

水質試料における水素化物発生原子吸光法を用いた総ヒ素分析の再検討

山瀬 敬治

A revisional study of total arsenic analysis in water samples using hydride generation atomic absorption spectrometry

Keiji Yamase

Key Words : 水素化物発生原子吸光法Hydride Generation-AAS,水質試料Water Samples, 総ヒ素Total Arsenic,有機ヒ素Organic Arsenic,無機ヒ素Inorganic Arsenic

要 旨

水素化物発生原子吸光法を用いた総ヒ素分析 (JIS K0102-3 20.3) において、工場・事業場排水及び産業廃棄物処分場排水等の水質試料に対し、「産業廃棄物の検定方法に係る分析操作マニュアル第2版」の留意点¹⁾に従い、400°C加熱による操作を酸化分解時に追加して有機ヒ素の分解を試みたところ、総ヒ素濃度が2~8倍以上に増加する試料が確認された。また、その定量値はICP質量分析法のもの (JIS K0102-3 20.5) と概ね一致した。

しかし、総ヒ素が高濃度に含まれる水質試料に対しては、400°Cによる強熱でヒ素が揮散し、総ヒ素濃度が17%減少する試料も確認された。

はじめに

ヒ素は単体ヒ素、無機及び有機ヒ素化合物として自然界に存在している。

水素化物発生原子吸光法(以下、HG-AAS)とは、試料溶液中のヒ素と水素化ほう素ナトリウム、塩酸が反応し、ガス状の水素化物を生成させ、アルゴンガスを用いて加熱石英セルに導入・原子化し、その吸光度を測定する分析法であり、スペクトル干渉が少なく高感度の測定が可能である。

しかし有機ヒ素については、その大部分は水素化物を生成しない。そのため有機ヒ素を多く含むとされる食品、肥料・飼料等を分析試料とする分野では、前処理操作において、有機ヒ素を無機ヒ素に分解する様々な改良法が研究されている。一例として「産業廃棄物の検定方法に係る分析操作マニュアル第2版、(以下、マニュアル)」では、「(前処理操作の酸化分解時)有機ヒ素が含まれる可能性がある有機汚泥などは400°C以上で30分加熱するなど十分な加熱を行わなければならない」という留意点が改正により追記された。

当所では工場・事業場排水及び産業廃棄物処分場排水等の水質試料に対し、ヒ素の揮散は生じにくいですが、有機ヒ素の分解に不十分とされる220°Cで酸化分解を行う等、有機ヒ素が含まれる可能性を考慮せ

ず分析を行ってきた。

そのため、有機ヒ素の存在を考慮した分析方法を検討し、従来の分析方法との比較検証を行ったので、その結果を報告する。

材 料 お よ び 方 法

1 材料

当所がHG-AASを用いて総ヒ素濃度の測定を継続的に行っている、水質汚濁防止法及び瀬戸内海環境保全特別措置法に基づく規制対象工場・事業場の排水、廃棄物及び清掃に関する法律に基づき県が指導・監督を行っている産業廃棄物処分場等の放流水、浸透水及び地下水等の水質試料延べ44検体(2024年4月~2025年1月採水分)について、有機ヒ素の存在を考慮した分析方法及び比較する当所の標準作業手順書の分析方法(以下、従来方法)にて総ヒ素濃度を測定した。

2 有機ヒ素の存在を考慮した分析方法

水質試料中の有機ヒ素を無機ヒ素に分解するため、従来方法の「硫酸白煙が発生するまで、ホットプレート上で加熱分解(220°C)・濃縮(液量が0.5 mL程度)」を行った後、マニュアルの留意点に従い、「400°Cのホットプレート上で30分加熱」の操

作を追加で行った(図1)。

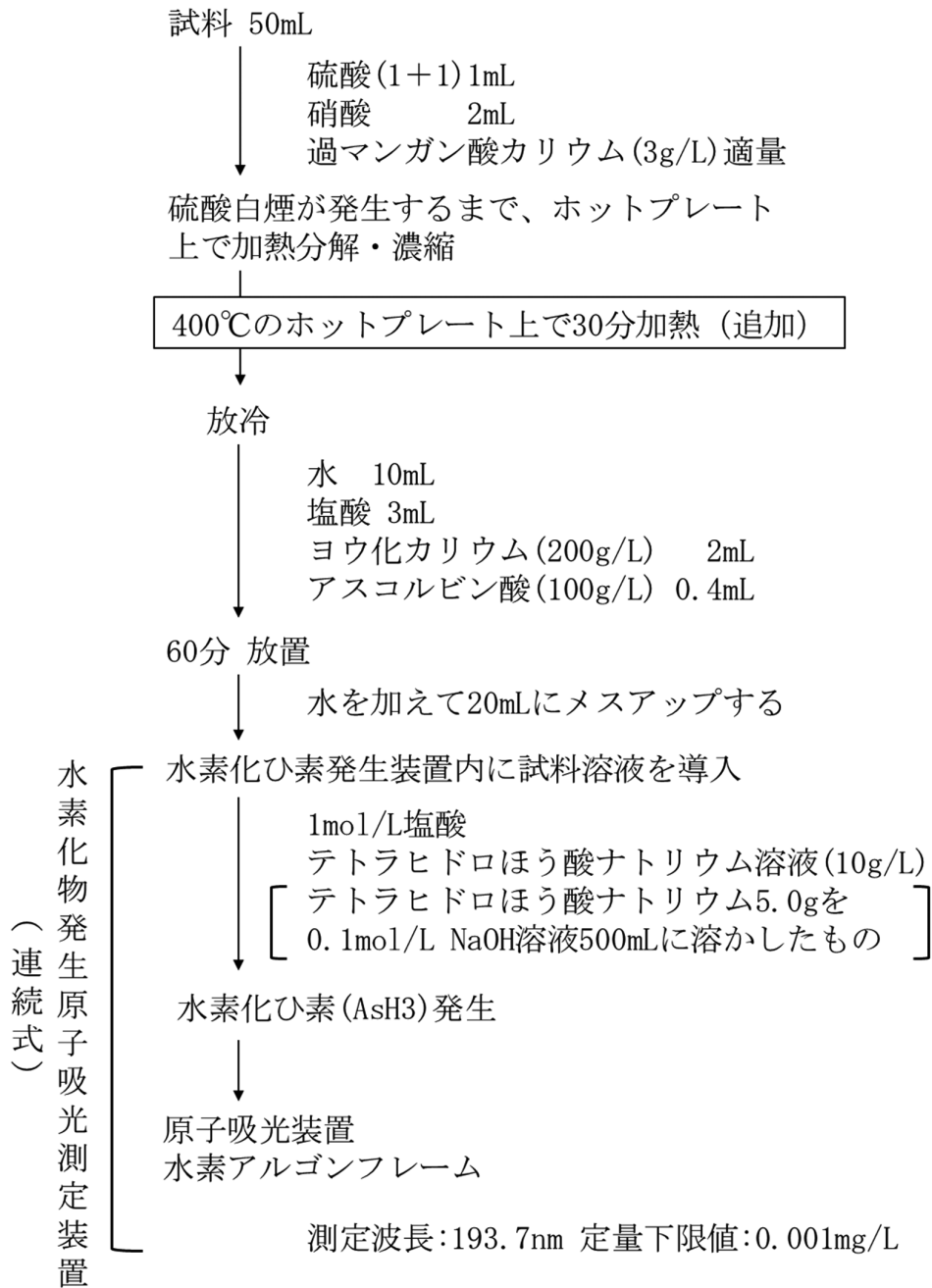


図1 有機ヒ素の存在を考慮した分析方法

3 ICP質量分析法による測定

有機ヒ素の存在を考慮した分析方法（以下、400℃加熱）と従来方法の比較により0.002mg/L以上の濃度差が確認された試料については、さらなる検証を行うため、ICP質量分析法（以下、ICP-MS）による測定を行った。同法は高温のアルゴンプラズマ中に試料を導入できるため、前処理時における分解が不十分な有機ヒ素も測定できる可能性がある。

結果

1 従来方法と400℃加熱の比較

従来方法と400℃加熱の比較を行った結果を表1に示す。400℃加熱により、S産業廃棄物処理施設及びT水産食料品製造業については0.002 mg/L以上の濃度増加が認められ、S産業廃棄物処理施設では総ヒ素濃度が2倍、T水産食料品製造業では3~8倍程度に増加した。

一方、U鉱山坑廃水処理場及びV鉱山坑廃水処理場については0.002mg/L以上の濃度減少が認められた。

2 各分析方法による比較

2.1 S産業廃棄物処理施設の比較結果

400℃加熱により0.002mg/L以上の濃度増加が認められたS産業廃棄物処理施設において、ICP-MSによる測定を行った。各分析方法で比較した結果を図2に示す。

従来方法と比べ、400℃加熱とICP-MSの総ヒ素濃度はそれぞれ2倍以上に増加し、その定量値はほぼ一致した。

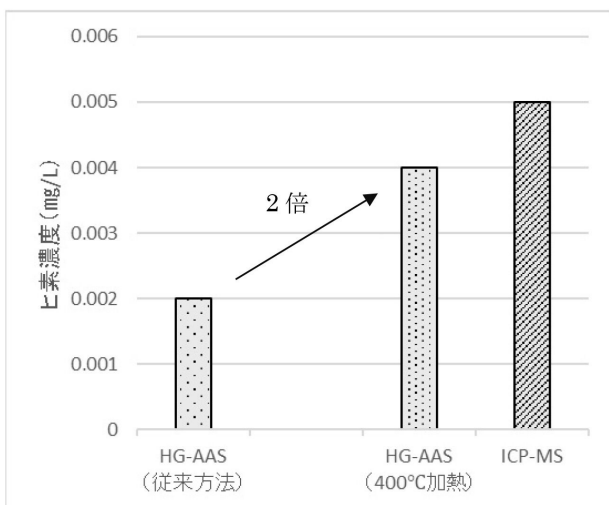


図2 S産業廃棄物処理施設の比較結果

2.2 T水産食料品製造業の比較結果

400℃加熱により0.002mg/L以上の濃度増加が認められたT水産食料品製造業において、ICP-MSによる測定を行った。各分析方法で比較した結果を図3、図4に示す。

従来方法と比べ、400℃加熱とICP-MSの総ヒ素濃度はそれぞれ3~8倍以上に増加し、その定量値はほぼ一致した。

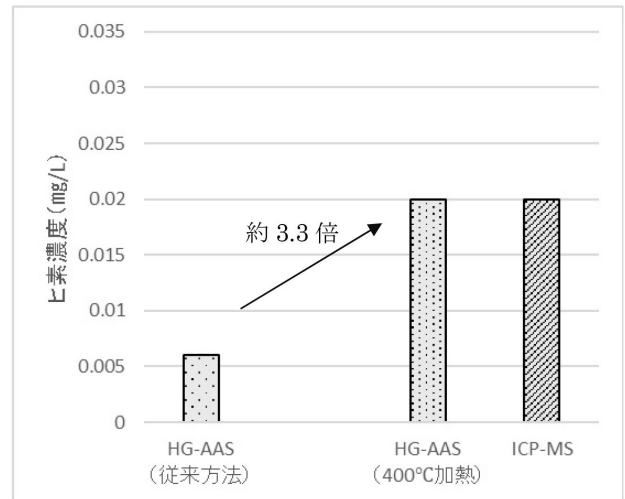


図3 T水産食料品製造業
(6月採水)の比較結果

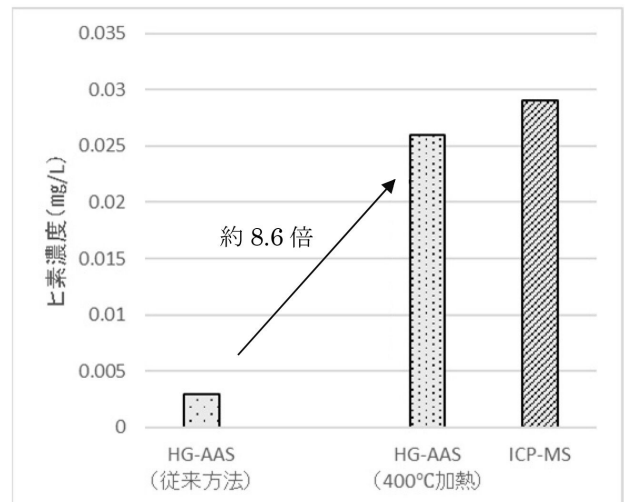


図4 T水産食料品製造業
(12月採水)の比較結果

2.3 U鉱山坑廃水処理場の比較結果

400℃加熱により0.002mg/Lの濃度減少が認められたU鉱山坑廃水処理場において、ICP-MSによる測定を行った。各分析方法で比較した結果を図5に示す。

従来方法とICP-MSの総ヒ素濃度はほぼ一致した。

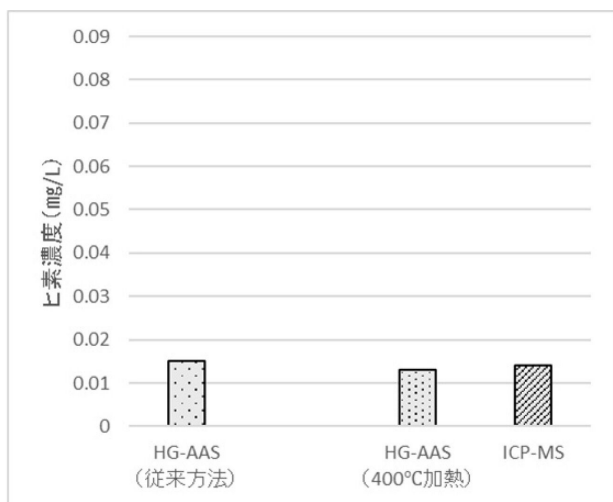


図5 U 鉱山坑廃水処理場 (総ヒ素低濃度)

2.4 V 鉱山坑廃水処理場の比較結果

400°C加熱により0.002mg/L以上の濃度減少が認められたV 鉱山坑廃水処理場において、ICP-MSによる測定を行った。各分析方法で比較した結果を図6に示す。

従来方法とICP-MSの総ヒ素濃度はほぼ一致したが、400°C加熱では、その定量値がそれぞれ17%、14%減少した。

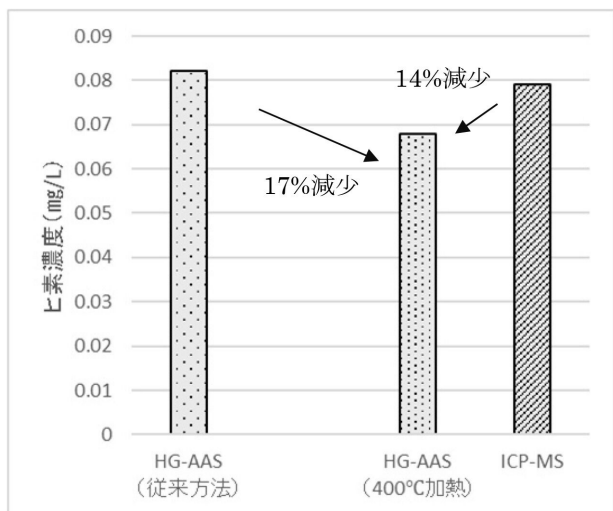


図6 V 鉱山坑廃水処理場 (総ヒ素高濃度)

考 察

S産業廃棄物処理施設は、有機脱水汚泥、家畜糞尿、動植物残渣等を処理し、汚泥発酵肥料等の製造を行っている事業場である。また、T水産食料品製造業は、ひじき、わかめ、その他海藻加工食品の製造を行っている食品工場である。魚介類、海藻類は総ヒ素の含有が多い食品であるが、特にわかめは総ヒ素に占める有機ヒ素の割合が高い食品とされる²⁾。

有機ヒ素の含有が想定された当該水質試料については、従来方法と比べ、400°C加熱とICP-MSの総ヒ素濃度はそれぞれ増加し、かつその定量値がほぼ一致した。そのため、400°C加熱による有機ヒ素の分解は十分にできていると考えられた。

一方、U 鉱山坑廃水処理場及びV 鉱山坑廃水処理場の水質試料は、鉱山坑廃水のため、有機ヒ素よりも無機ヒ素の含有が想定された。当該水質試料については、従来方法とICP-MSの総ヒ素濃度はほぼ一致したが、総ヒ素が高濃度に含まれるV 鉱山坑廃水処理場については、400°C加熱により、その定量値がそれぞれ17%、14%減少した。

通常、3価のヒ素は強熱すると揮散するため、常に5価の状態を保って酸化分解の操作をしなければならない。試料に添加した硫酸(1+1)は加熱により熱濃硫酸となり、327°C以上では強力な酸化剤である三酸化硫黄が発生する。そのため、400°C加熱では三酸化硫黄の働きにより5価の状態が保たれ、揮散を防ぐことが期待されたが、(有機ヒ素が含まれず、)総ヒ素が高濃度に含まれる水質試料では十分防ぐことができず、その一部が揮散することが考えられた。

おわりに

今回の結果を踏まえ、有機ヒ素が多く含まれる水質試料を確認した場合、400°C加熱が行えるよう、当所の標準作業手順書を改正した。

参 考 文 献

- 1) 環境省：「産業廃棄物の検定方法に係る分析操作マニュアル第2版」,p.31(2019)
- 2) 農林水産省：「食品安全に関するリスクプロフィールシート(化学物質)」,p.14(2018)

表1 従来方法と400℃加熱の総ヒ素濃度の比較結果

施設名	水質試料の種類	【従来方法】 濃度 (mg/L)	【400℃加熱】 濃度 (mg/L)	備考
A 安定型産廃最終処分場	浸透水	0.001	0.001	
A 安定型産廃最終処分場	地下水	<0.001	<0.001	
B 安定型産廃最終処分場	浸透水	<0.001	<0.001	
B 安定型産廃最終処分場	地下水	<0.001	<0.001	
C 安定型産廃最終処分場	浸透水	0.001	0.001	
C 安定型産廃最終処分場	地下水	<0.001	<0.001	
D 安定型産廃最終処分場	浸透水	<0.001	<0.001	
D 安定型産廃最終処分場	地下水	<0.001	<0.001	
E 安定型産廃最終処分場	浸透水	<0.001	<0.001	
E 安定型産廃最終処分場	地下水	0.023	0.023	
F 安定型産廃最終処分場	地下水	0.001	<0.001	濃度微減又は同程度
G 安定型産廃最終処分場	浸透水	0.001	<0.001	濃度微減又は同程度
G 安定型産廃最終処分場	地下水	<0.001	<0.001	
H 安定型産廃最終処分場	地下水	0.002	0.002	
I 安定型産廃最終処分場	地下水	<0.001	<0.001	
J 安定型産廃最終処分場	浸透水	<0.001	<0.001	
J 安定型産廃最終処分場	地下水	<0.001	<0.001	
K 安定型産廃最終処分場	池水	<0.001	<0.001	
K 安定型産廃最終処分場	地下水	<0.001	<0.001	
L 安定型産廃最終処分場	浸透水	<0.001	<0.001	
L 安定型産廃最終処分場	地下水	<0.001	<0.001	
M 安定型産廃最終処分場	池水	<0.001	<0.001	
M 安定型産廃最終処分場	浸出水	<0.001	<0.001	
N 安定型産廃最終処分場	地下水	<0.001	<0.001	
O 管理型産廃最終処分場	放流水	<0.001	<0.001	
O 管理型産廃最終処分場	放流水(未処理)	<0.001	<0.001	
O 安定型産廃最終処分場	浸透水	0.002	0.002	
O 安定・管理型産廃最終処分場	地下水	<0.001	<0.001	
P 安定型産廃最終処分場	浸透水	<0.001	<0.001	
P 安定型産廃最終処分場	地下水	<0.001	<0.001	
Q 管理型産廃最終処分場	放流水	0.002	0.003	濃度微増又は同程度
Q 管理型産廃最終処分場	地下水	0.001	0.001	
R 安定型産廃最終処分場	浸透水	0.002	0.002	
R 安定型産廃最終処分場	地下水	<0.001	<0.001	
S 産業廃棄物処理施設	排水	0.002	0.004	濃度増加 汚泥発酵肥料の製造
T 水産食料品製造業	排水 (6月採水)	0.006	0.020	濃度増加 ひじき、わかめ加工
T 水産食料品製造業	排水 (8月採水)	0.004	0.014	濃度増加 ひじき、わかめ加工
T 水産食料品製造業	排水 (12月採水)	0.003	0.026	濃度増加 ひじき、わかめ加工
U 鉱山坑廃水処理場	排水	0.015	0.013	濃度減少
V 鉱山坑廃水処理場	排水	0.082	0.068	濃度減少
W 鉱山坑廃水処理場	排水	<0.001	<0.001	
X 試験研究機関	排水	<0.001	0.001	濃度微増又は同程度
Y 一般廃棄物処理施設	排水	0.001	0.001	
Z 試験研究機関	排水	<0.001	<0.001	