

ジフェニルアルシン酸等のスクリーニングを
目的とした水中の総砒素測定について

環境省環境管理局水環境部企画課

平成17年7月

はじめに

平成15年3月に茨城県神栖町において、ジフェニルアルシン酸等の有機ヒ素化合物が原因とみられる健康影響が発生したほか、平成16年3月には神奈川県平塚市においてジフェニルアルシン酸が検出された。

こうした事態を受け、政府は、旧軍毒ガス弾等に関する全国調査を実施し、その結果を踏まえ、毒ガス対策に関する閣議決定を行い、関係地方公共団体と協力して、環境調査等の対策を実施することとされた。

この対策メニューの一つに地下水調査が位置づけられているが、有機ヒ素化合物であるジフェニルアルシン酸及びその分解物の測定については、難易度が高い、標準物質の確保が難しい、費用が高いなどの指摘があった。

そこで、関係部局のニーズを踏まえ、専門家の参加を得て、平成15年度に「総ヒ素測定方法検討会（座長：（独）国立環境研究所 森田昌敏統括研究官（当時）」を開催し、ジフェニルアルシン酸等も測定しうる総ヒ素の測定方法の検討を行った。

本報告書は、検討会の成果をとりまとめたものである。

平成17年7月

環境省環境管理局水環境部企画課

総 砒 素 測 定 方 法 検 討 会 委 員

座長 森田 昌敏 独立行政法人国立環境研究所 統括研究官

安藤 正典 国立医薬品食品衛生研究所 環境衛生化学部長

石崎 睦雄 茨城県衛生研究所 研究調整監 兼 企画情報部長

柴田 康行 独立行政法人国立環境研究所 化学環境研究領域動態
化学研究室長

神 和夫 北海道立衛生研究所 健康科学部 主任研究員

田尾 博明 独立行政法人産業技術総合研究所 環境管理研究部門
副部門長 兼 計測技術研究グループ長

吉永 淳 東京大学大学院 新領域創成科学研究科環境学専攻環
境学 助教授

(五十音順、敬称略、役職は平成15年度当時のもの)

目 次

総砒素測定方法	1
付表 1	2
付表 2	6
付表 3	7

総砒素測定方法

今回検討を行った測定方法は次の4種類であり、いずれも良好な結果が得られている。試料の濃度や性質、分析者の技術や所有する機器によって、適切な方法を選択して実施する。

1. 水素化物発生原子吸光法

日本工業規格K0102（以下「規格」という。）の61.2に定める方法。ただし、規格61.2のC)の1)～4)に代えて、付表1の第1又は第2の前処理^{注1)}を行う^{注2)}。

2. 水素化物発生ICP発光分光分析法

規格61.3に定める方法。ただし、規格61.3のC)の1)及び2)に代えて、付表1の第1又は第2の前処理^{注1)}を行う^{注2)}。

3. ICP質量分析法

水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法（平成15年7月22日厚生労働省告示第261号の別表第6に定める方法）。ただし、「1(1)内部標準原液」及び「1(2)混合内部標準液」に代えて、イットリウムのみを用いるものとする。すなわち、別表第6の1の(1)に基づいて調製したイットリウムの内部標準原液10 mLをメスフラスコに採り、精製水を加えて1 Lとした溶液を精製水で200倍に薄めたものを使用する。また、別表第6の4の(1)に代えて、付表2の前処理を行う。

4. フレームレス原子吸光法

付表3に定める方法^{注3)}。

注1：第1、第2の前処理ともに、250℃以上で行わないと有機砒素化合物の分解が不十分になる恐れがある。

注2：試料と検量線作成用標準溶液の酸濃度を一致させることが重要である。

注3：複数のマトリックス修飾剤を用いる。有機砒素化合物が十分分解できるように、属人的な工夫の部分を記述した。

付表1 日本工業規格 K0102 の 61.2 及び 61.3 に適用する前処理方法

第1 硫酸-硝酸-過マンガン酸カリウムを用いた前処理方法

試料水 10 mL に硝酸 2 mL、硫酸(1+1) 1 mL、過マンガン酸カリウム 3%溶液 1 滴を添加し、時計皿をかぶせ、ホットプレート (250℃程度まで加熱できるものを用いる) 上で加熱する。最初は 100~150℃で行い、次第に温度を上げ、加熱最高温度は約 250℃とする。硫酸の白煙が確認されてから約 30 分間加熱操作を続ける (ただし、乾固しないように注意する)。

ヨウ化カリウムによる予備還元：分解溶液中の砒素は五価である。装置・還元剤・反応条件にもよるが、通常、あらかじめ砒素を三価に還元する必要がある。還元にはヨウ化カリウムを用いる。塩酸溶液中 (約 1.2 M)、最終濃度が 2% になるようにヨウ化カリウム溶液を加え、20-30 分程度静置したのち定量する。

(注1) 過マンガン酸カリウムの色が消えたらさらに滴下する。ただし、残液が硫酸のみとなった場合は添加しない。過マンガン酸カリウムの色が消えても有機物が多くない試料ではむやみに加えなくてよい (通常は数滴以内)。

(注2) 試料量は適宜変更する。

(注3) 硫酸-硝酸による 250℃までの加熱では分解が不完全となる場合がある。ジフェニルアルシン酸やフェニルアルソン酸の分解については、過マンガン酸カリウムが有効である。また、分解は温度条件に大きく左右されるため、本前処理においては必ず 250℃以上に加熱すること。

第2 硫酸-硝酸-過塩素酸を用いた前処理方法

試料水 10 mL に硝酸 2 mL、過塩素酸 3 mL、硫酸(1+1) 1 mL を加え、時計皿をかぶせ、ホットプレート (250℃程度まで加熱できるものを用いる) 上で加熱する。最初は 100-150℃で行い、次第に温度を上げ、最終的に約 250℃とする。過塩素酸の白煙がなくなり、硫酸の白煙が確認されてから約 30 分間加熱を続ける (ただし乾固しないように注意する)。

ヨウ化カリウムによる予備還元：分解溶液中の砒素は五価である。装置・還元剤・反応条件にもよるが、通常、あらかじめ砒素を三価に還元する必要がある。還元にはヨウ化カリウムを用いる。塩酸溶液中 (約 1.2 M)、最終濃度が 2% になるようにヨウ

化カリウム溶液を加え、20-30分程度静置したのち定量する。

(注1) 加熱により液量が少なくなったら時計皿をずらすとよい。残液が硫酸だけになると淡黄色から無色になる。

(注2) 試料量は適宜変更する。

(注3) これらの酸を加えて加熱しても、最高温度が180℃程度の場合は分解が不完全である。ジフェニルアルシン酸やフェニルアルソン酸の分解は温度条件に大きく左右されるため、本前処理においては必ず250℃以上に加熱すること。

備考 (第1及び第2共通)

1 加熱方法

- (a) 加熱方法 水を濃縮する段階では急激な加熱は避け、200℃以下とする。
- (b) 時計皿 硫酸存在下で過塩素酸の白煙が出ている段階では時計皿をずらすとよい。
- (c) 加熱温度 ホットプレートの加熱設定温度である。実際の分解溶液の温度は、蒸発や容器の熱伝導の違いにより、設定温度よりは低くなっている。また、ホットプレートの周辺部は中央部に比べて温度が低いため、ときどき位置を変更して、できるだけ均一に加熱するとよい。

2 容器

(a) テフロン容器

ホットプレートの表面温度が250℃程度までは使用可能。

熱伝導性が悪いため分解時間はかかるが、容器からの砒素の溶出の恐れがない。

また、時計皿も不要である(試料間の相互汚染には注意する)。

(b) ガラス容器

分解時に砒素の溶出が著しいものの使用は避ける(空試験値を確認する)。

分解時間がテフロン容器使用時より短くできる。

3 試薬等のブランク

分解に用いる酸、過マンガン酸カリウムなどの試薬及びガラス容器からの溶出による空試験値の増大に注意する。最終測定溶液の空試験値が0.5 µg/Lを超える場合には、より純

度の高い試薬を用いるべきである。また、原因がガラス容器にある場合には良質のガラス容器に代えるかテフロン容器を用いるとよい。

4 測定装置

原子吸光分析装置、ICP 発光分光分析装置それぞれに適用するための水素化物発生装置が市販されており、測定試料の液量、還元剤濃度、酸濃度の最適濃度が異なる。用いる装置の特性に合わせた測定溶液の調製が必要である。

<参考：予備試験>

砒素として(20 ng)、100 ng、5,000 ng を取り、ガラス製コニカルビーカー及びテフロン製ビーカーを用いてホットプレート上で加熱し、ジフェニルアルシン酸の分解挙動を調べた（定量は水素化物発生-原子吸光分析法で行った）。

水素化物発生装置（連続法）の条件など

石英管温度 925℃
 還元剤濃度(line 1) 1%NaBH₄
 塩酸濃度 (line 2) HCl(1+1)
 測定溶液 (line 3) flow rate, 5 mL/min (1.2M HCl・2%KI で予備還元済みの溶液)
 適用濃度範囲 砒素として 1-10ppb

分解方法	A	B	C	D	備考
分解容器	ガラス	ガラス	ガラス	テフロン	
時計皿	使用	使用	使用	なし	
酸	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃	HNO ₃ , 2 mL
	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ (1+1), 1 mL
	KMnO ₄			KMnO ₄	3%KMnO ₄ , 1 drop
			HClO ₄		HClO ₄ , 3 mL
加熱開始温度	100-150	100-150	100-150	200	
減容期	200	200	200	200	
最終温度	250	250	250	250	
試料水 10 mL の処理時間(h)	1.5-2.5	1.5-2.5	2-2.5	2-3	H ₂ SO ₄ だけになると液が無色になる
定量値 (%)	96.9±2.2	89.5±3.9	98.9±3.4	100±1.4	(n=3, As 100 ng の場合)
			101.9±1.5		(n=5, As 5,000 ng, 300℃)
評価	ほぼ良好	やや不完全	良好	良好	

付表2 水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法（平成15年7月22日厚生労働省告示第261号）に適用する前処理方法

試料 100 mL（検水に含まれる砒素化合物の砒素換算濃度が 50 $\mu\text{g/L}$ を超える場合には、0.5~50 $\mu\text{g/L}$ の範囲内になるように精製水を加えて 100 mL に調製したもの）を採り、試料採取のときに加えた量を含めて硝酸が 1 mL となるように加え、静かに加熱する。液量が 90 mL 以下になったら加熱をやめ、冷後、内部標準液 10 mL を加え、更に精製水を加えて 100 mL とし、これを試験溶液とする。

ただし、濁りがある場合はろ過し、ろ液を試験溶液とする。

（注1）加熱は、沸騰しない程度に静かに加熱する。

（注2）試料量、内部標準液濃度、内部標準液量は適宜変更する。

（注3）懸濁物質が多い（SSが高い）試料の場合は、硝酸添加量を 5 mL とし、液量が 15 mL 以下になるまで加熱を続け、冷後、内部標準液 10 mL を加え、更に精製水を加えて 100 mL とし、これを試験溶液とする。

備考

1. 容器

(a) テフロン容器

ホットプレートの表面温度が 250°C 程度までは使用可能。

熱伝導性が悪いので分解時間はかかるが、容器からの砒素の溶出の恐れがない。

(b) ガラス容器

分解時に砒素の溶出が著しいものの使用は避ける（空試験値を確認する）。

分解時間がテフロン容器使用時より短くできる。

2. 試薬等のブランク

分解に用いる酸などの試薬及びガラス容器からの溶出による空試験値の増大に注意する。最終測定溶液の空試験値が 0.5 $\mu\text{g/L}$ を超える場合には、より純度の高い試薬を用いるべきである。また、原因がガラス容器にある場合には良質のガラス容器に代えるかテフロン容器を用いるとよい。

付表3 フレームレス（炭素炉）原子吸光法（複数のマトリックス修飾剤を用いる方法）

1) 原理

本法はフレームレス原子吸光法での砒素測定時に、測定系から砒素の揮散を防ぎ、併せて原子化時の砒素の感度向上を図ることを目的に、炭素炉に検水を供する前に硝酸マグネシウム、硝酸パラジウムおよび硝酸カルシウム等の混液をマトリックス修飾剤として加え、砒素濃度を求める方法である³⁾。

本法の定量範囲は、ジフェニルアルシン酸及びフェニルアルソン酸としてそれぞれ 0.005~0.025 mg/L、（砒素として、それぞれ 0.0014~0.0071 mg/L、0.0019~0.0093mg/L）であり、定量下限値における測定精度は CV 10%以下である。

2) 試薬

・ 砒素標準原液	Jcss 砒素標準液 (As100)
・ 硝酸マグネシウム六水和物	Suprapur (Merck 製)
・ 硝酸パラジウム (II) 溶液	原子吸光分析用 5000 ppm (和光純薬工業製)
・ 硝酸カルシウム四水和物	Suprapur (Merck 製)
・ ナトリウム標準液	原子吸光用 1000 ppm (和光純薬工業製)
・ ケイ素標準液	原子吸光分析用 1000 ppm (関東化学製)
・ 硝酸	有害金属測定用 (和光純薬工業製)

3) 試薬の調製

・ 0.5%マグネシウム溶液

硝酸マグネシウム六水和物約 5.3 g を 100 mL の三角フラスコに採り、これに純水 90 mL を加え溶解させる。ついで、硝酸 1 mL を加えた後、全量を純水で 100 mL とする。これを使用目的にあわせ適宜希釈して用いる。

・ カルシウム 0.5%溶液

硝酸カルシウム四水和物約 2.9 g を 100 mL のメスフラスコに採り、これに純水 90 mL を加えよく混和する、ついで、硝酸 1 mL を加えた後、全量を純水で 100 mL とする。

- ・ 砒素分析用マトリックス修飾剤
共栓付き試験管に硝酸パラジウム溶液及びカルシウム 0.5% 溶液を 2 mL ずつ採り、ついで 0.5 % マグネシウム溶液 1 mL、ナトリウム標準液及びケイ素標準液各 0.4 mL ずつを加えた後、純水 14 mL を加えてよく混和する。
- ・ 検量線作成用砒素 8 $\mu\text{g/L}$ 標準液
砒素 100 mg/L 標準液 1 mL をマイクロピペットで 100 mL メスフラスコ（注；あらかじめ約 80 mL の純水と硝酸 1 mL を加えておく）に入れ、純水で 100 mL とする（砒素 1 mg/L 溶液）。ついでこの砒素 1 mg/L 溶液 0.4 mL をマイクロピペットで 50 mL メスフラスコ（注；あらかじめ約 40 mL の純水と硝酸 0.5 mL を加えておく）に入れ、純水で 50 mL とし、砒素 8 $\mu\text{g/L}$ 標準液とする。
- ・ 検量線作成用砒素 1 $\mu\text{g/L}$ 標準液
砒素 1 mg/L 溶液 0.1 mL を 100 mL メスフラスコ（注；あらかじめ約 80 mL の純水と硝酸 1 mL を加えておく）に入れ、純水で 100 mL とする。

4) 器具および装置

(1) マイクロピペット

10 μL 以上のもの。

(2) フレームレス原子吸光光度計

光源部、試料原子化部（炭素炉）、分光部および測光部で構成され、バックグラウンド補正機能を備えたもの。

① 光源ランプおよび測定波長

砒素測定用原子吸光用ランプ、波長 193.7 nm。

ランプ電流は用いる機種での至適条件に合わせる。

② パイログラファイトチューブ

③ 原子化条件

乾燥、灰化、原子化におけるそれぞれの温度と時間、およびパージガス流量は、用いる機種の至適条件に合わせる。

5) 試験操作

(1) 試薬類の設定例

・オートサンプラーを使用する場合

①砒素分析用マトリックス修飾剤溶液

②ブランク溶液 (10 mL 試験管に純水 10 mL 及び硝酸 0.1 mL)

③砒素 1 $\mu\text{g/L}$ 標準液

④砒素 8 $\mu\text{g/L}$ 標準液

以上をそれぞれオートサンプラーにセットし、パイログラフアイト炉に注入された試料液と、次いで注入される修飾剤とが炉内でよく混和するようにオートサンプラーの注入口位置を調整する。

マトリックス修飾剤の注入量は 5~10 μL 、サンプル注入量は 40 μL 前後の割合で精度よく測定できる。ただし、マトリックス修飾剤とサンプルの総注入量は、用いるそれぞれの機種に合わせて適宜決める。

・マニュアル (=手動) で試料液を炭素炉に注入する場合、マトリックス修飾剤をあらかじめ試料液に 1/5~1/8 量加えた後、炭素炉に試料液を注入する。炭素炉内へのマニュアル (=手動) での試料の注入は、作業者の熟練度により、測定毎の注入量に差が生じ測定値が変動する可能性があるため、オートサンプラーを用いることが望ましい。

(2) 測定条件の一例

下記の測定条件は一例である。装置の状態に合わせ、検出温度を設定することが望ましい。

〔乾燥温度〕 ①常温→100℃、10 秒 ②100℃、40 秒

③100℃→130℃、25 秒 ④130℃、5 秒

⑤130℃→150℃、10 秒

〔灰化温度〕 ①150℃→1150℃、10 秒 ②1150℃、20 秒

〔原子化温度〕 ①2000℃、5 秒

〔クリーニング〕 ①2000℃→2100℃、1 秒 ②2100℃、3 秒

〔パージガス〕 アルゴン、流量：250 mL/min、

ただし原子化時は供給を停止する。

※ 備考

- 1) 炭素炉原子吸光法での砒素測定では、マトリックス修飾剤を加えず測定した場合、無機砒素とフェニルアルソン酸ではそれぞれ約 50 %の感度の低下をきたし、ジフェニルアルシン酸で約 25%の感度の低下が見られ、測定値もばらつく。
- 2) 本法での分析精度は以下のとおりである。

表1 ジフェニルアルシン酸の測定一例 (n=5)

ジフェニルアルシン酸濃度(ppb)	ヒ素換算値(ppb)	ピーク面積	RSD (%)
5	1.43	0.0063	5.3
10	2.86	0.0115	3.6
25	7.14	0.0299	2.3

表2 フェニルアルソン酸の測定一例 (n=5)

フェニルアルソン酸濃度(ppb)	ヒ素換算値(ppb)	ピーク面積	RSD (%)
5	1.85	0.0091	5.4
10	3.70	0.0183	3.6
25	9.26	0.0455	0.9

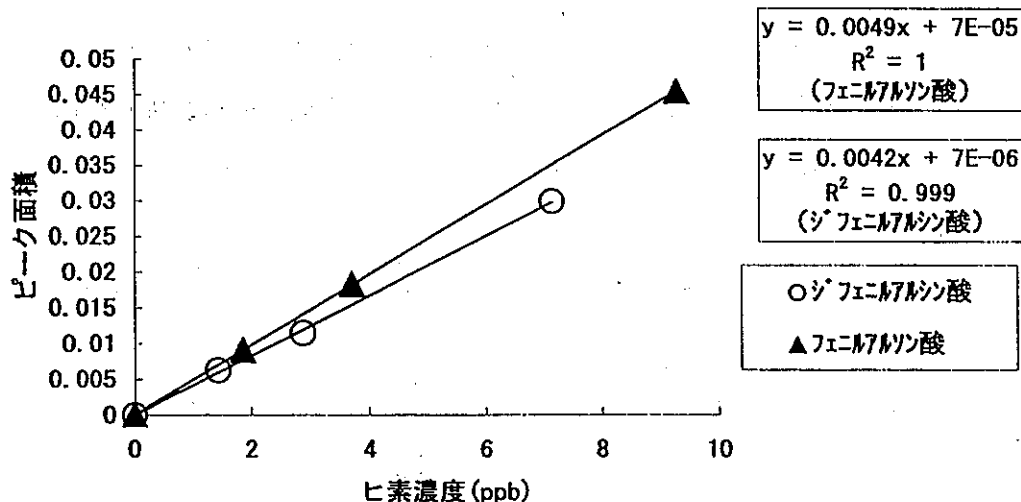


図1 ジフェニルアルシン酸、フェニルアルソン酸の標準曲線

検水中の砒素量は、ピーク面積値、もしくはピーク高さから求める。いずれがよいかは測定者が用いる機器の特徴から決める。

- 3) 本法で井戸水中の砒素を測定した値と、ICP-MSにて同じ井戸水を測定した結果は、以下に示した如くよく一致した値を示した。

表 2 井戸水測定結果

	測定結果 (mg/L)	
	試料 1*	試料 2*
フーリス原子吸光法 (マトリックス修飾剤使用)	0.089	0.145
ICP-MS 法	0.089	0.144
水素化物発生—原子吸光法 (付表 1 の前処理を行わない場合)	0.087	不検出** (0.001 mg/L 未満)

* 試料 1 地質由来による無機砒素による汚染井戸水

* 試料 2 ジフェニルアルシン酸による汚染井戸水

**ジフェニルアルシン酸は適切な前処理を行わない水素化物発生—原子吸光法では測定不可能

これらの結果から、炭素炉原子吸光法での測定結果で砒素が検出され、水素化物発生—原子吸光法で砒素が不検出、もしくは検出量が炭素炉原子吸光法での測定結果と比べ僅かであった場合には、フェニル化砒素化合物のような有機砒素化合物の存在が疑われ、更なる精密分析が必要になる。検出された砒素濃度が 50 $\mu\text{g/L}$ 以上の場合には、光路長 10 cm のセルを用い、井戸水の UV スペクトルからフェニル砒素化合物の存在が推測できる。

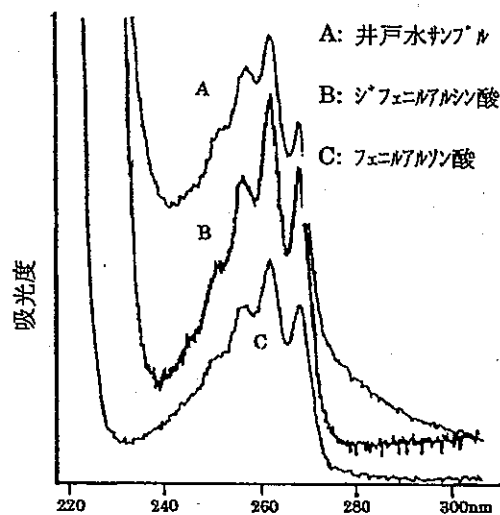


図 2 井戸水の UV スペクトル

※ 参考

- a) 茨城県薬剤師会公衆衛生検査センター：「地下水等の飲料水中砒素分析法作業手順書」より引用