イオンクロマトグラフィーによる底でい抽出液中の 亜ヒ酸及びヒ酸イオンの定量

高松 武次郎^{*Ⓔ}，川嶋 宗継^{**}，小山 睦夫^{***}

(1979 年 4 月 14 日受理)

イオンクロマトグラフィーによる底でい抽出液中の亜ヒ酸及びヒ酸イオンの分別定量法を検討した。

プレカラムを用いる前濃縮法では 0.003 M 炭酸水素ナトリウム-0.0014 M 炭酸ナトリウムを溶離液とするのが良い。ヒ酸イオンの検量線は 0~1 µg As の範囲で良好な直線で、硝酸イオンはヒ素の 20 倍量、リン酸と硫酸イオンは 100 倍量共存しても妨害しなかった。分別定量はまず試料中のヒ酸イオン含量を求め、次いで試料を過酸化水素で酸化後全ヒ素量を求めて行った。又、実試料からのヒ素の抽出は 1N 塩酸で行い、注入試料は共存鉄の妨害をトリエタノールアミンでマスキングした後、亜ヒ酸イオンの酸化防止剤としてクロトンアルデヒドとエタノールを加えて調製した。応用として琵琶湖の底でいコア試料を分析した。

1 緒 言

ヒ素は環境中で微生物的あるいは化学的に変化し、各各毒性の異なる無機及びアルキル有機ヒ素として存在する。又、湖沼の底でいではその表層に高濃度のヒ素(数百 ppm に達する場合がある)が濃縮されているという例¹⁾もあり、その存在状態を知ることは環境化学的のみならず地球化学的にも興味深い。

ヒ素の形態分析の例としては、強塩酸溶液からヒ素(III)が選択的にベンゼンに抽出されることを利用して生体試料の分析を行ったもの²⁾、ヒ素(III)をジエチルジチオカルバメートとしてクロロホルムに抽出分離後、ヒ素(V)をチオナリドに捕集し、中性子放射化分析法によって海水中のヒ素(III)とヒ素(V)を定量したもの³⁾、酸性度の調整によりヒ素(III)とヒ素(V)を別々にヒ化水素として発生させ、生体、天然水試料の分析を行ったもの⁴⁾の外、最近では試料溶液から発生させたアルシン誘導体を 1 回冷却捕集した後、分別気化させ、発光分析法⁵⁾や原子吸光分析法⁶⁾により天然水中の無機及びアルキル有機ヒ素を分別定量したものなどがある。しかし本稿の目的試料である底でい抽出液は多くの共存物質を含み操作途上におけるヒ素の酸化数の変化が予想さ

れるため、より簡便で迅速な分析法の利用が望ましい。

そこで、近年環境試料の分析法として注目されつつあるイオンクロマトグラフィー^{7)~9)}を応用して、底でい抽出液中の亜ヒ酸とヒ酸イオンの分別定量を試みた。しかし電気伝導度を検出システムとする本法では弱酸($pK_a=9.2$)である亜ヒ酸イオンの検出は非常に低感度であるため、その定量は試料に適当な酸化剤を加えて全ヒ素量を求め、ヒ酸イオン含量を差し引く方法によった。以下にその検討結果を報告する。

2 実 験

2.1 装 置

低交換容量の陰イオン交換樹脂(Dionex 社製)を充てんした分離カラム(3 mm φ×500 mm)と高交換容量の陽イオン交換樹脂(Dionex 社製)を充てんした除去カラム(6 mm φ×250 mm)を備えたイオンクロマトグラフ(Dionex 社製モデル 10 型)を使用した。

2.2 試 薬

ヒ酸イオンと亜ヒ酸イオンの標準液は各々ヒ酸水素ナトリウム、メタ亜ヒ酸ナトリウムを用いてヒ素含量として 1000 ppm の標準原液を調製し、実験の都度希釈して使用した。ただし、亜ヒ酸イオンの標準原液は塩酸を加えて弱酸性溶液として保存した。

その他の試薬は実試料からのヒ素抽出用塩酸(関東化学社製超特級品)を除いて、市販特級品を用い、純水は超純水製造装置(ミリボ社製, Milli-Q)を用いて製造した。

* 環境庁国立公害研究所：茨城県筑波郡谷田部町館野

** 滋賀大学教育学部：滋賀県大津市平津 2-5-1

*** 京都大学原子炉実験所：大阪府泉南郡熊取町野田

2.3 方法

用いたクロマトグラフの操作条件を Table 1 に示す。

Table 1 Chromatographic conditions

Eluent	NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ or Na ₂ CO ₃ /NaOH
Flow rate	137 ml/h
Separator column	3 mm ϕ $\times$ 500 mm
Suppressor column	6 mm ϕ $\times$ 250 mm
Detector sensitivity	1 or 3 μ mho full scale

直接試料注入法では 100 μ l のサンプリングループから試料溶液を注入して溶離検出を行った。一方, 前濃縮法では分離カラムと同一のアニオン交換樹脂を充てんした濃縮カラム (3 mm ϕ $\times$ 150 mm) に, まず 5 ml の 0.005 M 水酸化ナトリウム, 次に 10 ml の希釈試料溶液 {pH=11.5 (水酸化ナトリウム), 塩素イオン含量 $\leq$ 0.01 M}, 更に 3 ml の 0.005 M 水酸化ナトリウムを順次定流量ポンプ (流速: 1.6 ml/min) で注入し, ヒ酸イオンを濃縮捕集した後, 溶離検出を行った。ヒ素の定量はクロマトグラム上に得られたヒ酸イオンのピーク強度から行った。

3 結 果

3.1 溶離液の選択

溶離液 (炭酸水素ナトリウム-炭酸ナトリウム系又は水酸化ナトリウム-炭酸ナトリウム系) の濃度及び組成比を種々変化させ, ヒ酸イオンと他種アニオンとの分離条件を検討した。その結果, 直接試料注入法では 0.003 M 炭酸水素ナトリウム-0.0014 M 炭酸ナトリウム {pH=10.2, 以下溶離液 (1) と記す} と 0.0005 M 水酸化ナトリウム-0.003 M 炭酸ナトリウム {pH=11.3, 以下溶離液 (2) と記す} が最適であった。クロマトグラムを Fig. 1 に, 各種アニオンの保持時間を Table 2 に示す。一方前濃縮法では溶離液 (2) を用いた場合, ピー

Fig. 1 Chromatograms of mixed anion standard

Injection volume: 100 μ l; Ion (ppm): (A) F⁻ (3), (B) Cl⁻ (4), (C) NO₂⁻ (10), (D) PO₄³⁻ (50), (E) Br⁻ (10), (F) NO₃⁻ (30), (G) AsO₄³⁻ (25 as As), (H) SO₄²⁻ (50)

クはブロードでその形状も一定しなかったが, 溶離液 (1) では再現性のある良好な結果を得た。これは 11.5 近傍の pH で濃縮カラムにブロードに捕集されたヒ酸イオンがより pH の低い溶離液 (1) を流すことにより, 吸着性の弱い HAsO₄²⁻ 種 (HAsO₄²⁻/AsO₄³⁻: pK_a=12.3) が増加し, シャープなピークに集中溶離されたためと考えられる。

3.2 検量線

底でい抽出液における塩素イオン含量を想定し, 0.1M 塩化ナトリウム溶液として調製したヒ酸イオン標準液 {ヒ素含量: 0~10 ppm (直接試料注入法), 0~1 ppm (前濃縮法)} を用いて検量線の直線性を検討したところ原点を通る良好な直線を得た。又, 両法での再現性は 5 ppm (直接試料注入法) 及び 0.6 ppm (前濃縮法) 標準液の 10 回繰り返し測定で, 各々平均値=4.93 ppm, c.v.(変動係数, %)=4.4 及び平均値=0.61 ppm, c.v.(%)=1.7 であった。1 例として前濃縮法の検量線を Fig. 2 に示す。

3.3 亜ヒ酸及びヒ酸イオンの定量

0.1 M 塩化ナトリウムに 7 ppm (直接試料注入法) 又は 0.7 ppm (前濃縮法) の全ヒ素を含み, 亜ヒ酸とヒ酸イオンの存在比の異なる混合標準液を用いて両イオンの分離定量を検討した。ヒ酸イオンは試料を直接イオンクロマトグラフで分析することにより, 又亜ヒ酸イオン

Table 2 Retention times (T_R) for direct injection

Anion	T_R (min)	
	Eluent (1)	Eluent (2)
F ⁻	2.5	2.6
Cl ⁻	4.0	3.8
NO ₂ ⁻	4.9	4.4
PO ₄ ³⁻	9.2	10.8
Br ⁻	N.D.	7.8
NO ₃ ⁻	10.0	8.5
AsO ₄ ³⁻	14.0	24.5
SO ₄ ²⁻	22.3	13.5

Eluent (1) 0.003 M NaHCO₃-0.0014 M Na₂CO₃; Eluent (2) 0.0005 M NaOH-0.003 M Na₂CO₃; N.D.: Not detected

Fig. 2 Calibration curve for 0~1 μg As (AsO_4^{3-}) in 0.1 M NaCl by preconcentration method

は混合標準液 100 ml 当たり (1~2) 滴の過酸化水素を加えて酸化後、全量ヒ素を求め、ヒ酸イオン含有量を差し引くことにより定量した。例として前濃縮法の結果を Table 3 に示す。

Table 3 Determination of arsenite and arsenate ions in 0.1 M NaCl by pre-concentration method

Taken (μg)			Found (μg)		
Total As	Arsenate	Arsenite	Total As	Arsenate	Arsenite
0.7	0.2	0.5	0.71	0.21	0.50
0.7	0.3	0.4	0.72	0.31	0.41
0.7	0.4	0.3	0.71	0.41	0.30
0.7	0.5	0.2	0.74	0.53	0.21

3.4 妨害アニオン

クロマトグラフィー的にヒ酸イオンに近接し、しかも底で抽出液に相当量含まれると考えられる硝酸、リン酸及び硫酸の各イオンについて検討した。その結果直接試料注入法では溶離液 (1), (2) の両系ともに硝酸イオンはヒ素含量の 2 倍量まで、リン酸イオンと硫酸イオンは 10 倍量までヒ酸イオンの検出は定量的であった。一方前濃縮法では硝酸イオンは 20 倍量まで、リン酸及び硫酸イオンは 100 倍量まで妨害を示さず、各種妨害アニオンを最大量共存させた試料溶液からも 96% 以上のヒ酸イオンが検出された。Fig. 3 に上記妨害陰イオンを共存させたヒ酸イオン標準液の直接試料注入法によるクロマトグラムの例を示す。

Fig. 3 Chromatogram of 5 ppm As (AsO_4^{3-}) in 0.1 M NaCl by direct injection

Injection volume : 100 μl ; (1) : Eluent (1); (2) : Eluent (2); Ion (ppm) : (A) Cl^- , (B) NO_3^- (10), (C) PO_4^{3-} (50), (D) SO_4^{2-} (50), (E) AsO_4^{3-} (5)

3.5 実試料の分析

感度が良く、妨害アニオンの影響も少ない前濃縮法で行った。

底でいからのヒ素の抽出は 1N 塩酸で行ったが、塩酸抽出法は土壌試料のヒ素の分析に広く用いられており¹⁰⁾, Table 4¹¹⁾ に示すようにこの抽出液を用いれば実試料中の亜ヒ酸及びヒ酸イオンが分析できると考えられる。

又実試料の分析では、2.3 の方法で述べた濃縮カラム

Table 4 Solubilities of inorganic arsenic compounds in 1N HCl

	Soluble	Insoluble
As(V)	$\text{M}_{3/2}^{n+}\text{AsO}_4$ ($\text{M}=\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{etc.}$) $\text{M}_{2/3}^{n+}\text{HAsO}_4$ ($\text{M}=\text{Fe}^{3+}$: pharmacosiderite†) $\text{M}_{2/3}^{n+}\text{As}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Al}^{3+}$)	As_2S_5
As(III)	$\text{M}_{1/2}^{n+}\text{AsO}_2$ ($\text{M}=\text{Fe}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{etc.}$) $\text{M}_{3/2}^{n+}\text{AsO}_3$ ($\text{M}=\text{Fe}^{3+}, \text{Ca}^{2+}, \text{etc.}$)	As_2S_3 (orpiment†)
Others		FeAs_2 (loellingite†) AsS (realgar†) FeAsS (arsenopyrite)†

† Naturally occurring as mineral

注入前の試料の処理 (希釈, アルカリ化) 段階において, 鉄などの水酸化物沈殿が生成し, 妨害する. そのため適当なマスキング剤の添加が必要であったが, EDTA や NTA はクロマトグラムにブロードな数本の妨害ピークを示し不適當であった. そこで本実験ではトリエタノールアミンを用いた. 1 ml の底でい抽出液に対し, 5% トリエタノールアミンの 3 ml 以上の添加で希釈試料溶液は完全に可溶化し, 又底でい抽出液にヒ酸イオンを標準添加した試料からのヒ酸イオンの検出も定量的であった. 以後 1 ml の底でい抽出液に対し 5 ml の 5% トリエタノールアミンを添加して沈殿生成を防止した.

3.5.1 酸化数の変化 底でい抽出液は種々の共存物質を含むため注入試料調製段階でのヒ素の酸化数の変化が予想される. そこで実試料抽出液に 0.5 ppm のヒ素を亜ヒ酸又はヒ酸イオンとして添加し, 1N 塩酸抽出液中, 及び 2.3 の方法で述べた希釈試料溶液中での酸化数の変化を検討した. その結果, 希釈試料溶液中ではヒ酸イオンは全く変化しなかったが, 亜ヒ酸イオンは Fig. 4 に示すように試料調製後直ちに分析してもなおその 20% 近くはヒ酸イオンに酸化されており, 5時間放置後では 95% 近くがヒ酸イオンに酸化されていた. そこで種々の弱還元剤による酸化防止効果を検討した結果, 2% クロトンアルデヒドと 10% エタノールを共存

Fig. 4 Effect of weak reducing agent on oxidation of arsenite in diluted sample solution (pH=11.5)

1: Absent; 2: 10% ethanol; 3: 0.7% formaldehyde; 4: 2% acetaldehyde; 5: 10% acetaldehyde; 6: 2% crotonaldehyde; 7: 2% crotonaldehyde + 10% ethanol

させると酸化が完全に防止できた. 又, これらの物質はクロマトグラフィー的には全く妨害を示さない. 更に 1N 塩酸抽出液中でもヒ酸イオンは同様に全く安定であったが, 亜ヒ酸イオンは 5 時間後には 0~5%, 1 日後には (10~20)% 程度酸化されており (Fig. 5), 分析は抽出後迅速に行った.

Fig. 5 Valency change of arsenic in 1N HCl extract of real sample

□, ■ Arsenate; ○, ● Arsenite; Open symbol: Paddy soil; Closed symbol: Core sediment

3.5.2 定量操作 以上検討した諸条件から以下の定量操作を確立した.

5g の乾燥試料に 25 ml の 1N 塩酸 (ただし, 多量の試料が入手できないものは 500 mg の試料に 5 ml の 1N 塩酸) を加え, 30°C で 30 分間振とう (1 秒間 1 往復以上) 抽出した. 直ちに抽出液の 1 ml を取り 5 ml の 5% トリエタノールアミンを加え, 適当に希釈後, 水酸化ナトリウムで pH を 11.5 に調整し, (1~2) 滴の過酸化水素水で酸化後, 100 ml 定容として希釈試料溶液を調製し, 2.3 の方法に従って全ヒ素量を分析した. 又, 抽出液の別の 1 ml を取り, 20 ml の 10% クロトンアルデヒドを含む 50% エタノール, 5 ml の 5% トリエタノールアミンを加えた後, 酸化剤を加えずに pH の調整, 希釈, 分析を同様に行いヒ酸イオンを定量した. 亜ヒ酸イオン含量は全量ヒ素からヒ酸イオン含量を差し引いて求めた.

3.5.3 分析例 琵琶湖 (北湖, 水深 97m) より採取した底でいコア試料を凍結乾燥後, その 500 mg を 5 ml の 1N 塩酸で抽出し, 3.5.2 の定量操作に従って

Fig. 6 Typical chromatogram of 1 N HCl extract of core sediment from Lake Biwa

(A) Cl^- ; (B) PO_4^{3-} ; (C) AsO_4^{3-} ; (D) SO_4^{2-} ; (E) Unknown

Table 5 Analysis of core sediment from Lake Biwa

Depth (cm)	As (ppm/dried sediment)		
	Total As	Arsenate	Arsenite
0~0.5	66.7	66.2	0.5
0.5~1	43.5	32.8	10.7
1~2	16.3	9.8	6.5
2~3	12.0	7.2	4.8
3~4	8.8	5.0	3.8

分析した。Fig. 6 にクロマトグラムの例を、Table 5 に分析値を示す。これらの結果から琵琶湖底での極表層ではヒ酸イオンがほとんどで下層に行くに従い亜ヒ酸イオンの存在比が増加することが分かった。

4 結 言

以上、イオンクロマトグラフィーにより比較的ヒ素含量の高い底で中の亜ヒ酸とヒ酸イオンの分別定量が可能なことを述べたが、本法はヒ素汚染土じょうのみならず、前濃縮法の改良によりヒ素含量の低い底で、土じょう試料及び天然水への適用も可能になると考えられる。又試料に硫化物が多いと、もし亜ヒ酸やヒ酸イオンが存在しても 1 N 塩酸抽出液中で硫化物として沈殿するため検出できず、そのような試料に対しては別の抽出液の検討が必要と考えられる。

文 献

1) 川嶋宗継, 中川利宏, 中嶋美栄子, 塩田 晃, 谷

口孝敏, 坂坂 修, 高松武次郎, 松下録治, 小山睦夫, 堀 太郎: 滋賀大学紀要 (自然), **28**, 13 (1978).

- 2) 安井明美, 堤 忠一, 戸田昭三: 日本分析化学会第 26 年会講演要旨集, p. 320 (1977).
- 3) S. Gohda: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 1213 (1975).
- 4) J. Aggett, A. C. Aspell: *Analyst*, **101**, 341 (1976).
- 5) R. S. Braman, D. L. Johnson, C. C. Foreback, J. M. Ammons, J. L. Bricker: *Anal. Chem.*, **49**, 621 (1977).
- 6) A. U. Shaikh, D. E. Tallman: *Anal. Chim. Acta*, **98**, 251 (1978).
- 7) E. Sawicki, J. D. Mulik, E. Wittgenstein: "Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants", p. 11 (1978), (Ann Arbor Science Pub. Inc.).
- 8) 及川紀久雄: *PPM*, **1978** (7), p. 52.
- 9) H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman: *Anal. Chem.*, **47**, 1801 (1975).
- 10) 渋谷政夫, 小山雄生, 渡辺久男: "重金属測定法, 土壌汚染元素と定量法の解説", p. 252 (1978), (博友社).
- 11) 化学大辞典編集委員会編: "化学大辞典", p. 334 (1963), (共立出版). 地研地学辞典編集委員会編: "地学辞典", p. 574 (1970), (平凡社).

☆

Ion chromatographic determination of arsenite and arsenate in sediment extract.

Takjiro TAKAMATSU*, Munetsugu KAWASHIMA** and Mutsuo KOYAMA*** (*Division of Water and Soil Environment, National Institute for Environmental Studies, Tateno, Yatabe-cho, Tsukuba-gun, Ibaraki; **Department of Chemistry, Shiga University, 2-5-1, Hiratsu, Otsu-shi, Shiga; ***Research Reactor Institute, Kyoto University, Noda, Kumatori-cho, Sennan-gun, Osaka)

An ion chromatographic method for the determination of arsenite and arsenate ions in the extract of sediment was investigated. A Dionex Model 10 Ion Chromatograph (separator column: 3 mm ϕ $\times$ 500 mm, suppressor column: 6 mm ϕ $\times$ 250 mm) designed for anion analysis was used by connecting the concentrator column (3mm ϕ $\times$ 150 mm). The optimum eluent and flow rate for arsenate ion were 0.003 M NaHCO_3 -0.0014 M Na_2CO_3 and 137 ml/h, respectively. The procedure was as follows: A 500 mg dried sample was extracted with 5 ml of 1N HCl by shaking (30°C, 30 min). One ml aliquot of extract was taken and 5 ml of 5% triethanolamine was added. The solution was adjusted to pH 11.5 with NaOH and after the addition of (1~2) drops of hydrogen peroxide, diluted to 100 ml. Another 1 ml aliquot of extract was also adjusted to pH 11.5 and diluted to 100 ml after 20 ml of 10% crotonaldehyde-50% ethanol and 5 ml of 5% triethanolamine were added. Ten ml of each solution was injected into the system for analysis through the concentrator column. The concentrations of total arsenic and arsenate ion in the extract were determined in the range of 0~1 μg As without interference by diverse ions such as NO_3^- , PO_4^{3-} and SO_4^{2-} . By applying this

method to the core sediment of Lake Biwa, it became apparent that all of the arsenic in the extract of the upper thin layer existed as arsenate ion but in a lower reduced layer {(1~4) cm from surface} the fraction arsenite ion increased to about 40%.

(Received Apr. 14, 1979)

Keywords

Arsenate ion

Arsenite ion

Ion chromatography

Sediment

廃油ボールの炎光光度検出器を用いた ガスクロマトグラフィーによる識別

東 国 茂[®], 萩原 一芳^{*}

(1979 年 2 月 2 日受理)

日本近海で採取された廃油ボールの識別を行うため、炎光光度検出器を用いたガスクロマトグラフィー (GC-FPD) により検討した。固定相液体としてはシリコーン SE-30 を使用し、昇温法を用い、硫黄化合物の測定を行った。まず日本に比較的多く輸入されている 8 種類の原油の識別性を検討した結果、インドネシア産のミナス原油は硫黄含有量が低く中東産原油と明確に識別できた。次に原油の経時変化の影響を実験用プールで検討した結果、マーバン以外の中東産原油間の識別は困難となった。これらの結果を用い 15 個の廃油ボールの識別を行ったところ、9 個がミナス系原油、4 個が中東産原油あるいは重質油から生成したと推定され、他の 2 個は特殊なクロマトグラムを示した。

1 緒 言

近年、廃油ボールの漂流・漂着による我が国周辺海域の汚染はやや減少の兆しが見えているものの、依然として高水準にあることが明らかにされている¹⁾。これらの廃油ボールとなる元の排出油は多種類存在すると考えられ、又、環境中での廃油ボールの生成過程も複雑である²⁾。従って、廃油ボールによる汚染の過程・実態を解明していくためには、多様な分析法、識別法を用いて検討していくことが重要であると考えられる。

これまで廃油ボールについては、比重、粘度などの性質及びバナジウム、ニッケル、鉄、硫黄含有量などの調査が行われている。又、著者らはフレイムイオン化検出器を用いたガスクロマトグラフィー (GC-FID)³⁾、紫外吸収検出器を用いた高速ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC-UV)⁴⁾ の適用を検討してきた。本研究では石油中の硫黄化合物に注目し、GC-FPD の適用を試みた。GC-FPD については、GC-FID との併用に

よる 2~3 の原油の分析及びキャピラリーカラムによる分解能の向上⁵⁾、燃料油の分析⁶⁾ などが検討されている。

本研究では廃油ボールの GC-FPD による識別を目的とし、各種原油、石油製品のクロマトグラムのプロフィールについて比較を行い、原油の経時変化についても検討した。更にこれらの結果を用いて、日本近海で採取された廃油ボールの識別、成因について考察した。

2 実 験

2.1 原油の経時変化

屋外の実験用プール (水道水) に直径が約 30cm の円型オイルフェンスを浮かべ、この中に 1 l のイラン・イヘビー原油を入れ (油層厚さ約 1.4cm)、一定時間経過後、油試料を採取した。実験期間中、水温はおおよそ (21~27)°C (午前 10 時) であった。

2.2 分析試料溶液の調製

原油、石油製品はそのまま、経時変化させた原油は遠心脱水して 2% ベンゼン溶液 (w/v) を調製した。廃油

* 大阪工業技術試験所: 大阪府池田市緑ヶ丘 1-8-31