

底質調査方法におけるひ素定量法の 誤差要因に関する検討*

Study on method for the determination of
arsenic in the sediment

秋 月 祐 司** 早 川 亮 太**

Hiroshi Akizuki and Ryota Hayakawa

1 ま え が き

財団法人日本環境衛生センターでは昭和50年度以来、環境庁の委託を受けて「環境測定分析統一精度管理調査」(以下「分析精度調査」と略す)を継続して行っているが、これは全国的环境測定分析を業務とする200前後の公私立機関に、均質に調製した同一試料を送付し、その分析結果ならびに諸条件の報告を集計することによって、環境測定分析精度の実態を把握するとともに、種々の要因ごとに解析を行い、分析精度の向上に資することを目的としている。当初3年間は模擬海水、模擬排水等水試料を同一試料としていたが、昭和53年度から55年度までの3年間は、模擬底質を同一試料とし、主として、「底質調査方法」(昭和50年環水管第119号)を指定方法とした重金属類の分析に関し、精度調査を行ってきた。

これらのうちひ素についていえば、3年間の調査を通じて全般的にあまり精度が良くなく、ヒストグラム(図1)で示すと、いずれの年度も低値側へ尾を引く指数型の分布をしていることがわかる。またこの3年間の調査は環境中の土壌または底質を乾燥・粉碎したものであるため、含有量の真値は不明であるが、昭和54年度の試料については放射化分析その他の方法を用いて詳細な検討を行った結果、ひ素は13 mg/kg程度含まれているものと推測されるのにかかわらず、同年度の全国機関の総平均値はこの値を20%以上も下回る10.13 mg/kgであった。これらのことから、底質調査方法におけるひ素分析

法では、負の誤差が生じやすいものと考えられたため、昭和55年度の分析精度調査は、分析操作条件の解析を主目的として行われた。

その結果、試験溶液調製までの前処理部分では、試料分取量が少ないほど測定値は高くなり、また分析室間のバラツキも小さかった(表1)ことから、有機物分解の不完全、あるいは分解中の試料炭化によるひ素の還元揮散などが、誤差要因として指摘された。しかし、試料分取量ごとの硝酸添加回数あるいは硝酸添加量と分析精度との間には、はっきりした傾向を見出すことができず(表2~3)、また試験溶液調製後の定量操作においても、これまでひ化水素発生時の残留硝酸による妨害が指摘されてきたが、これに関する定量的な取扱いが困難なため、十分な解析は行えなかった。

そこで本報では、ひ化水素発生時における残留硝酸の影響を明らかにし、かつその影響が無視できる程度に硝酸を除去するための具体策を中心に検討を行った。

2 ひ化水素発生時の残留硝酸の影響

ひ化水素発生びん100 mlにひ素標準溶液をAsとして2, 5, 10 μg 分取し、これに硝酸カリウム溶液を $\text{NO}_3\text{-N}$ として $25\sim 5\times 10^4 \mu\text{g}$ の範囲で段階的に加えたのち、図2に示す常法のフローに従ってひ化水素を発生させ、吸光度を測定した。各As量に対する硝酸イオンの影響を比較しやすくするため、硝酸イオンを含まない条件で同時に発色させた対照試験の吸光度を1.0として、吸光度比を求め、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 量との関係を図示すると図3のようにする。

これによると硝酸イオンの影響は、ある閾値を超えると出現するというものでなく、かなり微量から影響がみられ、硝酸イオンがNとして約2,000 μg までは、N量の対数と吸光度比との間にほぼ直線関係が認められる。

* 本報の一部は第40回日本公衆衛生学会(1981)において発表した

** 日本環境衛生センター公害部水質産業薬物課
Water Pollution and Industrial Waste Laboratory,
Department of Environmental Pollution,
Japan Environmental Sanitation Center

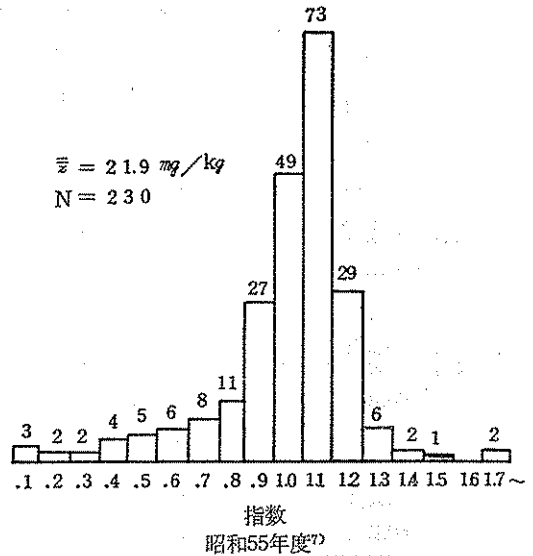
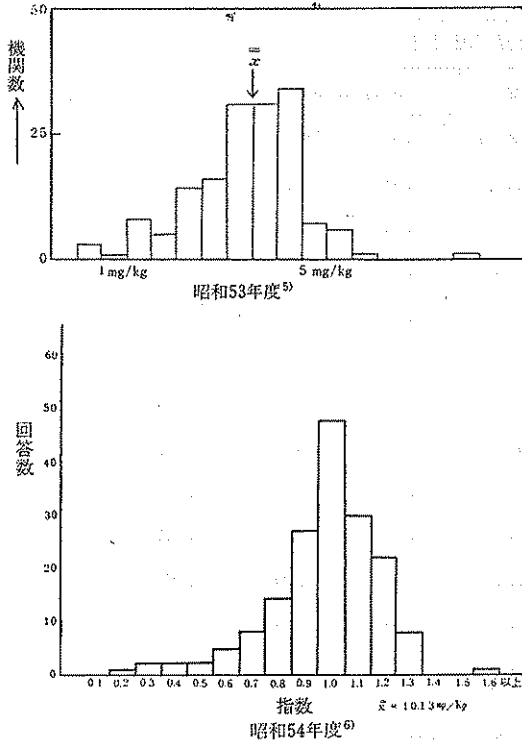


図1 環境測定分析統一精度管理調査におけるひ素の平均値に関するヒストグラム

この直線部分に最小自乗法を適用すると、各ひ素量ごとに次の式が得られ、相関係数はそれぞれ、0.995、0.922、0.986であった。

As 2 μ g : (吸光度比) = $-\frac{1}{18.5} \text{Log}(\text{NO}_3\text{-N } \mu\text{g}) + 1.05 \dots (1)$

As 5 μ g : (吸光度比) = $-\frac{1}{24.5} \text{Log}(\text{NO}_3\text{-N } \mu\text{g}) + 1.04 \dots (2)$

As 10 μ g : (吸光度比) = $-\frac{1}{61.3} \text{Log}(\text{NO}_3\text{-N } \mu\text{g}) + 1.02 \dots (3)$

また図から明らかなように硝酸イオンの影響は、ひ素

量が少ないほど強く出るが、吸光度が急激に下降し始める $\text{NO}_3\text{-N}$ 量は、各ひ素量とも 5,000 μ g 前後と一致している。このことについては、DDTC-Ag 法に対する硝酸イオンの妨害の機序に関係があると思われるが、その機序は現在のところ不明である。

3 硝酸の除去法に関する検討

底質調査方法によるひ素の分析における試料分解には通常、300ml 程度のケルダールフラスコが用いられ、硝酸の除去は硫酸白煙発生の確認で行われているのが普通である。そこで、ケルダールフラスコ 300ml に硫酸 10

表1 試料分取量に関する解析⁷⁾
(昭和55年度 精度管理調査)

分取量 (g)	回答数 n	平均値 \bar{x} mg/kg	室間精度		室間準精度		室内精度	
			$\sigma_{\bar{x}}$	CV \bar{x} %	σ_b	CVb %	σ_w	CVw %
2 未満	28	^a 23.5 ^b	^a 2.75 ^b	11.7	^a 2.70 ^b	11.5	0.838	3.57
2以上5未満	61	^c 22.4	^c 3.71	16.6	^c 3.69	16.5	0.706	3.15
5以上8未満	55	^b 21.3	^b 4.51	21.2	^b 4.48	21.0	0.847	3.98
8 以上	52	^a 20.9 ^c	^a 4.73 ^c	23.0	^a 4.71 ^c	22.9	0.838	4.07

(注) a と a, b と b は互いに有意な差があることを示す

表 2 試料分取量と硝酸使用量との関係に関する解析²⁾
(昭和55年度 精度管理調査)

分取量 g	硝酸 使用量 ml	回答数 n	平均値 \bar{x} mg/kg	室間精度		室間準精度		室内精度	
				$\sigma\bar{x}$	CV \bar{x} %	σb	CVb %	σw	CVw %
2 未満	30未満	15	23.3	2.60	11.2	2.55	10.9	0.862	3.70
	30以上 60未満	11	23.4	2.89	12.4	2.84	12.1	0.871	3.72
	60以上	2	26.0	3.49	13.4	3.48	13.4	0.321	1.24
2 以上 5 未満	30未満	15	22.9	2.82	12.3	2.79	12.2	0.718	3.14
	30以上 60未満	33	22.1	4.36	19.7	4.34	19.6	0.720	3.26
	60以上	13	22.6	2.90	12.8	2.88	12.7	0.655	2.90
5 以上 8 未満	30未満	7	20.5	5.97	29.1	5.96	29.1	0.609	2.97
	30以上 60未満	38	21.3	4.52	21.2	4.49	21.1	0.885	4.15
	60以上	10	22.1	3.63	16.4	3.60	16.3	0.842	3.81
8 以上	30未満	9	23.0	4.87	21.2	4.84	21.0	0.868	3.77
	30以上 60未満	33	20.0	4.87	24.4	4.85	24.3	0.831	4.16
	60以上	10	21.9	3.67	16.8	3.63	16.6	0.835	3.81

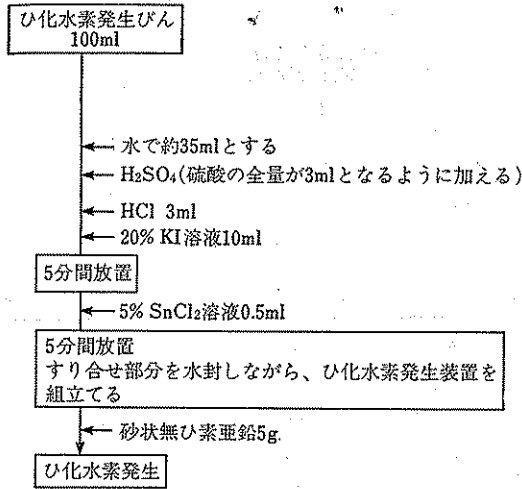
表 3 試料分取量と硝酸添加回数との関係に関する解析²⁾
(昭和55年度 精度管理調査)

分取量 g	回 数	回答数 n	平均値 \bar{x} mg/kg	室間精度		室間準精度		室内精度	
				$\sigma\bar{x}$	CV \bar{x} %	σb	CVb %	σw	CVw %
2 未満	2 以下	22	23.4	2.81	12.0	2.75	11.8	0.929	3.97
	3 ~ 5	5	22.8	1.65	7.24	1.64	7.19	0.332	1.46
	6 ~ 8	1	28.5	/	/	/	/	0.404	1.42
2 以上 5 未満	2 以下	29	22.6	3.68	16.3	3.67	16.2	0.634	2.81
	3 ~ 5	22	21.9	4.12	18.8	4.09	18.7	0.810	3.70
	6 ~ 8	6	22.4	3.69	16.5	3.67	16.4	0.645	2.88
	9 以上	4	23.7	1.91	8.06	1.87	7.85	0.679	2.86
5 以上 8 未満	2 以下	17	21.3	4.59	21.5	4.55	21.4	1.08	5.07
	3 ~ 5	31	21.2	4.61	21.7	4.59	21.7	0.779	3.67
	6 ~ 8	5	21.7	5.27	24.3	5.27	24.3	0.322	1.48
	9 以上	2	23.5	0.165	0.702	0.	0.	0.376	1.60
8 以上	2 以下	21	21.6	5.26	24.4	5.23	24.2	0.953	4.41
	3 ~ 5	25	19.7	4.28	19.8	4.26	19.7	0.707	3.27
	6 ~ 8	4	21.4	2.72	12.6	2.65	12.3	1.05	4.86
	9 以上	2	27.3	1.04	3.80	0.990	3.63	0.537	1.97

(注) a+b印は、互いに有意な差があることを示す

ml, 硝酸 15ml を添加してバーナー直火で強熱し, 硫酸白煙発生開始後の加熱時間とケルダールフラスコ中の全残留硝酸イオン量との関係を求めた。また, 硫酸白煙発

生後直ちに火を止め, 飽和しゅう酸アンモニウム溶液 15 ml を添加し, 再び加熱して硫酸白煙を発生させる方法²⁾についても同様の検討を行った。なお硝酸イオンの



吸取液：DDTC-Ag ピリジン溶液(0.5W/V%) 3ml

図 2 ひ化水素発生のプロウ

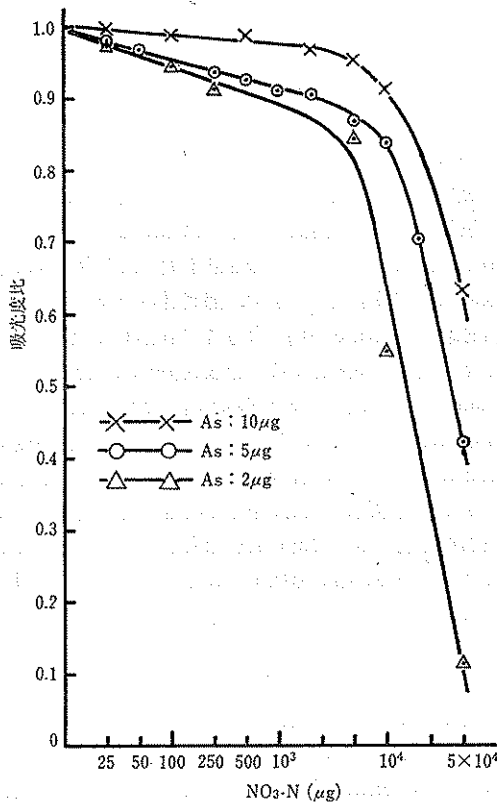


図 3 DDTC-Ag 法における硝酸イオンの影響

定量にはブルシノーサルファニル酸法⁹⁾を用いた。これらの結果を図 4 に示す。

これによると、硫酸白煙のみによる方法の場合、白煙

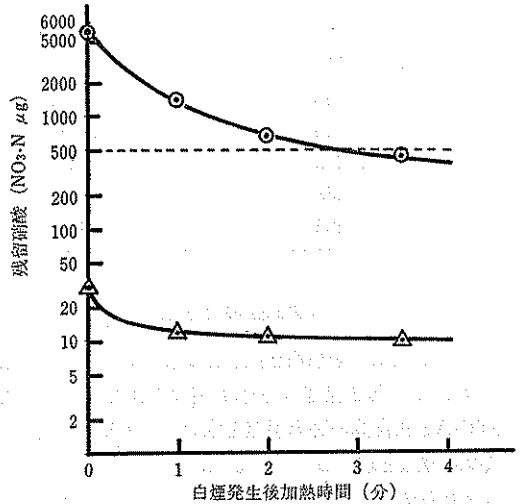


図 4 硫酸白煙発生後の加熱時間と残留硝酸量との関係

発生直後では N として約 6,000 μg の硝酸イオンが残留しており、この全量に対して五分の一の試験溶液を分取して定量操作を行った場合、ひ化水素発生器中に約 1,200 μg の NO₃-N が入ることになるため、(1)~(3)式を適用すると、ひ素 2 μg、5 μg、10 μg の場合、硝酸イオンの影響による吸光度の低下はそれぞれ約 12%、8%、3% となり、試験溶液中のひ素量によっては、大きな誤差を生ずるおそれがある。したがって底質調査方法の「…硫酸の白煙が生じたら直ちに加熱をやめ、硝酸 10ml を追加して再び加熱し、硫酸の白煙が生じたら直ちに加熱をやめる。この操作を繰り返し、有機物を分解する。放冷後…」という記述は、明らかに残留硝酸イオンに対する配慮が欠如しており一考を要する。

また図 4 によれば、硫酸白煙のみによる方法では、白煙発生開始後引き続き加熱を続けると、残留硝酸は徐々に減少し、白煙発生開始後およそ 3 分間で N として 500 μg 以下となる。硝酸白煙発生という条件下でもなお硝酸が残留するのは、ケルダールフラスコの首が長いいため、ここに硝酸が附着しているものと考えられ、ビーカーのような口の広い容器を用いて硝酸除去操作を行えば、効率よく硝酸を除去できると思われる。

一方、しゅう酸アンモニウムを使用する方法は、硝酸除去に関し極めて有効であることがわかったが、この場合、しゅう酸の熱分解が不十分であると、定量時に発色不良を生ずることがあるため、使用に際しては注意を要する。

表4 ひ素5 μg の平行測定結果

No.	abs.	No.	abs.
1	0.3363	6	0.3487
2	0.3565	7	0.3487
3	0.3665	8	0.3536
4	0.3458	9	0.3565
5	0.3565	10	0.3497

4 残留硝酸の許容量

図4によれば、残留硝酸を完全に除去することは困難と考えられ、ある程度の妨害は避けられない。そこでDDTC-Ag法自体の許容誤差を求め、これより硝酸イオン量の許容量を求めることとした。

ひ化水素発生びんにひ素5 μg を添加し、図2に示す常法に従って10回の平行測定を行い、吸光度を測定したところ、変動係数2.30%を得た(表4)。そこで、DDTC-Ag法における許容誤差をこの変動係数の2倍の4.6%とすると、残留硝酸の許容量は、(1)~(2)式及び図3より、As 2 μg 、5 μg 、10 μg の場合、それぞれNとして60 μg 、130 μg 、5,000 μg となる。ルーチン分析では、試験溶液の分取量をAsとして5 μg 程度含むように決めるのが普通であるから、残留硝酸をNとしておおよそ100 μg 以下としておけば残留硝酸による妨害はほぼ無視できることになる。したがって、試料分解後のケルダールフラスコ中に残留する全硝酸イオンの許容量は、仮に定容量を200ml(汙過操作時に沈殿の十分な洗浄を行うためには、この程度の定容量が適当と考えられる)、測定のための分取量を40mlとすると、Nとして約500 μg となり、ここまで硝酸イオンを除去するためには、硫酸白煙のみによる方法の場合、図4より、硫酸白煙発生後おおよそ3分間以上引き続き加熱を続けることが必要である。

5 硝酸除去操作時のひ素の揮散について

硫酸白煙発生という高温条件下では、ひ素の揮散が心配されるため、ケルダールフラスコ300mlに3価及び5価のひ素50 μg 及び硫酸10mlずつを添加して加熱し、硫酸白煙発生開始後も引き続き、2分及び3.5分加熱を続け回収率を求めたところ、硫酸白煙発生開始後3.5分加熱を続けても、ひ素の揮散は認められなかった(表5)。

また、3価のひ素にはハロゲンとともに強熱すると揮散する性質があるため、海底質など塩素イオンを多量に含む試料の場合、硝酸除去操作時にひ素が揮散するお

表5 硫酸白煙発生時のひ素の揮散

価数	白煙発生開始後の加熱時間(分)	回収率(%)
AsIII	2分	102
	3.5分	98.6
AsV	2分	97.5
	3.52分	97.5

表6 塩素イオン共存下で加熱した場合のひ素の回収率

価数	Cl ⁻ mg	回収率(%)
AsIII	50	98.4
	100	98.4
	200	104
	500	104
	1,000	101
AsV	50	105
	100	108
	200	106
	500	105
	1,000	100

それがある。そこで、ケルダールフラスコ300mlにひ素(III)またはひ素(V)50 μg 及び硫酸10mlを添加し、塩化ナトリウム溶液を段階的に加えたのち強熱し、硫酸白煙発生後さらに3.5分加熱を続けたときの回収率を求めた。結果を表6に示す。海底質の分析において、試料分取量を湿泥で10g、水分含有率を50%、海水の塩素イオン濃度を18‰とすると分取試料中の塩素イオン量は90mgとなるが、この程度の塩素イオン量では、ひ素の揮散はないといえる。したがって、ひ素の分析精度を向上させるためには、有機物分解後、硫酸白煙を十分発生させて(具体的には白煙発生開始後、引き続き3分間以上加熱を続ける)残留硝酸を除去しておくことが肝要であり、この時ひ素が揮散するおそれはないことが明らかとなった。

6 まとめ

環境測定分析統一精度管理調査で成績の悪かった底質中のひ素の分析において、主要な誤差要因のひとつとされるDDTC-銀法に対する残留硝酸の影響について検討を行った結果、次のことが明らかとなった。

① 残留硝酸イオンの影響はかなり低濃度から現われ、その程度はAs量が少ないほど強い。

② 硫酸白煙発生開始直後では硝酸イオンが、Nとして6,000 μg 近く残留しており、分析条件によっては大

きな誤差を生じるおそれがある。したがって底質調査方法の記述には不適切な部分がある。

③ ルーチン分析における残留硝酸イオンの許容量は、分取した試験溶液中のNとして約100 μg であり、ここまで硝酸を除去するためには、硫酸白煙発生開始後、およそ3分間加熱を続ける必要がある。

④ 硫酸白煙発生に伴うひ素の揮散のおそれはない。またこの時、海底質に含まれる程度の塩素イオンが共存していても、ひ素は揮散しない。

引用文献

- 1) Maruta, T. and G. Sudoh: Anal. Chim. Acta. 77: 37~42, 1975.
- 2) Pierce, F. D. and H. R. Brown: Anal. Chem. 48(4): 693~695, 1976.
- 3) Pierce, F. D. and H. R. Brown: Anal. Chem. 49(9): 1417~1422, 1977.
- 4) Brown, R. M. et al.: Anal. Chem. 53(11): 1560~1566, 1981.
- 5) 日本環境衛生センター: 環境測定分析統一精度管理調査報告書(昭和53年度環境庁委託事業), 1979.
- 6) 日本環境衛生センター: 環境測定分析統一精度管理調査報告書(昭和54年度環境庁委託事業), 1980.
- 7) 日本環境衛生センター: 環境測定分析統一精度管理調査報告書(昭和55年度環境庁委託事業),

1981.

8) 衛生試験法注解: 日本薬学会編, 1973.

9) 下水試験法: 日本下水道協会, 1974.

Summary

A study was carried out on the adverse effects of nitric acid remaining after the digestion of organic matter at the determination of arsenic levels in the sediment.

Various amounts of nitrate ions (based on KNO_3) were added into the standard As solution in arsine generator bottles, and each arsine was determined by the usual procedure (DDTC-Ag method). Even with small amounts of nitrate ions (25 μg or so) the effects of nitric acid levels were apparent and the absorbance was decreased linearly to nitrate amounts up to approximately 2 mg.

In digestion with HNO_3 - H_2SO_4 sufficient levels of nitric acid remained around the area in which white fumes of SO_3 had appeared, but by continuing heating three minutes or so beyond this point most of the nitrates were removed, and the adverse effects disappeared. The loss of arsenic during heating after SO_3 fumes occurred was not apparent. The addition of oxalic acid was also very effective for the elimination of residual nitrates.