技術報告

天然水中のヒ素の迅速浮選分離定量

中 島 進[®]， 八 木 正一^{*}

(1983 年 7 月 29 日受理)

従来の浮選セルを改良して、天然水中のヒ素 (III, V) を、より迅速に浮選分離定量する方法を検討した。天然水試料 1 l 当たりに塩酸 10 ml を添加した後、汙過することなく、新しく考案した浮選セルを用いて水酸化鉄(III) 共沈浮選法によりヒ素を分離濃縮した。ヒ素の定量はテトラヒドロホウ酸ナトリウムを用いる還元気化原子吸光分析法により行った。本法と従来法(試水に塩酸を加えて汉過した後、既報のタイプの浮選セルを使用する方法)を用いて天然水中のヒ素を定量した結果、両方法による定量値に有意の差は認められなかった。従って本法によれば天然水(陸水及び海水)中の $1\mu\text{g/l}$ レベルのヒ素(III, V) を従来法より迅速かつ簡便に定量することが可能になった。

1 緒 言

天然水中の $1\mu\text{g/l}$ レベルの極微量ヒ素(III, V) を迅速かつ高感度に定量する目的で、著者の一人は水酸化物共沈浮選法¹⁾²⁾に着目し、これまでに水酸化鉄(III)-界面活性剤-空気系を用いて水中のヒ素を分離し、還元気化原子吸光分析法によりヒ素を定量する方法を開発し、陸水³⁾及び海水試料⁴⁾の分析に応用した。

既報の方法³⁾⁴⁾では採取した試水に対して 1 l 当たり塩酸 10 ml を加え、孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで一度汉過した後、共沈浮選による濃縮を行った。しかし汉過の操作は、試水中に存在する懸濁物(浮遊物)のためフィルターが目詰まりを起こし、試水によっては汉過に長時間を要する。

そこで著者らは天然水中のヒ素を、より迅速に分離定量することを目的として、既報^{3)~6)}の浮選セルを改良し、水酸化鉄(III) 共沈浮選の操作の際、試水を汉過せずに水中の懸濁物も水酸化鉄(III) 沈殿と一緒に浮上分離して、水中のヒ素を濃縮分離する実験を行った。その結果、本法によるヒ素の定量値は、従来法(試水に塩酸を加えて $0.45\mu\text{m}$ のミリポアフィルターで汉過した後、既報³⁾⁶⁾の浮選セルを用いて浮選分離する方法)と測定誤差の範囲で一致した値を示した。従って本法により天然水中のヒ素を、従来法より迅速簡便に分離定量するこ

とができることが明らかとなった。

2 試薬及び装置

用いた試薬とその調製法並びに装置は下記の点を除いて既報⁴⁾と同様である。本研究で用いた浮選セルを Fig. 1 に示す。Fig. 1 (A) は既報⁵⁾⁶⁾の浮選セルで、下端付

Fig. 1 Flotation cell for pre-concentration of arsenic

1: Foam layer containing iron(III) hydroxide and arsenic; 2: Bubble; 3: Sample solution; 4: Cock; 5: Drain pipe; 6: Sintered-glass disk (porosity 4); 7: Air; 8: Millipore filter (pore size: $0.45\mu\text{m}$; diameter: 47mm); 9: Millipore stopper; 10: Bubble; 11: Millipore clamp

* 岡山大学農業生物研究所 : 710 岡山県倉敷市中央 2-20-1

近にコック付きの排水管を有する内径 6.5 cm×40 cm のガラス製である。Fig. 1 (B) は今回新しく作製したセルである。下端付近にコック付き排水管を取り付け、管端にフランジを付けた自作セルをミリポアフィルターの汜過装置 (直径 47 mm フィルター用) の下部と組み合わせクランプで固定した。自製の噴射管 (Bubbler) を浮選セル内の溶液中に挿入して空気を送り、半融ガラス板 (No. 4) の表面から小気泡を発生させて水酸化鉄 (III) の沈殿を浮上させた。

3 実験及び結果

3.1 天然水中のヒ素の分離定量操作

Fig. 1 (B) の浮選セルを用いる場合の分離操作は次のとおりである：天然水を採取後、直ちに試水 1 l 当たり塩酸 10 ml を加える。試水を汜過することなく、陸水試料の場合は 1000 ml、海水試料の場合は 500 ml をビーカーに採り、鉄 (III) 溶液 (5 mg/ml) 2 ml を加える。アンモニア水を加えて溶液の pH を 8.0~8.5 (又は 4.0 ± 0.2) に調節して水酸化鉄 (III) の沈殿を生成させ、約 15 分間かき混ぜる。ラウリル硫酸ナトリウム-99.5% (v/v) エタノール溶液 (1 mg/ml) 1 ml (海水試料の場合 2 ml) 及びオレイン酸ナトリウム-99.5% (v/v) エタノール溶液 (1 mg/ml) 1 ml を加える。ビーカーの内容物を浮選セル (B) {0.45 μ m のミリポアフィルタ

ー (直径 47 mm) を装着} に移し、浮選セルに噴射管を入れる。噴射管の半融ガラス板 (No. 4) から空気を約 20 ml/min で約 2 分間導入し、沈殿を混合し浮選する。このとき噴射管を少し上下させて送気すると、噴射管の半融ガラス板より下にある沈殿も容易に浮上する。排水管のコックを開いて母液の大部分を排出する。コックを閉じた後、残りの母液をミリポアフィルターを通して吸引除去する。噴射管や浮選セルの器壁に付着した沈殿を、水を噴霧して洗い落とした後、水約 30 ml を加えて沈殿を洗浄する。浮選セルに 6 M 塩酸 8 ml を加えて沈殿を溶解し、20 ml メスフラスコ中に吸引する。更に水を加えてフィルターを洗浄して約 18 ml にする。定量する前にヨウ化カリウム溶液 (20% w/v) 1 ml を加えた後、水で正確に 20 ml にする。

溶液中のヒ素濃度は還元剤としてテトラヒドロホウ酸ナトリウムを用いる既報⁴⁾の還元気化原子吸光分析法により求める。原子吸光分析装置の操作条件は次のとおりである：波長 193.7 nm；ランプ電流 14 mA；空素及び水素流量各 1.0 l/min；補助空素流量 6 l/min；スペクトルバンド幅 1 nm。

3.2 天然水中のヒ素の定量

Fig. 1 (B) に示す浮選セルを用いて、3.1 の操作に従ってまず純水に添加したヒ素の回収率を検討した。その結果を Table 1 に示す。水 1 l にヒ素 (III) を (0.2~1.0) μ g 加え、鉄 (III) 溶液を 2 ml 添加した後、pH を 4.0 ± 0.2 又は 8.0~8.5 に調節して共沈浮選操作を行ったところ、いずれの場合も (95~100)% の範囲でヒ素は回収され、満足すべき結果を得た。従って新しく作製した浮選セル (B) を用いても水中のヒ素を 95% 以上の回収率で分離濃縮できることが判明した。

次に本法と従来法を用いて数種の天然水中のヒ素の定量を行った。その結果、Table 2 に示すように両法によって、懸濁物の濃度に関係なく測定誤差の範囲で一致した定量値を得ることができた。これまでの定量法で

Table 1 Recovery of arsenic

pH for coprecipitation and flotation	Added (μ g)	Recovery† (%)
4.0±0.2	0.2	95, 100
	0.4	96, 95
	0.6	99, 97
	0.8	98, 99
	1.0	98, 96
8.0~8.5	0.4	98, 95
	0.6	97, 100
	1.0	98, 98

† Each 1000 ml solution spiked with a known amount of As(III) was treated in the flotation cell (B) by using 10 mg of Fe(III)

Table 2 Determination of arsenic in natural water samples

Sample	Sample volume (ml)	SS† (mg/l)	pH	Arsenic content (μ g/l)	
				Without prefiltration	With prefiltration
Tap water	1000	<0.5	8.0~8.5	1.04, 1.07	1.06, 1.11
Well water	1000	<0.5	8.0~8.5	0.22, 0.22	0.22, 0.20
River water 1	1000	7.2	8.0~8.5	1.14, 1.16	1.07, 1.11
River water 2	1000	6.1	4.0±0.2	1.20, 1.22	1.20, 1.16
			8.0~8.5	1.23, 1.20	1.22, 1.21
Sea water 1	500	1.2	8.0~8.5	1.64, 1.60	1.60, 1.59
Sea water 2	500	8.2	8.0~8.5	1.66, 1.68	1.62, 1.64

† Suspended solids remained on a 0.45- μ m Millipore filter

は、浮選分離並びに還元酸化原子吸光定量の操作の迅速性は優れていたが、試水の戸過操作に時間を要する欠点があった。本法を用いれば、採取した天然水試料を戸過することなく浮選処理できるので、従来法に比べ迅速性が更に増した。

共沈浮選操作を pH 4.0 ± 0.2 あるいは pH $8.0 \sim 8.5$ のいずれで行った場合にもヒ素の定量値は測定誤差の範囲で一致した値を示した。pH 4.0 ± 0.2 の酸性で浮選操作を行うと、ヒ素以外の水素化物生成元素のセレン(IV)⁵⁾、スズ(II, IV)⁶⁾、ビスマス(III)⁷⁾、アンチモン(III, V)⁸⁾ も同時に濃縮分離することができる。更にこの場合にはこれらの元素を還元酸化原子吸光分析法で定量する際、ニッケル(II)、銅(II)などの一部の共存元素の影響を大幅に除去することができる利点がある。一方、試料溶液の pH を調節する面からは pH を $8.0 \sim 8.5$ に調節するほうが容易であり、日常分析的に天然水中のヒ素を定量する場合にはこちらが有利と思われる。

本法により多数の天然水試料を処理するときは pH 調整とかき混ぜ済みの試料溶液について浮選分離操作中に次の試料溶液のかき混ぜができるので、1 試料当たり (15~20) 分で処理できる。従ってこの方法は日常分析に有効である。

共沈浮選の操作に関し、有益な御助言をいただいた名古屋大学水池 敦教授並びに平出正孝博士に謝意を表する。又本研究費の一部は文部省科学研究費補助金(総合研究 A)によったものであり、付記して謝意を表する。

(1983 年 9 月, 日本陸水学会第 48 回大会において一部発表)

文 献

- 1) M. Hiraide, Y. Yoshida, A. Mizuike: *Anal. Chim. Acta*, **81**, 185 (1976).
- 2) 平出正孝, 水池 敦: 分化, **26**, 47 (1977).
- 3) S. Nakashima: *Analyst* (London), **103**, 1031 (1978).
- 4) 中島 進: 分化, **28**, 561 (1979).
- 5) S. Nakashima: *Anal. Chem.*, **51**, 654 (1979).
- 6) S. Nakashima: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 1844 (1979).
- 7) S. Nakashima: *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **303**, 10 (1980).
- 8) S. Nakashima: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 291 (1981).

☆

Rapid determination of arsenic in natural waters by flotation separation. Susumu NAKASHIMA and Masakazu YAGI (Institute for Agricultural and Biological Sciences, Okayama University, 2-20-1, Chuo, Kurashiki-shi, Okayama, 710)

A rapid and precise method has been developed for the determination of arsenic in natural waters, by employing flotation separation technique. The recommended procedures are as follows: Immediately after sampling, add 10 ml of hydrochloric acid per liter. Take one liter of sample (500 ml as for sea water sample) in a beaker and add 2 ml of iron(III) solution (5 mg/ml). Adjust the pH to $8.0 \sim 8.5$ with aqueous ammonia solution to precipitate the iron(III) hydroxide and stir the solution for 15 min. Add 1 ml (2 ml for sea water) of sodium dodecyl sulfate solution (1 mg/ml in 99.5 % ethanol) and 1 ml of sodium oleate solution (1 mg/ml in 99.5 % ethanol). Transfer the whole content of the beaker to a flotation cell with a filter (Millipore membrane filter: $0.45 \mu\text{m}$ in pore size, 47 mm diameter) at the bottom. Pass air at 20 ml/min through a bubbler (No. 4-sintered glass disk) for about 2 min. Drain most of the mother liquor through the side arm of the cell and suck off the mother liquor completely through the filter. Rinse the precipitate with 30 ml of water and dissolve with 8 ml of 6 M hydrochloric acid. Collect the filtrate into a 20-ml calibrated flask, add the washings to the flask and dilute to 18 ml with water. Add 1 ml of KI solution (20 % w/v) and make up to 20 ml with water. The arsenic content was determined by atomic absorption spectrometry as arsine generated with NaBH_4 . Good agreements in the arsenic contents were obtained irrespective of whether the samples were pre-filtered through $0.45\text{-}\mu\text{m}$ Millipore filters, or not.

(Received July 29, 1983)

Keyword phrases

determination of arsenic in natural waters; iron(III) hydroxide for coprecipitation and flotation of arsenic; sodium tetrahydroborate for arsine generation-atomic absorption spectrometry.