

ひ素を含む事業場工程水中の全りん測定方法について

Studies on the Method for Determination of Total Phosphorus in Industrial Wastewaters Containing Arsenic

藤田 久雄 西原 幸一 冠野 禎男
Hisao FUJITA Kouichi NISHIHARA Yoshio KANNO

はじめに

瀬戸内海や湖沼への栄養塩類の負荷量削減対策のため、各事業場の工程水や排水について、全りんを測定し指導を行っている。ところが、工程水の中には、ひ素が多少含まれるものがあり、ひ素は全りん測定を妨害する。排水中の全りん測定法は、一般に、JIS K 0102の46.3〔ペルオキソニ硫酸カリウム分解法、硝酸・過塩素酸分解法又は硝酸・硫酸分解法—モリブデン青（アスコルビン酸）吸光光度法〕を適用して行われているが、この場合、試料中にひ素が含まれていると、りんと同様に発色し、同量でりんの約35%の吸光度を示す¹⁾。

全りん測定におけるひ素の妨害除去方法としては、JIS K 0102の46.3.1の備考⁽²⁰⁾には、ひ素の妨害はこれを別に定量して補正する方法が示されている。また、その解説等には、ひ素還元試薬（ピロ亜硫酸ナトリウム・チオ硫酸ナトリウム）で、ひ素(V)をひ素(III)に還元した後、発色操作を行い妨害を除去する方法²⁾³⁾が示されている。一方、JIS G 1214（鉄及び鋼中のりん定量方法）等には、塩酸と臭化水素酸を用いて、ひ素を揮散除去する方法⁴⁾⁵⁾⁶⁾が示されている。しかし、これらのひ素妨害除去の方法は、補足的に示されているだけで、排水試料への適用が十分に検討されていない。また、ひ素の妨害を受けないりんの直接定量法として、イオンクロマトグラフ法⁷⁾、プラズマ発光分析法⁸⁾等の報告もあるが一般的でない。

そこで、ひ素を含む事業場工程水及び排水中の全りんを簡易に測定することを目的として、塩酸と臭化水素酸を用いてひ素を揮散除去することにより、全りん測定におけるひ素の妨害を防止する方法を検討し、あわせて、他のひ素妨害防止方法と比較検討した結果について報告する。

検討方法

1. 試薬

- 1) ひ素標準溶液：和光純薬製の原子吸光分析用ひ素標準液（1,000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）を使用時に水で適宜希釈する。
- 2) ひ素（V）標準溶液：ひ素標準溶液 1 ml を、濃硝酸 60 ml に加え静かに煮沸して、ひ素（III）を酸化した後、蒸発乾固し、残留物を 0.1 M 硝酸に溶解し 50 ml とする（2週間は安定）。これを使用時に水で適宜希釈する。
- 3) 塩酸、硝酸、硫酸、過塩素酸：和光純薬製の有害金属測定用を使用した。
- 4) 臭化水素酸、ピロ亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム：和光純薬製の特級試薬を使用した。
- 5) その他の試薬：JIS特級及びそれに準ずる製品を使用し、調製は、JIS K 0102の46.3の全りん測定法の項によった。

2. 装置

- 1) 分光光度計：島津製分光光度計 Model UV-240
- 2) 恒温槽：ヤマト製ウォータバス Model BT-25

3. 基本操作

鉄及び鋼中のりん定量方法におけるひ素の妨害除去操作⁴⁾に準じて、つぎの定量操作を検討した。

この操作は、試料分解、ひ素妨害除去及びりん定量操作の3段階からなる。

3-1 試料分解操作

試料の適量を 50 ml のビーカーに採取し、JIS K 0102の46.3.2の硝酸・過塩素酸分解法に従って操作する。硝酸は、つぎのひ素妨害除去操作（ひ素揮散除去法）に影響をおよぼすので、過塩素酸の白煙発生処理は十分に行って、硝酸を除去した後、放冷する。

3-2 ひ素妨害除去操作（ひ素揮散除去法）

分解試料に、塩酸 10 ml と臭化水素酸 5 ml を加え、加熱して大部分の酸を蒸発させた後、再び過塩素酸 5 ml を加え、過塩素酸の白煙発生処理を十分に行う。放冷後、水 30 ml を加え、加熱溶解する。

3-3 りん定量操作

JIS K 0102の46.3.2の手順に従って試料を中和し、50ml定容とした後、モリブデン青(アスコルビン酸)吸光光度法でりんを定量する。

なお、基本操作は、蒸発乾固を伴わないようにする。

4. 比較検討した方法

基本操作のうち、ひ素妨害除去操作を次の操作に変えて行う。

4-1 ひ素還元試薬法²⁾³⁾

14% (W/V)のピロ亜硫酸ナトリウム溶液40mlに、1.75Mの硫酸20mlを加える。これに1.4% (W/V)チオ硫酸ナトリウム溶液40mlを加える。このひ素還元試薬は使用時に調製し、モリブデン青発色溶液の最終容量50ml当り5mlを加え、15分間放置し、ひ素(V)をひ素(Ⅲ)に還元する。その後、りん定量操作を行う。

4-2 ひ素定量補正法¹⁾

別に、JIS K 0102の61.1により、ひ素を定量し、ひ素のりん相当量を補正する。

結果及び考察

1. ひ素の妨害除去の検討

1-1 ひ素(V)の妨害発色

モリブデン青(アスコルビン酸)吸光光度法においてひ素(V)はりんと同様に発色して妨害する。その吸収曲線を図1に示す。

ひ素(V)とりのん吸収曲線はやや異なり、ひ素(V)1μgは、波長710nmで0.359、880nmで0.385μgのりんに相当する吸光度が得られる。

図2に示すように、ひ素(V)の妨害発色速度は、りのん共存量により異なる。一定の強さの発色が得られるに要する時間は、発色温度が25℃では、50μg As(V)/50mlで約30分、1μg P・50μg As(V)/50mlで約15分、

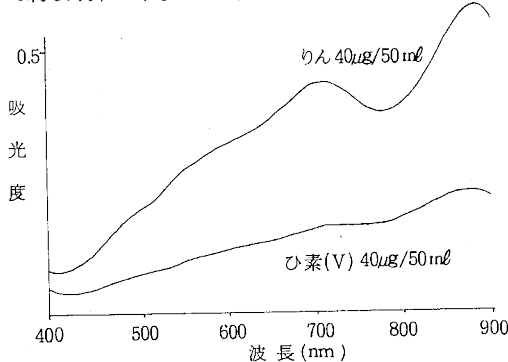


図1. 吸収曲線〔モリブデン青(アスコルビン酸)〕
発色温度25℃ 発色時間60分

- 0 μgP. 50 μg As(V)/50 ml
- △— 1 μg P. 50 μg As(V)/50 ml
- 10 μgP. 50 μg As(V)/50 ml
- 10 μgP. 0 μg As(V)/50 ml

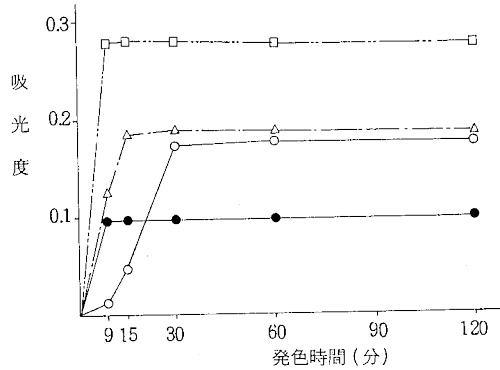


図2 ひ素(V)のモリブデン青
(アスコルビン酸)法の妨害発色速度
発色温度 25℃

10 μg P・50 μg As(V)/50 mlで約10分であった。

1-2 ひ素揮散除去にあたる酸の影響

硝酸・過塩素酸分解した試料に残存する酸がひ素の揮散除去にあたる影響を調べるため、ひ素100μgに、過塩素酸又は硝酸と過塩素酸を添加する。そして、塩酸と臭化水素酸を加え、熱板上で静かに蒸発乾固して、ひ素を揮散除去した結果を表1に示す。

過塩素酸は、ひ素の揮散除去に影響をあたえないが、硝酸は、ひ素の揮散除去を妨害する。硝酸が臭化水素酸の約1/2モル以上共存すると、ひ素はほぼ100%残留する。これは、臭化水素酸が酸化されてしまうためと思われる。

表1. ひ素揮散除去にあたる酸の影響

酸 添加量 ml (ミリモル)		ひ素揮散試薬 ml (ミリモル)		ひ素 採取量 μg	ひ素 残留量 μg
過 塩 素 酸	硝 酸	臭 化 水 素 酸	塩 酸		
0	0	2(17)	5	100	< 2
1	"	"	"	"	"
3	"	"	"	"	"
5	"	"	"	"	"
10	"	"	"	"	"
5	0.2 (2.7)	2(17)	5	100	< 2
"	0.4 (5.3)	"	"	"	< 2
"	0.6 (8.0)	"	"	"	98
"	0.8 (10.6)	"	"	"	99
"	1.0 (13.3)	"	"	"	97
5	1.0 (13.3)	2(17)	10	100	100
"	"	3(26)	"	"	95
"	"	4(35)	"	"	< 2
"	"	5(43)	"	"	< 2
"	"	6(52)	"	"	< 2

以上のことから、硝酸・過塩素酸分解した試料は、過塩素酸の白煙発生処理を十分にいきなり硝酸を除去した後、十分な量の臭化水素酸 5 ml と塩酸 10 ml を加え、大部分の酸を蒸発させて、ひ素を揮散除去する。再び、過塩素酸 5 ml を加え、白煙発生処理を十分にいきなり、ひ素を完全に揮散除去することとした。

2. 基本操作の検討

2-1. 蒸発乾固に伴うりん回収率の低下

硝酸・過塩素酸分解操作において、蒸発乾固を伴うとりの回収率の低下がみられる。そこで乾固温度及び時間について検討した。

50 ml のビーカーに、りん 40 μg になるようにりん標準液を採取し、硝酸 5 ml と過塩素酸 5 ml を加え、熱板上で蒸発乾固する。そして、硫酸 (1+1) 1 ml と水 40 ml を加えて加熱溶解する。その後、中和し、りんを測定した結果を図 3 に示す。

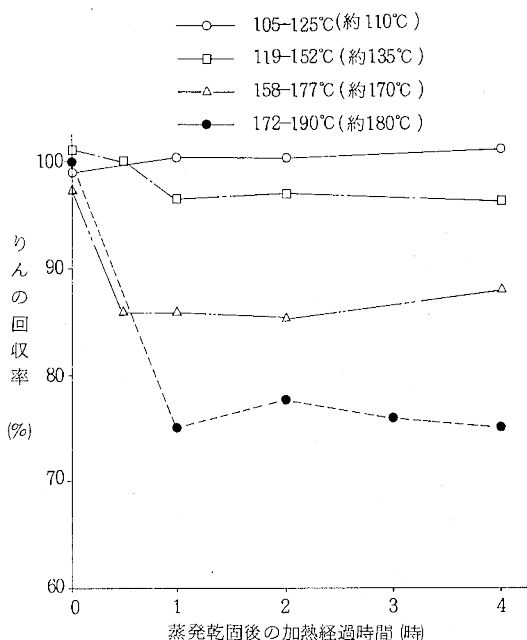


図 3 蒸発乾固によるりんの回収率の低下

加熱温度 (熱板表面温度) を変化させて調べた結果、高い温度で蒸発乾固するほど、りんの回収率が低下することがわかった。

2-2. 基本操作によるひ素の妨害除去

ひ素を段階的に添加した標準試料について、基本操作に従って全りんを測定した結果を表 2 に示す。

本法は、ひ素 10,000 $\mu\text{g}/50\text{ml}$ が共存しても、ひ素はすべて揮散し、全りん測定におけるひ素の妨害を除去できた。

また、表 3 に示すように、塩化ナトリウムは 6% (W/V) 共存しても、本法のひ素揮散除去に影響をおよぼさなかった。

2-3. 基本操作の精度

りん 10 $\mu\text{g}/50\text{ml}$ の標準試料について、8 回の繰返し測定したときの変動係数を表 4 に示す。

本法の繰返し測定 ($n=8$) における変動係数は、りん

表 2. ひ素の妨害除去

P 採取量 $\mu\text{g}/50\text{ml}$	As 添加量 $\mu\text{g}/50\text{ml}$	吸光度 波長 710nm	P 定量値 $\mu\text{g}/50\text{ml}$	As 定量値 $\mu\text{g}/50\text{ml}$
0	0	0.004	0.0	< 2
	1,000	0.003	-0.1	< 2
	5,000	0.006	0.2	< 2
	10,000	0.003	-0.1	< 2
10	0	0.101	10.0	< 2
	1,000	0.100	9.8	< 2
	5,000	0.105	10.3	< 2
	10,000	0.101	9.9	< 2

表 3 塩化ナトリウムのひ素揮散除去におよぼす影響

P 採取量 $\mu\text{g}/50\text{ml}$	As 添加量 $\mu\text{g}/50\text{ml}$	NaCl 添加量 % (W/V)	P 定量値 $\mu\text{g}/50\text{ml}$	As 定量値 $\mu\text{g}/50\text{ml}$
0	1,000	0	0.0	< 2
		3	0.1	< 2
		6	0.2	< 2
10	1,000	0	10.0	< 2
		3	10.2	< 2
		6	10.2	< 2

表 4. 基本操作におけるくり返し測定精度

P 採取量 $\mu\text{g}/50\text{ml}$	As (V) 添加量 $\mu\text{g}/50\text{ml}$	NaCl 添加量 % (W/V)	P 測定値の 平均 ($n=8$) $\mu\text{g}/50\text{ml}$	変動係数 %
10	100	0	9.9	2.2
10	100	3	10.0	2.1

10 $\mu\text{g}/50\text{ml}$ において、2.2%，塩化ナトリウム 3% (W/V) を含む場合、2.1% であった。

3. ひ素妨害除去方法の比較検討

ひ素(V)を段階的に添加した標準試料について、本法のひ素揮散除去法を適用して全りんを測定した結果とひ素還元試薬法及びひ素定量補正法を適用して全りんを測定した結果を比較して、表 5 に示す。

本法のひ素揮散除去法は、ひ素(V)の共存量が高くても、ひ素(V)の妨害を完全に除去できる。

ひ素還元試薬法は、ひ素(V)の共存量が高くなるとひ素(V)による妨害発色を完全に防ぐのは難しくなる。

ひ素定量補正法は、ひ素(V)の共存割合が高くなると、

表5 ひ素妨害除去方法の比較

P採取 μg/50ml	As(V) 添加 μg/50ml	Pの定量値 μg/50ml				As定量値 μg/50ml
		妨害除去 操作なし	As揮散 除去法	As還元 試薬法	As定量 補正法	
0	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	50	17.4	0.0	0.1	0.4	47.4
	100	35.7	0.0	0.2	0.7	97.5
	500	178	0.2	0.4	0.3	495
	1,000	363	0.0	0.7	0.4	1,010
10	0	9.7	9.8	10.0	9.7	9.0
	50	28.2	9.8	10.3	11.2	47.4
	100	44.6	9.6	10.3	10.2	95.9
	500	189	10.1	11.0	8.1	504
	1,000	362	9.9	14.4	6.6	988

ひ素の定量誤差が、りんの含有量より大きくなり、補正が難しくなる。

4. 実試料の測定

ひ素を含む可能性のある事業場工程水及び排水並びにそれらに一定量のりん及びひ素(V)を添加した試料について、基本操作により全りんを測定した結果と他のひ素妨害除去法を適用して全りんを測定した結果を比較して、表6に示す。

表6 実試料の全りん測定結果

試料	試料採取量 ml	P添加量 μg	As(V)添加量 μg	P定量値 μg/ml				As定量値 μg/ml
				As妨害除去 操作なし	As揮散 除去法	As還元 試薬法	As定量 補正法	
A	50	0	0	0.20	0.04	0.03	0.04	0.45
B	50			0.07	0.03	0.02	0.02	0.14
C	50			0.06	0.04	0.03	0.03	0.08
D	50			0.01	0.01	0.00	-	<0.04
E	25			0.37	0.82	0.15	-	<0.04
F	5			1,600	4.38	41.2	-70	4,680
A	50	10	100	1.14	0.23	0.24	0.27	2.43
B	50			1.03	0.23	0.23	0.26	2.14
C	50			1.01	0.24	0.24	0.22	2.20
D	50			0.95	0.21	0.21	0.22	2.03
E	25			1.80	0.61	0.20	-	-
F	5			1,690	6.49	45.5	-	-

本法(ひ素揮散除去法)による全りん測定値は、A~Dの試料については、他のひ素還元試薬法及びひ素定量補正法による全りん測定結果とよく一致している。

E試料については、モリブデン青の適正な発色が得ら

れないため、3法とも、りんを正確に測定できない。

F試料については、ひ素が4,680μg/mlも含まれているために、本法(ひ素揮散除去法)以外の方法では、ひ素の妨害を除去することができなかった。

まとめ

全りん測定において、ひ素はりんと同様にモリブデン青を生成し妨害する。そのため、塩酸と臭化水素酸を用いてひ素を揮散することにより、全りん測定におけるひ素の妨害を防止する方法を検討し、次の結果を得た。

1. 本法は、ひ素10,000μg/50mlが共存しても、全りん測定におけるひ素の妨害を除去できた。他法(ひ素還元試薬法・ひ素定量補正法)と比べて、ひ素を多量に含む試料にも適用できる。
2. 塩化ナトリウムは、6%(W/V)が共存しても、本法のひ素揮散除去操作に影響をおよぼさなかった。
3. 本法の繰返し測定(n=8)における変動係数は、りん10μg/50mlにおいて、2.2%であった。
4. 本法をひ素を含む工程水中の全りん測定に適用し、満足する結果を得た。

文献

- 1) JIS K 0102, 工場排水試験法, 163(1986)
- 2) 並木博編著, JIS 詳解工場排水試験方法〔改訂版〕, 337(1986) 日本規格協会.
- 3) 田口 茂, 糸岡栄幸, 増山恵子, 他: 水処理技術, 26, 9, 718(1985)
- 4) JIS G 1014, 鉄及び鋼中のりん定量方法, 7(1980) 日本規格協会.
- 5) H. Levine, J. J. Rower, F. S. Grimaldi: Anal. Chem., 27, 258(1955)
- 6) 平出正孝, 田中誠一, 水池 敦: 分析化学, 29, 2, 102(1980)
- 7) 杉前昭好: 分析化学, 29, 8, 502(1979)
- 8) 高見勝重, 大川和伸, 久下芳生, 他: 分析化学, 31, 7, 362(1982)