

廃水中メチル化有機ヒ素化合物のキレート樹脂への吸着・脱着及び共沈分離

柏木 保人

筑波大学総務部リスク・安全管理課

〒305-8577 茨城県つくば市天王台 1-1-1

概要

筑波大学無機系廃液処理施設の維持管理のために、廃水中のメチル化ヒ素化合物のフッ素キレート樹脂への吸着・脱着分離挙動及び水酸化鉄(III)沈殿、水酸化ランタン(III)沈殿への共沈分離挙動を検討した。また、メチル化ヒ素化合物のこれら分離挙動に基づいて無機ヒ素化合物とメチル化ヒ素化合物の簡易な分別定量法を考案した。

キーワード: メチル化有機ヒ素化合物、キレート樹脂、吸脱着、共沈分離

1. はじめに

大学における実験系廃棄物として排出されるヒ素化合物は無機態ヒ素化合物ばかりでなく有機態ヒ素化合物も排出される。排出されている有機態ヒ素化合物の大部分は電子顕微鏡の試料作製時に使用されるジメチルアルシン酸(カコジル酸)である。そこで、筑波大学無機系廃液処理施設におけるヒ素化合物の処理技術とヒ素化合物の廃水分析技術の観点から、ppb レベルのメチル化ヒ素化合物(ジメチルアルシン酸、モノメチルアルソン酸)のフッ素キレート樹脂への吸着・脱着挙動、水酸化鉄(III)沈殿及び水酸化ランタン(III)沈殿の各々への共沈分離挙動を検討した。その結果、廃水中の ppb レベルのジメチルアルシン酸はフッ素キレート樹脂に定量的に吸着除去されたが、モノメチルアルソン酸は 71 %の低い吸着率であった。また、水酸化ナトリウム水溶液を用いるフッ素キレート樹脂の通常の再生条件ではメチル化ヒ素化合物は定量的に脱着しなかった。他方、共沈分離挙動の検討においては、無機態ヒ素化合物(III、V)は水酸化鉄(III)沈殿、水酸化ランタン(III)沈殿へ定量的に共沈分離されたが、メチル化ヒ素化合物については水酸化鉄(III)沈殿、水酸化ランタン(III)沈殿の両方の沈殿への共沈率が極めて低かった。これらのメチル化ヒ素化合物の廃水試料からの分離挙動に基づいて廃水中のヒ素化合物を無機態ヒ素化合物とメチル化ヒ素化合物に分別定量する簡易な方法を考案した。

2. 実験

2.1 装置

日立製 Z8200 又は 2010 型偏光ゼーマン原子吸光度計に同社製パイロ化グラファイトチューブを取り付け使用した。試料の注入には同機のオートサンプラーを用いて 20 μ l を注入し、ピーク高さから吸光度を求め、炉内標準添加法でヒ素濃度を求めた。原子吸光度計の操作条件を表 1 に示した。pH の

測定には堀場製 F-7AD 又は F-53 型 pH メーターを使用した。

表 1. 黒鉛炉原子吸光度計の操作条件

Analytical line	193.7	nm
HCL current	12 mA	; EDL power 4.3 W
Slit width	1.3	nm
Argon gas flow	200 ml/min	(30ml/min in atomizing)
Cuvette	pyrolytic graphite tube	(C HR or type A)
Drying	80 – 140 °C	40sec
Ashing	140 – 800 °C	20sec
	800 °C	20sec
Atomizing	2500 °C	5sec
Cleaning	2600 °C	4sec
Cooling		10sec

2.2 試薬

メチル化ヒ素化合物標準液：ジメチルアルシン酸(DMA)は和光純薬製($(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_3\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$)を使用し、モノメチルアルソン酸(MMA)は Quick らの方法で無機ヒ素(III)から MMA($\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{Na}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を合成して使用した¹⁾。メチル化ヒ素化合物の各々は水に溶解してヒ素として 1000 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ に調整した。ヒ素(III)標準液(1000 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$)： As_2O_3 (Merk 製)を 4 %(w/v)水酸化ナトリウム溶液に溶解した後、硫酸(1+10)を加えて微酸性にして水を加えて 1000 ml にした。ヒ素(V)標準液(1000 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$)： $\text{Na}_2\text{AsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬製)を水に溶解して 1000 ml にした。キレート樹脂：ユニチカ製のフッ化物イオン吸着キレート樹脂ユニセレック UR-3700S を使用した。共沈捕集剤：塩酸を微量加え FeCl_3 を溶解し調整した 0.5 %(w/v)鉄(III)水溶液、 La_2O_3 を少量の硝酸で溶解して調整した 0.5 %(w/v)ランタン(III)水溶液を使用した。硝酸、硫酸は有害金属測定用、塩酸はヒ素分析用を用いた。その他の試薬は特級品を用いた。水はイオン交換樹脂を通してから蒸留したものを用いた。

2.3 全ヒ素の黒鉛炉原子吸光定量操作

化学形態が異なっているヒ素化合物の各々を同じ黒鉛炉原子吸光感度にするために測定試料に化学修飾剤として $\text{Mg } 300 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、 $\text{Pd } 300 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ を共存させて黒鉛炉原子吸光測定を行い、試料中の全ヒ素量を定量した²⁾。

2.4 吸着操作

カラム長 300 mm、内径 8 mm 又はカラム長 70 mm、内径 10 mm のテフロンコック付きガラス製液体クロマトグラフ管に適量のキレート樹脂をスラリー状態にして充填し、次にテフロンコック付き分液ロートに入れた適量の ppb レベルのメチル化ヒ素を含有する水試料を一定の速さでキレート樹脂カラムに滴下して吸着分離実験を行った。キレート樹脂充填カラムを通液後の試料液をビーカーに受け、通液後の試料中の全ヒ素を黒鉛炉原子吸光定量し、最初の水試料中に含む全ヒ素量との差からキレート樹脂への吸着量を求めた。

2.5 脱着操作

カラム長 70 mm、内径 10 mm のテフロンコック付きガラス製液体クロマトグラフ管に充填した適量のキレート樹脂にメチル化ヒ素を吸着し、次にカラム上部に付けたテフロンコック付き分液ロートから水酸化ナトリウム水溶液を一定の速さで流下して脱着した。流出液をメスフラスコに受けて、一定数の分画を行って、各分画液中の全ヒ素を黒鉛炉原子吸光定量し、脱着挙動を測定した。

2.6 共沈殿分離操作

適量の廃水試料をビーカー 300 ml に入れてから水を加えて液量を約 100 ml にする。次に共沈捕集剤の鉄(III)又は La(III)を 10 mg 加えてからマグネチックスターラで攪拌を始める。10 % (w/v) 水酸化ナトリウムを加えて pH を調整して約 20 分間攪拌して水酸鉄(III)沈殿又は水酸化ランタン(III)沈殿を生成し、廃水試料中のヒ素化合物を各々の共沈捕集剤の水酸化物沈殿に共沈する。攪拌を止めて約 30 分静置し、ニトロセルロースメンブランフィルター (0.45 μm 、直径 47 mm) を用いて吸引ろ過してから、沈殿とフィルターを元のビーカーに入れる。次に別のニトロセルロースメンブランフィルターを半分に取り水で湿らせてから吸引ろ過に用いたガラスファネルに付着した沈殿をふきとり、元のビーカーに入れる。硝酸 2 ml をビーカー壁を洗いながら加え、ビーカーを時計皿で覆いながらホットプレートを用いて加熱し、沈殿とニトロセルロースメンブランフィルターを完全に溶解する。溶解液とビーカー洗液をメスフラスコ 25 ml に移してから標線まで水を入れ、黒鉛炉原子吸光測定に供する。

3. 結果と考察

3.1 メチル化ヒ素の吸着挙動

3.1.1 DMA 吸着へのキレート樹脂量の影響

内径 10 mm、カラム長さ 70 mm のガラス製液体クロマトグラフ管にフッ化物イオン吸着キレート樹脂充填量を変えた時にヒ素として $0.01 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ の DMA 水溶液 100 ml を毎時約 100 ml の通液の速さで通し、吸着後水中の全ヒ素濃度測定からキレート樹脂への DMA の吸着率を調べ、図 1 に示した。

樹脂量が 1.5g 未満 (充填層の高さ約 35 mm 未満) であると DMA が十分にキレート樹脂に接触しないことがわかった。また、使用したフッ素キレート樹脂はスルホン型のポリスチレンにジルコニウムを担持しているため DMA がジルコニウムに配位して吸着されていると考えられる³⁾。

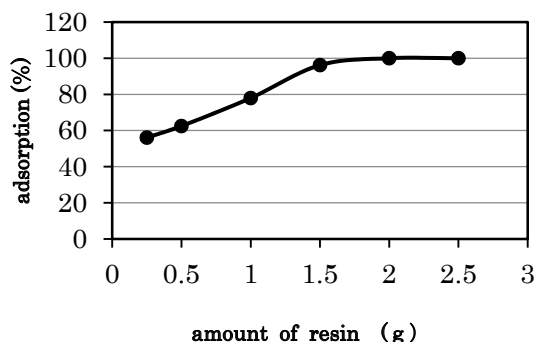


図 1. DMA 吸着率へのキレート樹脂量の影響

3.1.2 MMA のキレート樹脂吸着挙動

内径 10 mm、カラム長さ 70 mm のガラス製液体クロマトグラフ管にフッ化物イオン吸着キレート樹脂 2 g を充填し、ヒ素として $0.01 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ の MMA 水溶液 100 ml を毎時約 100 ml の通液の速さで通し、吸着後の水試料中の全ヒ素濃度測定からキレート樹脂への MMA の吸着率を調べたところ 71~82 %であった。このように DMA が定量的に吸着分離される条件でも MMA が低い吸着率を示す原因としては、MMA が DMA に比べて非対称な分子構造であることがキレート樹脂内でのジルコニウムとの錯形成への阻害原因の一つになっていると考えられる。

3.1.3 キレート樹脂塔による DMA 除去

フッ化物イオン吸着キレート樹脂 $8.5\text{g} (8 \text{ mm}^{\phi} \times \text{約 } 190 \text{ mm})$ を充填した内径 8 mm、カラム長さ 300 mm の液体クロマトグラフ管にヒ素として $0.5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ の DMA 水溶液 100 ml を毎時約 100 ml の通液の速さで通し、吸着後水中の全ヒ素濃度を原子吸光定量したところ不検出であり DMA 全量がフッ化物イオン吸着キレート樹脂に吸着したことが分かった。この通液の速さは無機系廃液処理施設に設置しているキレート樹脂塔の通液の速さ毎時 200 L に相当することから $0.5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 程度の DMA は無機系廃液処理施設設置のキレート樹脂塔 (樹脂容量約 100 L、写真 1) で吸着除去されることがわかった。そこで、新品キレート樹脂を充填した写真 1 の実際のキレート樹脂塔に $0.072 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ の DMA が含まれる実廃水約 7 m^3 (処理バッチ名称 21-B1) をキレート樹脂吸着処理したところ全ヒ素濃度は $0.006 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ にまで低下し、無機系廃液処理施設のキレート樹脂塔でも DMA が除去されたことを確認した。



写真 1. 無機系廃液処理施設キレート樹脂塔

3.2 キレート樹脂からメチル化ヒ素の脱着

カラム長 70 mm、内径 10 mm のテフロンコック付きガラス製液体クロマトグラフ管に充填した 2 g のキレート樹脂にメチル化ヒ素を吸着し、次にカラム上部に付けたテフロンコック付き分液ロートから水酸化ナトリウム水溶液を一定の速さで流下して脱着した。流出液をメスフラスコに受けて、一定数の分画を行って、各分画液中の全ヒ素を黒鉛炉原子吸光定量し、脱着挙動を測定した。

3.2.1 キレート樹脂からの DMA 脱着挙動

ヒ素として $0.01 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ の DMA 水溶液 100ml を毎時約 100 ml の通液の速さで通して吸着後（全ヒ素として $1 \mu\text{g}$ ）に 1 M NaOH 液 2 ml をテフロンコック付き分液ロートから滴下して溶出液を 10 ml メスフラスコに受けて 1 分画とした。各分画 10 ml メスフラスコに水を標線まで加えてから各分画液中の DMA 量を黒鉛炉原子吸光定量した。1M NaOH 液 20 ml で脱着した時の脱着率は 91 %であった。図 2 に DMA の溶出挙動を示した。二つの溶出ピークが出現したことから DMA は二つの異性体からなっていることが示唆されている。

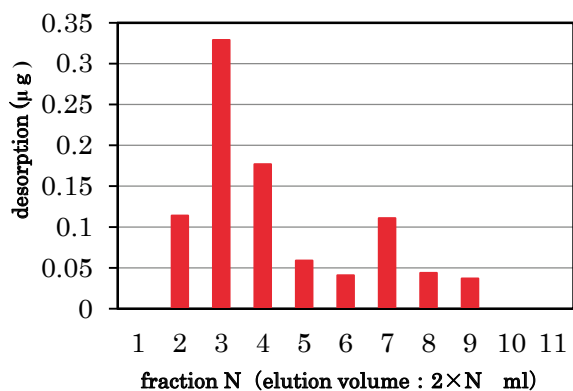


図 2. DMA の脱着挙動

3.2.2 キレート樹脂からの MMA 脱着挙動

ヒ素として $0.01 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ の MMA 水溶液 100 ml を毎時約 100 ml の通液の速さで通して吸着後（全ヒ素として $0.71 \mu\text{g}$ ）に 1 M NaOH 液を用いて 3.2.1 と同様に MMA を脱着した。図 3 に MMA の溶出挙動を示した。

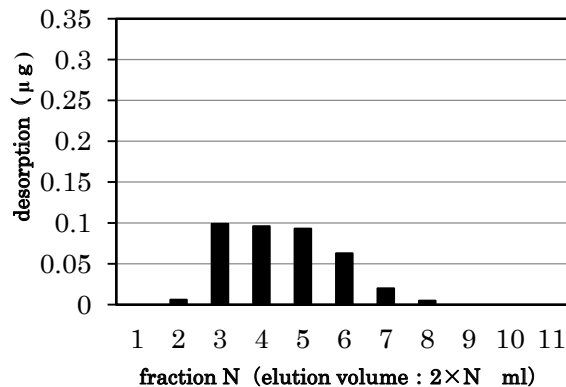


図 3. MMA の脱着挙動

1 M NaOH 液 20 ml で脱着した時の脱着率は 60 %であった。DMA と比べて MMA は脱着率も低かった。そこで、溶出液として 1 M NaOH に 20 mM エチレンジアミン四酢酸塩を添加して脱着を行うと、脱着率が 86 %まで上昇した。しかし、DMA のように定量的な吸着・脱着は認められなかった。

3.3 水酸化鉄(III)共沈分離

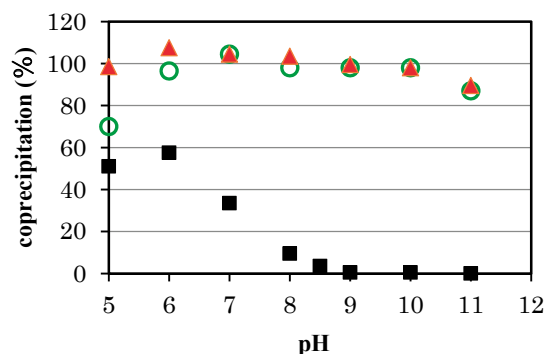


図 4. 水酸化鉄(III) 共沈率への pH の影響

人工廃水：ヒ素 $1 \mu\text{g}$ を含む 200 ml (2 % Na_2SO_4); Fe(III)添加量: 10 mg ; ▲:As(V), ○:As(III), ■:DMA

水酸化鉄(III) 共沈によるヒ素(V)、ヒ素(III)、DMA の各々の人工廃水からの共沈分離への pH の影響を調べ、図 4 にそれらの結果を示した。無機態ヒ素であるヒ素(V)、ヒ素(III)は pH 7~10 の範囲で定量的な共沈率であった。しかし、DMA は pH 6 近傍で約 53 %の最大共沈率を示したが、不完全な捕集しかできないことが分かった。無機系廃液の有害金属は水酸化鉄(III) 共沈操作により有害金属を捕集して除害処理・不溶化処理を実施していることから、有機態ヒ素 DMA の処理困難性を顕著に示す結果である。また、pH 10 近傍では、無機態ヒ素である

ヒ素(V)、ヒ素(III)は定量的に共沈分離されるが、DMA は共沈分離されず、無機態ヒ素の選択分離が認められる。

3.4 水酸化ランタン(III)共沈分離

水酸化ランタン(III) 共沈によるヒ素(V)、ヒ素(III)、DMA、MMA の各々の人工廃水からの共沈分離への pH の影響を調べ、これらの結果を図 5 に示した。無機態ヒ素 (V、III) は pH 9~13 の範囲で定量的な回収率であった。しかし、有機態ヒ素については、DMA については pH 7~13 の範囲で全く共沈されなかった。MMA は pH 12 以上で回収率 5 %未満であった。このことから、水酸化ランタン共沈を pH 12 以上で行うことにより無機態ヒ素とメチル化ヒ素とを定量的に分別できることがわかった。

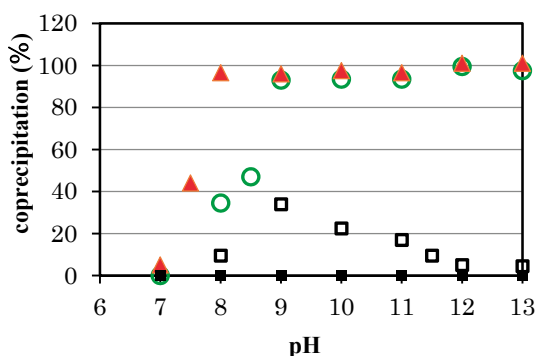


図 5. 水酸化ランタン(III) 共沈率への pH の影響
人工廃水：ヒ素 1 μ g を含む 200ml (2 % Na₂SO₄) ;
La(III) 添加量： 10mg ; ▲ :As(V), ○ :As(III),
■:DMA, □:MMA

3.5 無機ヒ素と有機ヒ素の簡易分別定量

3.4 に示した水酸化ランタン共沈での無機ヒ素とメチル化ヒ素の共沈挙動の検討結果から、有機態ヒ素化合物としてはメチル化ヒ素化合物に限定されてしまうが、簡易に無機ヒ素と有機ヒ素を分別定量する方法を考案した。具体的な分別定量操作は、まず廃水試料を工場排水試験法 JIS K-0102 に示すように酸性処理をしてから 2.3 の黒鉛炉原子吸光定量により全ヒ素濃度を定量する。次に、廃水試料について 3.4 の水酸化ランタン共沈分離後に黒鉛炉原子吸光定量を行い無機ヒ素(V、III)を選択的に定量する。メチル化有機ヒ素は、全ヒ素定量値から選択的無機ヒ素定量値を差し引いた値として求める。

3.6 無機系廃液処理施設維持管理への適用

表 2. 無機ヒ素とメチル化ヒ素の簡易分別定量結果

Sample name(Volume)	Total As* mg·dm ⁻³	As(v,III)† mg·dm ⁻³	Organic As mg·dm ⁻³
Batch 28-A1(8 m ³)	0.24	N.D.	0.24
Batch 21-A1(7 m ³)	0.11	0.002	0.11
Waste Tank19-G(0.5 m ³)	2.45	1.89	0.56
As container No.1(0.01 m ³)	1.42	1.44	N.D.
As container No.2(0.01 m ³)	32.8	50.9	—
As container No.3(0.01 m ³)	19.4	25.9	—

*:Dilution / Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry(AAS)

† : La(OH)₃ Coprecipitation / Graphite Furnace AAS ; N.D: not detected

無機系廃液処理施設の維持管理のために実施している工程管理分析に 3.5 の無機ヒ素と有機ヒ素の簡易分別定量法を適用した結果を表 2 に示した。

一連の無機系廃液処理工程が終了した処理水中にヒ素が検出される場合は、すべてメチル化有機ヒ素であった。また、水酸化ランタン共沈殿分離/黒鉛炉原子吸光定量結果が不検出であるか、又は痕跡量である場合はメチル化有機ヒ素が DMA のみで存在している場合に再現されることから、処理水中の有機ヒ素は DMA と断定できる。

高濃度のヒ素が含有し、しかも懸濁物質が多く含有している廃水試料の場合には、懸濁物質の影響により希釈処理の際に希釈倍数以上に濃度低下が起き、有機ヒ素の簡易分別が出来なかった。希釈の際に懸濁物質の影響を受けないように懸濁物質の可溶化処理操作を検討する必要があることが分かった⁵⁾。

4. 結言

先に著者は、水酸化ランタン共沈と還元蒸留後の黒鉛炉原子吸光定量による廃水試料中の無機態ヒ素と有機態ヒ素の分別定量法を提案した⁴⁾。しかし、この方法で使用する還元蒸留法では有機ヒ素を毒性の強いクロロアルシン類として気化分離していることと、還元蒸留操作時に硫化水素が発生し分析化学の安全管理経験の乏しい分析者が実施することが難しいことがあった。そこで、先行の分別定量法を改良することを目的として、メチル化有機態ヒ素がフッ化物イオン吸着用のキレート樹脂に定量的に吸着することを無機系廃液処理施設の工程管理分析の経験から確認できたことに着目して、メチル化有機態ヒ素分離法の新しい知見を得るために基礎的な検討を行った。その結果、メチル化ヒ素のうち DMA はフッ化物イオン吸着用のキレート樹脂に定量的に吸着・脱着したが、MMA は定量的で十分な吸着・脱着は確認できなかった。これらのことから有機態ヒ素が DMA に限定できると分かっている時にはフッ化物イオン吸着用のキレート樹脂を使用して約 5 倍吸着濃縮できる可能性を示唆する結果を得た。

本検討での水酸化鉄(III)共沈での無機態ヒ素、メチル化ヒ素の分離挙動の検討結果から、水酸化鉄(III)共沈でも pH 10 近傍で無機態ヒ素の選択的分離性が新たに確認できた。しかも、この pH 10 で行う水酸化鉄(III)共沈を無機ヒ素の選択分離操作としている報告は見当たらない。

無機系廃液処理施設における廃水中の重金属処理において、カドミウム、水銀、鉛などの有害重金属の通常の沈殿除去に最も効果的な pH は 10 であることから⁶⁾、有害重金属除去の最適 pH ではメチル化ヒ素が除去されないことも明確に意味している。これらの知見から、実験室等において廃液の分別ミスに起因して発生する ppb レベルの有機ヒ素の除去対策としてフッ化物イオン吸着用キレート樹脂塔の活用が不可欠であることもわかった。

最後に、pH 12 以上で行う水酸化ランタン共沈法を無機系廃液処理施設維持管理のための工程管理分析に適用した。これらの結果から水酸化ランタン共沈法を用いた分別定量法は、無機ヒ素とメチル化ヒ

素とりわけ DMA との簡易分別定量法として有効であることが確認できた。

参考文献

- [1] A.J.Qick,R.Adams:*J.Am.Chem.Soc.*,42,805(1922).
- [2] 小田中芳次, 俣野修身, 後藤真康: 分析化学 (Bunseki Kagaku), vol.28, 517 (1979).
- [3] 山田悦, 中島寛子, 長岡正浩, 布施泰朗: 水処理技術, vol.45, 15 (2004).
- [4] 柏木保人, 国府田悦男, 山下祐彦: 分析化学 (Bunseki Kagaku), vol.50, 187 (2001).
- [5] 工場排水試験法 JIS K 0102:2013, p.44, 「5. 試料の前処理」
- [6] 柏木保人, 中村以正: 大学等廃棄物処理施設協議会編, “大学等における廃棄物処理とその技術”, p.186, 4.5 凝集沈殿法” (1988).

Separation behaviours of methylated arsenic compounds from wastewater by adsorption and desorption on chelating resin and coprecipitation

Yasuto Kashiwagi

Office of Risk and Safety Management, University of Tsukuba,
1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-8577 Japan

Removal of inorganic and methylated arsenic compounds from inorganic aqueous wastes at the inorganic liquid wastes treatment facility of the University of Tsukuba was investigated. In particular, I studied separation behaviours of methylated arsenic compounds from wastewater using fluoride anion chelating resin, and coprecipitation of inorganic arsenic(III,V) and methylated arsenic compounds (dimethylarsenic acid, monomethylarsonic acid) with Iron(III) hydroxide and Lanthanum(III) hydroxide as collectors. As a result, I developed a simply selective determination of inorganic arsenic compounds(III,V) and dimethylarsenic acid in wastewater by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. Moreover, I confirmed the removal of ppb level of methylated arsenic compounds (especially, dimethylarsenic acid) from wastewater is effectively completed using fluoride anion chelating resin.

Keywords: Methylated arsenic compound, Fluoride anion chelating resin, Coprecipitation, Iron(III) hydroxide, Lanthanum(III) hydroxide, Wastewater, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry