アノードックストリッピングボルタンメトリーによる 地下水中無機態ヒ素のオンサイト化学形態分析

石 山 高* 高 橋 基 之*

On-Site Speciation Analysis of Inorganic Arsenic in Groundwater by Anodic Stripping Voltammetry

Takashi ISHIYAMA* and Motoyuki TAKAHASHI*

* Center for Environmental Science in Saitama, 914 Kamitanadare, Kisai Town, Saitama 347-0115, Japan

Abstract

The on-site speciation analysis of inorganic arsenic at the $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ level by anodic stripping voltammetry with a gold film microelectrode was described. As(III) was deposited on a gold film working electrode at -0.4 V vs. Ag/AgCl for 5 min in $1.2\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ hydrochloric acid; the deposit was then anodically stripped in the potential range from -0.4 to 0.9 V vs. Ag/AgCl at a scan rate of $5\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. As(V) was chemically reduced to As(III) with sodium thiosulfate and the total inorganic arsenic was determined under the above voltammetric conditions. The original As(V) concentration in the sample was calculated by difference. The calibration curves prepared with As(III) and As(V) standard solutions were linear up to at least $20\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ and passed through the origin, with relative standard deviations of 2~5% for $5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ arsenic ($n=5$). The detection limits ($3\sigma, n=10$) of As(III) and As(V) for a deposition time of 5 min were 0.1 and $0.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, respectively. The proposed method was applied to the on-site speciation analysis of inorganic arsenic in groundwater in Saitama Prefecture. The time required for the on-site analysis was 20 min.

Key words: arsenic, speciation, groundwater, anodic stripping voltammetry, on-site analysis

1. はじめに

ヒ素による地下水汚染は、日本をはじめとする世界各地で大きな環境問題となっており、バングラデシュ、インド西ベンガル州では飲用利用等の直接摂取を通じて人の健康に悪影響を及ぼす事例が数多く報告されている^{1~6)}。地下水汚染による被害を未然に防止するには、できるだけ早く汚染の有無を判断する必要があるが、詳細な調査結果が得られるまでには時間を要する。

オンサイト分析法は汚染物質濃度をその場で計測することができ、これにより井戸周辺住民や行政機関に対する迅速な情報提供が可能となる。また、オンサイト分析法は、詳細調査が必要な汚染井戸を絞り込むための簡易調査技術としても非常に有用である。ヒ素は環境中に様々な化学形態で存在し、その形態により毒性レベルが大きく異なる。したがって、ヒ素による健康影響を正確に把握するには全ヒ素濃度だけでなく、化学形態別の濃度測定が不可欠である。地下水中ヒ素は、試料採取後、比較的短時間に化学形態が変化する可能性が考えられる。この問題を解決する手法としては、酸性条件下におけるエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムの添加^{7,8)}、イオン交換樹脂を使用した現場分離技術の適用⁹⁾等が試みられている。オンサイトでヒ素を

化学形態別に計測することができれば、このような前処理は不要となる。

ヒ素の分析法としては、モリブデン青吸光度法、水素化物発生/原子吸光分析 (HG/AAS) 法及び誘導結合プラズマ/質量分析 (ICP/MS) 法が一般的に用いられている^{10~12)}。吸光度法は、分析操作が簡単でオンサイト分析技術として適用可能であるが、感度が低く (検出下限: $0.01\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度)、地下水環境基準 ($0.01\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) 付近のヒ素濃度を正確に測定することは困難である。HG/AAS法及びICP/MS法は、微量濃度を精度良く測定することができるものの、アルゴンガスや排気設備を必要とするため、オンサイト分析法としては不適である。高感度な電気化学分析法であるストリッピングボルタンメトリー (SV) は、 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ レベルのヒ素を化学形態別に定量することができる分析法である^{13~20)}。この方法は、分析装置を直接現場に持ち込むことが可能であり、地下水中ヒ素のオンサイト化学形態分析法としてもいくつか適用されている^{22,23)}。しかし、これらのオンサイト分析法は操作過程で約30分の加熱処理を必要としたり、作用電極に有害な水銀を使用したりする等、操作性に問題がある。特に水銀電極を用いる方法では、再現性のあるヒ素ピークを得るため、試料溶液に添加する銅やセレンの濃度を厳密に規制しなければならない。

* 埼玉県環境科学国際センター 〒347-0115 埼玉県北埼玉郡騎西町上種足914

著者らは、既に簡便性及び迅速性に優れたSVによるヒ素のオンサイト化学形態分析に関する基礎的検討を行っており、土壌抽出液中のヒ素分析への適用を試みている²⁷⁾。本研究では、この分析法を更に発展させる目的から、様々なSV測定条件の最適化や共存元素の影響及び妨害抑制方法等について詳細に検討する。また、確立した分析法を用いて埼玉県内における地下水中ヒ素の濃度レベルと存在形態について解析する。著者らが過去に報告した論文²⁷⁾では銅の妨害のみを検討しているが、ここでは他の無機元素の影響についても調べる。ヒ素の形態把握は、汚染メカニズムの解明、汚染源の特定やヒ素を含む地下水の処理対策を検討する上で大いに役立つ。ヒ素の濃度計測だけでなく、同時に存在形態も把握するオンサイト分析システムの構築は現在までほとんど試みられていない。ヒ素の化学形態は、無機態ヒ素（亜ヒ酸As(III)、ヒ酸As(V)）及び有機態ヒ素（モノメチルアルソン酸、ジメチルアルシン酸等）に大別できるが、地下水中のヒ素はほとんど無機態ヒ素として存在すると報告されている^{3,28,29)}。したがって本研究では、As(III)及びAs(V)の形態分析法について検討した。

2. 方 法

2.1 装置及び試薬

SV測定はTrace Detect Nano-Band Explorer BT（ジエールサイエンス（株）、重量：約1.5 kg）で行った。作用電極には高いSN比が得られる金膜微小電極、対極には白金線（直径1 mm）、参照電極には銀-塩化銀（Ag/AgCl）電極を選択した。分析結果のクロスチェックにはパーキンエルマージャパン製の原子吸光分析装置AAAnalyst800を使用し、HG/AAS法³⁰⁾によりヒ素濃度を測定した。地下水のpH、電気伝導度（EC）、酸化還元電位（ORP）及び水温の現場測定には、堀場製作所製のポータブル型pHメーター pH / COND METER D-54を使用した。地下水中に含まれていた鉄の濃度測定には、セイコーインスツル（株）製の誘導結合プラズマ/発光分光分析装置SPS3100を使用した。

水には、日本ミリポア（株）製のMilli-Q Gradient-A10で精製した超純水を用いた。塩酸、硝酸及び硫酸には、和光純薬製の有害金属測定用を使用した。その他の試薬はすべて特級品とし、精製せずにそのまま用いた。試薬からのヒ素の空試験値は、認められなかった。

As(III)標準溶液（ $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ）は、和光純薬製の原子吸光分析用ヒ素標準溶液（濃度： $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ）を水で一定量に希釈して調製した。As(V)標準溶液（ $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ）は、和光純薬製のヒ酸水素二ナトリウム七水和物 0.4 g を水で溶解して 100 ml に定容した標準原液（濃度： $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ）を水で一定量に希釈して調製した。これらの標準溶液は、使用の都度、調製した。

2.2 操作手順

2.2.1 金膜作用電極の調製

市販の原子吸光用金標準溶液（濃度： $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ）を水で5倍希釈した溶液中にグラシーカーボン微小電極（表面積 $240 \mu\text{m}^2$ ）を挿入し、 $-0.3 \text{ Vvs. Ag/AgCl}$ で2分間、マグネチックスターラーで溶液をかき混ぜながら（攪拌速度： 500 rpm ）微小電極上に金膜を電解析出させた。

2.2.2 As(III)の定量

採取した地下水 25 ml 及び塩酸（ $1+1$ ） 10 ml を 50 ml のメスフラスコに分取し、標線まで水で希釈したものを試

料溶液とした。この試料溶液を硬質ガラス製の電気化学セル（内径 45 mm 、高さ 55 mm ）に取り、溶液をかき混ぜながら（攪拌速度： 500 rpm ） $-0.4 \text{ Vvs. Ag/AgCl}$ で5分間、As(III)を作用電極上に電解析出した。10秒間の静置後、作用電極の電位を 0.9 Vvs. Ag/AgCl まで $5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ で走査し、記録された電流電位曲線のピーク面積（ヒ素溶出時の電気量に相当）を測定した。As(III)の濃度測定には、標準添加法を採用した。標準溶液の添加量は、ヒ素量の1倍量、2倍量とした。

2.2.3 As(V)の定量

地下水 25 ml 、塩酸（ $1+1$ ） 10 ml 及び $0.05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ チオ硫酸ナトリウム溶液 0.5 ml を 50 ml のメスフラスコに取り、軽く振ってかき混ぜた後、水で定容にしたものを試料溶液とした。試料溶液を電気化学セルに移し、2.2.2と同じSV条件で無機態ヒ素（As(III)+As(V)）のピーク面積を測定した。無機態ヒ素の濃度測定には、標準添加法を採用した。標準溶液の添加量は、ヒ素量の1倍量、2倍量とした。As(V)濃度は、無機態ヒ素濃度（As(III)+As(V)）からAs(III)濃度を差し引いて算出した。

2.2.4 オンサイト化学形態分析

車載したSV分析装置を現場に持ち込んで、地下水中ヒ素のオンサイト化学形態分析を行った。電源は、市販の直流バッテリー55B24R（ 12 V 、 36 Ah （ 5 h ））から取り込み、セルスター工業製のDC/ACインバータ（CD-300）で交流電源に変換した。ヒ素の化学形態分析は、2.2.2及び2.2.3に準じて行った。

3. 結果と考察

3.1 As(III)の定量

3.1.1 SV条件の最適化

As(III)のSVとしては、試料溶液に銅等を添加して金属間化合物（ Cu_xAs_y ）の形で水銀電極に析出後、水素化ヒ素として還元溶出するカソーディックSV（CSV）^{14,15,17,19,20,23,24)}及び元素ヒ素（As）の形で金電極に析出後、As(III)として酸化溶出するアノードディックSV（ASV）^{13,16,18,21,22,25~27)}が報告されている。有害な水銀を用いるCSVは操作性に問題があるため、本法では金膜電極を用いたASVでAs(III)を定量することにした。また、定量感度の向上を目的とし、高いSN比が得られる微小電極を採用した。

金膜電極の調製法について検討したところ、 $-0.25 \sim -0.35 \text{ Vvs. Ag/AgCl}$ の範囲で電解調製した場合に最大のAs(III)ピークが得られた（Fig. 1）。 $-0.25 \text{ Vvs. Ag/AgCl}$ よりも正な電位範囲ではAu(III)の電解析出に十分な加電圧が得られず、 $-0.5 \text{ Vvs. Ag/AgCl}$ よりも負な電位範囲では水の電気分解が併発したため、どちらの領域においてもAu(III)の析出効率が低下したものと考えられる。ここでは、最大のAs(III)ピーク面積が得られた $-0.3 \text{ Vvs. Ag/AgCl}$ で金膜電極を調製することにした。Au(III)の電解析出時間を延ばすとAs(III)ピーク面積は直線的に増加した。感度の観点から金膜の調製は、 $-0.3 \text{ Vvs. Ag/AgCl}$ で2分間行うことにした。金膜は、SV測定の都度、調製し直す必要はなく、少なくとも30回程度の連続測定では、As(III)のピーク面積の変動率は $\pm 10\%$ 以内であった。

金膜微小電極を用いた代表的なAs(III)の電流電位曲線をFig. 2 (a)に示す。微小電極の適用により、 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ レベルの微量濃度でも安定したバックグラウンド電流と明瞭な溶出ピークを得ることができた。

Fig. 1 Effect of plating potential of gold film on the peak area of $0.02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ arsenic(III) in a $0.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ hydrochloric acid solution containing $200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ gold(III) at $-0.3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$. * $n\text{C}=10^{-9} \text{ C}$.

Fig. 2 Typical stripping voltammograms for (a) 0.02 , (b) $0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ arsenic(III) and (c) $0.02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ arsenic(V) in a $1.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ hydrochloric acid solution. Electrolysis at $-0.4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ for 5 min. Stripping at a scan rate of $5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ from -0.4 to $0.9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$.

As(III)は、酸性電解液中で効率よく作用電極上に析出した。そこで本研究では、塩酸を電解液として用いることにした。塩酸濃度とヒ素ピーク面積の関係をFig. 3に示す。塩酸濃度の増加とともにAs(III)のピーク面積は大きくなり、 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 以上ではほぼ一定値に達した。電解液は、バックグラウンド電流の安定性及び定量感度の観点から $1.2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 塩酸とした。塩酸濃度 $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 以上では、ベースラインが不安定になるとともにAs(III)のピーク面積が若干減少した。硫酸を電解液として選択することも可能であったが、塩酸に比べてAs(III)のピーク面積は小さくなる傾向があった (Fig. 3)。硝酸は、As(III)をAs(V)に酸化する可能性が懸念されたため、電解液として不適と判断した。

電解電位を負電位に設定するほど、As(III)のピーク面積は増加した (Fig. 4)。本法では、As(III)の析出に十分な加電圧が得られた $-0.4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ を電解電位として選択した。 $-0.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ よりも負電位では、析出した元素Asの一部が水素化ヒ素まで還元されて再溶出するとともに、

Fig. 3 Effect of (○) hydrochloric acid and (●) sulfuric acid concentration on the peak area of $0.02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ arsenic(III). Other conditions as in Fig. 2.

Fig. 4 Effect of electrolysis potential on the peak area of arsenic(III) and arsenic(V). Arsenic(III) concentration: (○) $0.02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Arsenic(V) concentration: (◆) 0.1 , (■) 0.2 , (●) 0.5 , and (▲) $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Other conditions as in Fig. 2.

水の電気分解が併発して、ピーク面積が減少した可能性が考えられる。As(V)も金膜電極上に電解析出したが、電解電位を $-0.4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ に設定することにより、As(III)を選択的に電解析出させることができた。電解時間を延ばすとAs(III)のピーク面積は大きくなったが、操作性を考慮して電解時間は5分間とした。

3.1.2 As(III)の検量線

最適条件下、ピーク面積で作成したAs(III)の検量線は、 $0.5 \sim 20 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ で原点を通る直線 (相関係数 >0.997) となった。As(III) $5 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ における相対標準偏差 ($n=5$) は約5%であり、精度的にも良好であった。As(III) $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ の繰り返し測定から求めた検出限界 (3σ , $n=10$) は、電解時間5分間で $0.1 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ であり、HG/AAS法と同程度の感度を得られた¹²⁾。ピーク高さで作成した検量線も原点を通る直線となったが、直線範囲の広さからピーク面積を採用した。

3.2 As(V)の定量

3.2.1 As(V)の還元及びSV条件の最適化

SVでは、As(V)をそのまま測定することが困難なため (Fig. 2 (c))、予めAs(V)をAs(III)に還元してから測定し

た。As(V)の還元剤としては、二酸化硫黄^{13,16)}、亜硫酸ナトリウム^{21~23)}、ヨウ化物イオン及びアスコルビン酸の混合溶液¹⁹⁾、臭化物イオン^{14,15)}、L-システイン²⁴⁾、チオ硫酸ナトリウム^{20,25,27)}等が用いられている。しかし、二酸化硫黄、亜硫酸ナトリウム、臭化物イオンやL-システインを用いる方法は還元処理に長時間の加熱操作を必要とし、ヨウ化物イオンを用いる方法は10~15分間の還元時間を要する。本研究では、室温で迅速にAs(V)の還元が進行するチオ硫酸ナトリウムを選択した。

チオ硫酸ナトリウム濃度を増加するとAs(V)の還元は促進され、0.1 mmol・l⁻¹以上でヒ素のピーク面積は一定値に達した (Fig. 5)。As(V)の還元効率を考慮して、チオ硫酸ナトリウム濃度は0.5 mmol・l⁻¹とした。チオ硫酸ナトリウムの添加により、ヒ素のピーク形状は幅広くなったが、ピーク面積に変化は無かった。

下式から明らかなように、酸濃度はAs(V)の還元に大きく影響を及ぼす。

塩酸濃度とAs(V)の還元効率との関係をFig. 6に示す。塩酸濃度が高いほどAs(V)の還元は促進され、0.3 mol・l⁻¹以上でAs(V)の還元効率はほぼ100%となった。無機態ヒ素及びAs(V)の定量では塩酸濃度を1.2 mol・l⁻¹に設定した。この還元反応は非常に迅速であり、チオ硫酸ナトリウムを添加後、溶液を軽くかき混ぜるだけで反応は完了した。

電解電位を-0.5 V vs. Ag/AgClよりも負電位に設定することにより、As(V)を直接、元素Asの形で金電極上に析出させることができた (Fig. 4)。しかし、この電解還元法は、チオ硫酸ナトリウムを用いる化学還元法に比べてヒ素の析出効率が悪かった。

金膜作用電極の調製方法、ヒ素を析出させる際の電解電位及び電解時間については、3.1.1で検討した条件が最適であった。

3.2.2 As(V)の検量線

最適条件下、ピーク面積で作成したAs(V)の検量線は、1~20 µg・l⁻¹で原点を通る直線 (相関係数>0.995) となった。As(V) 5 µg・l⁻¹における相対標準偏差 (n=5) は2%であり、精度も良好であった。As(V) 0.5 µg・l⁻¹の繰り返し測定から求めた検出限界 (3σ, n=10) は、電解時間5分間で0.3 µg・l⁻¹であった。ヒ素の地下水環境基準は0.01 mg・l⁻¹であることから、本法はヒ素による地下水汚染を評価できるだけの感度を十分に有していることが確認できた。チオ硫酸ナトリウム共存下、As(V)及びAs(III)の標準溶液でそれぞれ作成した検量線は良く一致した (Fig. 7)。

3.3 共存元素の影響

共存元素の影響を調べるため、As(III)標準溶液に無機元素の一定量を添加してSV測定を行った。共存元素の影響については、ヒ素のピーク形状及びピーク面積の変動率から判定した。無機元素の添加前後で、ピーク形状に変化が認められず、ピーク面積の変動率が±10%以下の場合に影響は無いと判断した。

As(III) 0.01 mg・l⁻¹のSV測定において、Al(III)、B(III)、Ba(II)、Ca(II)、Co(II)、Cr(III)、Fe(II, III)、K(I)、Mg(II)、Mn(II)、Na(I)、Ni(II)、Si(IV)、Sr(II)、Ti(IV)、V(V)、Zn(II)、アンモニウムイオン、臭化物イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、フッ化物イオン、硫酸イオン及びリン酸イオンは50 mg・l⁻¹、Sn(II, IV)は10 mg・l⁻¹、亜硝酸イオンは5

Fig. 5 Effect of sodium thiosulfate concentration on the reduction of 0.02 mg·l⁻¹ arsenic(V) in a 1.2 mol·l⁻¹ hydrochloric acid solution. Other conditions as in Fig. 2.

Fig. 6 Effect of hydrochloric acid concentration on the peak area of 0.02 mg·l⁻¹ each (●) arsenic(V) and (○) arsenic(III) in the presence of 0.5 mmol·l⁻¹ sodium thiosulfate. Other conditions as in Fig. 2.

Fig. 7 Calibration curves of (●) arsenic(V) and (○) arsenic(III) in the presence of 0.5 mmol·l⁻¹ sodium thiosulfate. Other conditions as in Fig. 2.

mg・l⁻¹, Cr(VI), Se(VI), W(VI), ヨウ化物イオン及び硫化物イオンは1 mg・l⁻¹, Mo(VI)は0.5 mg・l⁻¹, Ag(I), Cd(II), Se(IV)及びPb(II)は0.01 mg・l⁻¹まで影響無かった。Sb(III), Hg(II), Cu(II)及びBi(III)は金膜電極上に析出しやすく、0.01 mg・l⁻¹の共存でヒ素のピーク形状は大きく劣化した。

妨害元素による影響を抑制するため、ディスク型の陽イオン交換樹脂(ジエールサイエンス製: InertStep mini MC-1 充填量280 mg)及びキレート樹脂(ジエールサイエンス製: InertStep mini ME-1 充填量280 mg)を用いた前処理について検討した。無機元素の一定量を含む水溶液25 mlを毎分6 ml程度の速さで固相カートリッジに通水し、無機元素の除去率を測定した。無機元素を含む水溶液のpHを弱酸性から中性付近(pH3~7)に調整した場合、1 mg・l⁻¹のCd(II), Cu(II), Pb(II)及びBi(III)は陽イオン交換樹脂及びキレート樹脂で98%以上、1 mg・l⁻¹のSb(III)及びHg(II)はキレート樹脂で90%以上、1 mg・l⁻¹のAg(I)はキレート樹脂で約50%回収できた。一方、0.01 mg・l⁻¹のAs(III)及びAs(V)は、同条件では陽イオン交換樹脂及びキレート樹脂に一切保持されなかった。これらの固相分離を操作に組み込むことにより、As(III) 0.01 mg・l⁻¹の定量において、Cd(II), Cu(II), Pb(II)及びBi(III)は1 mg・l⁻¹, Sb(III)は0.1 mg・l⁻¹, Ag(I)及びHg(II)は0.05 mg・l⁻¹まで共存可能な許容濃度が増加した。Se(IV)は同条件で陽イオン交換樹脂及びキレート樹脂に吸着しなかったため、固相分離による妨害抑制効果は得られなかった。固相カートリッジのコンディショニングは、超純水約10 mlを事前に通水(通水速度: 毎分6 ml)するだけで十分であり、中性付近の溶液を通水する限り、SV測定を妨害する無機元素の溶出は認められなかった。

ヒ素のSVに影響を及ぼす成分としてフルボ酸やフミン酸が報告されている^{25,26)}。本分析法でもこれらの溶存有機物の影響は懸念されるが、地下水に含まれるフルボ酸やフミン酸の濃度は非常に低いと考えられる。

3.4 地下水分析への応用

3.4.1 SVと公定法の比較

埼玉県には、地質由来と推測されているヒ素を含む地下水が確認されている。これらの地下水(14地点)を研究所に持ち帰りSV測定(n=1)したところ、0.001~0.088 mg・l⁻¹の無機態ヒ素が検出された。これらの分析結果は、公定法(HG/AAS法)により得られた値と概ね一致したことから、開発した分析法は汚染概況を把握するための簡易調査技術として適用できることが確認できた(Fig. 8)。一部の地下水試料は30 mg・l⁻¹程度の鉄を含んでおり、採水後2~3時間放置すると水和酸化鉄の茶褐色沈殿が生成した。このような地下水試料は、塩酸添加後、約50℃で加熱処理してから分析した。As(III)及びAs(V)の標準溶液に塩酸を加えて約50℃で加熱したところ、As(III)及びAs(V)の揮散損失は認められなかった。ヒ素濃度の高い地下水の分析では、試料の希釈倍率を上げるとともに電解時間を1~2分に設定してSV測定した。

3.4.2 ヒ素のオンサイト化学形態分析

地下水に含まれているヒ素の化学形態を把握するため、3.4.1でSV測定した地下水試料の一部(6地点)については、試料採水時にオンサイトでAs(III)濃度を測定(n=1)した。地下水試料を研究所に持ち帰ってSVで無機態ヒ素濃度を測定した結果とオンサイトでのAs(III)濃度を比較したところ、地下水中のヒ素はほとんどAs(III)として存在

することが明らかとなった(Table 1)。オンサイト分析した地下水は、ORPが-140~-90 mVvs.Ag/AgClであり、硫化水素特有の腐卵臭を発していた。比較検討のため、河川水(秩父市内の中津川、神流川)中のAs(III)及び無機態ヒ素濃度をSVでオンサイト分析(n=1)したところ、ほぼすべてAs(V)として存在していることが判明した。河川水は、ORPが150 mVvs.Ag/AgCl以上と高く、地下水に比べて好氣的であった。このように環境条件の違いにより、ヒ素の化学形態は異なることが分かった。なお、本分析法によるAs(V)の定量下限は0.001 mg・l⁻¹であることから、Table 1では無機態ヒ素濃度からAs(III)濃度を差し引いた値が0.002 mg・l⁻¹未満の場合、As(V)濃度は0.002 mg・l⁻¹未満と明記した(試料溶液の希釈倍率が2倍のため)。河川水の分析では、共存するCu(II)がヒ素の定量を大きく妨害し、ヒ素のピーク形状が大きく劣化した。そこで、ディスク型の陽イオン交換樹脂を用いた固相分離を現場で実施してCu(II)を除去した。具体的には、超純水約10 mlでコンディショニングした後、河川水25 mlを陽イオン交換樹脂に毎分6 ml程度の速さで通水してからSV測定を行った。地下水試料は高濃度の鉄を含んでいたが、採水後その場でSV測定を行う本分析法では鉄沈殿の影響はなく、公定法とほぼ一致したヒ素濃度が得られた(Fig. 8)。SVを適用したオンサイト分析は、固定電源を必要とせず、市販の直流バッテリーで1日中、連続測定可能であった。1地点当たりの分析所要時間は約20分であった。

4. まとめ

本研究では、金膜微小電極を用いたASVによる地下水中無機態ヒ素のオンサイト化学形態分析法について検討した。分析操作の簡略化により、測定時間は公定法に比べて1/5以下に短縮した。本分析法は、地下水汚染調査の簡略化、迅速化、低コスト化に役立つばかりでなく、汚染情報

Fig. 8 Comparison of the proposed method and the JIS method.

Table 1 Speciation analysis of arsenic by SV.

Sample	As speciation (mg·l ⁻¹)			pH	EC (mS·m ⁻¹)	Temp. (°C)	ORP (mVvs. Ag/AgCl)	
	As(III)	As(V)	As(III)+As(V)					
Groundwater	A	0.038	<0.002	0.033	6.4	39	16	-120
	B	0.057	<0.002	0.055	6.5	39	16	-110
	C	0.045	<0.002	0.039	6.5	41	15	-100
	D	0.019	<0.002	0.019	6.6	47	16	-140
	E	0.021	<0.002	0.022	6.7	48	15	-140
	F	0.037	<0.002	0.031	6.8	60	15	-90
River water	O	<0.001	0.006	0.006	8.0	38	3.8	230
	P	<0.001	0.002	0.002	8.0	13	3.8	240
	Q	<0.001	0.010	0.010	7.8	90	3.9	250
	R	<0.001	0.007	0.007	7.7	95	3.5	150

の迅速な収集及び提供、的確な汚染対策の策定に寄与すると考えられる。また、地下水中におけるヒ素の存在形態が把握できるため、汚染原因の解明や汚染源の特定等に関する貴重な知見も得ることができる。ヒ素汚染は日本だけでなく海外でも大きな問題となっている。途上国では高価な分析装置の導入が困難なため、安価な装置を使用する簡易で高感度な分析手法の開発が切望されている。このような観点から、本分析法は海外への支援技術としても活用できるものと思われる。

謝 辞

本研究は、独立行政法人日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究（C）研究テーマ：電気化学的手法に基づくオンサイト地下水汚染評価技術の開発；課題番号18510083）による研究助成を受けて行われた。また、地下水及び河川水中ヒ素のオンサイト分析では、さいたま市健康科学研究センターの柴田雅久研究員（薬剤師）にご協力をいただいた。ここに記して感謝いたします。

（原稿受付 2008年 7月 4日）

（原稿受理 2008年 11月 28日）

参 考 文 献

- 金子恵美子 (1979) 仙台市における地下水中のヒ素濃度, 地球化学, 13, 1-6.
- Dhar, R.K., Biswas, B.K., Samanta, G., Mandal, B.K., Chakraborti, D., Roy, S., Jafar, A., Islam, A., Ara, G., Kabir, S., Khan, A.W., Ahmed, S.A. and Hadi, S.A. (1997) Groundwater arsenic calamity in Bangladesh, *Curr. Sci.*, 73, 48-59.
- 近藤紘之 (1997) 福岡県南地域地下水のヒ素汚染の概況, 水環境学会誌, 20, 438-442.
- 坂井田稔, 久米茂行, 高田文子, 岡田登, 中村建次, 田中庸央 (2000) 愛知県における地下水中のヒ素に関する一考察, 愛知県環境調査センター所報, 28, 43-48.
- Rahman, M.M., Chowdhury, U.K., Mukherjee, S.C., Mondal, B.K., Paul, K., Lodh, D., Biswas, B.K., Chanda, C.R., Basu, G.K., Saha, K.C., Roy, S., Das, R., Palit, S.K., Quamruzzaman, Q. and Chakraborti, D. (2001) Chronic arsenic toxicity in Bangladesh and West Bengal, India—A review and commentary, *J. Toxicol. Clin. Toxicol.*, 39, 683-700.
- 金井章雄 (2007) 中国・内モンゴル自治区河套平野の地下水とヒ素汚染, 地下水技術, 49, 11-18.
- Bednar, A.J., Garbarino, J.R., Ranville, J.F. and Wildeman, T.R. (2002) Preserving the distribution of inorganic arsenic species in groundwater and acid mine drainage samples, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2213-2218.
- Samanta, G. and Clifford, D.A. (2006) Preservation and field speciation of inorganic arsenic species in groundwater, *Water Qual. Res. J. Canada*, 41, 107-116.
- Kim, M.J. (2001) Separation of inorganic arsenic species in groundwater using ion exchange method, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 67, 46-51.
- Dasgupta, P.K., Huang, H., Zhang, G. and Cobb, G.P. (2002) Photometric measurement of trace As(III) and As(V) in drinking water, *Talanta*, 58, 153-164.
- Lenoble, V., Deluchat, V., Serpaud, B. and Bollinger, J.C. (2003) Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdenum blue method, *Talanta*, 61, 267-276.
- Hung, D.Q., Nekrasova, O. and Compton, R.G. (2004) Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review, *Talanta*, 64, 269-277.
- Bodewig, F. G., Valenta, P. and Nürnberg, H.W. (1982) Trace determination of As(III) and As(V) in natural waters by differential pulse anodic stripping voltammetry, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 311, 187-191.
- Sadana, R.S. (1983) Determination of arsenic in the presence of copper by differential pulse cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode, *Anal. Chem.*, 55, 304-307.
- Kotouček, M., Vašicová, J. and Růžicka, J. (1993) Determination of arsenic by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode, *Mikrochim. Acta*, 111, 55-62.
- Sun, Y.C., Mierzwa, J. and Yang, M.H. (1997) New method of gold-film electrode preparation for anodic stripping voltammetric determination of arsenic(III and V) in seawater, *Talanta*, 44, 1379-1387.
- Henze, G., Wagner, W. and Sander, S. (1997) Speciation of arsenic(V) and arsenic(III) by cathodic stripping voltammetry in fresh water samples, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 358, 741-744.
- Huang, H. and Dasgupta, P.K. (1999) A field-deployable instrument for the measurement and speciation of arsenic in potable water, *Anal. Chim. Acta*, 380, 27-37.
- Barra, C.M. and Correia dos Santos, M.M. (2001) Speciation of inorganic arsenic in natural waters by square-wave cathodic stripping voltammetry, *Electroanalysis*, 13, 1098-1104.
- Ferreira, M.A. and Barros, A.A. (2002) Determination of As(III) and arsenic(V) in natural waters by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode, *Anal. Chim. Acta*, 459, 151-159.
- Rasul, S.B., Munir, A.K.M., Hossain, Z.A., Khan, A.H., Alauddin, M. and Hussam, A. (2002) Electrochemical measurement and speciation of inorganic arsenic in groundwater of Bangladesh, *Talanta*, 58, 33-43.
- Feeney, R. and Kounaves, S.P. (2002) Voltammetric measurement of arsenic in natural waters, *Talanta*, 58, 23-31.
- He, Y., Zheng, Y., Ramnaraine, M. and Locke, D.C. (2004) Differential pulse cathodic stripping voltammetric speciation of trace level inorganic arsenic compounds in natural water samples, *Anal. Chim. Acta*, 511, 55-61.
- He, Y., Zheng, Y. and Locke, D.C. (2007) Cathodic stripping voltammetric analysis of arsenic species in environmental water samples, *Microchem. J.*, 85, 265-269.
- Song, Y. and Swain, G.M. (2007) Total inorganic arsenic detection in real water samples using anodic stripping voltammetry and a gold-coated diamond thin-film electrode, *Anal. Chim. Acta*, 593, 7-12.
- Salaün, P., Planer-Friedrich, B. and van den Berg, C.M.G. (2007) Inorganic arsenic speciation in water and seawater by anodic stripping voltammetry with a gold microelectrode, *Anal. Chim. Acta*, 585, 312-322.
- 古庄義明, 牧田伸明, 小野壮登, 石山高, 高橋基之, 本水昌二 (2007) 固相前処理 / 金薄膜電極アノードックストリッピングボルタメトリーによる土壌抽出液中ヒ素のオンサイト定量, 分析化学, 56, 1165-1169.
- Shraim, A., Sekaran, N.C., Anuradha, C.D. and Hirano, S. (2002) Speciation of arsenic in tube-well water samples collected from West Bengal, India, by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Appl. Organomet. Chem.*, 16, 202-209.
- Ryu, J.-H., Gao, S., Dahlgren, R.A. and Zierenberg, R.A. (2002) Arsenic distribution, speciation and solubility in shallow groundwater of Owens Dry Lake, California, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 2981-2994.
- 財団法人日本規格協会 (2008) JIS K0102 工場排水試験方法, pp.241-245.