後に DBDTC と反応させて汉過することによって MF に捕集された。本研究ではさらに佐野らの報告⁷⁾を参考にして銅(II) イオンを用いる錯体変換を利用することで MF を黄色に着色させた。その結果、ヒ素の濃度が MF の着色の濃淡で表現でき、目視比色または反射吸収測定によって、簡便かつ高感度な分別定量分析が可能となったので報告する。

2 実 験

2.1 試薬及び器具

ジベンジルジチオカルバミン酸ナトリウム (東京化成工業製) 及びピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム (関東化学製) はエタノールに溶解し、純水で希釈して 0.01 mol dm^{-3} の溶液とした。ヒ素(III) 及びヒ素(V) の標準溶液は、原子吸光分析用ヒ素(III) 標準液 (As_2O_3 塩酸溶液 1000 mg dm^{-3} , 関東化学製), 原子吸光分析用ヒ素(V) 標準液 (H_3AsO_4 硝酸溶液 1000 mg dm^{-3} , Merck Millipore 製) をそれぞれ用いた。硝酸水溶液は、関東化学製有害金属測定用の硝酸を純水で適宜希釈して調製した。硝酸銅(II) 水溶液 ($0.002 \text{ mol dm}^{-3}$) は、硝酸銅(II) 三水和物 (関東化学製) を純水に溶解し、適宜希釈して調製した。その他の試薬は市販特級品を用いた。MF は、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) (東洋濾紙製), 親水性 PTFE (ミリポア製), セルロースアセテート (東洋濾紙製), セルロース混合エステル (東洋濾紙製), ポリエーテルスルホン (ミリポア製), ナイロン (ミリポア製) を使用した。フィルターホルダーはアドバンテック東洋製 KGS-13 型または KGS-04 型を使用した。

2.2 測定装置

溶液の全ヒ素濃度の測定は、誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) 装置 (パーキンエルマー製, ELAN DRC II) を

用いた。着色した MF の反射吸収測定には、二波長フライングスポットスキャニングデンストメーター (島津製作所製, CS-9300-PC) を使用した。

2.3 メンブランフィルターへの捕集率について

ヒ素を含む溶液 50 cm^3 に抽出試薬を加えて錯体形成させ、減圧汉過により MF に通液した。この汉液中のヒ素濃度を ICP-MS により測定し、捕集されずに汉液へと移ったヒ素の量を求めた。本研究では、以下の式により捕集率を定義して、本法に適した抽出試薬と MF の組み合わせをはじめとする諸条件について検討した。

捕集率 (%) =

$$\frac{\text{初期ヒ素量} (\mu\text{g}) - \text{汉液中のヒ素量} (\mu\text{g})}{\text{初期ヒ素量} (\mu\text{g})} \times 100$$

2.4 定量操作

本研究では、最初にヒ素(III) を MF に捕集し、汉液に残ったヒ素(V) をヒ素(III) に還元した後に MF へと捕集することで分別定量を行った。試料溶液 5 cm^3 に 2.5 mol dm^{-3} 硝酸水溶液 0.1 cm^3 を加えて pH 1.3 とした後、 0.01 mol dm^{-3} DBDTC 溶液 0.02 cm^3 を加えて室温にて 10 分間放置して反応を完結させた。この溶液を親水性 PTFE 製の MF (直径 13 mm, 有効汉過面積 0.13 cm^2) に減圧汉過 (0.08 MPa) によって通液させ、ヒ素(III)-DBDTC 錯体を MF に捕集した。この汉液に 2.5 wt% L-システイン水溶液を 0.1 cm^3 加え、 80°C の湯浴中で 25 分間静置してヒ素(V) をヒ素(III) に還元した。溶液を室温まで冷却し、DBDTC 溶液 0.02 cm^3 を加えて 10 分間静置した。この溶液を上記と同様に MF に通液し、ヒ素(V) をヒ素(III)-DBDTC 錯体として捕集した。その後、ヒ素錯体を捕集した MF をフィルターホルダーにセットしたまま $0.002 \text{ mol dm}^{-3}$ 硝酸銅(II) 水溶液を 0.1 cm^3 滴下して 5 分間静置した後、減圧汉過により通液した。MF は銅(II)-DBDTC 錯体への変換により黄色に着色した。この MF を取り出した後ただちに硬質塩化ビニル板上において両面テープで固定し乾燥させた。ヒ素(III) 及びヒ素(V) の目視分析は同時に作成した標準色との比較により行った。また、MF の着色はデンストメーターを用いて反射吸収強度を測定して評価した。このとき、測定波長を 446 nm, ビームサイズを $0.4 \times 5.0 \text{ mm}$ とし、着色部すべてをカバーするようにスキャニングし、得られたデンストグラムのパーク面積で反射吸収強度を評価した。

3 結果と考察

3.1 ヒ素(III)-DBDTC 錯体捕集条件の検討

緒言で述べたように、ヒ素(III) とジチオカルバミン酸

Fig. 1 Comparison of the collection efficiency to membrane filters with APDC

The sample volume was 50 cm³. The concentration of As^{III} was 10 μg dm⁻³. a, nylon (pore size 0.2 μm); b, PTFE (pore size 0.2 μm); c, mixed cellulose ester (pore size 0.2 μm); d, cellulose acetate (pore size 0.2 μm); e, polyether sulfone (pore size 0.22 μm); f, hydrophilic PTFE (pore size 0.2 μm). The error bars show the standard deviation of three repeated measurements.

誘導体との錯体は、溶液中で無電荷錯体を形成し、汙過によって MF へと捕集可能であることが報告されている。Ellis らはヒ素と DBDTC または APDC との錯体を MF に捕集した後に、蛍光 X 線分析法を用いてヒ素濃度を測定しているが、捕集に関する定量的な議論はなされていない¹⁸⁾。本研究の目指す分別定量法を実現するためには、試料中のヒ素(III)を1度の汉過で定量的に MF に捕集することが重要である。また、ヒ素(V)をヒ素(III)と同様に検出するためには、ヒ素(V)からヒ素(III)への定量的な還元が必要となる。そこで本研究では、ヒ素(III)及びヒ素(V)を定量的に MF へ捕集するための最適条件について検討を行った。

3・1・1 抽出試薬及びメンブランフィルターの素材の検討

検討 本研究では、ヒ素の固相抽出試薬として APDC と DBDTC の2種類について検討を行った。また、MF への固相抽出においては MF の素材により捕集挙動が異なるため¹⁶⁾²⁰⁾、錯体捕集に用いる MF の素材についても同様に検討を行った。本研究では、ナイロン製、PTFE 製、セルロース混合エステル製、セルロースアセテート製、ポリエーテルスルホン製、親水性 PTFE 製の6種類の MF について、公称孔径の近いものを用いてヒ素(III)錯体捕集率を調査した。抽出試薬として APDC を用いたときの各素材の MF に対するヒ素(III)捕集率を Fig. 1、抽出試薬として DBDTC を用いたときの各素材の MF に対するヒ素(III)捕集率を Fig. 2 に示した。APDC を用いた場合の捕集率は40~90%程度であり、最も高いもので PTFE 製、ポリエーテルスル

Fig. 2 Comparison of the collection efficiency to membrane filters with DBDTC

The concentrations of As^{III} were 2 μg dm⁻³ (the left bar) and 10 μg dm⁻³ (the right bar). The sample volume was 50 cm³. a, nylon (pore size 0.2 μm); b, PTFE (pore size 0.2 μm); c, mixed cellulose ester (pore size 0.2 μm); d, cellulose acetate (pore size 0.2 μm); e, polyether sulfone (pore size 0.22 μm); f, hydrophilic PTFE (pore size 0.2 μm). The error bars show the standard deviation of three repeated measurements.

ホン製 MF を用いた場合に、それぞれ 90%、92% であった。一方 DBDTC を用いた場合では、ヒ素(III)濃度 10 μg dm⁻³ としたとき、ナイロン製 MF を除く5種類の MF で、95% を超える高い捕集率を示した。また、ヒ素(III)濃度 2 μg dm⁻³ とした場合には、95% 以上の捕集率を示したのは PTFE 製、ポリエーテルスルホン製、親水性 PTFE 製 MF であり、特に親水性 PTFE 製 MF を用いた場合が最も安定かつ高い捕集率を示した。以上の結果より、本研究では、μg dm⁻³ オーダーでのヒ素に対する濃度依存性の小さい、DBDTC と親水性 PTFE 製 MF の組み合わせを採用した。

3・1・2 メンブランフィルターの孔径の検討

親水性 PTFE 製 MF について ヒ素(III)-DBDTC 錯体捕集率に対する MF の孔径の影響について調査を行い、その結果を Fig. 3 に示した。ヒ素(III)濃度 10 μg dm⁻³ の場合、孔径 0.2 μm では捕集率は 98% となったが、0.45 μm、1.0 μm では捕集率はそれぞれ 89%、90% となった。一方、ヒ素(III)濃度を 2 μg dm⁻³ とした場合には、0.45 μm、1.0 μm で捕集率の大きな低下が見られた。したがって本研究では、孔径 0.2 μm の親水性 PTFE 製 MF を用いることとした。

3・1・3 錯体生成における pH の影響

ヒ素(III)-DBDTC 錯体捕集率に対する試料溶液の pH の影響を調査 し、その結果を Fig. 4 に示した。捕集率は硝酸濃度が 0.025 ~ 0.1 mol dm⁻³ (pH 1.0 ~ 1.6) の間で最大かつ一定と

Fig. 3 Effect of the pore size of MF to the collection efficiency

The concentrations of As^{III} were $2 \mu\text{g dm}^{-3}$ (the left bar) and $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ (the right bar). The sample volume was 50 cm^3 . A membrane filter made of hydrophilic PTFE was used. The error bars show the standard deviation of three repeated measurements.

Fig. 4 Effect of the pH on the collection efficiency

The concentration of As^{III} was $10 \mu\text{g dm}^{-3}$. The sample volume was 50 cm^3 .

なった。したがって本研究では、試料溶液の硝酸濃度を 0.05 mol dm^{-3} (pH 1.3) として以後の実験を行った。

3.1.4 ヒ素(V)の還元及びメンブランフィルターへの捕集 ヒ素(V)を定量的に還元し、MFへと捕集するための最適な実験条件について検討を行った。ヒ素(V)からヒ素(III)への還元剤として用いることのできるものには、チオ硫酸ナトリウム⁷⁾、ヨウ化カリウム²¹⁾、二亜硫酸ナトリウム²²⁾、チオグリコール酸ナトリウム²³⁾、L-システイン²⁴⁾があり、本研究においてもこれらを用いて還元条件の検討を行った。還元剤にヨウ化カリウム、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸ナトリウム、二亜硫酸ナトリウム

Fig. 5 Comparison of the reducing condition of As^{V}

Plots: ●, L-cys 0.5 %; ○, L-cys 0.2 %; ▲, L-cys 0.1 %; □, L-cys 0.05 %; ◆, L-cys 0.01 %. The concentration of As^{V} was $10 \mu\text{g dm}^{-3}$. The sample volume was 50 cm^3 .

を用いた場合、MFは有色の析出物によって着色し、目視による分析を妨害した。本研究では、還元剤にL-システインを用いて湯浴中で反応させることにより、定量的な還元を達成し、MFへの着色による妨害も回避することができた。Fig. 5にL-システイン濃度と反応時間及び捕集率の関係を示した。試料溶液中のL-システインの最終濃度を0.05 wt%として80℃の湯浴中で反応時間を20~30分間としたとき、捕集率は97%となった。したがって、本研究におけるヒ素(V)還元時の最適条件は、L-システイン濃度を0.05 wt%とし、湯浴(80℃)での反応時間を25分間とした。

3.2 着色条件の検討

MFに捕集したヒ素の目視検出のための着色条件について検討を行った。錯体変換によるヒ素の検出に用いる硝酸銅(II)水溶液の濃度、pH、静置時間について検討し、着色が最大となる条件をMFの反射吸収強度を用いて評価した。ヒ素(III)濃度、銅(II)水溶液の通液量を一定とした場合、銅(II)濃度 $0.001 \sim 0.005 \text{ mol dm}^{-3}$ 、pH 1.5~7.5、静置時間3~10分間で着色は一定かつ最大となった。したがって、本研究での錯体変換による着色条件は、銅(II)水溶液の濃度を $0.002 \text{ mol dm}^{-3}$ 、pH 5.5、静置時間5分間とした。また、着色したMFをそのまま乾燥させると収縮によって目視での比色定量が困難となる問題があった。本研究では、着色操作を行った直後にMFを取り出して白色の硬質塩化ビニル板に両面テープで固定したところ、乾燥しても収縮することなく保存することができた。また、この状態で保存したMFは少なくとも24時間は着色が保たれることが分かった。

Fig. 6 Color transition of the membrane filter in relation to the concentration of As^{III}
The sample volume was 5 cm³.

Table 1 Effect of foreign ions

Ions	Added as	Molar ratio	Recovery/%
PO ₄ ³⁻	NaH ₂ PO ₄	10000	100
Cl ⁻	NaCl	10000	100
ClO ₄ ⁻	NaClO ₄	10000	94
F ⁻	NaF	10000	102
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	10000	102
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	10000	96
K ⁺	KCl	10000	92
Al ³⁺	Nitric acid solution	1000	110
Mg ²⁺	Nitric acid solution	1000	100
Ca ²⁺	Nitric acid solution	1000	102
Cr ³⁺	Nitric acid solution	100	105
Fe ³⁺	Nitric acid solution	500 ^{a)}	90
Cu ²⁺	Nitric acid solution	500 ^{a)}	100
Zn ²⁺	Nitric acid solution	100 ^{a)}	92
Co ²⁺	Nitric acid solution	50 ^{a)}	92
Mn ²⁺	Nitric acid solution	100 ^{a)}	109
Ni ²⁺	Nitric acid solution	100 ^{a)}	105
Cd ²⁺	Nitric acid solution	100 ^{a)}	90
Pb ²⁺	Nitric acid solution	100 ^{a)}	95

a) Sample solutions were pre-treated by filtration of metal-DBDTC complex at pH 7.0. Concentration of As^{III} was 10 µg dm⁻³. Sample volume was 5 cm³.

3.3 目視による定量

ヒ素(III) 濃度 0 ~ 50 µg dm⁻³ の範囲で作成した標準色列の写真を Fig. 6 に示した. ヒ素(III) の濃度が高くなるとともに MF の着色が濃くなり, 色の濃淡からヒ素(III) の濃度を目視によって定量できることが分かった. また, 空試験との比較において着色が目視で確認できる最小濃度は 2 µg dm⁻³ であり, 水質基準値であるヒ素濃度 10 µg dm⁻³ の目視判定は容易に行うことができた.

3.4 検量線の作成と検出限界

着色した MF をデンシトメーターを用いて測定し, 波長 446 nm におけるデンシトメトリー応答を用いて検量線を作成したところ, ブランクを含めた広い濃度範囲で直線性を確保することができた. ヒ素(III) の場合, 0 ~ 20 µg dm⁻³ の範囲で相関係数が 0.9990 の良好な直線関係 ($y = 22.4x + 21.9$) が得られ, 1.0 µg dm⁻³ における 3.3σ から求めた検

出限界は 0.2 µg dm⁻³ であった. また, 1.0 µg dm⁻³ における相対標準偏差は 3.5 % ($n = 5$) であった. ヒ素(V) の検量線についても, 0 ~ 20 µg dm⁻³ の範囲で相関係数が 0.998 の直線関係 ($y = 23.3x + 21.6$) が得られ, ヒ素(III) 及びヒ素(V) の検量線の傾きはよく一致した.

3.5 共存イオンの影響

ヒ素(III) 濃度 10 µg dm⁻³ の試料溶液 5 cm³ に各イオンを添加し, 共存イオンの影響について調査した. 結果を Table 1 に示した. この時の許容誤差は, 目視測定での影響が見られない範囲である回収率 ± 10 % と定義した. 本法では, 主な無機陰イオン類とカリウム(I), アルミニウム(III), マグネシウム(II), カルシウム(II), クロム(III) の共存による影響は見られなかった. 一方で, DBDTC は重金属イオンとも錯体形成するため, 鉄(III), 銅(II), 亜鉛(II), コバルト(II), マンガン(II), ニッケル(II), カドミウム(II), 鉛(II) が共存する場合, ヒ素の分析において著しい妨害をもたらした. そこで本研究では, 試料の前処理として, pH 調整を行うことで妨害イオンを選択的に錯体形成させ, 汙過によるヒ素との分離を検討した. 3.1.3 項で述べたように, ヒ素(III) と DBDTC は酸性条件下でのみ錯体を形成し, 中性 ~ 塩基性溶液では反応しない. すなわち, あらかじめ溶液を中性として重金属イオンの錯体を生成させて汉過によって捕集し, その後, 溶液を酸性としてヒ素(III) と反応させて捕集する戦略である. ヒ素(III) と各種重金属イオンを含む試料溶液に, 0.1 M HEPES-NaOH 緩衝溶液 (pH 7.0) 0.5 cm³, 塩析剤として 1 M 硫酸ナトリウム水溶液 0.5 cm³, 0.01 M DBDTC 溶液 0.1 cm³ をそれぞれ添加した. 10 分間静置後, 孔径 1.0 µm, 0.45 µm, 0.2 µm の親水性 PTFE 製 MF を重ねて設置し, ここに減圧汉過によって通液を行った. このとき, 金属イオンは効率的に MF に捕集され, ヒ素(III) は捕集されずに汉液へと移った. この汉液は 2.4 項に示した手順にしたがってヒ素(III) の定量を行った. その結果, 遷移金属イオン, 重金属イオンはモル比で 50 ~ 500 倍までの共存が可能となることが分かった.

Table 2 Analytical results of river-water samples

Sample	Added/ $\mu\text{g dm}^{-3}$		As^{III}			As^{V}		
			Found/ $\mu\text{g dm}^{-3}$		Recovery/ %	Found/ $\mu\text{g dm}^{-3}$		Recovery/ %
	As^{III}	As^{V}	Visual method	Refraction spectrometry ^{b)}		Visual method	Refraction spectrometry ^{b)}	
JSAC 0301-3b ^{a)}	0	0	< 2	< 0.2	—	< 2	0.9 ± 0.6	—
	5.0	0	5	5.2 ± 0.2	104	< 2	0.8 ± 0.1	—
	0	5.0	< 2	< 0.2	—	5	5.2 ± 0.9	86
	5.0	5.0	5	5.4 ± 0.6	108	5	5.6 ± 0.8	96

Sample volume was 5 cm^3 . Sample solution was pre-treated by the filtration of metal-DBDTC complex at pH 7.0. a) Certified arsenic concentration: $0.20 \pm 0.01 \mu\text{g dm}^{-3}$. b) Average value of three replicate analyses.

3・6 実試料への応用

河川水認証標準物質（日本分析化学会製, JSAC 0301-3b）を用いて、本法の実試料への適用性について検討した。硝酸酸性となっている試料は、最初に水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和した後、3・5に示したように汙過分離によって妨害イオンの除去を行い、2・4の手順にしたがってヒ素(III)及びヒ素(V)の定量を行った。結果をTable 2にまとめた。おおむね、目視で分析する範囲においては、 $\mu\text{g dm}^{-3}$ オーダーでの分別定量が可能であることが分かる。

4 結 論

以上、本研究ではMFへの固相抽出と錯体変換に基づくヒ素(III)及びヒ素(V)の目視定量法を確立した。本研究で新たに開発された手法は、特殊な機器を必要とせず、使用する場所・人を選ばない簡便性を有しており、環境基準値であるヒ素濃度 0.01 mg dm^{-3} を簡便に目視で判別することが可能である。また本法は、ヒ素(III)の検出に基づく分析法であり、酸化されやすいヒ素(III)の定量操作を試料採取後ただちに行えることも利点として挙げられ、今後、ヒ素濃度を管理する上で有用な技術の一つになるものと期待できる。

文 献

- 1) 世界保健機関 (WHO): 飲料水水質ガイドライン, 第4版, (2011).
- 2) A. F. Roig-Navarro, Y. Martinez-Bravo, F. J. López, F. Hernández: *J. Chromatogr. A*, **912**, 319 (2001).
- 3) D. Q. Hung, O. Nekrasova, R. G. Compton: *Talanta*, **64**, 269 (2004).
- 4) E. B. Sandell: "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 3rd ed., p. 278 (1959), (Interscience Publishers, Inc., New York).
- 5) 岡本圭司, 清家 泰, 奥村 稔: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **59**, 653 (2010).
- 6) S. Hu, J. Lu, C. Jing: *J. Environ. Sci.*, **24**, 1341 (2012).
- 7) 佐野祐司, 加藤朋美, 糠塚いそし, 大関邦夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **52**, 1153 (2003).
- 8) 田口 茂, 村居景太: ふんせき (*Bunseki*), **2008**, 67.
- 9) J. Shida, H. Takahashi: *Anal. Sci.*, **7** (Supple.), 675 (1991).
- 10) J. Shida, H. Takahashi, Y. Sakamoto: *Talanta*, **41**, 143 (1994).
- 11) 吉本敬太郎, 金子恵美子, 四ツ柳隆夫: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 363 (2000).
- 12) 橋本雅和, 手嶋紀雄, 酒井忠雄, 加藤周二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **54**, 783 (2005).
- 13) 田口 茂, 関絵理子, 村居景太, 波多宣子, 倉光英樹: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **55**, 525 (2006).
- 14) H. Mizuguchi, Y. Matsuda, T. Mori, A. Uehara, Y. Ishikawa, M. Endo, J. Shida: *Anal. Sci.*, **24**, 219 (2008).
- 15) H. Mizuguchi, Y.-F. Zhang, H. Onodera, S. Nishizawa, J. Shida: *Chem. Lett.*, **37**, 792 (2008).
- 16) 渡部貴裕, 水口仁志, 志田惇一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **60**, 339 (2011).
- 17) 村居景太, 本多宏子, 奥村 浩, 岡内完治: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **60**, 507 (2011).
- 18) A. T. Ellis, D. E. Leyden, W. Wegscheider, B. B. Jablonski, W. B. Bodnar: *Anal. Chim. Acta*, **142**, 73 (1982).
- 19) J. T. Van Elteren, H. A. Das, C. L. De Ligny, J. Agterdenbos: *Anal. Chim. Acta*, **222**, 159 (1989).
- 20) 田口 茂, 孫 惠峰, 波多宣子, 笠原一世: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **49**, 941 (2000).
- 21) S. Nielsen, E. H. Hansen: *Anal. Chim. Acta*, **343**, 5 (1997).
- 22) Y. He, Y. Zheng, M. Ramnaraine, D. C. Locke: *Anal. Chim. Acta*, **511**, 55 (2004).
- 23) S. Musil, T. Matousek: *Spectrochim. Acta Part B*, **63**, 685 (2008).
- 24) H. Chen, I. D. Brindle, X. Le: *Anal. Chem.*, **64**, 667 (1992).

Visual Speciation Analysis of As^{III} and As^V by Solid-phase Extraction to a Membrane Filter

Tsuyoshi FUNAYAMA¹, Hitoshi MIZUGUCHI^{®1} and Junichi SHIDA¹

[®] E-mail : mizu@yz.yamagata-u.ac.jp

¹ Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, 4-3-16, Jonan, Yonezawa-shi, Yamagata 992-8510

(Received March 21, 2013; Accepted May 13, 2013)

A simple and highly sensitive visual speciation analysis for As^{III} and As^V based on solid-phase extraction to a membrane filter has been developed. The colorless complex, which was formed through a reaction between As^{III} and sodium dibenzylthiocarbamate (DBDTC), was adsorbed quantitatively. The As^{III}-DBDTC complex on a membrane filter was converted to a yellowish Cu^{II}-DBDTC complex by passing through a solution containing Cu^{II} ion. The concentration of As^{III} was determined by a visual comparison with the color standard. The visual detection limit was 2 µg dm⁻³. The calibration curve assessed with the reflection spectrometric response was linear in the concentration range 0–20 µg dm⁻³ ($r = 0.998$). The detection limit was 0.2 µg dm⁻³ in 5 cm³ of the sample solution. The concentration of As^V was determined similarly after a chemical reduction of As^V to As^{III} by using L-cysteine. Interference of heavy metal ions was removed by filtration of the metal-DBDTC complex at pH 7.0 prior to extracting the As^{III}-DBDTC complex. The proposed method was applied to the determination of As^{III} and As^V in river-water samples.

Keywords: visual determination; arsenic; speciation; membrane filter; solid-phase extraction.