

〔短 報〕

地下水中のひ素分析法の検討

石川県保健環境センター 環境科学部 岡田 真規子・野口 邦雅・川畑 陵介
山岸 喜信・柿本 均

〔和文要旨〕

地下水中のひ素分析における加熱・濃縮及び酸分解について検討した。まずホットプレートを用いた塩酸による分解では、ブランク水の温度を93℃と75℃に調整して添加回収率（n=3）を比較したところ、93℃に調整した方法でひ素が揮散することが確認できた。次に加熱・濃縮操作に温度調整可能なヒートブロック型加熱分解システムを用いて分解温度95℃での酸分解を検討した。酸分解に使用する酸に塩酸のみを用いた水素化物発生ICP発光分光分析装置で測定する方法と、硝酸のみを用いたICP質量分析装置で測定する方法での測定結果を、従来法であるホットプレートの温度設定を150℃とし、硝酸、硫酸、過塩素酸を用いた水素化物発生ICP発光分光分析装置で測定した結果と比較した。超純水を用いた添加回収試験（n=3）では、回収率の平均は95%以上で値のばらつきも少なく、酸分解に塩酸を用いる方法、硝酸を用いる方法のいずれにおいても従来法と同等な結果が得られた。実試料を用いた測定結果も従来法と同等な測定値が得られたことから、地下水中のひ素分析は、ヒートブロック型加熱分解システムを使用した加熱・濃縮を用いることにより硝酸、硫酸、過塩素酸の高温加熱による分解操作をしなくても塩酸分解または硝酸分解で測定可能であることが確認できた。

キーワード：ひ素，地下水，酸分解，ヒートブロック型加熱分解システム

1 はじめに

本県では、水質汚濁防止法第16条第1項の規定により地下水の水質汚濁の状況を常時監視しており、地下水質調査の結果、ひ素による汚染が確認される場合がある。平成28年度は、これまでにひ素による汚染が確認された22井を対象に定期モニタリング調査（継続的な監視等、経年的なモニタリング調査）を実施した。

当センターでの地下水中のひ素の分析は、日本工業規格K0102（以下、規格）に準じて実施しており、地下水中の有機物の酸分解操作に硫酸、硝酸、過塩素酸を用いてきた。硝酸は機器測定での水素化ひ素の発生を妨害す

るため、酸分解操作では試料が乾固しないように完全に揮散させなくてはならない¹⁾。このため酸分解は試験者が常駐して操作しなければならない。また、高温加熱により発生する強酸蒸気への暴露や、爆発の危険性がある過塩素酸の使用など試験者にリスクがある。

規格の61.3には、有機物や亜硝酸イオンを含まない試料に対して、塩酸によるゆるやかな加熱処理法が示されている。この方法は、従来の方法に比べると試験者へのリスクが少ないが、塩化物イオンの共存下では三価のひ素は塩化ひ素（Ⅲ）として容易に揮散する（bp 130.2℃）ことから²⁾、加熱する温度を適切に管理する必要がある。

今回、地下水中のひ素の分析における酸分解において、

Comparison of Pretreatment Methods of Arsenic Analysis in Groundwater. by OKADA Makiko, NOGUCHI Kunimasa, KAWABATA Ryosuke, YAMAGISHI Yoshinobu and KAKIMOTO Hitoshi (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : Arsenic, Groundwater, Acid Digestion, Heat-Block Type Thermal Decomposition System

ホットプレートでの試料温度の違いによる塩酸分解と、加熱・濃縮装置として岩佐ら³⁾により清涼飲料水中の分析で良好な結果が得られている温度調整可能なヒートブロック型加熱分解システムを用いた塩酸分解と硝酸分解を従来法と比較検討したので報告する。

2 試験方法

2.1 標準液及び試薬

(1) 標準液

水素化物発生ICP発光分光分析法（以下、水素化ICP-OES）による測定時のひ素の標準液は、和光純薬工業(株)製のひ素標準液（As 100）を使用した。これは三価のひ素（As₂O₃）で塩酸溶液により調製されている。

ICP質量分析法（以下、ICP-MS）測定時のひ素の標準液は、パーキンエルマージャパン(株)製のQuality Control Standard, 21 Elements(100μg/mL)を使用した。これは五価のひ素（H₃AsO₄）で硝酸溶液により調製されている。内部標準液は和光純薬工業(株)製のインジウム標準液（In 1000）を使用した。

(2) 試薬

塩酸及び硝酸は超微量分析用、硫酸及び過塩素酸は有害金属測定用、水酸化ナトリウム、よう化カリウム及びL(+)-アスコルビン酸は試薬特級、テトラヒドロほう酸ナトリウムは原子吸光分析用で、いずれも和光純薬工業(株)製を用いた。

2.2 試料

これまでにひ素による汚染が確認された22井のうち、ひ素が0.01mg/L以上（地下水の水質汚濁に係る環境基準値: 0.01mg/L）含有している地下水19井を試料とした。

2.3 分析機器と測定条件

水素化ICP-OESの分析機器はパーキンエルマージャパン製Optima 3300XLを使用し、ひ素の発光強度は波長193.696nmで測定した。

ICP-MSの分析機器はAgilent製7700xを使用し、コリジョン・リアクションセルにヘリウムガスを導入してスペクトル干渉を効果的に除去するヘリウムモード（以下、Heモード）で測定した。ひ素の質量数を75、内部

標準元素のインジウムの質量数を115で測定した。

温度調整可能なヒートブロック型加熱分解システムはSCP SCIENCE社製のDigiPREP MS（以下、DigiPREP）を使用し、95℃で恒温制御するよう設定した。

ホットプレートはアドバンテック製のHTP452AAを使用した。設定温度は、従来法の酸分解では150℃に設定、塩酸分解ではブランク水が93℃と75℃になるように調整した。

超純水はミリポア（現メルク株式会社）製の超純水製造装置Element A10により精製したものをを使用した。

2.4 分析方法

酸分解に用いる酸、加熱装置と温度設定及び測定機器の違いを比較して表1に示す。表中①～⑤の分析方法は規格に準じて、平成25年度環境測定分析統一精度管理調査結果⁴⁾を参考としたものである。添加回収試験は①～⑤の分析方法について検討した。地下水の実試料19件の試験は①、②、④、⑤の分析方法を用いて検討した。③については加熱濃縮に時間がかかることと、加熱温度が低い場合有機物を含む地下水試料の測定には用いなかった。分析方法のフローは図1に示すとおりである。

(1) 硫酸・硝酸・過塩素酸-HP-水素化ICP-OES（表1中分析法①）

試料250mLを300mLトールビーカーに分取し、硫酸(1+1) 1mL、硝酸2mL、過塩素酸3mLを加え、ホットプレート上で硫酸白煙が発生するまで加熱・濃縮した（ホットプレートの設定温度150℃）。放冷後、超純水10mL、塩酸1mLを加え、ろ紙5種C（ADVANTEC製）で濾過し、超純水で25mLとした。

予備還元による操作及び測定は、酸分解した溶液を5mL分取し、塩酸(1+1) 2.5mL、5%よう化カリウム1mL、5%L(+)-アスコルビン酸1mLを加え、1時間静置後超純水で25mLとし、水素化ICP-OESで行った。

(2) 塩酸-HP(93℃)-水素化ICP-OES（表1中分析法②）

試料50mLを50mLトールビーカーに分取し、塩酸1.5mLを加え³⁾、ホットプレート上で5mL程度になるまで加熱・濃縮した。ホットプレートの設定はブランク水

表1 分析方法

	分析方法	使用する酸	加熱装置	温度設定 [*])	測定装置
①	硫酸・硝酸・過塩素酸-HP-水素化ICP-OES	硫酸, 硝酸, 過塩素酸	ホットプレート	150℃ (装置)	水素化物発生ICP発光分光分析装置
②	塩酸-HP(93℃)-水素化ICP-OES	塩酸	〃	93℃ (ブランク水)	〃
③	塩酸-HP(75℃)-水素化ICP-OES	〃	〃	75℃ (ブランク水)	〃
④	塩酸-DigiPREP-水素化ICP-OES	〃	DigiPREP	95℃ (装置)	〃
⑤	硝酸-DigiPREP-ICP-MS	硝酸	〃	95℃ (装置)	ICP質量分析装置

*): (装置) とは加熱装置の設定温度を示す。
(ブランク水) とはブランク水の水温を示す。

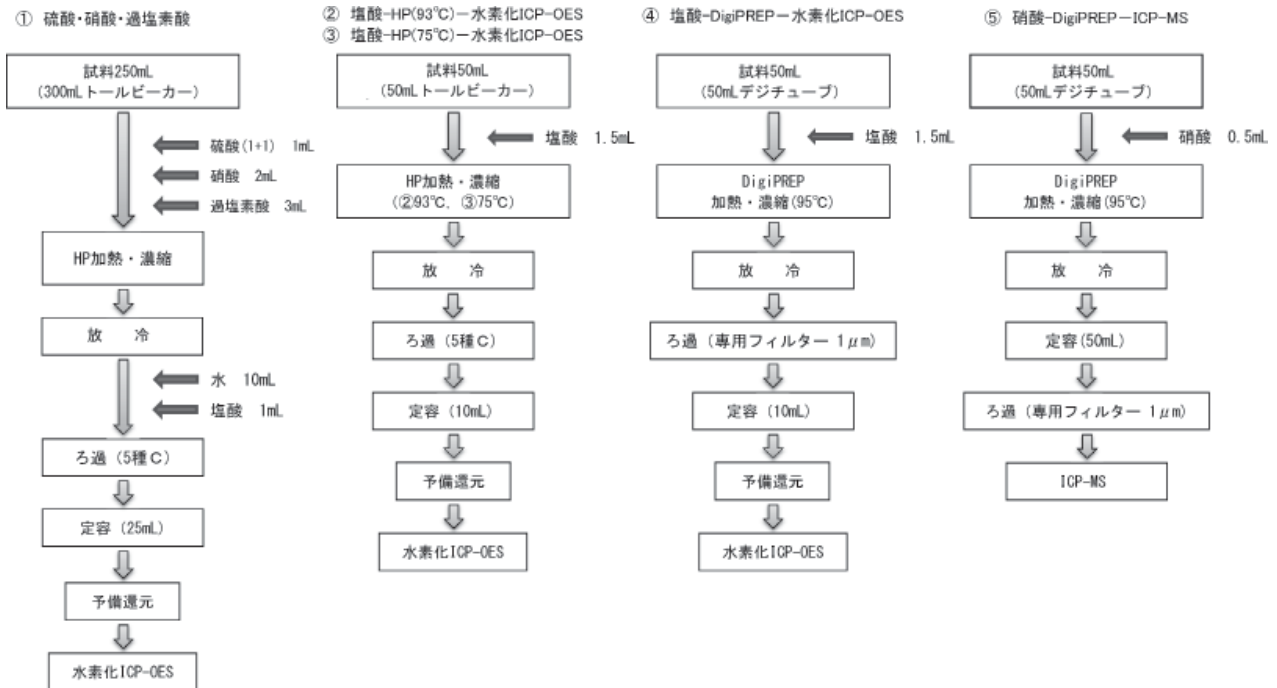


図1 地下水のひ素分析のフロー

の温度が93℃となるよう調整した。放冷後、ろ紙5種C (ACVANTEC製) で濾過し、超純水で10 mLとした。

予備還元及び測定は2・4 (1) と同様の操作で行った。

(3) 塩酸-HP (75℃) - 水素化ICP-OES (表1中分析法③)

ホットプレートの設定はブランク水の温度が75℃となるよう調整した。その他の操作は2・4 (2) と同様の操作で行った。

(4) 塩酸-DigiPREP - 水素化ICP-OES (表1中分析法④)

試料50mLを50mLの専用容器 (高純度ポリプロピレン製分解チューブ) に入れ、塩酸1.5mLを加え、DigiPREPで95℃に恒温制御し、約5mLになるまで加熱・濃縮した。放冷後、超純水で10mLとし、専用の1.0μmフィルター (PTFE製無機分析用ろ過フィルター) でろ過した。

予備還元及び測定は2・4 (1) と同様の操作で行った。

(5) 硝酸-DigiPREP - ICP-MS (表1中分析法⑤)

試料50mLを50mLの専用容器にとり、硝酸0.5mLを加え、DigiPREPで95℃に恒温制御し、約5mLになるまで加熱・濃縮した。放冷後、超純水で50mLとし、専用の1.0μmフィルター (PTFE製無機分析用ろ過フィルター) でろ過してICP-MSで測定した。

2・5 添加回収試験

ひ素の濃度が0.01mg/Lになるように標準液を塩酸 (1+24) 又は硝酸 (1+99) で希釈し、①～⑤の方法で各3回分析を行った。①～④の方法については和光純薬工業(株)製の標準液 (既述) を、⑤についてはパーキンエルマー(株)製の標準液 (既述) を用いた。

2・6 試料の分解法の検討

本県でヒ素による汚染が確認されている地下水には有機物を含む試料が多くあることから、当センターでは地下水中のひ素分析を日本工業規格K 0102に準じ、平成25年環境測定分析統一精度管理調査結果⁴⁾を参考に、従来ホットプレート上で硝酸、硫酸、過塩素酸を用いて酸分解した後、試料中のひ素を三価に還元し、塩酸酸性溶液中でテトラヒドロほう酸ナトリウムとの反応により気化した三水素ひ素をプラズマへ導入して、マトリックスの影響をうけにくい水素化ICP-OESで測定してきた。この方法は、試料中に硝酸があると水素化ひ素の発生を妨害するため、試料が蒸発乾固しないように硝酸を完全に揮散させなくてはならない¹⁾。このため試験者が常駐して操作する必要があり、また、高温加熱した硝酸、硫酸、過塩素酸の蒸気を暴露するリスクがある。そこでホットプレートを用いた加熱法とDigiPREPを用いた塩酸分解の測定結果を比較検討した。また、DigiPREPを用いて硝酸により同様に加熱分解した試料をHeモードを用いたICP-MSで測定した結果についても比較検討した。

3 結果と考察

3・1 添加回収試験結果

水素化ICP-OESでの測定試料は、塩化物イオンの共存下では三塩化ひ素として容易に揮散する三価のひ素²⁾が0.01mg/Lの濃度となるように和光純薬工業(株)製のひ素標準液 (As 100) を調整した。ICP-MSでの測定試料は、塩化物イオンが多量に存在すると⁴⁰As³⁵Cl、⁴⁰Ca³⁵Clなどの多原子イオンスペクトル干渉が大きくなるため²⁾、

表 2 添加回収試験結果

(n=3)

	分析方法	測定値 (mg/L)	回収率 (%)	回収率の平均 (%)	標準偏差	CV 値 (%)
①	硫酸・硝酸・過塩素酸 - HP - 水素化 ICP-OES	0.0099	99	101	1.6	1.6
		0.0102	102			
		0.0102	102			
②	塩酸 - HP (93℃) - 水素化 ICP-OES	0.0077	77	83	8.7	10.5
		0.0093	93			
		0.0079	79			
③	塩酸 - HP (75℃) - 水素化 ICP-OES	0.0097	97	95	1.6	1.7
		0.0095	95			
		0.0094	94			
④	塩酸 - DigiPREP - 水素化 ICP-OES	0.0095	95	95	0.3	0.4
		0.0095	95			
		0.0094	94			
⑤	硝酸 - DigiPREP - ICP-MS	0.0097	97	97	1.5	1.6
		0.0096	96			
		0.0099	99			

備考：添加回収試験にはヒ素濃度が0.01mg/Lに調製したものの使用した。
 回収率(%) = 測定値(mg/L) / 0.01(mg/L) × 100

硝酸溶液で調製された五価のヒ素の標準液であるパーキンエルマー・ジャパン(株)製を用い、同様に調整した。添加回収試験結果を表2に示す。

3回の繰り返し試験による添加回収率の平均は①が101%、②が83%、③が95%、④が95%、⑤が97%であった。CV値(%)は①が1.6、②が10.5、③が1.7、④が0.4、⑤が1.6であった。①、③、④、⑤は回収率が良好であり、3回の繰り返し試験測定値のばらつきも小さかった。②の回収率は①、③、④、⑤と比較して低く、測定結果のばらつきも大きかった。これは、ホットプレート上の温度が均一でないことが一因と考えられる。試料の加熱分解にホットプレートを用いた②、③では、試料の温度が93℃の②の測定結果が、試料の温度が75℃で同様の操作をした③と比べて低かった。これは、②の条件では三塩化ヒ素の揮散によるヒ素の損失が多いためであると考

えられる。このことより、塩酸分解でホットプレートを使用する場合は試料温度を75℃まで低くすると三塩化ヒ素の揮散によるヒ素の損失がほとんどないことが確認できた。しかし、75℃付近の加熱濃縮は50mlを5mlに濃縮するのにかかった所要時間が他の方法では4～5時間だったのに比べ、9時間と倍近くとなった。

一方、加熱分解にDigiPREPを用いた④(水素化ICP-OES)と⑤(ICP-MS)は従来法の①とほぼ同等の測定結果が得られた。自動で温度制御が可能なDigiPREPを用いると95℃での塩酸分解または硝酸分解にヒ素の揮散による損失がほとんどないことが確認できた。④の測定値のCV値(%) (n=3)は他の方法に比べ1桁低く、繰り返し測定の際のばらつきが最も小さかった。

3・2 地下水試料の分析結果

地下水の実試料19件を①、②、④、⑤の分析方法で

表 3 地下水中のヒ素分析における酸分解方法の検討

試料	①		②			④			⑤			①④⑤	
	測定値	測定値	①の測定値との比率(%)	④の測定値との比率(%)	⑤の測定値との比率(%)	測定値	①の測定値との比率(%)	⑤の測定値と比較した割合(%)	測定値	①の測定値との比率(%)	④の測定値との比率(%)	標準偏差	変動係数(%)
1	0.025	0.023	92.0	85.2	88.5	0.027	108	104	0.026	104	96.3	0.0010	3.8
2	0.031	0.022	71.0	61.1	64.7	0.036	116	106	0.034	110	94.4	0.0025	7.5
3	0.012	0.009	75.0	81.8	90.0	0.011	91.7	110	0.010	83.3	90.9	0.0010	9.1
4	0.019	0.015	78.9	78.9	88.2	0.019	100	112	0.017	89.5	89.5	0.0012	6.3
5	0.014	0.007	50.0	50.0	50.0	0.014	100	100	0.014	100	100	0.0000	0.0
6	0.017	0.012	70.6	75.0	75.0	0.016	94.1	100	0.016	94.1	100	0.0006	3.5
7	0.016	0.013	81.3	81.3	92.9	0.016	100	114	0.014	87.5	87.5	0.0012	7.5
8	0.010	0.008	80.0	80.0	80.0	0.010	100	100	0.010	100	100	0.0000	0.0
9	0.012	0.010	83.3	83.3	83.3	0.012	100	100	0.012	100	100	0.0000	0.0
10	0.011	0.008	72.7	66.7	72.7	0.012	109	109	0.011	100	91.7	0.0006	5.1
11	0.033	0.017	51.5	53.1	58.6	0.032	97.0	110	0.029	87.9	90.6	0.0021	6.6
12	0.025	0.012	48.0	50.0	50.0	0.024	96.0	100	0.024	96.0	100	0.0006	2.4
13	0.011	0.007	63.6	63.6	70.0	0.011	100	110	0.010	90.9	90.9	0.0006	5.4
14	0.013	0.008	61.5	61.5	61.5	0.013	100	100	0.013	100	100	0.0000	0.0
15	0.021	0.015	71.4	75.0	71.4	0.020	95.2	95.2	0.021	100	105	0.0006	2.8
16	0.019	0.014	73.7	77.8	77.8	0.018	94.7	100	0.018	94.7	100	0.0006	3.1
17	0.016	0.013	81.3	76.5	76.5	0.017	106	100	0.017	106	100	0.0006	3.5
18	0.010	0.008	80.0	80.0	80.0	0.010	100	100	0.010	100	100	0.0000	0.0
19	0.014	0.010	71.4	76.9	76.9	0.013	92.9	100	0.013	92.9	100	0.0006	4.3
平均			71.4	71.5	74.1		100	104		96.7	96.7	0.0007	3.7

太字：各試料の①、②、④、⑤方法での測定値における最大値
 ■：①の測定値に対する②、④、⑤の測定値の比率(%)が90以上110以下

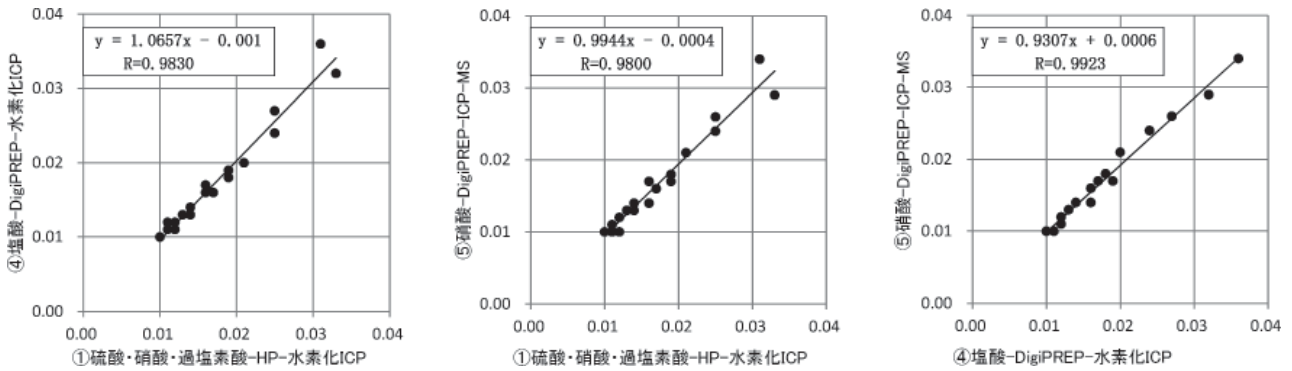


図2 分析方法①, ④, ⑤の測定結果の相関図

測定した結果を表3に示す。また、各試料の分析方法①, ④, ⑤による測定結果の相関図を図2に示した。

ひ素は分析中、前処理の濃縮及び酸分解の段階で揮散することがあるため、表3より検体ごとに測定値が最大となる分析方法の件数を確認したところ、19件中①が15件、②が0件、④が13件、⑤は7件で、④は①とほぼ同等だった。②の測定結果を①, ④, ⑤の測定結果と比較した比率の平均は71.4%, 71.5%, 74.1%と低かったことから、ひ素の一部が三塩化ひ素となって揮散していると考えられた。検体ごとに④, ⑤による測定結果を従来法である①の測定結果と比較した比率の平均はそれぞれ100%, 96.7%であり、④の測定結果を⑤の測定結果と比較した比率の平均は104%であった。①, ④, ⑤の各検体別の測定結果での変動係数(%)の平均は3.7%でばらつきが小さかった。また、図2から①と④の相関係数は0.9830で傾きは1.0657、①と⑤の相関係数は0.9800で傾きは0.9944、④と⑤の相関係数は0.9923で傾きは0.9307であった。この結果から、①, ④, ⑤の測定結果は、いずれとの比較においても測定値の差が小さく、相関も高かった。

④は、従来法との測定値の差が小さく、相関係数も高いことから地下水中のひ素の測定に適していると考えられた。また、⑤も、従来法とほぼ同等の測定結果が得られ、有機物を含む地下水のマトリックス影響がみられず、④と同様に地下水中のひ素の測定に適していると考えられた。

本県のひ素による汚染地下水には有機物を多く含む検体があるため、これまで酸分解には取扱いに注意を要する硝酸、硫酸、過塩素酸を用い、ホットプレート上で蒸発乾固しないように高温加熱を行ってきたが、DigiPREPを用いると95℃に恒温制御ができ、分析者へのリスクの少ない硝酸分解又は塩酸分解での測定が可能になることがわかった。

4 まとめ

- (1) ホットプレートを用いた塩酸分解の加熱温度の違いによる添加回収率は、ブランク水の温度93℃では従来法に比べて回収率が低く、ひ素の揮散が多いと考えられた。また、測定値のばらつきが大きく、ホットプレート上の温度が均一でないことが一因と考えられた。ブランク水の温度75℃での回収率は従来法と同等で測定値のばらつきも小さいが、低温であるため他の方法に比べ濃縮に時間がかかり、有機物の酸分解には不適であった。
- (2) DigiPREP (加熱温度95℃) を用いて塩酸分解した後、水素化ICP-OESによる測定では、添加回収と実試料のどちらにおいても、従来法と同等の値が得られた。
- (3) DigiPREP (95℃) を用いて硝酸分解した試料のICP-MSのHeモードでの測定では、添加回収と実試料のどちらにおいても従来法とDigiPREP (95℃) を用いた塩酸分解法と同等の測定値が得られ、両方法との相関も高くマトリックスの影響がないことから、有機物を含む地下水中のひ素の分析に有用であった。

文 献

- 1) 渡部欣愛, 柏平伸幸, 牧野和夫, 桐田久和子, 西川雅高, 渡辺靖二, 四ノ宮美保: 分析実務者のための新明解環境分析技術手法, 改訂第1 (社団法人 日本環境測定分析協会), 111, しらかば出版 (2001)
- 2) 並木博: 詳解 工場排水試験方法 [JIS K 0102: 2013] JIS使い方シリーズ, 改訂5版 (), 508-514, 日本規格協会 (2014)
- 3) 岩佐泰恵, 赤木浩一: 清涼飲料水中のヒ素、鉛、カドミウムおよびスズのICP-MSによる一斉分析について, 福岡市保健環境研究所報, 37, 71-73 (2013)
- 4) 環境省水・大気環境局総務課環境管理技術室: 平成25年度環境測定分析統一精度管理調査結果, 66-73 (2014)