

ひ素分析について

沖縄県衛生環境研究所

井上 豪

ひ素(As)について

原子番号:33

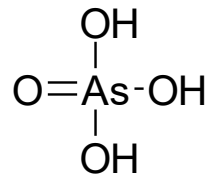
半金属

農薬や木材防腐剤として使用されているほか
発光ダイオード等の電子機器にも使用されている
毒性が非常に強く、単体及びその化合物は毒劇法で毒物に指定
(例:亜ひ酸 LD50 1.43 mg/kg 経口ーヒト)
一般の土壤中に数～数十 mg/kgの濃度範囲で、
海水中に2 µg/Lの濃度で存在しているほか
魚やエビ、海藻などにアルセノベタインやアルセノコリンなど
無毒(弱毒)化された有機ひ素として数～数十 mg/kgの濃度で存在

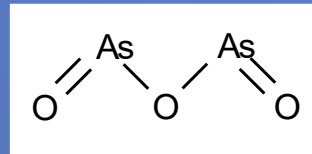
写真出典: Wikipedia



無機ひ素

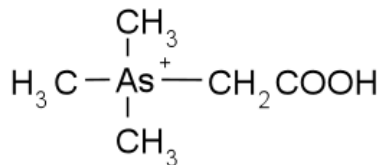


ひ酸(V価)

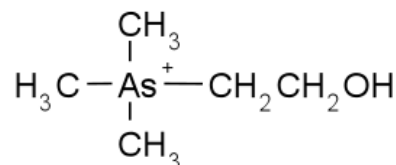


三酸化二ひ素(亜ひ酸)(III価)

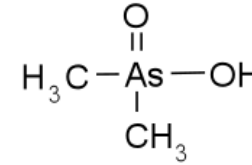
有機ひ素



アルセノベタイン



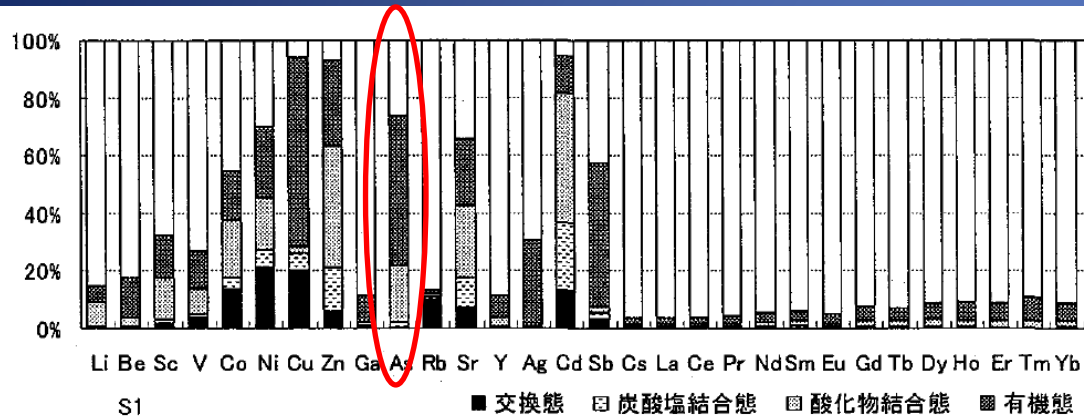
アルセノコリン



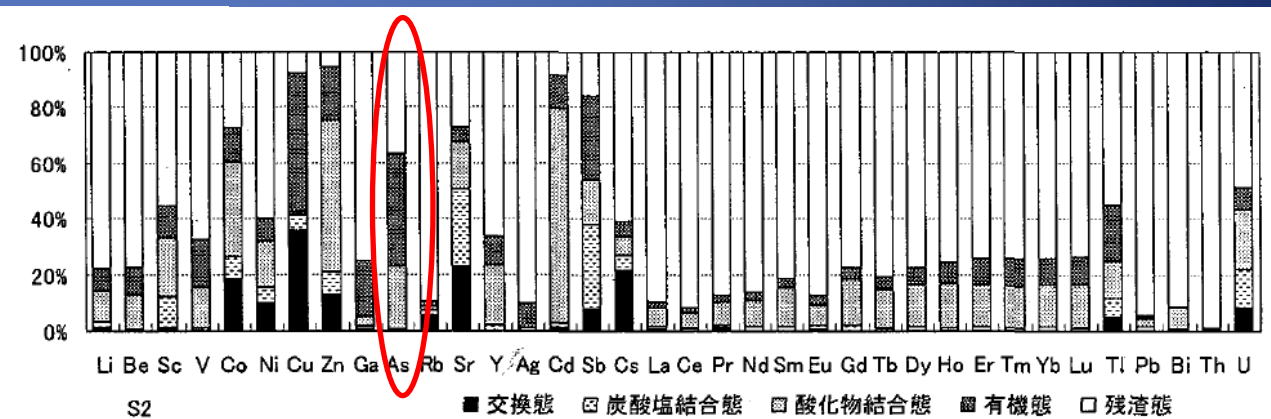
ジメチルアルシン酸
(カコジル酸)

etc. ...

廃棄物資源循環学会が作成し、環境省が公表している「産業廃棄物の検定方法に係る分析操作マニュアル」では水素化物発生法の作業の留意点として「有機ひ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」としています

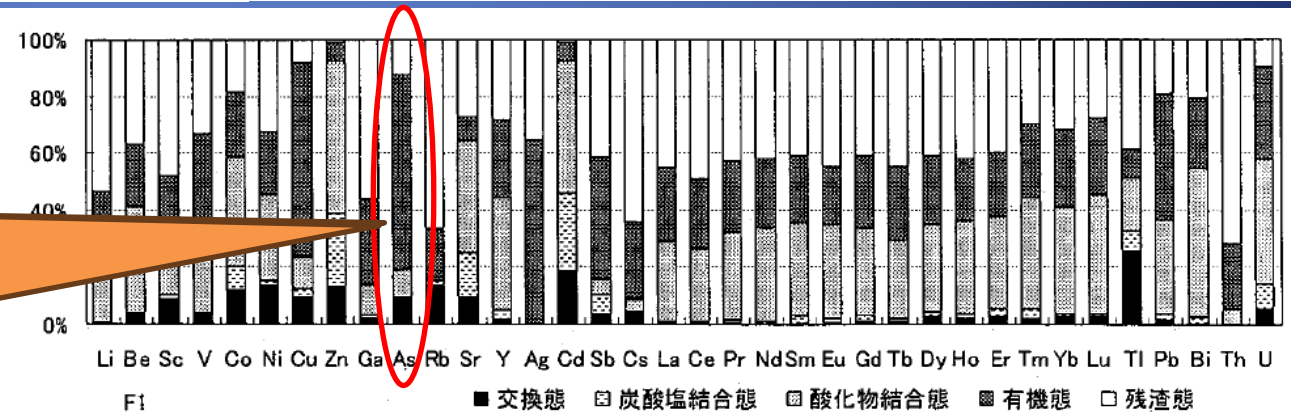


図一19 下水汚泥 (S1) 中の微量元素の形態別存在割合



図一20 下水汚泥 (S2) 中の微量元素の形態別存在割合

有機ひ素の状態だと水素化物発生法でアルシン(AsH_3)が生成しないので、前処理で無機ひ素になるまで分解が必要ですが、かなり安定な物質のため、高温・長時間の処理が必要



図一7 食品工場汚泥 (F1) 中の微量元素の形態別存在割合

産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法(環境庁告示13号)で、
ひ素又はその化合物の測定は日本産業規格(以下「JIS」という)K 0102-3の20の方法によることとされている

JIS K 0102-3 20.1は説明、20.2はジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度分析法に関する記述(今回は割愛します)
20.3 水素化物発生原子吸光法(以下「HG-AAS」という)/20.4 水素化物発生ICP発光分光分析法(以下「HG-ICP」という)

a) 一般的な試料の場合

試料 適量

↓
硫酸 (9 mol/L) 1 mL
硝酸 2 mL
過マンガン酸カリウム(3 g/L) 適量

↓
硫酸白煙が発生するまで加熱板上で加熱

↓
放冷後 蒸留水 10 mL
塩酸 3 mL
ヨウ化カリウム(20%) 2 mL
アスコルビン酸(10%) 0.4 mL

↓
60分放置

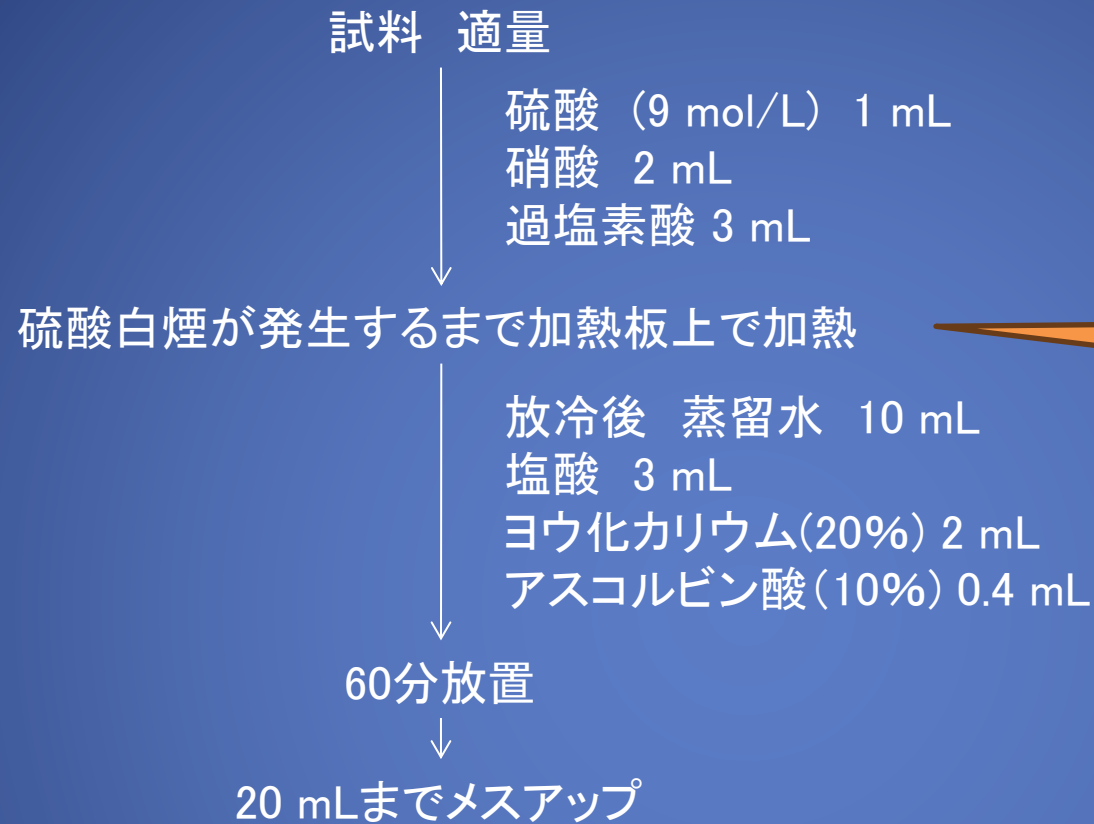
↓
20 mLまでメスアップ

↓
水素化物発生装置へ

↓
原子吸光法(HG-AAS)又はICP発光分光分析法(HG-ICP)により定量

温度と時間に関する
記述はありません

b)多量の有機物を含む試料の場合



ここでも温度と時間に関する記述はありません

過塩素酸を用いる加熱分解操作は、試料の種類によっては、爆発の危険性があるため、硝酸が共存する状態で行うように注意する。

- 過塩素酸を入れなくても400℃以上の分解を行うことで、十分に分解できることを確認していますので、廃棄物からの溶出サンプルについては多量の有機物を含む可能性はありますが、個人的にはa)のやり方で400℃以上まで加温することを推奨します(過塩素酸は爆発の危険があるので個人的にはやむを得ない場合を除いて使いたくないと思っています)

c)有機物及び亜硝酸イオンを含まない試料の場合
廃棄物溶出液には不適なので内容は割愛

d)循環式分解装置を用いる場合

1)測定用試料中のAs濃度が定量範囲に収まるように、試料の適量を丸底フラスコにとる。JIS K 9905に規定する高純度試薬一硫酸又はこれと金属不純物濃度が同等の硫酸5 mL， JIS K 8230に規定する過酸化水素5 mL及び沸騰石数個を加え、丸底フラスコを循環式分解装置に連結する。この装置の例を、図20.4に示す。

注記1 一般的な試料採取量は、50 mL程度である。

2)丸底フラスコの内容物を沸騰するまで加熱し、凝縮物を凝縮物受器に集める。硫酸の白煙が発生するまで加熱を続ける。分解液の外観を見て、濁りがあり、着色していれば、更に過酸化水素5mLを加え、沸騰を続ける。分解液が無色で濁りがなくなれば、丸底フラスコ及び内容物を冷却し、凝縮物を丸底フラスコに戻す。

注記2 試料の酸分解においては、有機物によってひ素(V)がひ素(III)に還元され、さらに試料中の塩化物などと反応して揮発性ハロゲン化物を形成し、失われるおそれがあるが、循環式分解装置を用いることで揮発損失を防ぐことが可能である。

この方法でも温度と時間の記述はありませんが、ガスバーナーかニクロム線で加熱し、かなり高温になるので、おそらく有機ひ素でも分解可能

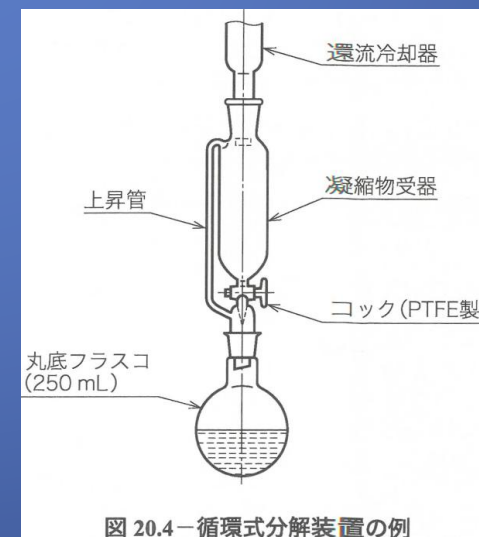


図 20.4－循環式分解装置の例

JIS K 0102-3 20.5 ICP質量分析法

4.7による。ただし、スペクトル干渉が大きい場合には、スペクトル干渉を補正又は低減するため、4.7の操作に加え、次のa), b), c), 又はそれらを組み合わせた操作を行う。なお、内標準元素としては、表4.11に記載した元素のほかにテルル(Te, m/z 125)も利用することが可能である。

(表4.11に記載した元素: Ga, Y, In, Ti, Bi)

a), b), c) について詳細は割愛しますが、概要は下記のとおり

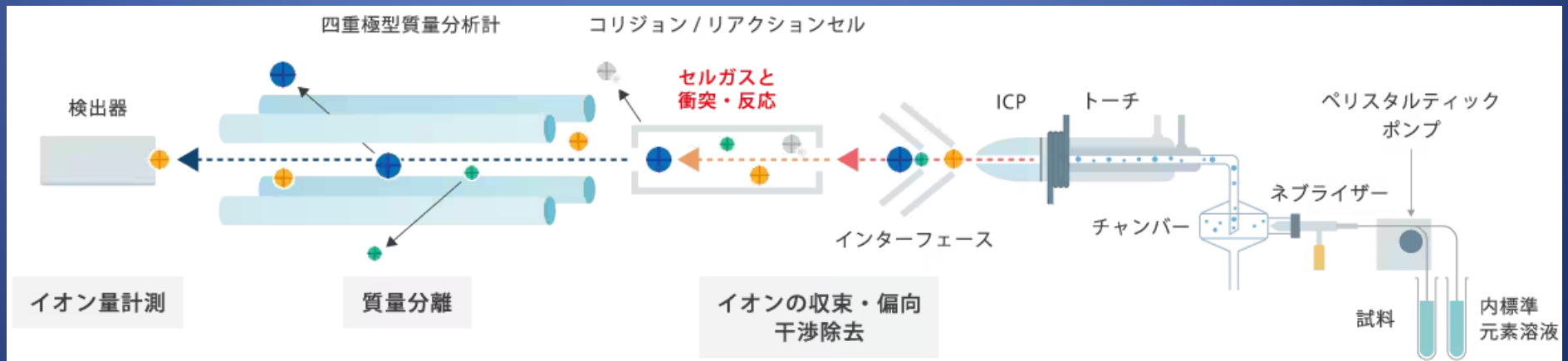
- a) 塩酸や塩化物イオンなどを多量に含む試料での補正
- b) 水素化物発生装置を用いた測定
- c) 磁場型二重収束質量分析計やICP-MS/MSを用いた測定

4.7はICP質量分析法に関する記載

4.7.4に試料の前処理について記載があり

試料は4.2.3によって処理するとされている

b)の水素化物発生法の場合、分解が不十分だとHG-AAS、HG-ICPと同様に測定に問題があります。直接噴霧する場合は、数千度のプラズマで分解されるので、全く検出されないという事にはなりません。しかし、ひ素はその形態によって感度が違うという報告もありますので、得られた値が正しいかは不明です



4.2.3 酸による煮沸・分解

(4.2.3.1は概要, 4.2.3.2は塩酸酸性又は硝酸酸性での煮沸となりますが, 廃棄物溶出液には不適なので割愛)

4.2.3.3 塩酸又は硝酸による分解

a) 一般的な試料の場合

試料をよく振り混ぜた後, 直ちに適量をビーカーにとる



試料100mLにつき塩酸5 mL又は硝酸5 mLを加える



加熱して液量が15 mLになるまで濃縮



不要物が残った場合は, ろ紙5種Bでろ過した後水でよく洗浄



放冷後ろ液及び洗液を適切な容量の全量フラスコに移し入れ, 水を標線まで加える

ここでも温度と
時間に関する記
述はありません

b) 塩酸と硝酸との混酸による分解が効果的な試料の場合

詳細については今回は割愛しますが, 上記操作の途中で最初に加えたものとは別の酸を加えて処理を行う方法になります

4.2.3.4 硝酸と過塩素酸による分解

試料をよく振り混ぜた後、直ちに適量ビーカーまたは磁器蒸発皿にとる



硝酸5～10 mLを加える



加熱して液量が10 mLになるまで濃縮し、放冷する



硝酸5 mLを加え、次に過塩素酸10 mLを少量ずつ加えた後加熱



過塩素酸の白煙が発生し始めたら、時計皿で容器を覆い、
過塩素酸が器壁を流下する状態に保って有機物を分解する

ここでも温度と
時間に関する
記述はありません

過塩素酸を用いる加熱分解操作は、試料の種類によっては爆発の危険性があるため、次の事項に注意する。

- 酸化されやすい有機物は、過塩素酸を加える前に、b)の操作によって十分に分解しておく。
- 過塩素酸の添加は、必ず濃縮液を放冷した後に行う。
- 有機物が十分に分解するまでは、必ず過塩素酸と硝酸とを共存させた状態で、加熱分解を行う。
- 濃縮液を乾固させない。

4.2.3.5 硝酸と硫酸とによる分解

詳細については今回は割愛しますが、「ICP質量分析法では硫黄を含む多原子イオンの干渉が大きくなることから、4.2.3.5の適用はやむを得ない場合だけとする」とされています

有機ヒ素の測定法としてはH17年に「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ヒ素測定について」という方法が環境省から公表されています(茨城県神栖市(当時は町)と神奈川県平塚市で発生した有機ヒ素による地下水汚染への対応のため)

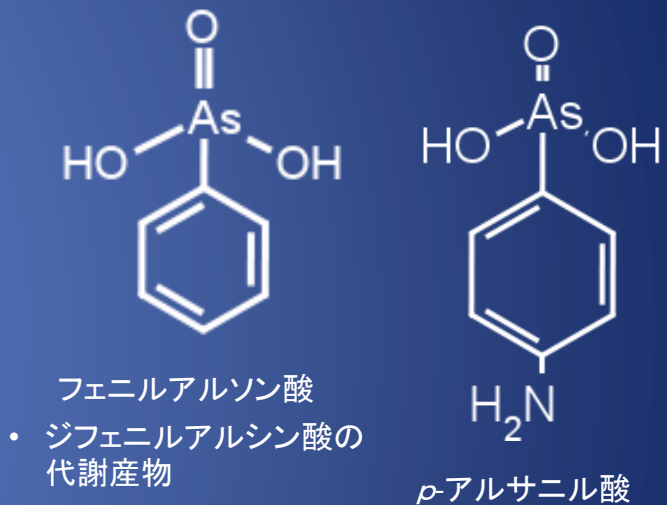
上記方法は水素化物発生法を用いる場合の前処理は
試料水 10mL+硝酸2mL+硫酸(1+1)1mL+(過塩素酸3mL 又は過マンガン酸カリウム溶液)
100℃スタートから最終250℃まで昇温, 30分間加熱を続ける
という方法になります

<https://www.env.go.jp/content/900409179.pdf>

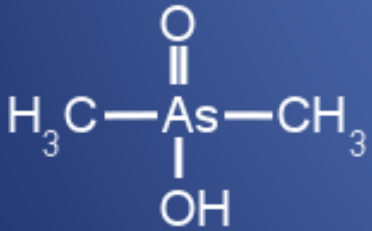
「ジフェニルアルシン酸等のスクリーニングを目的とした水中の総砒素測定について」
で示された方法を用いて各種有機砒素化合物を測定した結果

物質名	フェニルアルソン酸	p-アルサニル酸	カコジル酸
回収率 (n=3)	99.6% ±0.4%	95.5% ±1.7%	8.8% ±1.9%

平成24年度全国環境研協議会廃棄物資源循環学会併設研究発表会資料より抜粋



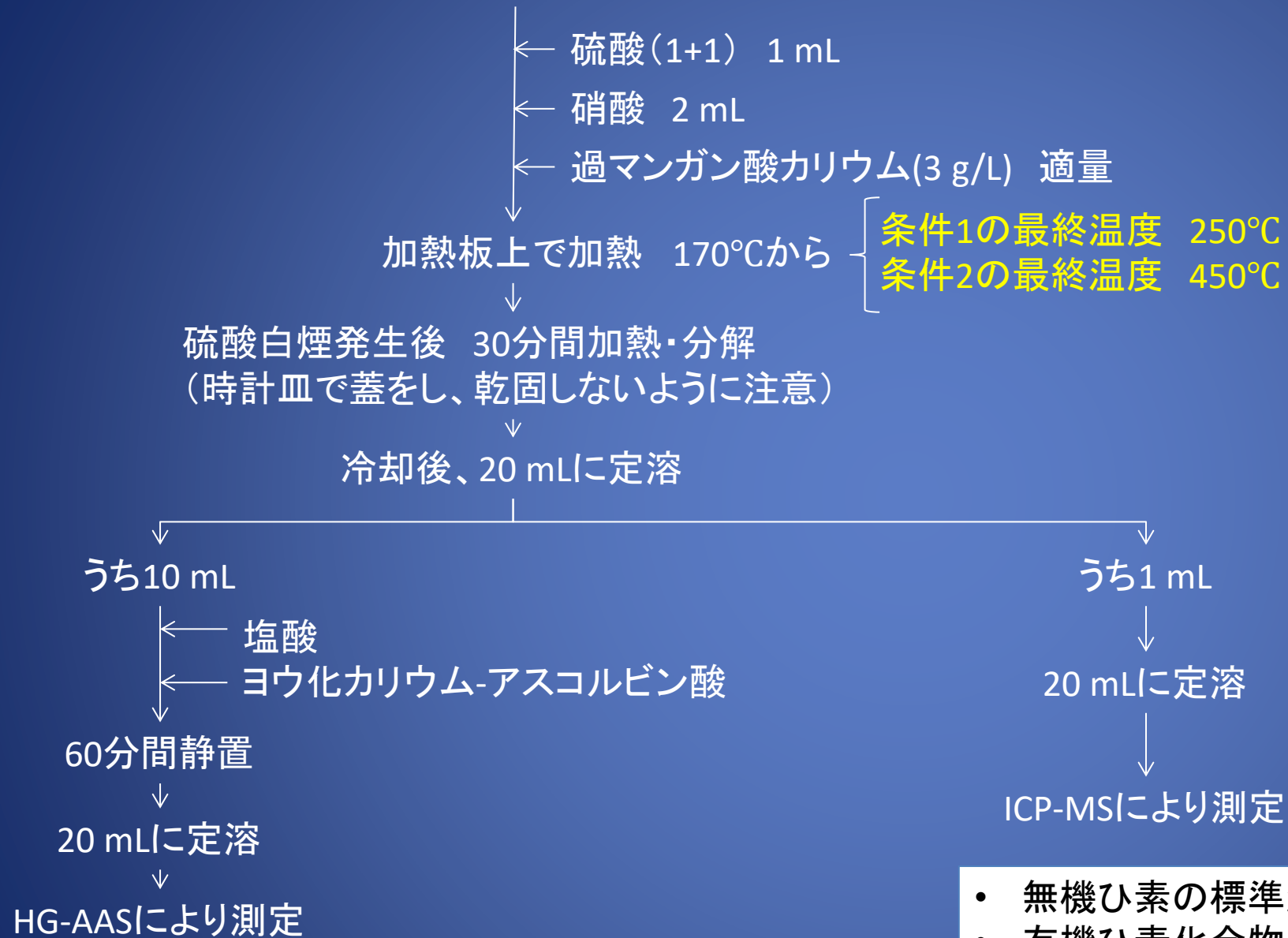
・かつて家禽類の成長促進剤として飼料に添加していた物質



カコジル酸＝ジメチルアルシン酸(DMA)
生体内で代謝された無機ヒ素から生成、モノメチルアルシン酸と共に下水汚泥などに含まれていることが知られています
ベトナム戦争で使用された枯葉剤(青)としても知られています

250℃・30分の熱分解処理ではDMAは分解不足, そのため水素化物発生法では正しく評価できない可能性

下水脱水汚泥について告示13号の溶出操作を行い作成した検液 20 mL



- 無機ひ素の標準液を添加した検液
- 有機ひ素化合物(DMA)を添加した検液も測定した

測定結果		(単位 μg/L)
		(RSD(%))
	ICP-MS	HG-AAS
250℃処理区	9.40	6.93
	10.7% (n=6)	11.0% (n=3)
450℃処理区	10.17	11.28
	5.2% (n=6)	2.5% (n=3)
250℃処理区+無機ひ素STD	105.4%	100.3%
	8.4% (n=3)	0.9% (n=3)
450℃処理区+無機ひ素STD	98.9%	96.8%
	1.4% (n=3)	1.6% (n=3)
250℃処理区 +有機ひ素(DMA)	97.6%	66.0%
	13.2% (n=6)	19.4% (n=3)
450℃処理区 +有機ひ素(DMA)	101.4%	100.5%
	1.7% (n=6)	1.7% (n=3)

添加回収

ICP-MSでは、ばらつきは大きいものの、どの処理温度でも設定値に近い値は出ている。

※回収率は想定濃度(無添加区平均+添加分)に対する回収率

- 250℃処理区の検液について、HG-AASによる測定を行ったものは低値となったが、無機ひ素の標準液を添加したものについて回収率はほぼ100%となっており、無機ひ素の測定に問題はなかったものと思われますが、有機ひ素の添加回収では回収率が悪いことから有機ひ素の分解に問題があったと思われます
- 250℃処理区では全体的にばらつき(RSD)が大きいです、450℃処理区では小さくなりました

- 温度条件について検討した際、ホットプレートの設定温度250℃から550℃まで50℃刻みで確認したところ、250℃と300℃では分解が不十分で、350℃ではばらつきが大きくなりましたが、400℃以上であれば有機ひ素の分解や揮発等の問題が無いことを確認していますので、マニュアルでは400℃以上としました
- 400℃以上に設定できるホットプレートについてはあまり一般的ではなく、大型のものは26.4～62万円と高価ですが (<http://www.asahi-rika.co.jp/rika/hot.html>)、小～中型のものであれば比較的安価に購入可能です
- もっと安価な温度設定がアナログな電熱ヒータータイプの小型コンロにセラミック付き金網を置いても可能です
- 当所でも15年ぐらい前、右下写真のものとは別の製品ですが電熱ヒーターとセラミック付き金網の組み合わせで約600℃まで昇温し、魚中ひ素の分析のための前処理をしており、難分解性有機ひ素のアルセノベタインも分解可能なことを確認しています



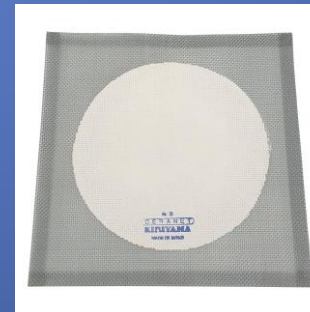
最大設定温度550℃ 定価5.66万円
プレートサイズ: 184 × 184 mm



↑約8000円



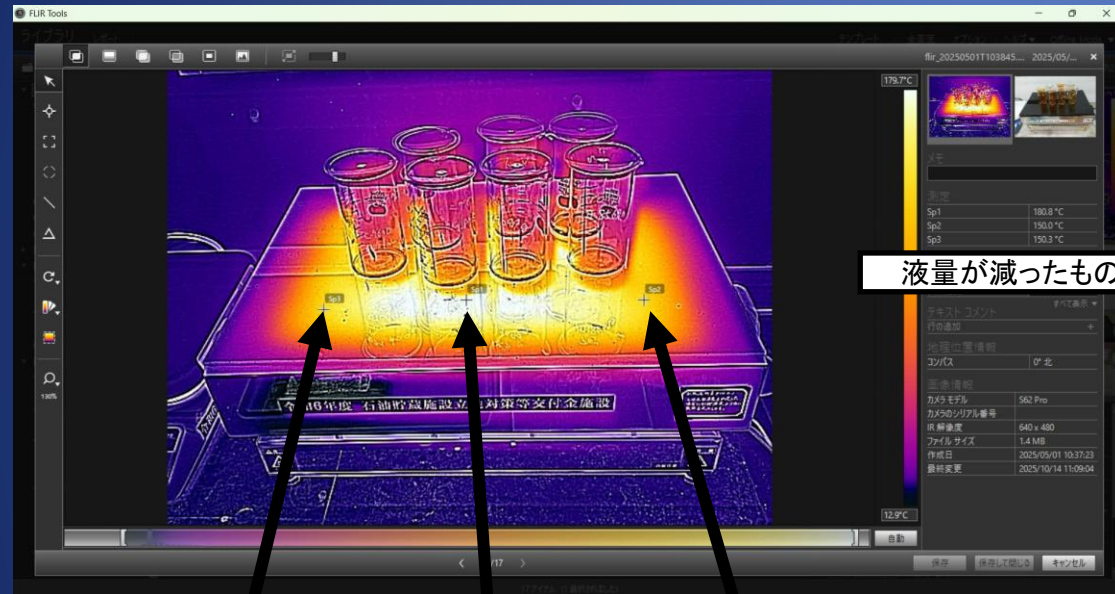
最大設定温度500℃ 定価14.75万円
プレートサイズ: 260 × 260 mm



セラミック付き網は1000円未満なので
合わせても1万円以下です

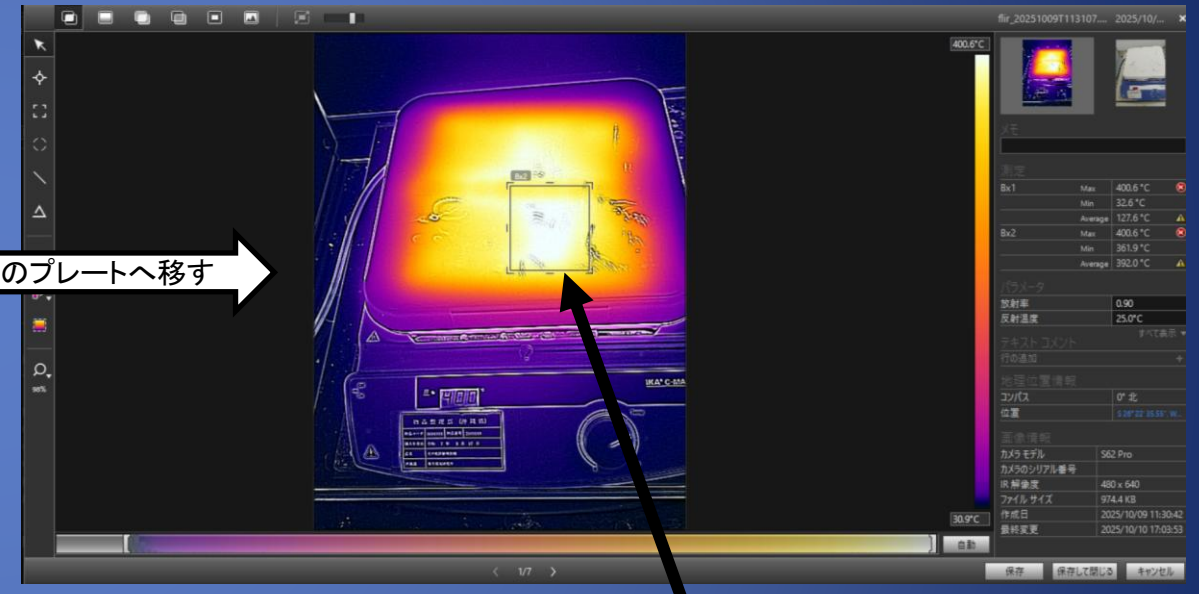
- 水質分析における当所の運用では大型のホットプレートで200℃程度で初期の分解操作を行っていますが、温度ムラやドラフト内部の風のあたり方などにより蒸発が速いもの、遅いものがあるので、処理工程が進み、硫酸白煙が出始めたものから小型の400℃に熱したホットプレートに移して高温処理を行っているので、ビーカーが5, 6本置ける程度の小～中型の高温対応ホットプレートがあれば処理可能です

200℃設定とした大型ホットプレート(30×50cm)の温度分布



150.3 °C 180.8 °C 150.0 °C

400℃設定とした中型ホットプレート(26×26 cm)の温度分布



囲ったエリアの最高温度400.6℃
最低温度361.9℃ 平均 392.0℃

当所では魚の分解など使用する液量が比較的多いものについては200mLのトールビーカーで行い、検体の量が20mL程度の水質分析などでは50mLのトールビーカーを用いて分解処理を行っています

400℃以上での加熱処理時の注意点

1. 塩濃度が高いサンプルでは硫酸を追加するなどの対策が必要です ($\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{NaHSO}_4$ などの反応で硫酸が失われてしまうため)
2. 200～250℃のホットプレートから400℃以上のホットプレートに移す際には突沸を起こす可能性があるため、最初はホットプレートの端の少し温度が低いところにおいて、徐々に中心に近づけたり、反応が安定するまでステンレッシングなどでビーカーをつかんで液を攪拌するなどの操作を行ったほうが良いです
3. 特に200℃程度で処理したサンプルをいったん冷却し、その後400℃以上の過熱分解処理を行う場合などは、室温まで温度が下がった際に液中に結晶等の固形物を生じさせることがあり、その場合は超純水を加えて超音波処理や加温によりよく溶かしてから加温を行わないと突沸の危険があります
4. 温度設定がアナログなタイプのホットプレートの温度についてはFLIRなどの赤外カメラ(約4万円～)、放射温度計(数千元～)を使用することで確認可能です
5. 400℃以上のホットプレートに移し、硫酸白煙が上がってからすぐに時計皿で蓋をすると、分解で生じた水分等が時計皿で凝集し、熱濃硫酸に落ちて危険なので、少し待ってから蓋をしたほうが良いです



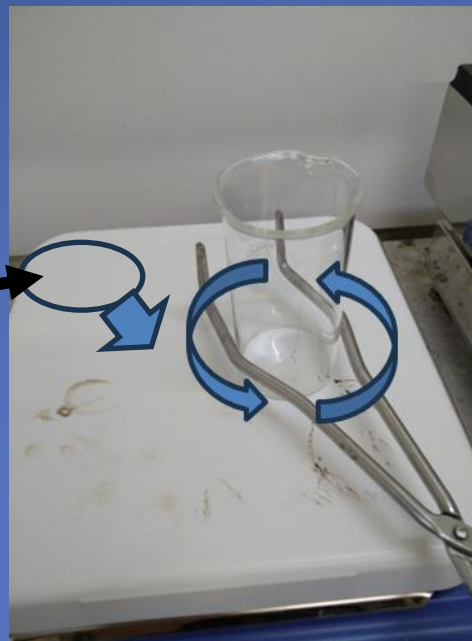
←測定温度範囲:
-20 ～120℃又は0～400℃
4万円前後
メーカーにこだわらなければ
2万円前後



←測定温度範囲: 30～500℃
7000円前後
メーカーにこだわらなければ
2000円台～

400℃以上での加熱処理時の注意点 2の具体的な操作

最初はこのあたりに置いて徐々に中心に近づける(ドラフトの奥側に置くことで万一突沸しても手前側に飛びにくい)もしくは写真のようにゆすって攪拌しながら加温



tong 先端で掴むと、そこを支点にひっくり返ります



<https://axel.as-1.co.jp/asone/d/6-451-02/>



<https://axel.as-1.co.jp/asone/d/1-2405-02/>

はさむ部分がガラス繊維・セラミック製のビーカー専用 tong を用いるか、上の写真のようにるつぼ用 tong の広がっている部分で挟み込んで攪拌作業を行うとよいです(ビーカー専用 tong について、つかむ部分がゴムのものは溶けるおそれがあるので×、右上の写真のようにるつぼ用 tong の先端で挟むとひっくり返るおそれがあるので絶対にやらないこと)

- 当所では年間数十～百数十の水質分析を行う検体について400 °C以上の処理を行っていますが、これまでのところ、突沸等による事故は起きていません
- ICP-MSを用いた場合の下水汚泥溶出液などのひ素の結果が安定しない場合、測定対象物の濃度にもよりますが、「4.2.3.5 硝酸と硫酸とによる分解」として、400 °C以上の処理を行い、大量希釈して測定するのも一つの手だと思います
- この際、50 mLを分取し、前処理を行った後に50 mLに定容し、検液中に1 mLの硫酸が残っていたとしても、100 µg/Lオーダーでひ素を含むサンプルであれば、100倍以上希釈して測定可能なので、測定溶液中の硫酸イオン濃度は0.02%程度（海水の1/10以下）まで低減されます
- JISに記載されている前処理方法には温度の指定が無いため、現時点では有機ひ素を含む下水道や食品工場関係の汚泥などの検体について、正しく評価できていない可能性があります