

イオンクロマトグラフ - 誘導結合プラズマ質量分析計 (IC-ICP/MS) による水中ヒ素の形態別 (価数別) 分析方法の検討

小林 毅 東山裕美 折原智明 山口弘行 三觜 雄

要 旨

イオンクロマトグラフと誘導結合プラズマ質量分析計を組み合わせて用いるヒ素の形態別分析法を検討した。その結果、亜ヒ酸 (3 価のヒ素) とヒ酸 (5 価のヒ素) を分別定量し、その他、5 種類の有機ヒ素を分別することができた。

1. 緒 言

水中ではヒ素は様々な形態で存在しており、それらのヒトに対する毒性も異なっている。しかし現在、一般的に行われている分析法では、一種類のヒ素として測定されるため、その毒性は推測するしかない状況だった。札幌でも地下水にはヒ素が含まれることがあり、毒性の強い亜ヒ酸の濃度を知りたいとの声が強かった。そのような状況の下、近年、ヒ素の形態別分析の検討がいくつもなされてきた^{1), 2), 3)}。そこで当所でもそれらを参考にし、イオンクロマトグラフ (以下 IC) と誘導結合プラズマ質量分析計 (以下 ICP/MS) を組み合わせ、主に地下水中のヒ素の形態別分析を検討し、良好な結果が得られたので報告する。

2. 方 法

2-1 試薬

亜ヒ酸 (3 価のヒ素) の標準液は関東化学製のヒ素標準液 1 (As1000) を、ヒ酸 (5 価のヒ素) の標準液は SPEX Certiprep の Arsenic1000 $\mu\text{g/mL}$ (ICP 標準溶液 PLAS2-2Y 輸入元: 西進商事) を用いた。アルセノベタインとジメチルアルシン酸は産業技術総合研究所の認証標準物質を、アルセノコリン、モノメチルアルソン酸、ジフェニルアルシン酸は和

光純薬工業製を用いた。上記試薬はいずれもメルクミリポア製の Milli-Q 水で希釈して用いた。

2-2 装置及び測定条件

(1) イオンクロマトグラフの測定条件

装置: サーマフィッシャーサイエンティフィック製 ICS-1000

分離カラム: IonPac AG7 (4×50mm) / AS7 (4×250mm)

カラム温度: 30°C

溶離液: 「40m mol/L 炭酸アンモニウム + 0.1m mol/L EDTA」溶液をアンモニアで pH9.5 に調整

溶離液流量: 1.0mL/分

注入量: 100 μL

検出器: ICP/MS

(2) ICP/MS の測定条件

装置: サーマフィッシャーサイエンティフィック製 iCAP Q

高周波出力: 1550W

サンプリング位置: 5mm

使用ガス: アルゴン

キャリアガス流量: 1L/分

メイクアップガス流量: 14L/分

コリジョンガス: ヘリウム 5.5mL/分

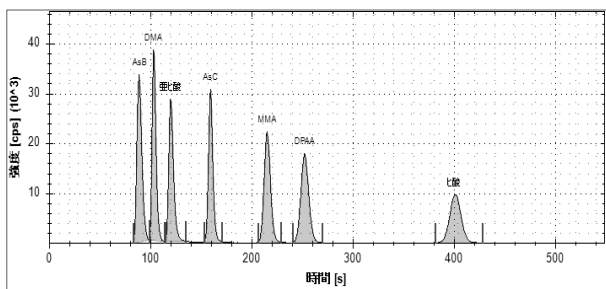


図1 ヒ素化合物のクロマトグラフ

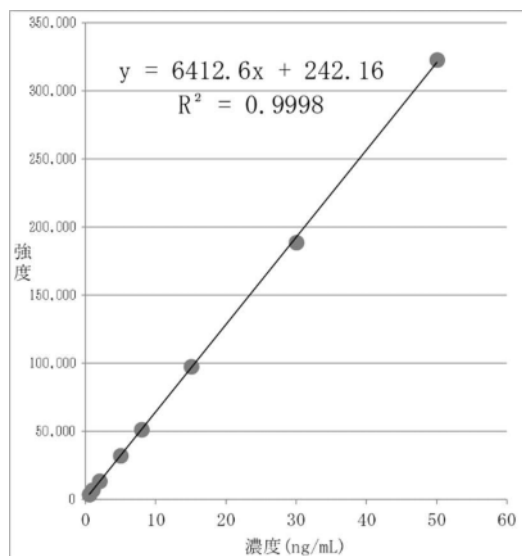


図2 亜ヒ酸の検量線

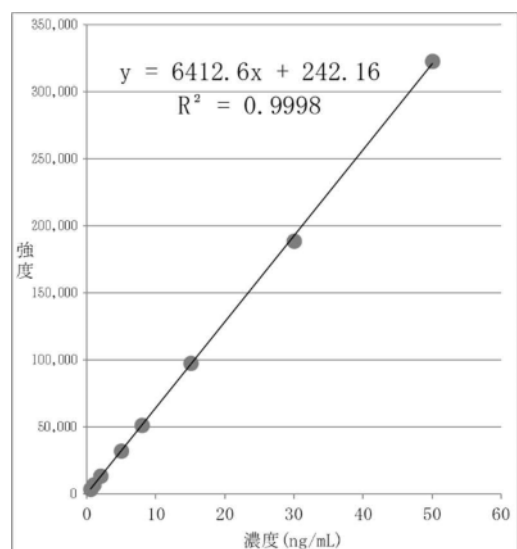


図3 ヒ酸の検量線

3. 結果と考察

3-1 ヒ素化合物の分離

今回の検討では無機ヒ素として亜ヒ酸 (3 価のヒ

素) とヒ酸 (5 価のヒ素) の 2 種類、有機ヒ素としてはアルセノバタイン (AsB)、ジメチルアルシン酸 (DMA)、アルセノコリン (AsC)、モノメチルアルソン酸 (MMA) 及びジフェニルアルシン酸 (DPAA) の 5 種類、計 7 種類のヒ素化合物の分離を検討した。これらは図 1 に示すとおり、完全に分離することができた。

3-2 検量線

今回は亜ヒ酸とヒ酸の定量を検討した。0.5 μg/L から 50 μg/L の範囲で亜ヒ酸及びヒ酸の検量線を作成したところ、図 2 及び図 3 に示すとおり良好な直線となった。なお、溶離液に 0.1mmol/L の EDTA を加えない場合、亜ヒ酸の検量線は同様に良好な直線となるがヒ酸の検量線は曲がり、定量は困難だった。

3-3 IDL 及び IQL

亜ヒ酸及びヒ酸の 0.5 μg/L 標準溶液を 7 回測定し装置検出下限値 (IDL) と装置定量下限値 (IQL) を求めた。結果は表 1 のとおりで、亜ヒ酸の IQL は 0.142 μg/L、ヒ酸の IQL は 0.131 μg/L だった。本分析法はイオンクロマトグラフと同じで、試料の前処理はメンブランフィルターでろ過するだけなので IQL が実質的に分析方法の定量下限値 (MQL) になる。したがって、目標としていた 0.5 μg/L の亜ヒ酸及びヒ酸を測定できることがわかった。

表 1 装置検出下限値 (IDL) と装置定量下限値 (IQL)

物質名	7回測定の 平均値 (μg/L)	標準偏差 (μg/L)	IDL (μg/L)	IQL (μg/L)
亜ヒ酸	0.513	0.014	0.055	0.142
ヒ酸	0.546	0.013	0.051	0.131

3-4 添加回収試験

地下水に亜ヒ酸及びヒ酸を 5.0 μg/L 添加しその回収率を調べたところ、亜ヒ酸で 93~96%、ヒ酸で 100~116%と良好な結果だった (表 2)。

3-5 従来法との比較

ヒ素を含有している地下水を今回の方法と従来法（硝酸分解後 ICP/MS で測定）で測定し、比較した（表 3）。いずれもメンブランフィルターでろ過した後測定した。従来法に比べると今回の方法では 1~2 割高い結果となったが、全く異なった原理の測定法の比較なので、概ね良好な一致と考える。

表 2 添加回収試験

物質名	試料名	添加濃度 (µg/L)	試料数	平均検出濃度 (µg/L)	回収率 (%)	変動係数 (%)
亜ヒ酸	地下水A	無添加	2	<0.5	—	—
		5.0	5	4.7	93	1.4
	地下水B	無添加	2	<0.5	—	—
		5.0	5	4.8	96	1.2
ヒ酸	地下水A	無添加	2	0.6	—	—
		5.0	5	5.6	100	2.2
	地下水B	無添加	2	<0.5	—	—
		5.0	5	5.8	116	1.7
	地下水C	無添加	3	1.0	—	—
		5.0	5	6.4	107	1.8

表 3 従来法との比較

試料名	IC-ICP/MS			ICP/MS
	亜ヒ酸 (µg/L)	ヒ酸 (µg/L)	亜ヒ酸 + ヒ酸 (µg/L)	ヒ素 (µg/L)
地下水D	<0.5	10.5	10.5	9.5
地下水E	<0.5	53.1	53.1	43.3
地下水F	<0.5	20.3	20.3	16.1

表 4 標準溶液保存性試験

物質名	保存条件	調製濃度 (µg/L)	検出濃度 (µg/L)		(残存率(%)) [※]	
			1週間		1ヶ月	
亜ヒ酸標準液	暗所5℃	5.0	5.1	(102)	5.1	(102)
		30.0	30.1	(100)	30.6	(102)
ヒ酸標準液	暗所5℃	5.0	5.2	(104)	5.2	(104)
		30.0	31.0	(103)	31.0	(103)

※ 残存率 (%) : 調製濃度に対する検出濃度の割合

3-6 保存性試験

地下水中の亜ヒ酸は大気中の酸素の影響で変化し易いことが予想され、試料の保存は想定していないので、標準溶液の保存性を検討した。亜ヒ酸及びヒ酸の 5.0 µg/L と 30 µg/L の標準溶液の 1 週間後と 1 ヶ月後の濃度変化を調べた。結果は表 4 のとおりで、1 ヶ月後でも変化は認められなかった。

3-7 内標準物質の使用

(1) 内標準物質の検討

今回の分析法は当初は絶対検量線法で、測定値の変動を補正する方法がなかったため、どうしても測定値の変動が大きくなった。このため、関連する過去の報告を調べ直したところ、標準液や試料にアルセノベタインを内標準物質（以下内標と略記）として添加している例があることがわかった。そこで、図 1 のクロマトグラムで内標の候補を検討したところ DMA は亜ヒ酸に保持時間が近すぎるので除外し、AsB、AsC、MMA、DPAA の 4 種類を内標として検討することにした（表 5 及び表 6）。その結果、亜ヒ酸は AsC と MMA を内標にした時に測定値の変動係数が小さくなり、ヒ酸は MMA と DPAA を内標にした時に測定値の変動係数が小さくなったことから両者に共通する MMA を内標に使うことにした。

(2) 内標を用いた IDL 及び IQL

内標を用いると IDL と IQL がどのように変化するか調べた（表 7）。その結果、亜ヒ酸、ヒ酸共に IDL、IQL が減少し、内標を使用した効果が確認できた。

(3) 内標を用いた添加回収試験

内標を用いて河川水に対して添加回収試験を行った（表 8）。回収率そのものは変わらなかったが変動係数は内標の無い場合に比べると半分程度に向上し、測定値の変動が減少することを確認できた。

4. 結 語

(1) 従来、一種類のヒ素としか測定できなかったヒ酸等 7 種類の無機及び有機ヒ素を分別することができた。

表5 亜ヒ酸の内標による変動係数の違い

(単位：%)

亜ヒ酸 濃度 ($\mu\text{g/L}$)	内標				
	内標 無し	AsB	AsC	MMA	DPAA
5	2.58	1.36	1.29	1.25	1.36
15	2.63	0.83	0.98	0.67	0.60
30	1.98	0.83	0.55	0.72	1.09
平均	2.40	1.01	0.94	0.88	1.02

測定回数：10回

表6 ヒ酸の内標による変動係数の違い

(単位：%)

ヒ酸 濃度 ($\mu\text{g/L}$)	内標				
	内標 無し	AsB	AsC	MMA	DPAA
5	3.86	0.90	1.03	0.78	0.86
15	1.44	2.20	1.37	1.34	0.96
30	4.40	1.98	1.86	1.80	2.01
平均	3.23	1.69	1.42	1.31	1.28

測定回数：10回

表7 装置検出下限値 (IDL) と装置定量下限値 (IQL)

MMA を内標に使用

物質名	7回測定 の 平均値($\mu\text{g/L}$)	標準偏差 ($\mu\text{g/L}$)	IDL ($\mu\text{g/L}$)	IQL ($\mu\text{g/L}$)
亜ヒ酸	0.531	0.007	0.028	0.071
内標無し	0.503	0.015	0.057	0.146
ヒ酸	0.540	0.008	0.033	0.085
内標無し	0.542	0.011	0.043	0.111

表8 添加回収試験

MMA を内標に使用

物質名	試料名	添加濃度 ($\mu\text{g/L}$)	試料数	平均検出 濃度 ($\mu\text{g/L}$)	回収率 (%)	変動係数 (%)
亜ヒ酸	河川水	無添加	2	<0.5	—	—
		5.0	5	5.3	106	1.3
	内標無し	無添加	2	<0.5	—	—
		5.0	5	5.1	103	2.3
ヒ酸	河川水	無添加	2	5.0	—	—
		5.0	5	10.6	111	1.1
	内標無し	無添加	2	4.9	—	—
		5.0	5	10.6	113	1.8

(2) イオンクロマトグラフの溶離液に EDTA を添加することでヒ酸についても $0.5 \mu\text{g/L} \sim 50 \mu\text{g/L}$ の範囲で検量線は直線となった。

(3) 亜ヒ酸の IQL は $0.071 \mu\text{g/L}$ 、ヒ酸の IQL は $0.085 \mu\text{g/L}$ で、目標とする定量下限値 $0.5 \mu\text{g/L}$ の測定が可能だった。

(4) 地下水試料に添加した時の回収率は、亜ヒ酸は 93~96%、ヒ酸は 100~116% と良好な結果だった。

(5) モノメチルアルソン酸を内標として用いることで測定値の変動を減少させることができた。

5. 文 献

- 1) 相澤貴子, 澤田恵枝, 浅見真理 他: 水中に存在するヒ素の化学形態別分離定量法と金属塩の影響, 環境化学, **9**, 4, 899-907, 1999
- 2) 松田敏明, 酒井徹志: (4) ICP-MS との複合分析技術による微量金属のスペシエーション, 環境技術, **31**, 2, 70-73, 2002
- 3) 篠原厚子, 千葉百子, 近藤雅雄 他: 高速液体クロマトグラフィー/コリジョンセル誘導結合プラズマ質量分析法によるヒト尿中のヒ素化合物のスペシエーション, 分析化学, **53**, 6, 589-593, 2004
- 4) 馬場浩司: 米のヒ素分析—形態別分析と簡易分析—, 第 33 回土・水研究会「水稻におけるヒ素の吸収抑制技術」講演要旨