

自然由来のヒ素を対象とした現地分析法の検討

株式会社エイト日本技術開発 ○齋藤 晴紀, 小野 秀史, 渡辺 俊一
株式会社エクスラン・テクニカル・センター 天野 順行

1. はじめに

近年、噴火など火山活動に因み、火山ガスや火山性熱水を起源とする酸性水や、高濃度の重金属類の河川への流入など周辺生活環境へ与える影響が問題となっている。特に発災直後において、重金属等による環境汚染の状況を迅速に把握するには、公定法による分析のみでは時間的・量的に対処が不十分となると想定され、公定法を補佐する簡易迅速分析法の活用が望まれる。筆者らは火山地域の河川・湧水中のヒ素濃度の分析について、簡易迅速分析法としてパックテスト、検知管法、ボルタンメトリー法の評価を行った。

2. 調査対象地

本研究では2018年4月19日より噴火活動がみられた霧島山えびの高原（硫黄山）を検討対象の場とした。噴火直後、河川水のヒ素濃度は環境基準値の200倍近い値を示し¹⁾、宮崎県・鹿児島県の両県合わせて1,000haを超える稲作の作付けが取り止めとなった²⁾。霧島山えびの高原（硫黄山）では、現在も南側の噴気地帯では噴気が200mまで上がるなど活発な噴気・熱泥噴出活動が続いている³⁾。

この霧島山えびの高原（硫黄山）の下流域を対象とし、簡易迅速分析を実施した。

3. 簡易迅速分析法

ヒ素分析の公定法には「水素化物発生原子吸光光度法」、
「水素化物発生 ICP-AES 法」、
「ICP 質量分析法」が採用されているが、これらの分析では結果を得るまで最短で中2日程度の時間を要する。災害時の緊急調査に供することを想定して、公定法に比べて迅速簡便に測定可能なパックテスト、検知管法、ボルタンメトリー法の3種

類の分析法を検討した。表-1 に分析方法の概要を示す。

(1) パックテスト

パックテストは、APDC 膜分離濃縮及びモリブデン青比色法による簡易な水質分析手法である。本手法は、試薬の入ったチューブに検水を吸い込み、反応時間後に標準色と比べて濃度を読み取るものである。

(2) 検知管法

検知管法は、塩化第一すず、亜鉛還元アルシニングガス発生法による水質分析手法である。本手法は、試料から発生した気体を検知管内に通し、変色域の目盛を読んで定量するものである。

(3) ボルタンメトリー法

ボルタンメトリー（ストリッピングボルタンメトリー）とは、電極に印加することで、電極表面にイオン状のヒ素を析出（濃縮）させ、電圧（各金属イオンによって所定のイオン化電圧が存在する）を変化させることで、溶け出した際の電流量により電極表面に析出していたヒ素の量を測定する方法である。

なお、パックテスト、検知管法も含め、適用するためには測定対象中のヒ素の形態が原則として溶存態である必要がある。




4. 分析結果

今回の試料では、ろ過試料と未ろ過試料の分析結果に差がなかったことから、上記の3種類の分析法を適用できると判断し、以下の分析を行った。

(1) パックテスト

パックテストでは、公定法の値に対して、約2倍～0.1倍と他の手法に比べ誤差が大きい結果であった（図-1 左図）。このため、パックテストの結果は定性評価の利用に

表-1 簡易迅速分析法の原理と特徴

方法	原理	特徴	機材	性能	写真(図)
パックテスト	APDC 膜分離濃縮/モリブデン青比色法 色見本と目視比較または、デジタル計による定量。	試薬の代替により、3 価砒素も分析可能。目視で試料の発色を色見本と比較してヒ素濃度を求める。	(株)共立理化学研究所 パックテストヒ素(低濃度)	分析範囲(mg/L) 0.01～1 所要時間 約 10 分/検体	
検知管法	塩化第一すず、亜鉛還元アルシニングガス発生法 検知管による定量。	アルシニングガスとして分析するので、夾雑物の影響が少ない。試料から発生した気体を検知管にとおし、変色域の目盛を読んで定量する。	(株)ガステック ヒ素測定セット 331	分析範囲(mg/L) 0.01～0.3 所要時間 20 分/検体	
ボルタンメトリー法	ストリッピングボルタンメトリー	測定精度は、最も良い。高度な知識は不要であるが、他方法に比べて若干複雑な操作が必要。低濃度まで求める場合は、測定時間が長くなる。	環境システム(株) PDV6000	分析範囲(mg/L) 0.01～1 所要時間 10～30 分/検体	

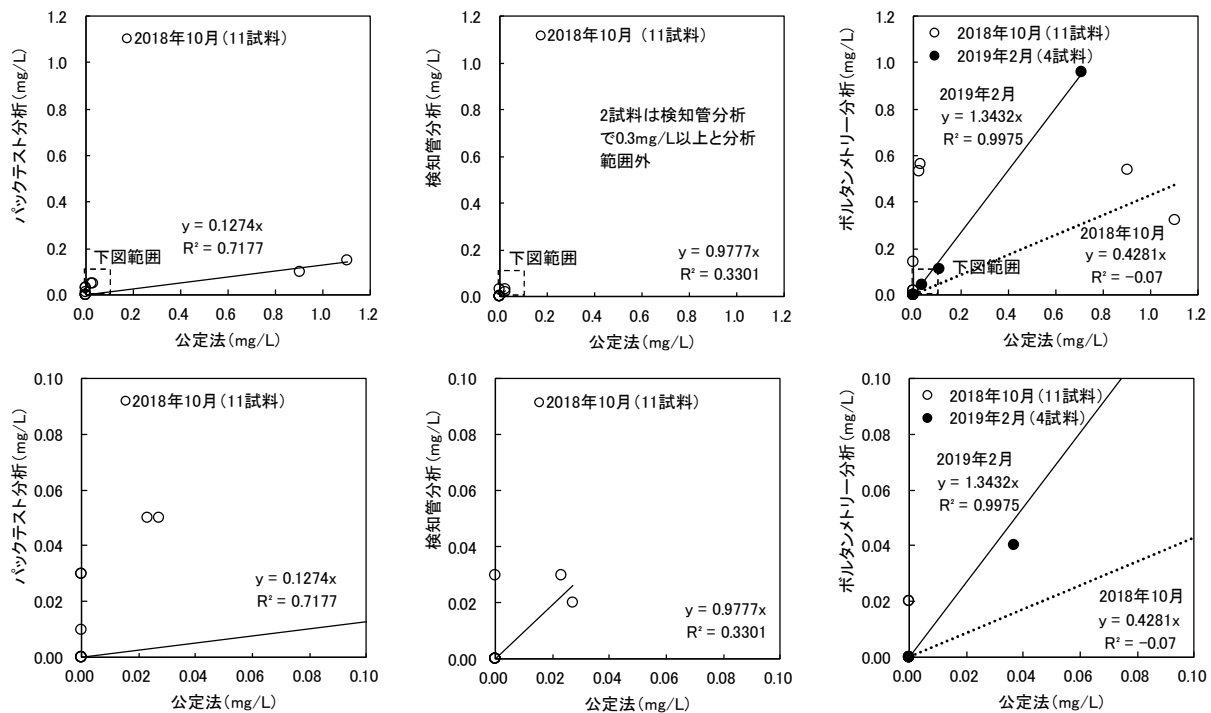


図-1 パックテスト、検知管法、ボルタンメトリー法と公定法との相関図(ヒ素分析結果)

留まると考えられる。

(2) 検知管法

検知管法は分析範囲が 0.01～0.3mg/L であるため、公定法で 1.1mg/L、0.90mg/L であった試料については分析ができなかった。分析範囲内については、試料数が少ないものの比較的公定法と近い値が得られた(図-1 中央図)。なお、分析範囲外の試料を測定するには希釈操作を行う必要がある。

(3) ボルタンメトリー法

ボルタンメトリー法では、2018 年 10 月の分析では公定法との相関がほぼ見られない結果であった(図-1 右図)。このため、以下の操作を変更して、2019 年 2 月に再度、試料採取・分析を行った。

- ・高濃度の試料については、測定が安定しない場合が多かったため、同地点の公定法の値(2018 年 10 月)を参考にヒ素濃度が 0.1mg/L 程度になるように試料の希釈操作を追加した。
- ・電極表面へのイオンの濃縮時間を長くし過ぎると測定結果が不安定になるため、濃縮時間を 300 秒から 60 秒に変更した。

2019 年 2 月の分析結果では、公定法と対比可能な値が得られた(図-1 右図)。また、3 手法の中ではボルタンメトリー法で最も精度の良い結果が得られた。

5. まとめ

本研究で使用した簡易迅速分析法は、公定法の分析結果との比較において、バックテストは定性的評価に留まったが、検知管法とボルタンメトリー法は条件付きで定量的評価に供せられる結果を得た。

ボルタンメトリー法は、火山噴火など発災直後の高濃

度対象に適用するにはダイナミックレンジ(測定範囲)が狭いという問題がある。このため分析にあたっては、検体の適切な希釈法を考慮する必要がある。また加えて、複数イオンを同時に計測するため測定対象外イオンの効果を考慮したバックグラウンド補正についても検討しなければならない。

6. 今後について

今後は、ボルタンメトリー法の上記の課題の検討を行うとともに、災害直後の調査に供する簡易迅速分析法の実用性の評価を進める予定である。

《引用・参考文献》

- 宮崎県:赤子川、長江川及び川内川水質調査等の結果(平成30年度), p.2, 2019.
https://www.pref.miyazaki.lg.jp/kankyokanri/kurashi/shizen/documents/36703_20190408095105-1.pdf (確認日:2019.6.6.)
- 内閣府:霧島山(えびの高原(硫黄山)周辺)の火山活動の状況等について(平成30年5月25日18:00現在), p.3, 2018.5.
http://www.bousai.go.jp/updates/h30kazankatsudou_kirishimayama/pdf/180525_kazankatsudou_kirishimayama01.pdf (確認日:2019.6.6.)
- 福岡管区气象台 地域火山監視・警戒センター 鹿児島地方气象台:霧島山の火山活動解説資料(平成31年4月), p.1, 2019.4.
https://www.data.jma.go.jp/svd/vois/data/tokyo/STOCK/monthly_v-act_doc/fukuoka/19m04/505_19m04.pdf (確認日:2019.6.6.)