

水銀を使わないヒ素分析フィールドキットの開発

廣中博見

福岡市保健環境研究所環境科学部門

Development of Non-Mercury Arsenic Field Test Kits

Hiromi HIRONAKA

Environment Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

Summary

Non-Mercury field test kits developed to check for Arsenic pollution in the drinking water of developing countries were convenient carrying and inexpensive. Arsenic in drinking water is made to evaporate as Arsine (AsH_3), it captures to Silver Nitrate Paper.

要約

飲料水のヒ素汚染チェック用の水銀を使用しないフィールドキットを開発した。水中の無機のヒ素をアルシンとして気化させ、硝酸銀含浸紙に捕集し、着色の程度により、簡易定量を行える。三価または総ヒ素を同じ試験紙で検出できる。0.5%-硝酸銀を用いたとき、3-50 $\mu\text{g/L}$ の低濃度域で呈色が変化し高感度分析に使用可能なことが判明した。硝酸銀紙の取り扱いが難しく日射や有機物の汚れで容易に褐色に着色し、ヒ素による着色と紛らわしいが、ヒ素の捕集力は臭化水銀紙より優れていた。

Key Words : 無水銀 Non-Mercury, ヒ素フィールドキット Arsenic Field test kits, 飲料水 Drinking water, 硝酸銀 Silver Nitrate

はじめに

日本では水俣病の経過から、水銀の環境への排出基準がWHOの基準より厳しく、廃水処理が事実上不可能な状態であり、実験室においても水銀を使用しない方向へ進んでいる。ヒ素分析フィールドキット¹⁻²⁾に使用する水銀の量は1分析あたり0.5mg程度であるが、100分析では50mgであり、20W蛍光灯に使用される水銀量の1/3~1/5に達する。

フィールドキットで使用した臭化水銀紙は、野帳やカードに透明テープで貼り付けて実験記録とするとともに、環境に排出されないよう配慮しているが、野帳やカード

が廃棄されたときに環境へ放出される。

ヒ素分析フィールドキットに使用する臭化水銀紙に代わる方法を模索し、硝酸銀、過マンガン酸カリウム、次亜塩素酸ナトリウムが使用可能な事がわかった。特に硝酸銀は3~50 $\mu\text{g/L}$ の低濃度域で呈色が変化し高感度分析に使用可能なことが判明した。

実験方法

1. 試料

飲料水の一般依頼検査で持ち込まれた福岡市内の井戸水に、三価および五価のヒ素の標準液を加え、0.05~1

mg/Lの濃度にした水試料を使用した。

2. 試薬等

標準品：

- ・三価ヒ素標準液 関東化学(株)製 As 1000ppm
ヒ素(三酸化二ヒ素)標準液原子吸光分析用、
- ・五価ヒ素標準液 和光純薬化学用試薬 ヒ素溶液
(H_3AsO_4 59~63%)をエビアンで1000ppm程度に希釈し
ICP-MSと原子吸光で標定したもの。
- ・ろ紙：アドバンテック東洋(株)製 ろ紙No.514A
- ・水素化珪素ナトリウム 関東化学(株)製
有機合成用試薬(粉末)
- ・L-Ascorbic Acid 関東化学(株)製 食品添加物用
その他の試薬：市販のビタミンCサプリ錠剤、および
試薬特級を使用した。
- ・硝酸銀溶液 和光純薬製
1/10N水溶液

3. フィールドキットの部品

- ・試験管：日電理化硝子(株)製
-目安入り20cc
- ・試験紙ホルダー：右図(Fig.1)の
もの Agilent Technologies製11mm
PP vial P.N.9301-0978
Agilent Technologies製Snap Caps
P.N.5181-1512



Fig.1 Paper Holder

4. ヒ素捕集紙の試薬の検討

アルシン (AsH_3) が試験紙に捕集されるには、ある程度の酸化力が必要と考え、酸化剤として知られる実験室に手近にある試薬溶液をマイクロピペットで5 μ L取り10mmの円形濾紙中央に滴下しヒ素捕集紙として使用した。

三価ヒ素標準液を用い、ヒ素濃度を1mg/Lとした検水10mLを使用し、三価ヒ素フィールドキット分析法に準じて、100mgの $NaBH_4$ を添加後、100mgのVitaminC錠剤を投入しアルシン (AsH_3) を発生させ次の各種の試験紙に捕集し、着色の変化を見た後、EDS(波長分散型電子顕微鏡マイクロアナライザー)により試験紙上のヒ素の検出を確認した。

- 1)硝酸(HNO_3 -10%)
- 2)過酸化水素水(H_2O_2 -5%)
- 3)次亜塩素酸ナトリウム($NaClO$ -10%)
- 4)過マンガン酸カリウム水溶液($KMnO_4$ -1/40N)
- 5)重クロム酸カリウム水溶液($K_2Cr_2O_7$ -5%)
- 6)クロム酸カリウム水溶液(K_2CrO_4 -5%)
- 7)硝酸ニッケル水溶液($NiNO_3$ -5%)

- 8)硝酸銀 ($AgNO_3$ -0.1mol/L)
- 9)DDTC-Ag (ピリジン溶液)
- 10)過塩素酸ナトリウム水溶液 ($NaClO_4$ -5%)
- 11)硫化ナトリウム水溶液 (Na_2S -5%)
- 12)塩化第2鉄水溶液 ($FeCl_3$ -5%)
- 13)硝酸コバルト水溶液 ($CoNO_3$ -5%)
- 14)コバルチ亜硝酸ナトリウム($Na_3[Co(NO_2)_6]$ -5%)
- 15)フエーリング試薬

これらのなかで、色の変化、ヒ素の捕集が見られたものは、次亜塩素酸ナトリウム、硝酸銀、DDTC-Ag、過マンガン酸カリウムの4種でありその変化とEDSより得られたおよその捕集率をTable 1に示した。ただし、DDTC-Agにおいては、捕集紙からピリジン臭が消えた後に分析したときは捕集紙に変化なく捕集率も0%であった。

Table 1 Reagent with which collection of arsenic (AsH_3) was seen

Reagent	Change of a color	Recovery Rate
$AgNO_3$	Transparent-> dark brown	80%
DDTC-Ag	yellow-> pink slightly	5%
$NaClO$	transparent-> No change	10%
$KMnO_4$	Purple-> blackish brown	50%

この中で、実用になりそうな硝酸銀紙について、検討を行った。

1)硝酸銀紙中の濃度の決定

硝酸銀の10%、1.6%、0.4%水溶液を作成し6 μ Lを薄層クロマト用のマイクロピペットを用いて直径10mmの打ち抜き濾紙中央に付加して硝酸銀紙を作成し、三価ヒ素標準0.03~10 μ gを含む10mLの試料で、ヒ素分析キットを用いて総ヒ素を分析した結果を Fig.2 に示した。硝酸銀濃度が薄いと、高濃度ヒ素の分析の際には、裏側まで着色が抜けて、表面の色はヒ素量に比例した着色をしない事がわかる。

0.5 μ g (0.05mg/L)以下の低濃度域では硝酸銀0.4%を使用したとき目視による呈色の識別が容易であった。

硝酸銀の10%で、ヒ素量が5 μ g以上では暗褐色の表面に銀色の光沢のヒ素鏡反応が見られた。

硝酸銀紙は作成後直ちに使用する必要があり、30分以上経過したものは保存中に着色し使用できなかった。

硝酸銀濃度が10%ではとブランク試験での着色がみられる場合が多く、0.1 μ g以下は判定できなかった。

以上の結果から、再現性試験では硝酸銀の濃度は3%と0.5%の2つを使用し、0.1mg/L以下では0.5%を使用する事とした。



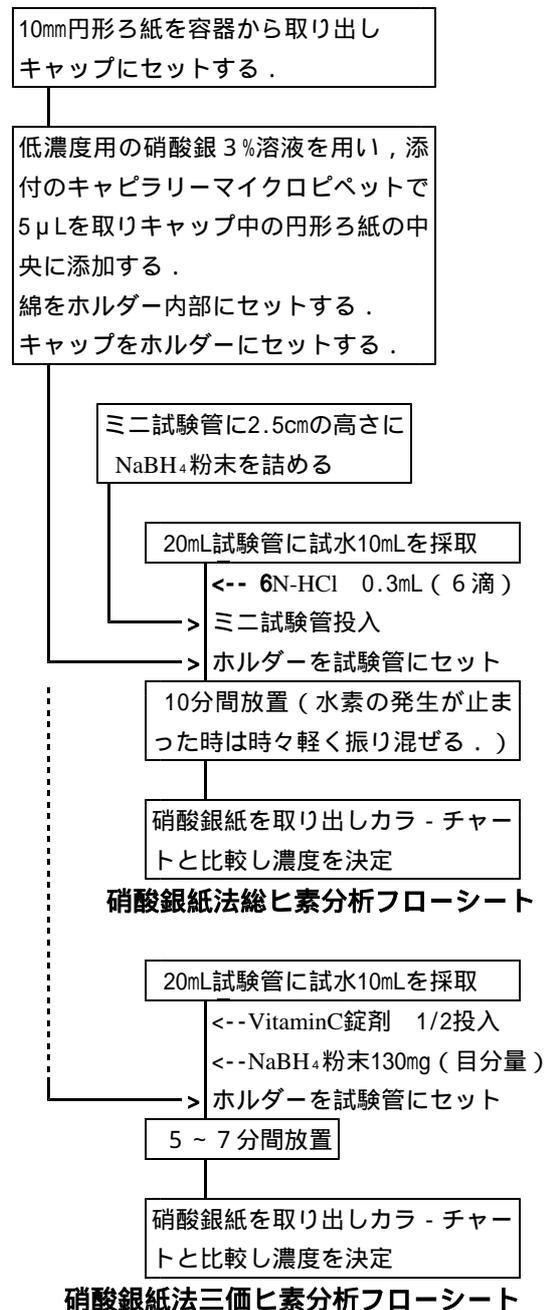
Fig. 2 Coloring situation of having changed the concentration of AgNO_3 and amount of arsenic

5. 硝酸銀紙法によるヒ素分析手順

硝酸銀紙法は飲料水中の低濃度ヒ素 $3 \sim 100 \mu\text{g/L}$ を測定することを目的に開発をしたもので、ヒ素 0.1mg/L 以上の高濃度においては、測定は可能ではあるが臭化水銀紙法に比べると精度、再現性ともに劣るが、水銀を使わない点が利点である。

環境水、井戸水中の低濃度のヒ素の存在形態は、ほとんど五価の場合が多いので、フィールド調査においては

まず次のフローに従い、総ヒ素を分析する。ヒ素が $100 \mu\text{g/L}$ 以上検出されたときは三価ヒ素の測定を続けて行う。



6. 再現性試験

3%硝酸銀 $5 \mu\text{g}$ を使用して、再現性を試みたのがFig.3である。発色が茶褐色で右に行くほど濃いはずだが、 $3 \sim 5 \mu\text{g}$ では一部ヒ素鏡を生成し白銀色が混じるので、白黒モードに変換した時は逆転して見えるが、実際は識別できる。10mL水試料中の $0.05 \sim 5.0 \mu\text{g-As}$ が検出範囲であった。同様に0.5%硝酸銀を使用して、 $3 \sim 50 \mu\text{g/L}$ の低濃度域での再現性試験の結果を Fig. 4 に示した。カラ

ーチャートと比較するとき0.5%硝酸銀での発色が黄土色であり、人の目には識別が容易であった。

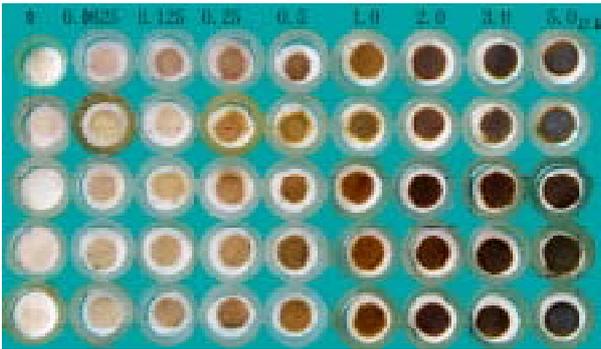


Fig. 3 Reproducibility examination in 3% silver nitrate paper



Fig. 4 Reproducibility examination in 0.5% silver nitrate paper

結果および考察

完成した硝酸銀紙法総ヒ素分析キットの構成を次に示した。このキットは100検体分の試薬等を含み、同時に2件の分析が可能である。



Fig. 5 Analysis kit in completed with silver nitrate paper

- 1) 水素化ホウ素Na粉(NaBH_4) 10g
- 2) 酢酸鉛綿 1g
- 3) ヒ素試験紙(直径10mm厚手濾紙) 100枚
- 4) 五価ヒ素 5ppm標準液 10mL
- 5) 20mLのガラス試験管(目盛目盛付 2本)
- 6) ヒ素試験紙ホルダー 2個
- 7) 穴明きキャップ 4個
- 8) ヒ素標準発色見本 2枚 (Fig.6 : 3%,0.5%硝酸銀用)

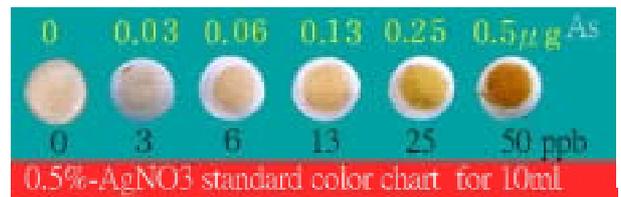


Fig. 6 Arsenic standard color chart

- 9) プラスチックのピンセット 1個
- 10) 硝酸銀 3%水溶液 2mL
- 11) 硝酸銀0.5%水溶液 2mL
- 12) 1~5 μL 目盛りマイクロピペット 4本

このキットを用いて飲料水適正検査用に当所に持ち込まれた井戸水50件を分析したところ (Fig.7) , 問題となる妨害は無く、すべて3 $\mu\text{g/L}$ 以下であった。本キットは飲用水質基準の10 $\mu\text{g/L}$ をチェックするに十分の感度を有していると思われる。

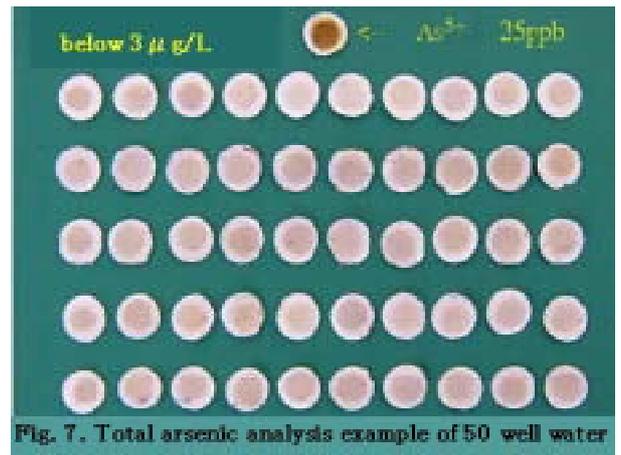
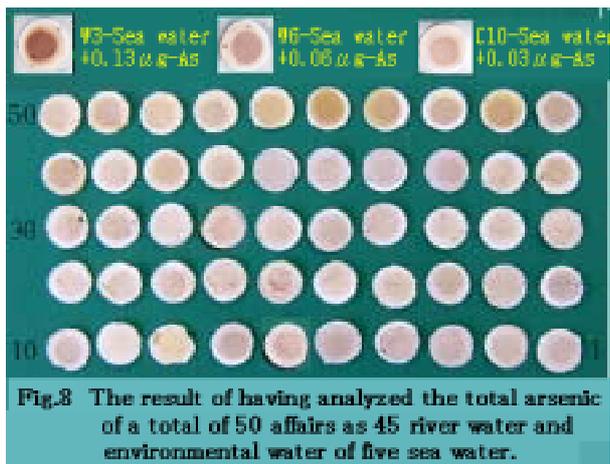


Fig. 7. Total arsenic analysis example of 50 well water

河川水45件、海水5件の環境水として合計50件の総ヒ素を分析した結果をFig.8 に示した。海水10mLに0.125 μg 、0.06 μg 、0.03 μg を添加した結果を併せて図中に示した。



環境水50件はいずれも0.06 μg (6 $\mu\text{g}/\text{L}$) 添加より明らかに発色が少なく、すべて5 $\mu\text{g}/\text{L}$ 以下である事は確認される。環境水最上段の右から6件は3 $\mu\text{g}/\text{L}$ 程度の呈色は確認されるが、にじんだ色は裏側まで浸透しており、ヒ素による反応で示されるくっきりした表面の色とは異なっておりヒ素による発色と区別可能であった。これを考

慮すると環境水50件の総ヒ素はすべて3 $\mu\text{g}/\text{L}$ 以下であると判定された。これら50件のICP-MSによる分析結果ではヒ素濃度1.8 $\mu\text{g}/\text{L}$ が最高値であった。

直射日光下の分析では、硝酸銀紙の感光着色が著しく、日陰でも分析時間の10分間に裏の変色が見られるので、屋外や日差しが強い窓際での分析の際には、黒いフィルムケースなどで、ヒ素試験紙ホルダーを覆う事が推奨される。

本法は水銀を使用しないことから保健所等における井戸水の簡易検査や環境水のスクリーニングに有用であると考えられる。

文 献

- 1) 第十改正日本薬局方, 33, ヒ素試験法, 725-728, 1981
- 2) 廣中博見: ヒ素分析用フィールドキットによる As^{3+} と As^{5+} の簡易分別定量法, 福岡市保健環境研究所報, 23, 120-122, 1997