

[自主研究]

電気化学的手法による地下水中ヒ素の オンサイト化学形態別分析法の開発

石山高 八戸昭一 佐坂公規 長森正尚 高橋基之

1 目的

ヒ素化合物による地下水汚染は、日本をはじめとするアジア地域で頻繁に報告されている。亜ヒ酸(As^{3+})、ヒ酸(As^{5+})などのヒ素化合物は、化学種に固有の毒性を有しており、環境条件下において容易にその化学形態が変化する。

本研究では、地下水中ヒ素のオンサイト化学形態別分析法を開発した。分析技術としては、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)を適用した。

2 方法

SV測定は、Nano-Band Explorer BT(Trace Detect社製、USA)で行った。対極には白金線(直径1mm)、参照電極には銀-塩化銀(Ag/AgCl)電極を用いた。

地下水試料の一定量及び6mol/L塩酸10mLを50mLのメスフラスコに分取し、標線まで水で希釈した。この試料溶液を電気化学セルに取り、溶液をかき混ぜながら-0.4Vで5分間、 As^{3+} 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0.9Vまで走査し、電流電位曲線(図1)のピーク面積から As^{3+} 濃度を測定した。 As^{5+} は試料溶液にチオ硫酸ナトリウムを添加し、予め As^{3+} に還元してからSV測定した。

3 結果

3.1 As^{3+} の分析

As^{3+} は、作用電極上に元素Asの形で析出する。本法では、 As^{3+} の析出効率が最も高かった金膜微小電極を作用電極として選定した。電解液は、バックグラウンド電流の安定性及び感度の観点から1.2mol/L塩酸とした。電解電位を負電位に設定するほど、 As^{3+} のピーク面積は増加した。ここでは、 As^{3+} の析出に十分な加電圧が得られた-0.4Vを電解電位として選択した。操作性を考慮し、電解時間は5分とした。

ピーク面積で作成した As^{3+} の検量線は、0.5~20 μ g/Lで原点を通る直線となった。 As^{3+} 0.2 μ g/Lの繰り返し測定から求めた検出限界は、電解時間5分で0.07 μ g/Lであり、水素化物発生/原子吸光法(公定法)と同程度の感度が得られた。

3.2 無機態ヒ素($As^{3+}+As^{5+}$)の分析

As^{5+} は、そのままSVで測定することができない(図1)。そこで無機態ヒ素($As^{3+}+As^{5+}$)は、試料溶液にチオ硫酸ナトリウムを添加し、すべてのヒ素を As^{3+} にしてから分析した。

チオ硫酸ナトリウム濃度を増加すると As^{5+} の還元は促進され、0.1mmol/L以上でピーク面積は一定値に達した。 As^{5+} の還元効率を考慮して、チオ硫酸ナトリウム濃度は0.5mmol/Lとした。

As^{5+} の検量線は、0.5~20 μ g/Lで原点を通る直線となった。 As^{5+} 0.2 μ g/Lの繰り返し測定から求めた検出限界は、電解時間5分で0.1 μ g/Lであった。チオ硫酸ナトリウムの共存下、 As^{5+} 及び As^{3+} の標準液でそれぞれ作成した検量線は、よく一致した(図1)。 As^{5+} 濃度は無機態ヒ素と As^{3+} の濃度差から算出できるため、本法は形態別分析として適用できる。

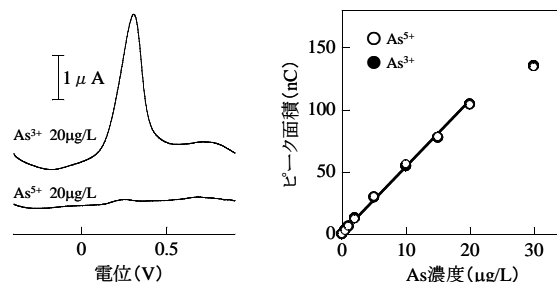


図1 ヒ素の電流電位曲線(左)と検量線(右)

3.3 湧水中ヒ素のオンサイト化学形態別分析

ヒ素汚染が懸念された湧水を採水して現場でSV測定した。ヒ素はすべての湧水で検出され、特に湧水Cには高濃度のヒ素が含まれていた(表1)。化学形態別分析の結果、ヒ素の大部分は As^{3+} の形で存在することが分かった。SVにより得られたヒ素濃度は、公定法とほぼ一致した(表1)。

表1 湧水中ヒ素のオンサイト化学形態別分析結果 (mg/L)

試料	オンサイト分析		公定法
	As^{3+}	$As^{3+}+As^{5+}$	
湧水A	0.024	0.030	0.027
湧水B	0.036	0.042	0.033
湧水C	0.26	0.27	0.26

4 今後の研究方向

汚染が認められた地下水周辺の地質を分析して、ヒ素の溶出メカニズムと地質構造の関係について解析する。