

# イオンクロマトグラフィーによる地熱熱水及び 銅電解液中のヒ酸及び亜ヒ酸イオンの定量

(昭和60年11月21日 原稿受付)

金 属 工 学 科	野 口 文 男
〃	伊 藤 秀 行
〃	中 村 崇
〃	植 田 安 昭
自 然 科 学 教 室	大 田 弘 毅

## Ion Chromatographic Determination of Arsenite and Arenate in Geothermal water and Copper Electrolyte

by Fumio NOGUCHI\*  
Hideyuki ITO\*  
Takashi NAKAMURA\*  
Yasuaki UEDA\*  
Koki OTA\*\*

### Abstract

An ion chromatographic method for the determination of arsenite and arsenate ions in the geothermal water and the copper electrolyte was investigated. A Dionex Model 2010i Ion Chromatograph designed for anion analysis was used in this studies. The optimum eluent was 3mM  $\text{NaHCO}_3$  - 2mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  for the sample solution coexisted low  $\text{SO}_4^{--}$  ion such as the geothermal water or the waste water. However, in case of the copper electrolyte coexisted strong sulfuric acid on the practical operation, when the  $\text{SO}_4^{--}$  ion concentration in the testing solution was diluted until under 200ppm, the 3mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - 0.7mM NaOH eluent was suited. It became apparent that the arsenic in the geothermal water existed as arsenite ions, but in the copper electrolyte all of the arsenic was arsenate ions.

Keywords: Arsenate ion, Arsenite ion, Ion chromatography, Geothermal water, Copper electrolyte.

\*Department of Metallurgy, Kyushu Institute of Technology.

\*\* Department of Chemistry, Kyushu Institute of Technology. 1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu, Fukuoka.

### 1. 緒 言

近年、ヒ素など重金属による水質や土壌汚染等が問題となっており、環境保全の立場から早急な対策が望まれ

ている。また、銅の電解精製においても粗銅中のヒ素をはじめアンチモン、ビスマスなどV族元素は電解過程で電解液中に溶解あるいはスライムとして残留する<sup>1)</sup>など複雑な挙動を示す。従って、これら金属の水溶液中にお

ける存在イオン形態を明らかにすることは、その除去や回収法開発への指針になるものと考察される。そこで、今回は、V族元素中とくにヒ素を取り上げ種々検討してみた。これまで環境試料中のヒ素の分析例としてJISによる吸光光度法<sup>2)</sup>、宗森<sup>3)</sup>のジエチルカルバミン酸銀吸光光度法によって多数の環境試料水をクロスチェックしたもの、土壌をピロリジン-N-ジチオカルバミン酸により抽出分離後モリブデン青吸光光度法によって測定した田中ら<sup>4)</sup>の方法、あるいは海水や天然水など環境水中のヒ素を原子吸光光度法で検討した山本ら<sup>5)</sup>、中島<sup>6)</sup>、<sup>7)</sup>、柳ら<sup>8)</sup>の報告がある。また、Terashima,<sup>9)</sup> 東,<sup>10)</sup> Fishmanら<sup>11)</sup>は底質試料中のヒ素を原子吸光法で、Miyazakiら<sup>12)</sup>は塩化ヒ素(Ⅲ)として分解酸化し、ICAPで測定する方法を、Thompsonら<sup>13)</sup>は水素化物として酸化させICAPで分析するなど種々の提案が見られる。これらの方法によるといづれの手法もイオン形態別の分析が困難なことや各成分ごとに煩雑な定量操作が必要である。これに対し、最近開発されたイオンクロマトグラフィーを用いると簡単に陰、陽両イオンの形態分析が出来ることから近年各分野で盛んに活用されるようになってきた<sup>14)</sup>。この中で環境試料中にヒ素の分析例をみるとHansenら<sup>15)</sup>による製錬煙灰中のヒ素、高松ら<sup>16)</sup>の底泥中のヒ素の形態分析例がみられるが、これらはいずれも抽出操作を要することや抽出液中の共存イオンの影響を受けやすいなど問題点が多い。

そこで、本研究はイオンクロマトグラフィーを用い、地熱熱水中のヒ素、銅電解工場の銅・硫酸電解液中のヒ素を前処理なしに、ヒ酸及び亜ヒ酸と分別定量するための測定条件を種々検討してみた。これから分別定量が非常に迅速かつ簡便に行うことができることがわかったのでこれらの結果について報告する。

## 2. 試料及び実験方法

装置はDIONEX社製イオンクロマトグラフィー2010iを用い、陰イオン交換カラムで分離溶出されたヒ素イオンの検出は電気伝導度セルで行った。実験に用いた試薬類は全て関東化学製特級試薬でヒ酸溶液は、ヒ酸二ナトリウム( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、亜ヒ酸溶液は亜ヒ酸ナトリウム( $\text{NaAsO}_2$ )をそれぞれ精秤し、これを1 lの水に溶解し、ヒ素1000 ppmの母液を作った。実験はヒ素5~10 ppm程度の濃度になるようそのつど母液より希釈調整した。(以後、ヒ素(V)溶液、ヒ素(Ⅲ)

溶液と記す。)

溶離液として炭酸水素ナトリウム-炭酸ナトリウム、又は炭酸ナトリウム-水酸化ナトリウムを用い、再生液は0.025 N硫酸溶液を用いた。なお、溶離液や試料溶液は全て0.2  $\mu\text{m}$  メンブランフィルターで濾過後使用した。その他適当に超音波洗浄器とアスピレーターを用い脱気処理を行った。添加剤やpH調整等に用いた $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{NaOH}$ は全て特級試薬を用いた。

測定条件はFlow rate 1.8 ml/min, Range 3  $\mu\text{S}$ , Chart Speed 10 mm/minとした。なお、希釈水はヤマト株式会社製オートスチールModel WAG-28でイオン交換-蒸留した精製水を用いた。

## 3. 実験結果及び考察

### 3-1. 水-ヒ素系におけるヒ素の存在形態

水-ヒ素系におけるヒ素の溶相成分の存在形態を熱力学的数値<sup>17)</sup>を用い求めてみるとFig. 1 のようになる。

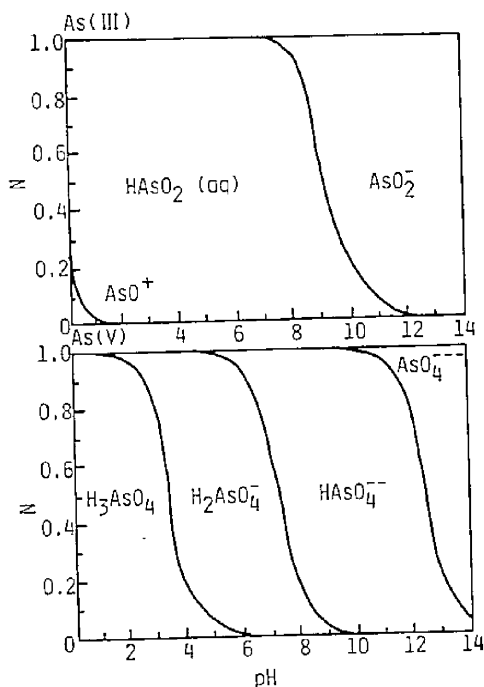


図-1 As-H<sub>2</sub>O系における存在割合とpHの関係  
Fig.1 Existing ratio-pH diagrams for the system arsenic-water, at 25°C.

これは溶液温度25°C、活量1の場合で、これからヒ素(Ⅲ)は、溶液pHが1以下になるとAsO<sub>3</sub><sup>+</sup>イオンが10~20%程度見られるが、これより高いpH=8近傍ま

では  $\text{HAsO}_2$  (aq) の形態で溶存する。しかし、 $\text{pH}=8$  以上になると  $\text{HAsO}_2$  は徐々に  $\text{AsO}_2^-$  イオンに移行し、 $\text{pH}=12$  以上では完全に  $\text{AsO}_2^-$  イオンのみとなることがわかる。

一方、ヒ素 (V) は  $\text{pH}=3.5$  近傍までは  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  が主体で、これ以上の  $\text{pH}$  になると  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  イオンに移行し、 $\text{pH}=4 \sim 7$  の範囲では  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  イオンが大部分を占めるようになる。さらに、 $\text{pH}=12$  以上では  $\text{AsO}_4^{3-}$  イオンに移行するなど  $\text{pH}$  と共にイオン形態は順次変化していくことがわかる。

このように、ヒ素は水溶液中において各種イオン形態を示し、非常に複雑な分布を示すが、これに陰イオン、例えば  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  イオンなどが共存すると更にイオン種も種々変化し複雑な形態になるものと予想される。

### 3-2. 溶離液の影響

水-ヒ素系でヒ素を陰イオン交換樹脂で分離し、これを電気伝導度検出器で測定する場合ヒ素 (III) は  $\text{pH}=11$  以上、ヒ素 (V) は  $\text{pH}=4$  以上にすればイオン種として分離測定できることが解ったが、そのためには、分離カラムで各イオンを感度よく分離溶出してやる必要がある。そこで、分離溶出の際に最も重要な因子となる溶離液の種類についてまず検討してみた。

溶離液として 3 mM 炭酸水素ナトリウム-2.5 mM 炭酸ナトリウム混合溶液を用い、ヒ素 (III)、ヒ素 (V) いずれも濃度を 5 ppm とし  $\text{pH}$  をヒ素 (III) 溶液では  $\text{pH}=11.6$  にヒ素 (V) 溶液は  $\text{pH}=7.5$  に調整し、分析した結果を Fig. 2 に示す。

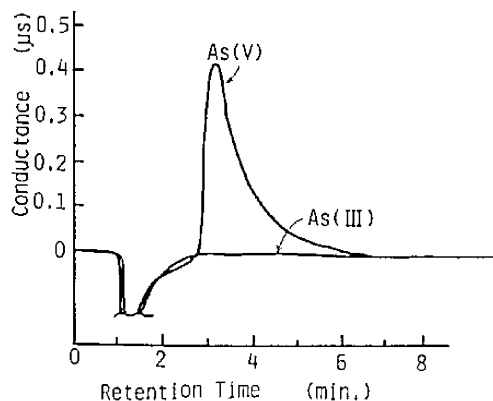


図-2 電気伝導度と溶離時間の関係

Fig.2 Relation between conductance and retention time.

Eluent; 2.5mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -3mM  $\text{NaHCO}_3$   
As (III); 5ppm,  $\text{pH}=11.6$ , As (V); 5ppm;  $\text{pH}=7.5$

これから、ヒ素 (III) のピークは全く検出されず  $\text{AsO}_2^-$  の状態で存在するヒ素 (III) の測定は困難なことがわかる。しかしながら、ヒ素 (V) は溶離時間 3 分前後にピークが見られヒ素 (V) の定量は十分可能であることが解る。そこで、試料溶液中のヒ素 (III) をあらかじめ適当な酸化剤を加えて酸化し、既存のヒ素 (V) と合わせ全ヒ素量として定量後、酸化前のヒ素 (V) 量を差し引く方法によりヒ素 (III) を求めることにした。

また、銅電解液中には 150 g/l 前後と多量の  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンが含まれていることから、ヒ素 (V) ピークに及ぼす共存  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンの影響を調べてみた。溶離液は Fig. 2 の場合と同様、炭酸水素ナトリウム-炭酸ナトリウムと炭酸ナトリウム-水酸化ナトリウムの混合溶液を用い濃度 10 ppm のヒ素 (V) 溶液に  $\text{SO}_4^{2-}$  イオン濃度が 150 ppm になるよう硫酸溶液を添加しその影響を比較検討してみた。その結果を Fig. 3 に示す。

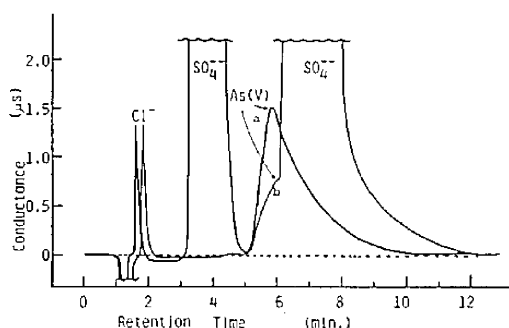


図-3 電気伝導度と溶離時間の関係

Fig.3 Relation between conductance and retention time.

Eluent; (a) 3mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -0.7mM  $\text{NaOH}$ , (b) 2 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -3mM  $\text{NaHCO}_3$ , Concentration of As (V); 10ppm

これから、炭酸水素ナトリウム-炭酸ナトリウム混合溶液を溶離液に用いた場合ヒ素 (V) のピークは記号 b で示すように 6 分程度にみられるが、その直後に溶離してくる大量共存する  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンのピークと重なりヒ素 (V) のピークが十分分離されずヒ素 (V) の定量が困難であることがわかる。

しかしながら、溶離液に 3 mM 炭酸ナトリウム-0.7 mM 水酸化ナトリウム混合溶液を用いるとヒ素 (V) のピークは炭酸水素ナトリウム-炭酸ナトリウム混合溶液の場合と同様記号 a のように 6 分前後に溶離してくるが

$\text{SO}_4^{2-}$  イオンはこれよりも先に溶離しヒ素と  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンの分離が可能ながわかる。なお、図中2分程度に現われる  $\text{Cl}^-$  イオンのピークは添加した硫酸中に含まれていた不純物の  $\text{Cl}^-$  イオンによるものと考えられる。

### 3-3. 溶離液濃度の影響

銅電解液等  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンが共存する硫酸酸性溶液では溶離液として炭酸水素ナトリウム-炭酸ナトリウム混合溶液よりも炭酸ナトリウム-水酸化ナトリウム混合溶液の方がヒ素(V) イオンとの分離性がよいことがわかったので引続き溶離最適条件を調べてみた。

最初、溶離液濃度の影響を検討するため炭酸ナトリウム濃度 3 mM と一定にし水酸化ナトリウム濃度を 0.1 mM から 1 mM まで種々変化させヒ素(V) イオンのピーク高さに及ぼす水酸化ナトリウムの濃度の影響を求めてみた。その結果を Fig. 4 に示す。

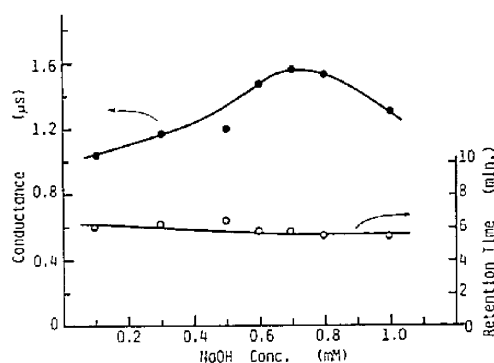


図-4 電気伝導度、溶離時間とNaOH濃度の関係

Fig.4 Relation between conductance, retention time and concentration of NaOH.

Concentration of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 3mM, As(V): 10ppm, pH=6.97

なお、ヒ素(V)濃度は10 ppm、溶液のpHは6.97とし、 $\text{SO}_4^{2-}$  イオンを共存させて行った。これからヒ素(V)溶液の電気伝導度は水酸化ナトリウム濃度の増加と共に高くなり、水酸化ナトリウム濃度0.7 mMで1.56  $\mu\text{S}$  と最も高い電気伝導度を示すことがわかる。しかしながら、これよりも水酸化ナトリウム濃度が高くなると再び低下する傾向がみられる。一方、ヒ素(V)に対する溶離時間は水酸化ナトリウム濃度の増加と共に若

干短くなるがおよそ6分程度でヒ素(V)ピークの溶離時間に対する水酸化ナトリウム濃度の影響はほとんどないといえる。

以上の結果から、硫酸酸性溶液中のヒ素に対しては、最適溶離液として3 mM 炭酸ナトリウム-0.7 mM 水酸化ナトリウム混合溶液を使用すればよいことがわかった。

### 3-4. ヒ素(V)溶液のpHの影響

硫酸酸性溶液中のヒ素に対する最適溶離条件がわかったので、この溶離液を用いヒ素(V)溶液のpH即ち、ヒ素(V)イオンの形態が電気伝導度に及ぼす影響について検討してみた。pHはヒ素(V)10 ppm溶液に硫酸を添加調整し、pH 1.5~11.5まで種々変化させてみた。得られた結果をFig. 5に示す。

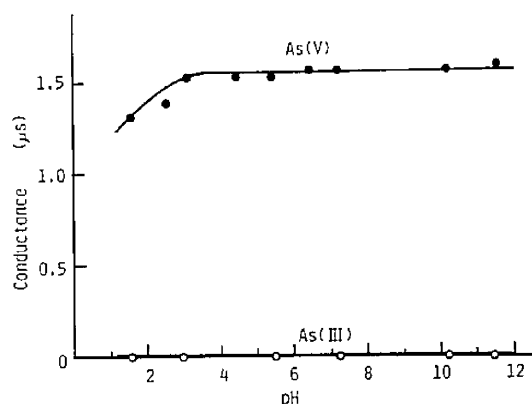


図-5 電気伝導度とpHの関係

Fig.5 Relation between conductance and pH

Eluent: 3mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -0.7mM  $\text{NaOH}$ .

Concentration of As(III) and As(V): together with 10ppm

ヒ素(V)溶液のpHが1.5~3.5付近まではpHの増加と共に電気伝導度は若干高くなるが、pHが3.5以上になるとヒ素(V)溶液の電気伝導度は1.56  $\mu\text{S}$  とは一定の値に達することがわかる。このように一定値を示すpH=3.5以上の領域ではFig. 1で示したイオン種から  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  の各イオン種の存在が予想されるが各イオン種ともほぼ同じ電気伝導度を示し、このpH領域で十分測定可能なことがわかる。しかしながら、ヒ素(III)を含む溶液では、いずれのpHにおいてもピークは認められず測定は不可能であることがこの図からもわかる。

### 3-5. 共存 $\text{SO}_4^{2-}$ イオン濃度の影響

先に、ヒ素(V)のピークが $\text{SO}_4^{2-}$ イオン溶離後の6分程度に溶離してくることを示したが、共存 $\text{SO}_4^{2-}$ イオン量によってこのヒ素(V)ピークが影響を受けることが予想される。そこで、共存 $\text{SO}_4^{2-}$ イオン濃度の影響を検討してみた。3 mM 炭酸ナトリウム-0.7 mM 水酸化ナトリウムの溶離液を用い、ヒ素(V)濃度10 ppmの溶液に $\text{SO}_4^{2-}$ イオンが200 ppm, 250 ppm, 300 ppmとなるように硫酸を添加し、得られたクロマトグラムを示すとFig. 6 のようになる。

図から、 $\text{SO}_4^{2-}$ イオン濃度200 ppmまでは $\text{SO}_4^{2-}$ イオンとヒ素(V)のピークは完全に分離されヒ素(V)の溶離ピークは影響を受けないことがわかる。しかしながら、250 ppm以上になると $\text{SO}_4^{2-}$ イオンとヒ素(V)のピークは見掛け上重なり、ヒ素(V)の分離定量は困難になってくる。したがって、濃度の高い硫酸酸性溶液では共存 $\text{SO}_4^{2-}$ イオン濃度が200 ppm以下になるよう希釈してやる必要がある。これに対し、実際の銅電解液中のヒ素の分析では原液を1000倍に希釈して行なえば、検液中の $\text{SO}_4^{2-}$ イオン濃度は150 ppm程度となり十分測定出来るものと考えられる。

### 3-6. 酸化剤の影響

ヒ素(III)とヒ素(V)の分別定量では前述のように試料溶液に適当な酸化剤を添加しヒ素(V)として定量後あらかじめ酸化前に求めたヒ素(V)量を差し引きヒ素(III)を定量する必要がある。ここでは、ヒ素(III)の酸化剤として $\text{H}_2\text{O}_2$ や $\text{KMnO}_4$ 溶液を用い種々検討してみた。 $\text{KMnO}_4$ 溶液濃度を2%と一定にし、ヒ素(III)濃度5 ppmと10 ppmの各溶液に0.1  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ~2.5  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 添加し電気伝導度との関係を調べてみるとFig. 7 のようになる。なお、溶離液として3 mM 炭酸水素ナトリウム-2 mM 炭酸ナトリウムの混合溶液を用い、ヒ素(III)溶液のpHは8.3とした。

これから、濃度5 ppmのヒ素(III)溶液に $\text{KMnO}_4$ を添加した場合、ヒ素(V)として検出される電気伝導度は $\text{KMnO}_4$ の添加量の増加と共に高くなり、添加量0.8  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以上では0.53  $\mu\text{S}$ とほぼ一定の値を示すようになる。また、濃度10 ppmのヒ素(III)溶液では $\text{KMnO}_4$ の添加量の増加と共に電気伝導度も高くなり、1.5  $\mu\text{g}/\text{ml}$ 以上添加すると電気伝導度は1.10  $\mu\text{S}$ とほぼ一定値に達する。このようにヒ素(III)濃度によって $\text{KMnO}_4$ 添加量は異なるが十分添加してやればヒ素

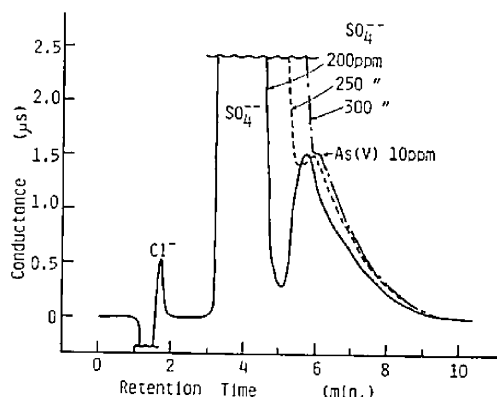


図-6 電気伝導度と溶離時間の関係  
Fig.6 Relation between conductance and retention time.

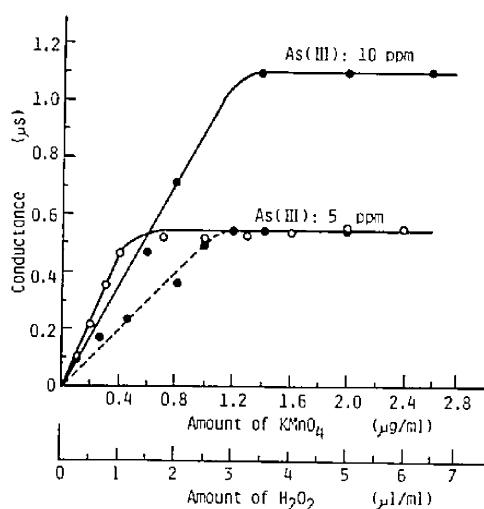


図-7 電気伝導度と $\text{KMnO}_4$ 及び $\text{H}_2\text{O}_2$ 添加量の関係  
Fig.7 Relation between conductance and amount of  $\text{KMnO}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}_2$   
—line:  $\text{KMnO}_4$  (2%), .....line:  $\text{H}_2\text{O}_2$  (31%)  
pH of As (III): 8.3

(III)をヒ素(V)として定量できることがわかった。また、図にはヒ素(III)5 ppmの溶液に酸化剤 $\text{H}_2\text{O}_2$ を添加した場合の結果も併せ示した。これは、濃度31%の $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液を用い0.2  $\mu\text{l}/\text{ml}$ から5  $\mu\text{l}/\text{ml}$ まで種々変化した結果で、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液を3  $\mu\text{l}/\text{ml}$ 以上添加する

と電気伝導度は $0.55 \mu\text{S}$ とほぼ一定の値を示すようになり定量できることがわかる。これらの結果から、 $\text{KMnO}_4$ や $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液いずれを用いてもヒ素(Ⅲ)は十分酸化できるといえる。このほか、 $3 \text{ mM}$ 炭酸ナトリウム- $0.7 \text{ mM}$ 水酸化ナトリウムの溶離液を用いた場合も $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液で十分酸化できることがわかった。

### 3-7. 検量線

分析法の検討について、実際に銅電解液等硫酸酸性溶液中に共存するヒ素の形態別定量を行うため検量線を作成した。検量線はヒ素(V)濃度を $2 \text{ ppm}$ ~ $10 \text{ ppm}$ まで種々変化させ、これに実際の銅電解液中の硫酸濃度を考慮し、 $150 \text{ ppm}$ 程度添加して求めた。この場合 $\text{pH}$ は $3.1$ とし、得られた結果をFig. 8に示す。

図中直線(A)はヒ素(V)溶液から得られた検量線で $10 \text{ ppm}$ 程度まで非常によい直線関係を示す。また、直線(B)はヒ素(Ⅲ)溶液に酸化剤として $2\%$   $\text{KMnO}_4$ 溶液を $1.6 \mu\text{g/ml}$ 添加した場合の結果を示した。この場合、ヒ素(V)単味の場合より若干高い勾配を示すが $10 \text{ ppm}$ 程度まで非常によい直線関係を示すことがわかる。また、これらの値はヒ素(V)溶液に同一量の $\text{KMnO}_4$ を添加して得られた検量線ともよく一致

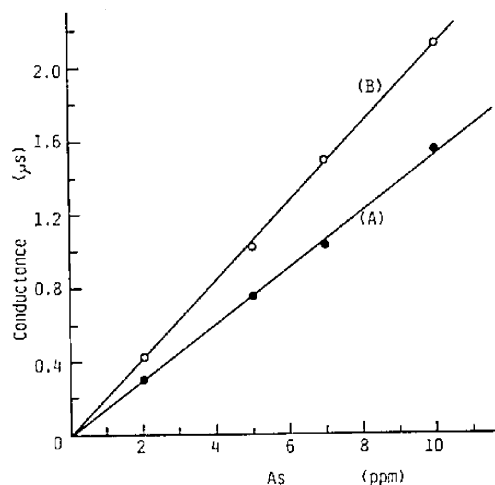


図-8 検量線

Fig.8 Calibration curves for 0~10 ppm As  
Line (A): As (V), Line (B): Oxidation by  $\text{KMnO}_4$

した。したがって、 $\text{SO}_4^{2-}$ イオンが共存するような電解液の場合でもこのような検量線法によって十分ヒ素の形態別定量が可能であることがわかった。

### 3-8. ヒ素(Ⅲ)とヒ素(V)の混合溶液の分析結果

さきに、 $\text{SO}_4^{2-}$ イオンが共存した場合ヒ素(V)イオンの溶離に及ぼす最適 $\text{pH}$ を求めたが、ここでは $\text{SO}_4^{2-}$ イオンが共存していない場合の最適溶離条件を検討してみた。これから、溶離液は $3 \text{ mM}$ 炭酸水素ナトリウム- $2 \text{ mM}$ 炭酸ナトリウム混合溶液を用い、試料溶液の $\text{pH}$ を $7$ 以上に調整してやれば $10 \text{ ppm}$ まで電気伝導度とヒ素濃度はよい直線関係を示し十分定量できることがわかった。また、ヒ素(Ⅲ)は $\text{SO}_4^{2-}$ イオン共存の場合と同様、 $\text{KMnO}_4$ 溶液を添加してやれば十分酸化され全ヒ素量として求めることができた。そこで、ここではヒ素(Ⅲ)およびヒ素(V)の理論混合溶液を作り、この溶液からヒ素(Ⅲ)、ヒ素(V)の分離定量の可能性を調べてみた。ヒ素(Ⅲ)、ヒ素(V)の配合量、並びに分析結果をTable 1に示す。

配合比はヒ素(Ⅲ)濃度を $2 \text{ ppm}$ と一定にし、これにヒ素(V)濃度が $2 \sim 8 \text{ ppm}$ と種々の濃度になるよう添加したものと、ヒ素(V)濃度を $2 \text{ ppm}$ と一定にし、ヒ素(Ⅲ)濃度が $2 \sim 8 \text{ ppm}$ となるよう添加した2種類の混合溶液を用いた。これから、ヒ素(Ⅲ)に対する結果は、試料番号3, 4, 5で理論混合量より若干低い値を示したが、ヒ素(V)濃度は理論混合量とよい一致を示すことがわかった。したがって、ヒ酸、及び亜ヒ酸イオンの分別定量はこれらの分析結果から十分可能といえる。

### 3-9. 地熱熱水及び銅電解液中のヒ素の分析結果

以上の検討結果から得られた検量線を用い地熱熱水、並びに実際に銅製錬所で操業されている電解液についてヒ素の分別定量を行ってみた。地熱熱水は、及び八丁原のもので溶離液として炭酸水素ナトリウム-炭酸ナトリウム混合溶液を用いた。銅電解液は、2, 3の製錬所よりA~Fの6種類のものを採集検討し、溶離液として炭酸ナトリウム-水酸化ナトリウムを用いた。これら試料溶液の採集で地熱熱水は、可溶性シリカの沈澱凝縮を防止するため採湯直後塩酸を少量添加し、 $\text{pH}=2$ 程度に調整した。この溶液を $50 \text{ cc}$ 分取し、 $0.2 \mu\text{m}$ メンブランフィルターで濾過後 $100 \text{ cc}$ メスフラスコに移し、水でメスアップしてヒ素(V)の定量を行った。また、全

表-1 理論混合溶液におけるヒ酸及び亜ヒ酸イオンの分析結果  
Table 1 Determination of arsenite and arsenate ions in synthetic solutions.

Sample No.	Conc. of sample		Theoretical conc. As (total) (ppm)	Analytical conc.		
	As (III) (ppm)	As (V) (ppm)		As (total) (ppm)	As (III) (ppm)	As (V) (ppm)
(1)	2.00	2.00	4.00	4.00	2.00	2.00
(2)	2.00	4.00	6.00	6.00	2.00	4.00
(3)	2.00	6.00	8.00	7.80	1.80	6.00
(4)	2.00	8.00	10.00	9.80	1.80	8.00
(5)	2.00	2.00	4.00	3.90	1.90	2.00
(6)	4.00	2.00	6.00	6.00	4.00	2.00
(7)	6.00	2.00	8.00	8.00	6.00	2.00
(8)	8.00	2.00	10.00	10.00	8.00	2.00

ヒ素量はヒ素 (V) の場合と同様濾過処理後  $\text{KMnO}_4$  を  $1.6 \mu\text{g/ml}$  添加し100 cc にメスアップし求めた。なお、この場合の溶解液は 3 mM 炭酸水素ナトリウム-2 mM 炭酸ナトリウム混合溶液を用いた。銅電解液は、これを  $0.2 \mu\text{m}$  メンブランフィルターで濾過後、10 cc 分取し、11 メスフラスコにメスアップした。これを母液とし、この母液から10 cc 分取し100 cc メスフラスコにメスアップ後イオンクロマトグラフィーにかけヒ素 (V) を定量した。全ヒ素量は母液から10 cc 分取後、これに  $\text{KMnO}_4$   $1.6 \mu\text{g/ml}$  添加し求めた。この場合 3 mM 炭酸ナトリウム-0.7 mM 水酸化ナトリウムの溶解液を用いた。これらの分析条件から得られた結果を Table 2 に示す。

これから地熱熱水は大街、及び八丁原ともにヒ素 (V) は全く存在せず全てヒ素 (III) のみであることがわかり、その濃度はおよそ 3 ~ 5 ppm であることがわかる。また、電解液中のヒ素はすべてヒ素 (V) のみの形態で存在し、その濃度は  $4 \sim 5 \text{ g/l}$  であることがわかった。梅津ら<sup>1)</sup>や Graf ら<sup>18)</sup>によると銅電解過程で陽極中のヒ素の約16%がスライム化し、残りの84%は電解液中に溶出し、その大部分がヒ素 (V) の形態で溶存しているというこれらの結果ともよく一致している。なお、比較のため原子吸光法、及びICAP法でも分析定量を行ってみたが、これから得られた結果はイオンクロマトグラフィーとも非常によく一致することがわかった。

表-2 地熱熱水及び銅電解液中のヒ酸及び亜ヒ酸イオンの分析結果

Table 2 Analysis of arsenite and arsenate ions in geothermal waters and copper-electrolytes.

Sample	Ion-Chromato.		A. A.	ICAP
	As (III)	As (V)		
<sup>1</sup> Geotherm. Water				
Odate (ppm)	2.85	0	2.89	2.82
Hachobaru (‰)	4.68	0	4.50	4.62
<sup>11</sup> Cu-Electrolyte				
A (g/l)	0	5.50	5.50	5.40
B (‰)	0	5.20	5.25	4.82
C (‰)	0	5.36	5.40	5.56
D (‰)	0	5.12	5.60	5.56
E (‰)	0	4.35	4.58	4.40
F (‰)	0	4.31	4.58	4.40

Eluent: (†) 3 mM  $\text{NaHCO}_3$  - 2 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , (††) 3 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -0.7mM NaOH

#### 4. 結 言

これまで公害関係の分析では、原子吸光法、ICAP法が主流を占めていたが近年、イオンクロマトグラフィーが開発され注目を集めている。今回は地熱熱水や硫酸酸

性の強い銅電解液中のヒ素の形態分析を目的として検討した。その結果、地熱熱水や一般排水のように硫酸イオンの少ない場合は溶離液として炭酸水素ナトリウム-炭酸ナトリウム溶液がよく、その最適条件は3 mM 炭酸水素ナトリウム-2 mM 炭酸ナトリウム混合溶液が最もよいことがわかった。しかしながら、硫酸酸性の強い溶液では、炭酸ナトリウム-水酸化ナトリウム溶液の方が $\text{SO}_4^{2-}$ イオンとの分離性がよく最適溶離液濃度として3 mM 炭酸ナトリウム-0.7 mM 水酸化ナトリウムであることを見出した。また、試料溶液は $\text{pH}=7\sim 8$ 以上にしておけば試料溶液はほとんど前処理を必要とせず、そのまま測定に供することができることを示した。

### 参 考 文 献

- 1) 梅津, 鈴木: 日本鉱業会誌 77, 882, 1087-1093 (1961)
- 2) JIS K0102 (1971), K0102 (1967)
- 3) 宗森: 分析化学27, T, 19-23 (1978)
- 4) 田中, 安藤, 岩崎: 分析化学29, 568 (1980)
- 5) Y. Yamamoto and T. Kumamaru: Fresenius Z., Anal. Chem. 281, 353 (1976)
- 6) 中島: 分析化学, 28, 561 (1979)
- 7) S. Nakashima: Analyst (London), 130, 1031 (1978)
- 8) 柳勝美: 分析化学, 29, 194 (1980)
- 9) S. Terashima: Anal. Chem. Acta, 86, 43 (1976)
- 10) 東義明: 奈良県工業技術試験所技術報告 2, 33 (1977)
- 11) M. Fishman and R. Spencer: Anal. Chem., 49, 1599 (1977)
- 12) A. Miyazaki, A. Kimura and Y. Umezaki: Anal. Chem. Acta, 107, 395 (1979)
- 13) M. Tompson, B. Pahlaranpour and L. T. Thorne: Water Res., 15, 407 (1981)
- 14) 例えば武藤, 及川: イオンクロマトグラフィー (講談社) サイエンスフィック (1983)
- 15) L. D. Hansen, B. E. Richter, D. K. Rollins, J. D. Lamb and D. J. Eatough: Anal. Chem., 51, 633 (1979)
- 16) 高松, 川崎, 小山: 分析化学28 (1979)
- 17) W. M. Latimer: Oxidation Potentials: Prentice-Hall Inc. (1952)
- 18) G. Graf and A. Lange: Neue Hutte. Bd. 10, H-4, S216-220 (1965)