を与える。陽イオンの影響については、BDAS が O, O 配位のキレート試薬であることから予想されるように、多くの金属イオンが正の誤差を与える。これらのうち、コバルト(II)、カドミウム、銅(II)、水銀(II)、亜鉛などは鉛に対しモル比で 10 倍程度までは 1 M のシアニ化物イオン 1 ml の添加により陰べいできる。他の金属イオンが共存する場合は、塩酸酸性ヨウ化カリウム溶液から鉛をあらかじめ MIBK で抽出分離⁹⁾するのがよい。例えば鉄(III)、アルミニウムなどから分離できる。

3.8 錯体の組成

pH 8.7, CTMAC 存在下で生成する錯体中の鉛と BDAS の組成比を連続変化法及びモル比法で調べた。その結果、鉛:BDAS が 1:2 と推定された。又、ホウ酸イオンが存在しない場合も同一組成の錯体が得られる。一方、同じ pH 値で CTMAC が存在しないときの二元錯体中の鉛と BDAS の組成比は 1:1 と推定された。

終わりに、本研究を行うに当たり御討議をいただいた名古屋工業大学小友 允博士に感謝します。

文 献

- 1) Y. Wakamatsu, M. Otomo: *Anal. Chim. Acta*, **79**, 322 (1975).
- 2) Y. Wakamatsu: *Anal. Chim. Acta*, **89**, 199 (1977).
- 3) 若松義信: 分化, **25**, 671 (1976).
- 4) 若松義信: 分化, **26**, 470 (1977).
- 5) 無機応用比色分析編集委員会編, “無機応用比色分析”, 4 巻, p. 207 (1975), (共立出版).
- 6) 上野景平: “キレート滴定法”, p. 362 (1972), (南江堂).
- 7) S. S. Cooper, M. L. Sullivan: *Anal. Chem.*, **23**, 613 (1951).
- 8) R. M. Dagnall, T. S. West, P. Young: *Talanta*, **12**, 583 (1965).
- 9) 後藤秀弘, 柿田八千代: 日化, **82**, 1212 (1961).

☆

Spectrophotometric determination of lead with sodium 2-bromo-4, 5-dihydroxyazobenzene-4'-sulfonate in the presence of cetyltrimethylammonium chloride. Yoshinobu WAKAMATSU (Department of Industrial Chemistry, Hachinohe Technical College, Uenotaira, Tamonoki, Hachinohe-shi, Aomori)

Sodium 2-bromo-4, 5-dihydroxyazobenzene-4'-sulfonate (BDAS) reacts with traces of lead in a weakly basic medium in the presence of cetyltrimethylammonium chloride (CTMAC) to form a water soluble ternary complex. The combining ratio of lead and BDAS in the ternary complex was shown to be 1:2. The ternary complex having its absorption maximum at 530 nm is quantitatively formed between pH 8.4 and 9.1, and is stable for at least 3 h. The absorbance

of the complex was constant provided that the BDAS, CTMAC, and boric acid concentrations were more than 1.2×10^{-4} M, 2.0×10^{-4} M, and 0.03 M, respectively. Absorbance of the reagent blank was effectively reduced by addition of excessive borate ions. The procedure is as follows: Transfer the sample solution containing up to 80 μ g of lead to a 25 ml volumetric flask. Add 2 ml of 2.5×10^{-3} M BDAS, 10 ml of 0.1 M boric acid (adjusted to pH 8.7 with sodium hydroxide), 3 ml of 0.01 M CTMAC, and 2.5 ml of 1 M potassium nitrate. Dilute to the mark with water and measure the absorbance at 530 nm using the reagent blank as a reference. Beer's law was obeyed over the range 0 ~ 80 μ g of lead. The apparent molar absorptivity of the ternary complex is 4.49×10^4 cm⁻¹ mol⁻¹ l at 530 nm and the sensitivity of the reaction was 4.6×10^{-3} μ g cm⁻². Interfering cations such as cobalt, cadmium, copper, and zinc were masked by addition of potassium cyanide.

(Received Mar. 2, 1982)

Keyword phrases

determination of lead; quaternary ammonium salt; spectrophotometry; sodium 2-bromo-4, 5-dihydroxyazobenzene-4'-sulfonate; ternary complex.

「池底質」標準試料の塩酸浸出液中のジメチルアルシン酸、モノメチルアルソン酸、及び無機ヒ素の定量

高松武次郎^{①*}, 中田鍊平^{**}, 吉田富男^{***}

(1982 年 3 月 15 日受理)

1 緒 言

環境問題の深刻化に伴い、分析法の開発や分析精度の管理、向上のために、環境標準試料の重要性が認識され、既に NBS (米国標準局) や IAEA (国際原子力機関) から多くの元素測定用標準試料が配布されてきた。又、国内でも国立公害研究所から「リョウブ」¹⁾ や「池底質」²⁾ 標準試料が配布されるに至っている。しかしこれらの試料に与えられた保証値はいずれも元素の全量に関するものであり、元素の存在形態について保証したもの

* 環境庁国立公害研究所: 茨城県筑波郡谷田部町小野川 16-2

** 筑波大学環境科学研究科: 茨城県新治郡桜村天王台 1-1-1

*** 筑波大学応用生物化学系: 茨城県新治郡桜村天王台 1-1-1

はない。近年、ヒ素、鉛、アンチモン、テルル及びセレンなどが環境中で容易に有機化し、種々の有機金属化合物として存在すること、又その形態によって地球化学的挙動や生体に対する毒性も著しく異なることが知られているので、存在形態別に保証値が定められた標準試料の配布が望まれる。

このような観点から、本研究では塩酸で浸出できる「池底質」標準試料（国立公害研究所）中のジメチルアルシン酸（DMA）、モノメチルアルソン酸（MMA）及び無機ヒ素の分析を行った。ヒ素化合物の分析法は既に幾つか報告⁴⁾されているが、ここでは溶媒抽出と陰イオン交換クロマトグラフィーで目的ヒ素化合物を分離後、炭素炉原子吸光度法で定量する方法⁵⁾を用いた。

2 試薬及び実験

2.1 試薬

ヒ素標準溶液：三酸化二ヒ素（99.999%，レアメタリック社），モノメチルアルソン酸ナトリウム（ $\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{Na}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，99%，メルク社）及びジメチルアルソン酸ナトリウム〔 $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，97%，和光純薬社〕を用いてヒ素の1000 ppm標準原液を調製し、使用の都度希釈した。

ベンゼン及び酸類は精密分析用を用い、他の試薬類はすべて特級品を用いた。

2.2 装置

炭素炉原子吸光度計（FAA）：島津 AA 640-12 型に同社製炭素炉原子化装置 GFA-2 型を付けて使用し、光源は浜松テレビ社製ヒ素中空陰極ランプを用いた。試料の注入はエッペンドルフ社製マイクロピペットで行った。分析条件は次のとおりである。分析線：193.7 nm；中空陰極ランプ電流：10 mA；アルゴンパージガス流量：1.1 l/min；乾燥：20 A，30 s；灰化：30 A，20 s；原子化：260 A，3 s。

フラクションコレクター：東洋科学産業社製 SF-100G 型を用いた。

2.3 定量操作

定量は既報⁹⁾に準じ、次のように行った。(5~6) g の試料に5倍量の10 M 塩酸を加え、30℃で1時間振とう（1秒間1往復以上）浸出する。浸出液の12.5 ml を分液漏斗に採り、ヨウ化カリウム 4.15 g（水相中のヨウ化カリウム濃度を最終的に1 M にする）を加えた後、水で全量を25 ml とする。これにベンゼンの10 ml を加えてヒ素化合物を抽出（2回）し、ベンゼン相は合わせて別の分液漏斗に採る。次に過酸化水素を少量含む水5 ml で2回逆抽出した後水相を合わせ、無機ヒ素の一部が亜ヒ酸として残存するのを防ぐために更に過酸化水素

水（30%）の1滴を加えて一昼夜放置する。そのうちの3 ml を陰イオン交換樹脂カラム {カラムサイズ：10 mm i.d.×115 mm，樹脂：Dowex 1×4，酢酸型，（200~400）メッシュ} に添着し，0.1% 酢酸（フラクション No. 1~10），5% 酢酸（No. 11~30）及び1 M 塩酸（No. 31~40）を順次約20 drops/min の流速で流してヒ素化合物を分離，溶出させ，130 滴ごとのフラクションに分取する。分画された DMA，MMA 及び無機ヒ素を含むフラクションにマグネシウムイオン（硝酸マグネシウムとして）を溶液中濃度が0.025%になるように加え（ヒ素化合物を形態によらず一定感度で分析するため），その20 µl を FAA の炭素炉に注入してヒ素を定量する。ただし，DMA や MMA の濃度が低く，十分な定量感度が得られないときには溶離液に原子吸光測定時の濃度が0.025%になるようにマグネシウムイオンを添加した後，凍結乾燥で濃縮する（マグネシウムイオンを加えずに凍結乾燥するとヒ素が損失する）。なお，本定量操作でのヒ素の回収率は塩酸浸出液にスパイクした実験で（91~103）% と良好であった⁵⁾。

3 結果と考察

3.1 試料からのヒ素化合物の浸出

ここでは塩酸溶液による浸出法を検討した。凍結乾燥後良く粉碎，混合したヒ素汚染田表層土（宮城県本吉町寺要害で1980年8月23日に採取）の5 g を採り，種類の濃度の塩酸でヒ素化合物を浸出した後，2.3 の定量操作に従って，DMA，MMA 及び無機ヒ素を定量した。結果を Table 1 に示す。その結果，DMA はどの塩酸濃度でもほぼ一定値を示した。一方，MMA では7 M までは塩酸濃度が高くなるとその浸出量も増加したが，7 M 以上での増加は少なく，10 M ではほぼ一定に達しているとみられる。又，無機ヒ素は塩酸濃度の増加に伴い，連続的に増加した。以上から，DMA と MMA の浸出量は10 M 塩酸ではほぼ一定に達していると判断で

Table 1 Effect of hydrochloric acid concentration on the extractability of arsenic compounds from soil^{a)}

HCl concentration	DMA (ppb)	MMA (ppb)	Inorganic As (ppm)
1 M	24.9 (3) ^{b)}	65.1 (3)	57.4 (3)
3 M	23.1 (3)	77.5 (3)	81.1 (3)
5 M	26.3 (2)	97.1 (3)	110 (3)
7 M	25.1 (3)	111 (2)	149 (3)
10 M	22.9 (3)	116 (3)	183 (2)

a) Soil sample was obtained from the As polluted paddy field (Terayogai, Miyagi) on Aug. 23, 1980, then it was freeze-dried and pulverized; b) Average (number of determinations)

きるので、「池底質」標準試料からのヒ素化合物の浸出は 10 M 塩酸で行うことにした

3.2 「池底質」標準試料の分析

Fig. 1 に陰イオン交換樹脂カラムでのヒ素化合物の分離の様子を示し、Table 2 に分析結果を示した。Table 2 には 1 M 塩酸で浸出した場合の結果も示したが、これは 1 M 塩酸が土壤肥科学分野でヒ素の浸出溶液としては用いられている⁶⁾ からである。又、分析はそのままの試料について行い、分析値は別に試料を 110 °C で 4 時間乾燥して求めた含水率 (10.38 %) で補正して、乾燥重当たりで示した。その結果、「池底質」標準試料は 1 M 塩酸で浸出できる DMA と MMA を各々平均で 5.9 ppb 及び 8.4 ppb、10 M 塩酸で浸出できる DMA と MMA を 5.8 ppb 及び 53.7 ppb 含有して

Fig. 1 Chromatographic separation of arsenic compounds extracted from Pond Sediment CRM

Extracting reagent : 10 M HCl; Column : 10 mm i. d. $\times$ 115 mm, Dowex 1 $\times$ 4, acetate-form, (200~400) mesh; Eluent : (1) 0.1 % CH₃COOH, (2) 5 % CH₃COOH, (3) 1 M HCl; Flow rate : 20 drops/min; Fraction volume : 130 drops/fraction; X₁, X₂, X₃ : Unknown arsenic compounds

Table 2 Determination of arsenic compounds in the extract of Pond Sediment CRM (NIES)^{a)}

HCl concentration of extracting reagent	DMA (ppb)	MMA (ppb)	Inorganic As (ppb)
1 M	5.9 $\pm$ 0.6(4) ^{b)}	8.4 $\pm$ 0.7(5)	219 $\pm$ 18(5)
10 M	5.8 $\pm$ 1.0(4)	53.7 $\pm$ 5.9(5)	6.370 $\pm$ 130(5)

a) Values are based on the material dried at 110 °C for 4 h in an oven; b) Average $\pm$ standard deviation (number of determinations)

いることが分かる。又、この標準試料のヒ素の全量値は (12 $\pm$ 2) ppm と保証されている³⁾ ので、その約半分が 10 M 塩酸で無機ヒ素として浸出されたことになる。

文 献

- 1) "Preparation, Analysis and Certification of PEP-PERBUSH Standard Reference Material", No. 18, Edited by K. Okamoto, (1980), (Res. Rep. Natl. Inst. Environ. Stud., Jpn.)
- 2) Y. Iwata, K. Matsumoto, H. Haraguchi, K. Fuwa, K. Okamoto : *Anal. Chem.*, **53**, 1136 (1981).
- 3) 岡本研作, 不破敬一郎 : 季刊環境研究, **34**, 125 (1981).
- 4) 小田中芳次, 俣野修身, 後藤真康 : 分化, **28**, 517 (1979).
- 5) T. Takamatsu, H. Aoki, T. Yoshida : *Soil Sci.*, **133**, 239 (1982).
- 6) 渋谷政夫, 小山雄生, 渡辺久男 : "重金属測定法, 土壤汚染元素と定量法の解説", p. 252 (1978), (博友社).

☆

Determination of dimethylarsinate, monomethylarsonate, and inorganic arsenic in the extract of Pond Sediment certified reference material issued by the National Institute for Environmental Studies (Japan). Takejiro TAKAMATSU*, Renpei NAKATA**, and Tomio YOSHIDA*** (* Division of Water and Soil Environment, National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki; ** Faculty of Environmental Sciences, Tsukuba University, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki; *** Institute of Applied Biochemistry, Tsukuba University, Sakura-mura, Niihari-gun, Ibaraki)

Dimethylarsinate (DMA), Monomethylarsonate (MMA) and inorganic arsenic were determined in the extract of Pond Sediment CRM issued by the National Institute for Environmental Studies (Japan). After arsenic compounds were extracted from the sample with 1 M or 10 M hydrochloric acid, they were determined by flameless atomic absorption spectrometry coupled with solvent extraction and anion exchange chromatography. As a result, the contents of arsenic compounds which could be extracted from the sample with 1 M hydrochloric acid were (5.9 $\pm$ 0.6) ppb for DMA, (8.4 $\pm$ 0.7) ppb for MMA, and (219 $\pm$ 18) ppb for inorganic arsenic, while those which could be extracted with 10 M hydrochloric acid were (5.8 $\pm$ 1.0) ppb for DMA, (53.7 $\pm$ 5.9) ppb for MMA, and (6.37 $\pm$ 0.13) ppm for inorganic arsenic.

(Received Mar. 15, 1982)

Keyword phrases

dimethylarsinate; monomethylarsonate; inorganic arsenic; Pond Sediment CRM.