

# 簡易水質検査キットによる微量ヒ素の オンサイト比色定量

村 居 景 太

## 1 はじめに

地質由来のヒ素による地下水汚染が世界各地で問題になっている。特に、インドの西ベンガル地方やバングラデシュでは生活用の井戸水の汚染が広範囲に及んでおり、長期間の飲用による健康被害が懸念されている。日本においては、ヒ素の各種環境基準や水道水質基準として  $0.01 \text{ mg L}^{-1}$ 、一律排水基準として  $0.1 \text{ mg L}^{-1}$  が規定されているが、同様に地下水や土壌から基準値を超過するレベルのヒ素が検出される事例が数多く報告されており<sup>1)</sup>、水質管理や土壌汚染対策の対象となっている。このため、ヒ素の汚染レベルをオンサイトで迅速に判定可能な簡易分析技術の需要は大きい。

比色分析法は目視あるいは吸光度測定による検出が容易であるため、オンサイト分析に適した手法である。利便性に優れた簡易水質検査キットにも応用されており、水質管理を効率化するツールとして活用されている。水中のヒ素を対象とした比色分析法として、Gutzeit法やジエチルジチオカルバミン酸銀法が汎用されているが、いずれもヒ素を有害なアルシンとして気化させる煩雑な操作が必要であり、水銀化合物あるいはクロロホルムを使用するため作業環境上のリスクが高い。特に水銀化合物は水俣条約の発効により近年では使用が厳しく制限されている。このため、試薬の安全性にも配慮したヒ素の測定技術が強く望まれている。

上記の課題を鑑みて、共立理化学研究所では、簡便かつ安全に基準値レベルの水中微量ヒ素(III, V)を比色定量する技術を開発した<sup>2)</sup>。持ち運び可能な水質検査キットとして製品化するに至ったので、本稿で紹介する。

## 2 測定原理

確立した定量操作の概略を図1に示す。ヒ素に対する感度と選択性を高めるために、市販のシリンジフィルターを分離濃縮デバイスとして利用する手法を設計した。試料水 30 mL 中のヒ素をフィルターに捕集し、1.7 mL の溶離液で溶出後にモリブデン青法で発色させる。

Colorimetric Determination of Trace Arsenic in Water Using an On-Site Analytical Kit.

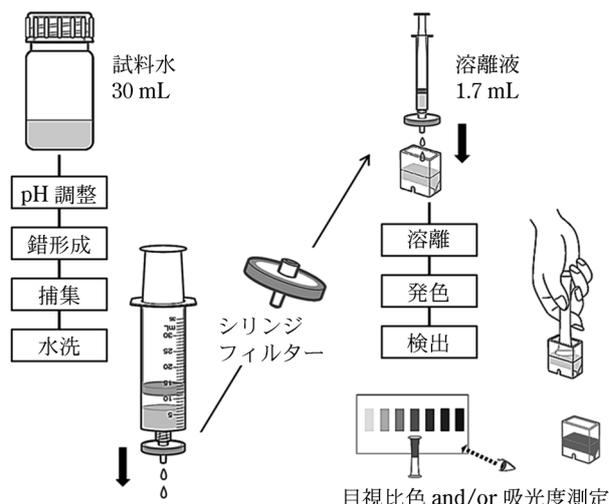


図1 ヒ素定量操作の概略

簡便な操作でヒ素(III, V)の高感度定量が可能であり、全所要時間は12分間である。

まず、以降の反応に適した pH 1~2 になるように試料水を硫酸酸性とする。次に、錯形成剤としてピロリジンジチオカルバミン酸塩 (PDC) を添加し、試料水中の溶存無機ヒ素を疎水性のヒ素(III)-PDC 錯体とする。ヒ素(V)は PDC と反応しないが、チオ硫酸ナトリウムの添加により、定量的にヒ素(III)に還元されて錯体を生成する。

続いて、手動での加圧汙過により、反応液中のヒ素錯体をシリンジフィルターに捕集する。対象成分が微量であるため、ヒ素錯体が生成しても反応液は清澄であり沈殿生成は視認されないが、汙過操作により定量的な捕集が可能である。微量成分がフィルターに捕集される機構として、粒子サイズに基づく機械的な捕捉に加えて、対象成分とフィルター素材との化学的親和性が重要とされている<sup>3)</sup>。本法では、対象のヒ素(III)-PDC 錯体が無電荷で疎水性が強いため、疎水性相互作用による吸着も寄与しているものと推定される。検出の際にモリブデン青法で妨害成分となるリン酸態リンは錯体を生成せず捕集されないため、この段階で除去される。

フィルターに捕集したヒ素錯体を溶離するため、硫酸

酸性で過マンガン酸カリウム、銅(II)及びモリブデン(VI)を含有する少量の溶離液を当該フィルターに通液して接触させる。過マンガン酸イオンは、錯体中のヒ素(III)をヒ素(V)に酸化し、また配位子であるPDCを分解するための酸化剤として作用する。銅(II)は錯体中のヒ素(III)と置換してヒ素の溶離を促進する。モリブデン(VI)は酸性条件下でヒ素(V)と反応してモリブドヒ(V)酸を形成する。当該溶離液の通液により、フィルターに捕集されたヒ素錯体がモリブドヒ(V)酸として溶出するので、溶出液にスズ(II)を添加してモリブデン青を生成させ、目視比色法あるいは吸光度法で検出する。

### 3 水質検査キットとしての製品構成

水質検査キットの開発においては、分析方法の確立だけでなく、それを製品として具現化するハード面の検討も重要である。検査キットとして実用に供するためには、感度や選択性が要求を満たすに加え、操作性・可搬性・安全性・保存性・経済性などの課題に耐える必要がある。ヒ素の検査キットの開発においても、これを念頭に部材選定と試薬組成を検討した。

まず、技術上の要点となる分離濃縮媒体として、汙濁前処理のために汎用されるシリンジフィルターを採用した。市販品をそのまま流用でき、ルアーテーパー規格に基づく勘合部を備えて送液用シリンジと容易に着脱可能であるため利便性が高い。フィルターの素材としてガラス繊維(孔径 $1\ \mu\text{m}$ 、直径 $13\ \text{mm}$ )を使用した場合に、手動での加圧汙過により低圧力損失でヒ素が定量的に捕集され、さらに少量の溶離液中に回収可能であった。

試薬類は、反応が常温下で迅速に進行する組成を検討し、かつ操作段数が少なく長期保管できるよう設計した。試薬の供給形態として、液体試薬4点(pH調整剤、錯形成剤、溶離液、酸化剤)及び発色用の粉末試薬1点(主試薬:硫酸スズ(II))を採用した。粉末試薬は直径 $10\ \text{mm}$ の可撓性ポリエチレンチューブに封入した器具<sup>4)</sup>(図2、パケットテスト<sup>®</sup>)の形態に加工した。チューブ端の融着部に挟み込まれた糸状の栓部材を引き抜いて外部との貫通穴を形成させ、スポイトのように検液を吸入して使用するもので、そのまま目視定量のための比色管としても使用した。いずれの各調合試薬も、常温下の乾暗所で保管すれば少なくとも1年間は使用可能であった。

製品として確立した検査キットの外観を図3に示す。反応容器のポリ瓶、シリンジフィルター、試薬類、シリンジ、ピペット、目視比色用の標準色列など必要な器具をキットにすべて同梱しており、オンサイトで直ちにヒ素が定量できる。調合試薬は毒物及び劇物取締法に非該当であり、安全性も考慮されている。水銀化合物やクロロホルムを使用せずアルシンも発生しないため、従来技術と比較すると作業環境リスクが大幅に軽減された。

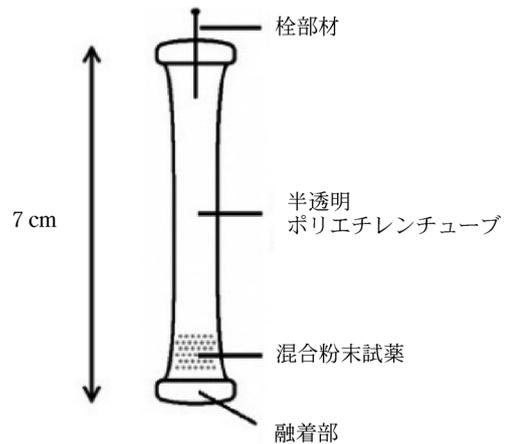


図2 発色試薬封入チューブ (パケットテスト<sup>®</sup>)



図3 水質検査キットの外観  
「パケットテスト ひ素(低濃度)セット」

### 4 定量範囲

フィルターからの溶出液を発色試薬封入チューブに吸入すると、ヒ素濃度に依存した色調で青色の発色液が得られた。あらかじめ準備した標準色列(図4)との目視比較により概略値が迅速に判定でき、目視比色法の定量範囲は $0.01\sim 1\ \text{mg L}^{-1}$ であった。試薬ブランクは無色透明であり、環境基準値である $0.01\ \text{mg L}^{-1}$ が明瞭に判別可能であった。携帯型分光光度計(共立理化学研究所製DPM-MTSP、光路長 $2\ \text{cm}$ の専用セル使用、測定波長 $640\ \text{nm}$ )を用いた吸光度法にも適用でき、定量範囲は $0.009\sim 0.20\ \text{mg L}^{-1}$ で直線性は良好であった。繰り返し測定した場合の変動係数は5%未満( $n=7$ )であった。

### 5 共存成分の影響

試料水中の共存成分について、ヒ素の定量を妨害しない許容上限値を表1に示す。コバルト(II)、モリブデン(VI)、ニッケル(II)、銅(II)、鉛(II)、鉄(II, III)、亜鉛(II)が数 $\text{mg L}^{-1}$ レベルで共存すると、捕集時の酸性

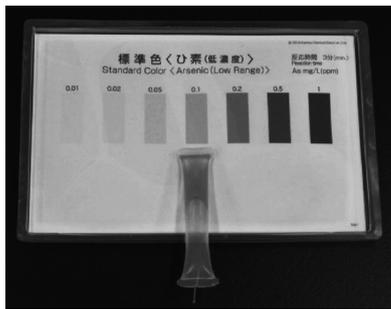


図4 標準色列を用いた目視比色定量

表1 共存成分の影響

許容上限値 /mg L <sup>-1</sup>	成分
≥1000	Al(III), B(III), Ba(II), Br <sup>-</sup> , Ca(II), Cl <sup>-</sup> , Cr(III), I <sup>-</sup> , K <sup>+</sup> , Mg(II), Mn(II), Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SiO <sub>2</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , グルコース, フェノール
≥300	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P*
200	F <sup>-</sup>
100	残留塩素
20	Cr(VI)
10	Ag(I), NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , 陰イオン界面活性剤, 非イオン界面活性剤
8	Fe(II), Fe(III), Zn(II)
5	Pb(II), 陽イオン界面活性剤
2	Cu(II)
1	Co(II), Mo(VI), Ni(II)

\* 捕集後にフィルターの水洗が必要。

条件下で PDC 錯体の沈殿が生成してフィルターの流路閉塞により操作不能となった。リン酸態リンが共存する場合は、捕集後にフィルターを水洗しないと少量の液滴が流路に残存し、溶出液に混入してモリブデン青法でプラス誤差を与えた。界面活性剤やエタノールが高濃度で共存すると、ヒ素の捕集が妨害されてマイナス誤差を与えた。

## 6 実試料への適用

確立した検査キットを用いて、土壌浸出水及び土壌溶出液試料中のヒ素を定量した結果を表2に示す。いずれの試料からも排水基準ないし環境基準レベルのヒ素が検出され、比較対照とした ICP-AES (ただし公定法とは異なり水素化物発生法でない) による定量値とよく一致する結果が得られた。

## 7 有機ヒ素化合物への応用

本法で定量される化学種は溶存無機ヒ素(III, V)であり、有機ヒ素化合物は測定値に反映されない。有機ヒ素を含めた全ヒ素を定量するため、全リン測定の前処理法として汎用されるペルオキソ二硫酸カリウム分解法<sup>5)</sup>を併用した結果を表3に示す。操作の簡易化を志向し

表2 土壌浸出水試料中のヒ素の測定結果

試料水	ヒ素測定値/mg L <sup>-1</sup>		
	目視比色法 <sup>a)</sup>	吸光度法	ICP-AES
土壌浸出水 A	0.1	0.11	0.12
土壌浸出水 B	0.1	0.11	0.091
土壌浸出水 C	0.1	0.13	0.13
土壌溶出液 <sup>b)</sup>	0.01	0.012	<0.02

a) ヒ素濃度 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 mg L<sup>-1</sup> に対応する標準色列と発色液を目視比較して定量した。b) 土壌汚染対策法で規定されている方法に準拠して試料水を調製した。

表3 有機ヒ素化合物の定量<sup>a)</sup>

添加形態	添加濃度 <sup>b)</sup> /mg L <sup>-1</sup>	測定値 <sup>c)</sup> /mg L <sup>-1</sup>	回収率 %
アルセノバタイン	0.10	0.10	95
	0.20	0.19	93
モノメチルアルソン酸	0.11	0.13	115
ジメチルアルシン酸	0.10	0.12	116
	0.20	0.21	103

a) ペルオキソ二硫酸カリウムを添加し圧力鍋を使用して 121 °C 以上で 30 分間加熱処理をした検液中のヒ素を定量した。b) ヒ素濃度換算。c) 吸光度法で定量。

て、高圧蒸気滅菌器の代替として家庭用圧力鍋を使用した。試料水 30 mL にペルオキソ二硫酸カリウムを添加して 121 °C 以上で 30 分間加熱処理した後、検液を放冷してそのままヒ素の測定に供した。アルセノバタイン、モノメチルアルソン酸、ジメチルアルシン酸の形態で添加した有機ヒ素が本法で定量可能であった。

## 8 まとめと展望

本稿では、シリンジフィルターを用いる前濃縮とモリブデン青比色法を組み合わせた、水中微量ヒ素(III, V)の簡易定量技術を紹介した。当該技術は簡易水質検査キットとして製品化されており、環境基準レベルのヒ素がオンサイトで迅速に定量できる。シリンジフィルターを固相抽出カートリッジのように利用する手法は利便性に優れており、比色分析法の感度と選択性を高める技術として他成分にも展開が期待される。

## 文献

- 1) 環境省：“平成 30 年度土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果”，(2020)。
- 2) 村居景太，本多宏子，奥村 浩，岡内俊太郎：分析化学 (*Bunseki Kagaku*)，**68**，465 (2019)。
- 3) 田口 茂，村居景太：ぶんせき (*Bunseki*)，**2008**，67。
- 4) 岡内完治，瓦林孝夫：特許公報，特許 4125603 号 (2008.5.16)。
- 5) JIS K 0102，工場排水試験方法 (2019)。



村居景太 (Keita MURAI)  
株式会社共立理化学研究所開発部 (〒226-0006 神奈川県横浜市緑区白山1-18-2 ジャーマンインダストリーパーク)。富山大学大学院理工学教育部修了。博士 (理学)。《現在の研究テーマ》簡易水質検査器具の製品開発。《趣味》娘達の育児。  
E-mail : murai-k@kyoritsu-lab.co.jp

株式会社共立理化学研究所ホームページ：

<https://kyoritsu-lab.co.jp/>

「パックテスト ひ素 (低濃度) セット」：

[https://kyoritsu-lab.co.jp/products/spk\\_as\\_d](https://kyoritsu-lab.co.jp/products/spk_as_d)

## 原 稿 募 集

「技術紹介」の原稿を募集しています

対象：以下のような分析機器、分析手法に関する紹介・解説記事

- 1) 分析機器の特徴や性能および機器開発に関わる技術、
- 2) 分析手法の特徴および手法開発に関わる技術、
- 3) 分析機器および分析手法の応用例、
- 4) 分析に必要な試薬や水および雰囲気などに関する情報・解説、
- 5) 前処理や試料の取扱い等に関する情報・解説・注意事項、
- 6) その他、分析機器の性能を十分に引き出すために有用な

情報など

新規性：本記事の内容に関しては、新規性は一切問いません。新規の装置や技術である必要はなく、既存の装置や技術に関わるもので構いません。また、社会的要求が高いテーマや関連技術については、データや知見の追加などにより繰り返し紹介していただいても構いません。

お問い合わせ先：

日本分析化学会『ぶんせき』編集委員会

[E-mail : bunseki@jsac.or.jp]