

## 水道水試験の試料保存のために加えられた硝酸の ヒ素定量に及ぼす影響について

丹 沢 照 子 笠 井 和 平

### はじめに

昭和53年8月31日付、厚生省令第56号<sup>1)</sup>により、水道法に基づく水質基準及び検査方法が改定され、54年4月1日から施行されている。特に検査方法は大幅に改定されたが、その1つに「試料の保存方法」がある。

旧基準では、この点については全く規定されていなかったが、今回の改定で、水銀・銅・鉄・マンガン・亜鉛・鉛・カドミウム・ヒ素の8項目については、精洗したガラスまたはポリエチレンビンに試料を採取し、試料1*l*につき硝酸2*ml*を加え、吸着・凝集などによる成分の損失を防ぐこととしている。そして、これら8金属のうち、ヒ素の検査では前処理として塩酸を加えて加熱濃縮を行なうが、添加された硝酸は残留したままの状態 で定量操作に移っている。

しかし、JISの工場排水試験方法<sup>2)</sup>、下水試験方法<sup>3)</sup>衛生試験法<sup>4)</sup>などでは、含有される有機物を分解するために、硫酸と硝酸の混液が用いられているが、これらの試験法では、分解の最終段階で試験溶液中に、硝酸、塩素、塩素酸などの酸化剤の残留を防止するために、硫酸の白煙が発生するまで加熱するか、又はシュウ酸アンモニウムや尿素を加えて硫酸の白煙が発生するまで加熱して、これらの妨害物質の除去を行なっている。

我々はこの点に疑問をいだき、添加された硝酸のヒ素定量に及ぼす影響について検討した。

一方、定量操作中、ヒ化水素の吸収液にピリジンを溶媒として用いているが、ピリジンは悪臭が著しく、毒性の点からもルーチン試験として好ましくないことは周知のとおりである。そこで吸収液にピリジンの代わりに、最近多く用いられ始めている、プルシン・クロロホルムを用いる方法<sup>5)</sup>についても比較検討したので、併せて報告する。

### 試験方法

水道法のヒ素試験操作の項に従い、試料水200*ml*をとり塩酸を加えて加熱濃縮する。これにヨウ化カリウム溶液、塩化第一スズ溶液及び砂状亜鉛を加え、発生した

ヒ化水素をジエチルジチオカルバミン酸銀・ピリジン溶液に吸収、発色させた後、535nmで吸光度を測定した。

また、プルシン・クロロホルム法は、試験操作はピリジン法と同様に行ない、吸収液としてジエチルジチオカルバミン酸銀—プルシン・クロロホルム溶液(ジエチルジチオカルバミン酸銀250mg, プルシン100mg, クロロホルム100*ml*)を用い、510nmで吸光度を測定した。

### 結果及び考察

#### 1. プルシン・クロロホルム法の検討

ヒ素標準液を段階的にとり、吸収液にピリジン及びプルシン・クロロホルムを用いて、並行して試験した結果を表1に示した。

それぞれの検量線を作成したところ、良好な直線関係が得られ、回帰直線式もピリジンでは  $y = 0.0289x + 0.0072$ , プルシン・クロロホルムでは  $y = 0.0302x + 0.0024$  となった。また両者間の相関係数は0.9948, 回帰式は  $y = 1.041x - 0.004$  となり、両者の検量線はほぼ一致した。

また、水道原水の実試料(塩酸2*ml/l*で保存)を用いて、それぞれにヒ素標準液を一定量10µgを加えて定量し、ヒ素の回収率をみた。ピリジンとプルシン・クロロホルムを対応させながら行なった。3回のくり返し実験の結果は表2に示したが、ヒ素回収率平均値の差を検定したところ危険率5%で有意差のないことがわかった。

呈色の安定性についても、ヒ化水素を吸収させたのちの吸光度の経時変化を追ってみたが、表3に示すように、1時間放置後でも吸光度の減少はほとんどみられなかった。

以上の結果から、プルシン・クロロホルムはピリジンに代わり得る有効な吸収液であると思われる。ピリジンの難点である臭気や毒性のことも考え合わせて、以下の実験は、プルシン・クロロホルムを主に用いて行なった。

#### 2. 硝酸の影響

硝酸を1*l*につき2*ml*の割合で添加した精製水を200

表1 ヒ素標準液の吸光度

As 添加量	吸 収 液	
	ピリジン(x)	ブルシン・クロロホルム(y)
2 μg	0.060	0.060
	0.073	0.072
	0.071	0.056
5 μg	0.135	0.161
	0.141	0.160
	0.170	0.152
10 μg	0.286	0.275
	0.289	0.316
	0.311	0.300
20 μg	0.590	0.584
	0.604	0.616
	0.564	0.627

回帰直線式及び相関係数  
 $y = 1.041x - 0.004$   
 $r = 0.9948$

表2 実試料を用いたヒ素回収率

単位：%

試料 No.	吸 収 液					
	ピリジン			ブルシン・クロロホルム		
1	95	91	104	98	92	98
2	91	87	95	92	82	89
3	97	88	94	102	96	103
4	91	95	97	95	92	89
5	97	104	95	108	100	101

試料：水道原水 (HCl 2 ml/l で保存) 200 ml に As 10 μg 添加

表3 呈色の安定性

放置時間 (分)	吸 光 度	
	ピリジン	ブルシン・クロロホルム
0	0.307	0.368
30	0.308	0.368
60	0.307	0.367
90	0.307	0.366
120	0.305	0.365

As 10 μg 添加

表4 硝酸 2 ml/l を添加した検水のヒ素回収率

As 添加量 μg	回 収 率 (%)					
	ピリジン			ブルシン・クロロホルム		
5	0	0	0	0	0	0
10 (水質基準)	10	0	0	0	0	0
20	16	7	0	6	0	5
50	21	15	30	11	14	20

表5 ヒ素定量に及ぼす硝酸イオン濃度の影響

NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (約 mg/l)	ヒ 素 回 収 率 (%)	
	HNO <sub>3</sub> 使用	KNO <sub>3</sub> 使用
10	98	101
20	103	100
30	101	100
40	103	104
50	106, 98	104, 107
100	98	98
200	96, 105	97, 99
300	93	93
400	91	91
500	90, 89	85, 82
600	87	81
700	79	76
800	75	77
900	63	62
1,000	64	55

精製水に As 10 μg 添加  
 吸収液：ブルシン・クロロホルム

表6 検水中の硝酸イオン濃度

検 水	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 定量値 (mg/l)	
	濃縮操作前	濃縮操作後
精 製 水		1,400
		1,400
	1,600	1,600
		1,400
		1,400
水 道 原 水	1,400	1,300
	1,600	1,300
	1,600	1,400
	1,700	1,500
	1,700	1,400

硝酸 2 ml/l 添加  
 定量法：Cd-Cu カラム還元法  
 5,000倍希釈して定量



ml ずつ取り、それにヒ素標準液を段階的に加え、水道法にしたがって試験した。その結果は表 4 のとおりであるが、どちらの吸収液を用いてもヒ素回収率は50%にも満たない低回収率となった。

水道法の「0.05 mg/l 以下であること」という水質基準に照らし合わせてみると、検水量が 200 ml なので 10 μg が水質基準値となるが、10 μg のヒ素を添加しても、回収率は 0 ~ 10% で、ヒ素は定量限界以下という結果になってしまう。

このことから、硝酸を添加した検水のヒ素定量値は、全く信頼できないものであると言える。

次に、ヒ素定量を妨害する硝酸の濃度について検討してみた。方法としては、濃縮は行わずに約 40 ml の水に硝酸及び硝酸カリウム溶液を用いて、硝酸イオン濃度が段階的になるように加え、ヒ素は 10 μg を添加して試験し、ヒ素回収率をみた。

その結果は、表 5 に示したように、硝酸と硝酸カリウムのヒ素回収率はほとんど近い値を示し、硝酸イオン濃度が 200 mg/l 以下では、ヒ素はほぼ100%回収される。300mg/l を越えると、硝酸イオン濃度が上がるにつれてヒ素回収率は低下していく。改訂水質基準の検査方法で、保存のために加える硝酸イオン濃度は、計算上約 1,600 mg/l にも達するので、ヒ素定量に影響がでくするのは当然のことと言える。

そこで、実際に硝酸イオンを定量した。精製水は 1 l につき硝酸 2 ml を添加したものを 200 ml ずつ分取して試験し、水道原水は 5 検体の水に、それぞれ硝酸を加えて試験した。結果は表 6 に示したように、濃縮操作後の硝酸イオン濃度は、いくらか減少してはいるが、ほとんどそのままの形で残存していると考えられる。

硝酸を添加した場合に、ヒ素定量を妨害する原因物質として考えられるものは、硝酸そのもの、硝酸イオン、加熱濃縮の過程でできる塩酸等との反応物質など幾つか挙げられるが、以上の実験結果から考えてみると、少なくとも、一定量以上の硝酸イオンの存在によりヒ素定量が妨害されるのは確かである。

### 3. 塩濃度の影響

水道原水を用いて、ヒ素定量に及ぼす影響を塩濃度の面から検討してみた。

塩濃度の目安として、導電率を利用した。ここで用いた導電率範囲には、一般の水道原水のほぼ80%以上が含まれる。

実験方法は、1 l につき 塩酸 2 ml を添加して保存したヒ素を含有しない水道原水 200ml に、ヒ素10μg を加えて水道法にしたがって定量し、ヒ素回収率をみた。

結果は表 7 のとおりであり、通常の水道水程度の塩濃

度では、ヒ素定量に及ぼす影響はほとんどないと考えられる。

### 4. 水道法と JIS の工場排水試験方法の比較

水道法と JIS の工場排水試験方法<sup>6)</sup>とを並行して、ヒ素定量を行なった。濃縮操作はせずに、約 40 ml の精製水にヒ素 10 μg を添加し、硝酸は硝酸イオンとして約 1,000 mg/l となるように加えて試験した。

その結果は表 8 に示したが、JIS 法によるヒ素回収率は水道法より更に低い値となってしまった。両法の試薬添加量を比較してみると、表 9 のように、JIS 法はヨウ化カリウム溶液は 4 倍、砂状亜鉛は 1.7 倍となっている。それにもかかわらず、JIS 法のヒ素回収率が低いことから、残る塩化第一スズ溶液の増量によるヒ素回収率への影響を更に検討した。

表 7 ヒ素定量に及ぼす塩濃度の影響

試料 No.	導電率 (μS/cm)	ヒ素回収率 (%)			
		1	2	3	4
1	51	103	101	91	99
2		95	107	92	95
3		96	104	88	89
4		90	108	97	102
5	150	89	92	90	(22)
6		93	104	97	100
7		(67)	106	(52)	99
8		96	100	92	105
9	151	90	103	88	97
10		90	103	90	94
11		96	106	96	101
12		93	97	88	102
13	250	92	94		(78)
14		90	102	99	94
15		84	108	104	102
16		96	(77)	92	99

試料：水道原水 (HCl 2 ml/l で保存) に As 10 μg 添加

(数値) : Dixon の棄却検定を行なった結果棄却されたもの

表8 水道法及び JIS の工場排水試験方法によるヒ素回収率の比較

単位：%

水道法	JIS 法
64	23
72	27
76	35
77	33

硝酸イオン約 1,000 mg, As 10 µg 添加

表9 水道法及び JIS の工場排水試験方法の定量操作で用いる試薬の比較

試験法	KI 溶液	SnCl <sub>2</sub> 溶液	砂状亜鉛
水道法	15% 5 ml	40% 1 ml	3 g
JIS 法	20% 15 ml	4% 5 ml	5 g

表10 ヒ素回収率に及ぼす SnCl<sub>2</sub> 添加量の影響

単位：%

	40% SnCl <sub>2</sub> 添加量 (ml)			
	1	2	3	4
水道法	72	76	97	103
	64	89	99	102
	76	84	102	97
	77			100
JIS 法	45	84	90	103
	47	84	88	97
	57	80	92	101

硝酸イオン約 1,000 mg/l, As 10 µg 添加

表11 硝酸 2 ml/l 添加時のヒ素回収率に及ぼす SnCl<sub>2</sub> 量の影響

単位：%

No.	40% SnCl <sub>2</sub> 添加量 (ml)						
	2	3	4	5	6	7	8
1	44	74	85	82	94	88	100
2	53	71	82	77	89	89	104
3	51	68	91	80	92	100	100
4	47	68	83	84	95	100	100

As 10 µg 添加

## 5. 塩化第一スズ溶液の影響

精製水に、硝酸を硝酸イオンとして約 1,000 mg/l とするように加え、40%塩化第一スズ溶液添加量を増加させていったところ、表10に示すとおり水道法も JIS 法も 4 ml の添加でヒ素はほぼ100%回収された。

そこで実際に、改訂水質基準の検査方法で規定されているように、1 l につき硝酸 2 ml を添加した精製水について、塩化第一スズ溶液の量のみを変えて水道法により試験した。

その結果、表11に示すとおり40%塩化第一スズ溶液を 8 ml 添加することによって、ほぼ100%のヒ素回収率が得られた。

## ま と め

以上の実験から次のような結果を得た。

- 1) ヒ化水素の吸収液の溶媒として、プルシン・クロロホルムはピリジンと比較して遜色のない結果が得られた。臭気の少ない点を考えると、プルシン・クロロホルムはピリジンに代わる有効な吸収液であると思われる。
- 2) ヒ素試験用の試料保存に硝酸を添加することは不相当である。

改良法として、硝酸添加を JIS K 0102<sup>7)</sup> で採用しているように塩酸添加にするか、あるいは硝酸添加はそのまま、40%塩化第一スズ溶液添加量を 8 ml 以上にするという、2つの方法が考えられる。しかし、量的に考えてみた場合、後者より前者の硝酸を塩酸に変更することの方が望ましいと思われる。

(1979年第16回全国衛生化学技術協議会年會にて発表)

## 文 献

- 1) 厚生省：厚生省令第56号，昭和53年8月31日
- 2) JIS K 0102，工場排水試験方法，12～13 (1974)
- 3) 日本下水道協会：下水試験方法，56～58 (1974)
- 4) 日本薬学会：衛生試験法注解，273～275，金原出版 (1973)
- 5) 山本勇麿ら：分析化学 21，379～383 (1972)
- 6) JIS K 0102，工場排水試験方法，141～142 (1974)
- 7) JIS K 0102，同上，3 (1974)