技術論文

過マンガン酸カリウム含浸カラムを用いる 環境水中ヒ素の簡易目視定量法

山田 順子¹, 管原 庄吾¹, 清 家 泰¹, 奥 村 稔^{®1}

環境水中のヒ素を水素化ヒ素として過マンガン酸カリウム含浸カラムに捕集し、マンガン(VII)の還元による色変化からヒ素を定量する簡便な目視定量法を開発した。カラムは、プラスチックカラムにシリカゲルを充填し、過マンガン酸カリウム溶液、空気を順次通して、調製した。このとき、カラム中のシリカゲルは、赤紫色になった。試料水 40 mL にヨウ化カリウム、塩化スズ(II)、亜鉛、6 M 塩酸溶液を加えることにより、ヒ素(III)〔亜ヒ酸〕及びヒ素(V)〔ヒ酸〕を還元して水素化ヒ素を発生させた。発生した水素化ヒ素をカラムに通した。カラム中の過マンガン酸カリウム(赤紫色)は水素化ヒ素により還元され、二酸化マンガン(褐色)の発色帯が形成された。この発色帯の長さから全無機態ヒ素濃度〔ヒ素(III) + ヒ素(V)〕を決定した。本法を高濃度の鉄(II)イオンを含む温泉水に適用した。ヒ素が生じた水酸化鉄(III)沈殿により吸着・共沈され、温泉水から除去される現象が見いだされた。

1 緒 言

ヒ素は地殻中に $1 \sim 5 \text{ mg kg}^{-1}$ 存在し、ヒ酸塩、硫化物、ヒ化物、亜ヒ酸塩等として、多くの鉱物中に含まれている。ヒ素を含有する鉱物の風化により、ヒ素は土壌、そして水域に移行する。環境水中では無機態ヒ素及び有機態ヒ素として存在し、さらに無機態ヒ素はヒ酸〔ヒ素(V)〕と亜ヒ酸〔ヒ素(III)〕の状態と溶存する^{1)~4)}。ヒ素の毒性は、その化学形態により大きく異なり、無機態ヒ素は有機態ヒ素の 70 倍以上、ヒ素(III)はヒ素(V)の 20 倍以上も高い毒性を持つ⁵⁾。バングラデシュ、インド、中国などの地下水は 1 mg L^{-1} 以上のヒ素を含んでいる場合があり、この地下水を飲料水として使用している地域では様々な健康被害が起こり、深刻な問題となっている⁶⁾⁷⁾。日本においても、自然由来のヒ素汚染は多数みられ、温泉水や鉱山廃水等の流入により周辺の地下水や河川水がヒ素汚染を受けていると考えられる⁸⁾。

環境水中のヒ素の定量法として、原子吸光光度法、誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法、ICP質量分析法等が知られている¹⁾⁹⁾。しかし、これらの機器分析法では装置が高価であり、操作が煩雑で高い技術が必要とする。そのため、分析機器類を用いない簡便な目視分析法が開発された。ヒ素の簡易目視定量法として、臭化水銀含浸試験紙上

に水素化ヒ素を取り込み、臭化ヒ素の生成による目視定量法¹⁰⁾やエチルバイオレットとモリブドヒ酸との青色の微粒子の形成による目視定量法¹¹⁾等がある。これらの目視比色分析法では、発色した色の濃さの比較により濃度を決定するために、曖昧さや人為的誤差が生じやすい。そのため、著者らは、カラムを用いた簡易な分析法を開発した(カラム分析法)。この分析法はカラム中に形成した発色帯の長さから濃度を決定するものである¹²⁾¹³⁾。この方法では、連続的な分析値を得ることができるため、目視比色分析法と比べ誤差は小さいと考えられる。

本研究では、カラム分析法を利用した簡便な環境水中全無機態ヒ素〔ヒ素(III) + ヒ素(V)〕の定量法の確立を目的とした。本法では、試料水中のヒ素をヨウ化カリウム、塩化スズ(II)、亜鉛、塩酸により還元して水素化ヒ素を発生させた。この発生した水素化ヒ素を過マンガン酸カリウム含浸シリカゲル充填カラムに通すと、カラムに褐色の発色帯が形成された。これはカラム中の過マンガン酸カリウムが水素化ヒ素により還元され、二酸化マンガンを生成するためである。発色帯の長さはヒ素濃度と相関があることを見いだした。これを利用して、発色帯の長さから全無機態ヒ素の定量を可能にした。本法は、高価な機器を使用しないため非常に安価であり、高い技術を必要としないという利点がある。

[®] E-mail: okumura@riko.shimane-u.ac.jp

¹ 島根大学大学院総合理工学研究科: 690-8504 島根県松江市西川津町 1060

Fig. 1 Arsine gas-generation apparatus

A, sample container; B, exhaust tube for hydrogen sulfide gas; C, plastic column; D, rubber stopper; E, glass wool; F, lead acetate; G, rubber stopper; H, cotton wool; I, silica gel impregnated with potassium permanganate; J, cotton wool.

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^{-1}): 110°C で加熱乾燥した三酸化二ヒ素 0.1320 g を 1 M 水酸化ナトリウム溶液 10 mL に溶かし, 2 M 塩酸溶液 10 mL を加えた後, 水で 100 mL とした. これを原液として, 水で適宜希釈して用いた. この標準溶液は, 月に一度作り替えた.

ヒ素(V)標準溶液 (1000 mg L^{-1}): 110°C で加熱乾燥したヒ酸カリウム 0.2403 g を 2 M 塩酸溶液に溶かし, 水で 100 mL とした. これを原液として, 水で適宜希釈して用いた. この標準溶液は, 月に一度作り替えた.

過マンガン酸カリウム溶液 (0.1 M): 過マンガン酸カリウム 1.58 g を水に溶かし, 100 mL とした. これを原液として, 水で適宜希釈して用いた.

シリカゲル充填剤: シリカゲル 60N (関東化学製, 粒径 $63 \sim 210 \mu\text{m}$, 比表面積 $650 \pm 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を用いた.

2.1.2 装置 定量送液ポンプは, 東京理化機械製カセットチューブポンプ SMP-23 型 EYELA を用いた. カラムは, 内径 4 mm , 長さ 110 mm のプラスチック製を使用し,

Fig. 2 Effect of potassium permanganate

◇, 1 mM ; □, 2 mM ; △, 4 mM .

カラムにシリカゲル 0.4 g を充填し, 両端を脱脂綿で固定した. このときのシリカゲルの高さは約 60 mm であった. 水素化ヒ素の発生容器には, AGC テクノグラス製メスフラスコ (100 mL) を使用した.

2.2 実験操作

2.2.1 過マンガン酸カリウム含浸カラムの調製 過マンガン酸カリウム含浸カラムの調製は次のようにした. シリカゲルを充填したカラムに 2 mM 過マンガン酸カリウム溶液を流量 5 mL min^{-1} で 20 分間通水し, その後空気を流量 5 mL min^{-1} で 1 分間通した. この操作により, カラム中のシリカゲルは赤紫色に変色した.

2.2.2 全無機態ヒ素の定量操作 水素化ヒ素の発生とその気体の過マンガン酸カリウム含浸カラムへの導入は, Fig. 1 に示す装置を用いて行った. 試料水 40 mL をメスフラスコ (Fig. 1, A) に加えた. 試料水にヨウ化カリウム粉末 0.27 g , 塩化スズ(II)粉末 0.27 g , 亜鉛砂状 2.0 g , 6 M 塩酸 10 mL を順次添加し, 水素化ヒ素を発生させた. 6 M 塩酸を加えたら直ちに調製した過マンガン酸カリウム含浸カラム (Fig. 1, C) を取り付け, 水素化ヒ素を通した. 水素化ヒ素発生から 60 分後に, カラムに形成された褐色の発色帯の長さを定規で測定し, あらかじめ作成した検量線から濃度を決定した.

3 結果と考察

3.1 過マンガン酸カリウム含浸カラムの調製の検討

カラムに通水する過マンガン酸カリウム溶液の濃度の影響について検討した. 結果を Fig. 2 に示す. 過マンガン酸カリウム溶液濃度を 1 mM , 2 mM , 4 mM と変化させたと, 発色帯の長さは濃度の増大とともに短くなった. 1 mM 過マンガン酸カリウム溶液を使用したときが最も発

Fig. 3 Effect of acids

(A) Sulfuric acid; (B) hydrochloric acid. ○, As(III) ($100 \mu\text{g L}^{-1}$); ●, As(V) ($100 \mu\text{g L}^{-1}$); ×, blank.

色帯の長さは長くなったが、赤紫色と褐色の境目の判断が難しく、測定に支障をきたした。本法は赤紫色から褐色へ変色した発色帯の長さから濃度を決定するため、誤差の原因になると考えられる。このため、過マンガン酸カリウム溶液濃度は2 mMとした。また、調製した過マンガン酸カリウム含浸カラムは60分間安定であった。

3.2 全無機態ヒ素の定量における諸条件の検討

3.2.1 酸の影響 硫酸と塩酸を用いて、それぞれの酸濃度が水素化ヒ素発生に及ぼす影響について検討した。ヒ素濃度 $100 \mu\text{g L}^{-1}$ 、反応時間120分で行ったときの結果を Fig. 3 (A) と Fig. 3 (B) に示す。硫酸を用いたとき、4 M 以下では、発色帯の長さはヒ素(V) よりヒ素(III) が長くなり、6 M ではヒ素(III) とヒ素(V) の長さは一致した。また、ブランク溶液を用いたとき茶色の発色帯が形成され、6 M 以上で著しく長くなった。一方、塩酸を用いたとき、2 M ではヒ素(III) がヒ素(V) より長くなるものの、4 M 及び6 M 塩酸では両ヒ素の長さはよく一致している。しかし、8 M 以上ではヒ素(V) の長さは減少し、ヒ素(III) も12 M で減少した。塩酸を用いたときのブランク溶液の影響は比較的小さかった。このため、ヒ素(III) とヒ素(V) の発色帯の長さが一致しかつ長く、またブランク溶液の影

Fig. 4 Reaction time for arsine gas generation

○, As(III) ($100 \mu\text{g L}^{-1}$); ●, As(V) ($100 \mu\text{g L}^{-1}$); □, As(III) ($50 \mu\text{g L}^{-1}$); ■, As(V) ($50 \mu\text{g L}^{-1}$); △, As(III) ($20 \mu\text{g L}^{-1}$); ▲, As(V) ($20 \mu\text{g L}^{-1}$).

響も小さい6 M 塩酸を用いることとした。

3.2.2 亜鉛量 水素化ヒ素発生における亜鉛量の影響についてヒ素濃度 $100 \mu\text{g L}^{-1}$ を用いて検討した。亜鉛量を1.0～2.7 g と変化させたところ、ヒ素(III) とヒ素(V) のいずれも亜鉛2.0 g 以上で発色帯の長さは最長で一定となった。このため、亜鉛量は2.0 g とした。

3.2.3 反応時間 水素化ヒ素発生における反応時間についてヒ素濃度20～ $100 \mu\text{g L}^{-1}$ を用いて検討を行った。結果を Fig. 4 に示す。ヒ素(III) 及びヒ素(V) の発色帯の長さはそれぞれ時間が経つにつれ増大した。また、ヒ素(V) はヒ素(III) よりも発色帯の伸びが遅かった。これはヒ素(V) の方が水素化ヒ素に還元されるのに時間を要するためと推測される。ヒ素(III) とヒ素(V) による発色帯の長さは、60分以上で最長で一定となり、また一致した。

3.3 検量線、精度及び添加回収

ヒ素(III) 標準溶液を用いて0～ $100 \mu\text{g L}^{-1}$ の範囲で検量線を作成したところ、直線性(0.996)の高い検量線が得られた。また、ヒ素(V) についても同様の検量線が得られた。ヒ素濃度が $10 \mu\text{g L}^{-1}$ 以下のとき、カラムの発色が十分に起こらず、目視が困難であった。このため、ヒ素濃度が $10 \mu\text{g L}^{-1}$ 以下の試料水については、あらかじめヒ素(V) を $10 \mu\text{g L}^{-1}$ 添加しておくことにより、 $3 \mu\text{g L}^{-1}$ までのヒ素の測定が可能である。ヒ素(III) とヒ素(V) を様々な割合で含む混合溶液を用いて、回収率と相対標準偏差(RSD)について検討した。結果を Table 1 に示す。また、実試料として河川水、温泉水へのヒ素の添加回収試験の結果も Table 1 に示す。ヒ素はいずれの試料水からも定量的に回収することができた。RSD はすべて14% 以下となり、簡易分析法として良好な結果を得ることができた。

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

Sample	Added/ $\mu\text{g L}^{-1}$		Found/ $\mu\text{g L}^{-1}$	Dilution rate	Recovery/%	RSD/% ($n = 4$)
	As(III)	As(V)				
Distilled water	0	50	48	1	95	6.5
	10	40	52		105	7.4
	25	25	51		102	1.8
	40	10	56		111	4.8
	50	0	50		99	4.2
River water (Hii river)	—	—	< 3	1	—	—
	10	40	47		> 89	2.2
	25	25	51		> 96	9.4
	40	10	48		> 91	8.1
Hot spring water (Tamatsukuri hot spring)	—	—	35	2	—	—
	5	5	40		97	13.9
	10	10	45		102	9.5
	20	20	55		102	5.5
Hot spring water (Yumura hot spring)	—	—	48	1	—	—
	5	5	58		93	12.8
	10	10	69		101	9.8
	20	20	88		99	7.4

The river-water sample was taken from Hii river, Japan. Hot water samples were taken from Tamatsukuri hot spring and Yumura hot spring, Japan.

Table 2 Effect of diverse ions

Ion	Ion concentration/ mg L^{-1}	Recovery/%	
		As(III)	As(V)
Na^+	50000	105	101
K^+	5000	104	104
Ca^{2+}	5000	101	104
Mg^{2+}	5000	104	101
Al^{3+}	500	100	105
Fe^{3+}	0.5	103	100
Fe^{2+}	100	104	100
Cu^{2+}	50	97	95
Ni^{2+}	100	104	97
Cl^-	75000	105	101
SO_4^{2-}	5000	99	102
NO_3^-	10000	99	97
PO_4^{3-}	10	105	105
HCO_3^-	1000	100	96

Arsenic concentration: $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

3.4 共存塩類の影響

環境水に見られる主要な陽イオンと陰イオンについて共存イオンの影響について検討した。結果を Table 2 に示す。 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} などの通常に溶存しているイオンの影響は見られなかった。しかし, Fe^{3+} は 1 mg L^{-1} , Cu^{2+} は 100 mg L^{-1} を超えると負の妨害が起こった。これはヨウ化カリウムなどの還元剤が Fe^{3+} と Cu^{2+} の還元消費され, 十分に水素化ヒ素まで還元されなかったためと推測される。硫化物を含む試料水では, $20 \mu\text{g L}^{-1}$ を超えると正の妨害が起こった。これは還元性の硫化水素が発生するためである。また, 本法を高濃度の塩類を含む海水あるい

は汽水に適用できるように, 塩分の影響について検討した。人工海水¹⁴⁾とその希釈溶液(塩分: 0~35%)を用いて $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ヒ素溶液を調製し, 本法を適用した。人工海水は陽イオン等として Na^+ (10.5 g L^{-1}), Mg^{2+} (1.27 g L^{-1}), Ca^{2+} (0.40 g L^{-1}), K^+ (0.38 g L^{-1}), Sr^{2+} (15 mg L^{-1})を, 陰イオン等として Cl^- (19.0 g L^{-1}), SO_4^{2-} (2.6 g L^{-1}), HCO_3^- (0.14 g L^{-1}), Br^- (64 mg L^{-1}), H_3BO_3 (26 mg L^{-1}), F^- (1 mg L^{-1})を含む。人工海水とその希釈溶液でのヒ素(III)とヒ素(V)の回収率は95~105%となり, とともに良好な結果が得られた。これらの結果から, 本法は淡水から海水までの様々な環境水に適用できると考えられる。

3.5 妨害イオンの抑制

3.5.1 硫化水素 硫化水素による妨害を防ぐために酢酸鉛を用いて検討した。排気管の下端にガラスウールを詰め, その上に酢酸鉛粉末1~3 gを充填した (Fig. 1, B)。排気管中の酢酸鉛粉末の高さは0.5~1.8 cmであった。硫化物イオン濃度 50 mg L^{-1} , ヒ素濃度 $50 \mu\text{g L}^{-1}$ の試料水を用いて検討した。その結果, ヒ素の回収率は96~100%となり, 酢酸鉛粉末量がいずれの場合も良好な結果を得ることができた。このため本法では, 1 gの酢酸鉛を充填した排気管を用いて硫化水素の妨害を防ぐこととした。

3.5.2 鉄(III)イオン 本法では鉄(III)イオンが 1 mg L^{-1} を超えると妨害が起こるが, 鉄(II)イオンでは 100 mg L^{-1} まで影響を受けない。鉄(III)イオンを鉄(II)イオンへ還元することにより, 妨害を防ぐことができると考

Fig. 5 Arsenic, phosphate, and iron(II) in hot spring water samples

□, Inorganic arsenic[As(III) + As(V)]; ◇, phosphate phosphorus; ×, iron(II). St. 1, Source of hot spring water; St. 2, plant for gathering and supplying hot spring water; St. 3, hotel A; St. 4, bathhouse; St. 5, hotel B. Iron(II) was determined spectrophotometrically as a Fe(II)-phenanthroline complex after on-site solid-phase extraction using a Sep-Pak C18 cartridge¹⁵⁾. Phosphate phosphorus was determined spectrophotometrically as molybdenum blue¹⁶⁾.

えられるため、本法では還元剤としてアスコルビン酸の添加を試みた。5 mg L⁻¹の鉄(III)イオンを含む試料水の場合、0.57 Mのアスコルビン酸を0.3 mL以上添加すると鉄(III)イオンの影響はほぼ完全に抑制された。本法では、高濃度の鉄(III)イオンを含む試料については0.57 Mアスコルビン酸を0.4 mL添加することとした。

3・6 環境水試料の分析

2013年10月24日に島根県大田市の三瓶山山麓にある三瓶温泉で採水を行い、本法の環境水への適用を試みた。三瓶温泉では、わき出る鉄(II)イオンの酸化による水酸化鉄(III)沈殿の生成がみられる。このため、この水酸化鉄(III)沈殿の生成が、温泉水の全無機態ヒ素濃度にどのように影響するかをみた。5か所で採水を行い、採水地点は泉源から温泉水の配水されている施設へSt. 1～5とした。温泉水は泉源からすべてパイプを通して配水されている。St. 1は山の中腹に自噴する3泉源のうちの一つであり、3泉源の温泉水はそれぞれ流下してSt. 2(合流・配水施設)で合流・混合される。さらに、この温泉水は、この合流・配水施設St. 2からさらに下流にある温泉施設St. 3(ホテルA)、St. 4(外湯)及びSt. 5(ホテルB)にそれぞれのパイプを通して配水されている。試料水は採水後、直ちに溶存酸素瓶に入れて持ち帰り、汙過した後測定した。Fig. 5にSt. 1～5における全無機態ヒ素、リン酸態リン、鉄(II)イオンの測定結果を示す。泉源から合流・配水施設St. 2を

Fig. 6 Change in the concentrations of arsenic, phosphate, and iron(II) with time

□, Inorganic arsenic[As(III) + As(V)]; ◇, phosphate phosphorus; ×, iron(II).

通して配水された温泉水の全無機態ヒ素及び鉄(II)イオン濃度は、St. 3～5で著しく減少した。しかし、リン酸態リン濃度については大きな変化は見られなかった。St. 1～5のいずれの場所も、温泉水は赤褐色に濁り、温泉水に接している壁面、底面はすべて赤褐色に染まり、また底には多量の水酸化鉄(III)の赤褐色沈殿がみられた。このため、鉄(II)イオンの鉄(III)イオンへの酸化に伴う水酸化鉄(III)沈殿生成による全無機態ヒ素及びリン酸態リン濃度への影響をみるために、St. 1とSt. 2の試料水を用いて時間経過による全無機態ヒ素、リン酸態リン、鉄(II)イオンの濃度変化を調べた。採水した温泉水を未汙過のまま室温で静置し、1～7日後に測定した。結果をFig. 6に示す。いずれの濃度も時間の経過と共に減少しており、特に鉄(II)イオンと全無機態ヒ素の減少が著しい。水酸化鉄(III)沈殿生成に伴い全無機態ヒ素及びリン酸態リン濃度が減少したと考えられる。水酸化鉄(III)によるヒ素(III)〔亜ヒ酸〕とヒ素(V)〔ヒ酸〕及びリン酸の吸着・共沈現象は知られており^{17)～19)}、本温泉においても水酸化鉄(III)沈殿による吸着・共沈によりこれらの化学種は減少したものと推察される。また、水酸化鉄(III)はヒ素(III)からヒ素(V)への酸化剤として働き²⁰⁾、さらに水酸化鉄(III)への親和性はヒ素(V)〔ヒ酸〕>リン酸であるため²¹⁾、リン酸態リンより全無機態ヒ素の方がより効率的に除去されたものと考えられる。

また、泉源付近で採取した沈殿物を塩酸で溶解し、全無機態ヒ素と全鉄(酸可溶性鉄)の測定を行った。その結果、鉄1 gあたりのヒ素の含有量は71～101 mgであった。このことから、三瓶温泉では、生成される水酸化鉄(III)沈殿は、ヒ素の除去に重要な役割を果たしていると考えられる。

4 結 語

カラム分析法を利用した環境水中全無機態ヒ素〔ヒ素(III) + ヒ素(V)〕の簡便な目視定量法を開発した。本法は、ヒ素溶液から発生させた水素化ヒ素を過マンガン酸カリウム含浸シリカゲル充填カラムに通し、カラム中に形成される褐色の発色帯の長さから全無機態ヒ素濃度を求める分析法である。発色帯の長さ全無機態ヒ素濃度との間には良い直線関係が見られた。さらに本法の有効性について検討したところ、添加回収試験、精度ともに良好な結果が得られた。

また、本法を高濃度に鉄(II)イオンを含む温泉水に適用したところ、ヒ素が沈殿する水酸化鉄(III)に吸着・共沈され、ヒ素が除去される現象がみられた。

文 献

- 1) 日本水道協会：“上水試験方法”，2001年版・金属類編，p. 258 (2011)。
- 2) 化学物質評価研究機構：CERI 有害性評価書，
<http://www.cerij.or.jp/evaluation_document/yugai/7440_38_2.pdf>。
- 3) 島田允堯：応用地質技術年報，**29**, 31 (2009)。
- 4) Md. M. Rahman, K. Fujinaga, Y. Seike, M. Okumura : *Anal. Sci.*, **20**, 165 (2004)。
- 5) R. Rakhunde, D. Jasudkar, L. Deshpande, H. D. Juneja : *International of Journal Environmental Sciences and Research*, **1**, 92 (2012)。
- 6) 廣中博見：ぶんせき (*Bunseki*), **2006**, 356。
- 7) 川本善之：生命健康科学研究所紀要，**3**, 29 (2007)。
- 8) 久保田有紀，榊原正幸，佐野 栄：愛媛大学理学部紀要，**16**, 7 (2010)。
- 9) 大木 章：ぶんせき (*Bunseki*), **2004**, 27。
- 10) D. G. Kinniburgh, W. Kosmus : *Talanta*, **58**, 165 (2002)。
- 11) K. Morita, E. Kaneko : *Anal. Sci.*, **22**, 1085 (2006)。
- 12) 奥村 稔，清家 泰，藤永 薫，矢野尚明：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 329 (1997)。
- 13) 山本大介，清家 泰，奥村 稔：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **60**, 647 (2011)。
- 14) J. P. Riley, G. Skirrows : “*Chemical Oceanography I*”, p. 648 (1965), (Academic Press, New York)。
- 15) 奥村 稔，李 紅英，清家 泰：日本分析化学会第 61 年会講演要旨集，p. 29 (2012)。
- 16) J. Murphy, J. P. Riley : *Anal. Chim. Acta*, **27**, 31 (1962)。
- 17) 水処理管理便覧編集委員会：“水処理管理便覧”，p. 402 (1998), (丸善)。
- 18) K. M. Cambell, J. G. Hering : “*Asenic Concentration of Ground water*”, Edited by S. Ahuja, p. 387 (2008), (J. Wiley & Sons, New Jersey)。
- 19) 柳ヶ瀬健次郎，吉永鉄太郎，河野健太郎：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **32**, T111 (1983)。
- 20) J. Hamilton-Taylor, W. Davison : “*Physics and Chemistry of Lakes*”, Edited by A. Lerman, D. I. mboden, J. Gat, p. 334 (1995), (Springer, Berlin)。
- 21) X. Meng, G. P. Korfiatis, S. Bang, K. W. Bang : *Toxicol. Lett.*, **133**, 103 (2002)。

A Simple Visual Method for the Determination of Arsenic in Environmental Water by a Column Impregnated with Potassium Permanganate

Yoriko YAMADA¹, Shogo SUGAHARA¹, Yasushi SEIKE¹ and Minoru OKUMURA^{®1}

[®] E-mail : okumura@riko.shimane-u.ac.jp

¹ Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Shimane University, 1060, Nishikawatsu-cho, Matsue-shi, Shimane 690-8504

(Received March 18, 2014; Accepted May 22, 2014)

A simple visual method for the determination of arsenic in environmental water after collecting arsenic as arsine in a column packed with silica gel impregnated with potassium permanganate has been developed. The column was prepared as follows: Silica gel (0.4 g) was put into a plastic column (inside diameter 4 mm; column length 110 mm). A potassium permanganate solution and air were passed through the plastic column successively, and then the column was colored red-purple. To 40 mL of the sample solution, potassium iodide, tin(II) chloride, zinc sand and a 6 M hydrochloric acid solution were added to liberate arsine. When the liberated arsine was passed through the column, a colored-band (brown band) appeared in the column (red-purple) because of manganese dioxide (brown) formed by the reduction of potassium permanganate (red-purple) with arsine. There was a good relationship between the length of colored-band and the concentration of arsenic. The concentration of the total inorganic arsenic [As(III) + As(V)] was measured based on the length of the colored band in the column. The established method was applied to hot spring water samples containing high concentrations of iron(II) ion. Significant amounts of arsenic in the hot spring waters were found to be removed from water by the adsorption and/or coprecipitation of arsenic with an iron(III) hydroxide precipitate, which was formed by the oxidation of iron(II) ion.

Keywords: arsenic determination; potassium permanganate; colored-band formation; environmental water; hot spring water.