

# 鉱山坑廃水中のひ素の化学形態分析

富田 恵一\*, 若杉 郷臣\*, 明本 靖広\*, 阿賀 裕英\*

## Chemical Form Analysis of Arsenic in Mine Drainage

Keiichi TOMITA\*, Motoomi WAKASUGI\*, Yasuhiro AKEMOTO\*, Hirohide AGA\*

キーワード：ひ素, 化学形態分析, 高速液体クロマトグラフィー, ICP質量分析法, 鉱山排水

### 1. はじめに

北海道内には、天然由来の有害元素を含む種々の地質がある。特にひ素は様々な種類の地質からの溶出リスクが知られているだけでなく<sup>1)</sup>、金属鉱山や硫黄鉱山の坑廃水は排水基準(0.1mg/L)を超えていることもある。一般に、坑廃水はその流出を止めることは困難であり、付近の河川水への流入による水質悪化を防ぐためには継続的な処理が必要となる。

ひ素はⅢ価、Ⅴ価を中心に多くの無機及び有機化合物が存在し、その化学形態により毒性や反応性が異なることが知られている<sup>2, 3)</sup>。例えば、工場排水からの水酸化鉄によるひ素の除去プロセスでは、ひ酸は亜ひ酸に比較して水酸化鉄と共沈しやすい<sup>4)</sup>。

また、坑内水中の各種元素の化学形態を知ること、安全性の観点から立ち入れない休廃止鉱山内部の状況を推測するための重要な情報を得ることができる<sup>5)</sup>。したがって、毒性など試料の性状を知る目的だけでなく、排水からの分離除去などの各種無害化処理やひ素溶出の原因の推定のためにも化学形態別に定量することは重要である。

そのため、分別定量法に関する検討が古くからなされており、水素化物発生法<sup>6)</sup>、コールドトラップ法<sup>7)</sup>、共沈分離法<sup>8)</sup>など多くの報告がある。しかし、水素化物発生法では、例えばアルセノベタインは全く水素化物を生成しないなど、測定できる化学種が限定されるだけでなく、差数法での定量を行わなければならないことから精確性の点で問題がある。また、コールドトラップ法や共沈分離法では煩雑な前処理が必要となるといった課題がある。

近年、多くのひ素の化学種を高感度に定量可能な方法として、イオン交換モードによる高速液体クロマトグラフィー(以下HPLC)とICP質量分析装置(以下、ICP-MS)を接

続して分離定量するHPLC-ICP-MSによる定量方法も開発されている<sup>9)</sup>。しかし、この方法は使用する溶離液のpHが9程度と高く、鉱山坑廃水のような鉄含有量が高い試料では水酸化鉄の沈殿が生じ、流路の閉塞やひ素が共沈してしまうことによって定量が困難になるため、鉄をあらかじめ分離する前処理操作が必要となる。さらに、使用するカラムも比較的高額で、かつ試料に含まれる夾雑物により容易に劣化し寿命が短いなどの欠点もある。

そこで本研究では、前処理操作を省略できる方法として、鉄の沈殿が生成しにくい酸性条件下での分離が可能で、かつ安価なオクタデシル基化学結合型シリカゲル(以下ODS)カラムを使用し、イオン対形成-逆相モードによるHPLC-ICP-MS<sup>10)</sup>を用いて坑廃水のひ素の化学形態別定量を行うための分析条件の検討を行い、さらに実際の休廃止鉱山坑廃水試料について適用した。

### 2. 実験

#### 2.1 装置及び試薬

ひ素の化学種の分離に用いる高速液体クロマトグラフ装置として、HPLCシステム(東ソー株式会社 SD-8020, PX-8020+CCPM-II, CO-8020型)、マイクロシリンジによる手動注入)を用い、汚染や流路への吸着を避けるため接液部の大部分をPEEK樹脂製部材により構成した。分離カラムは東ソー株式会社 ODS-100V(3 μm)4.6mm×150mmに同等品のカラム長250mmタイプを直列接続してカラム長400mmとして用いた。

使用したひ素標準品試薬及び干渉検討用試薬を表1に示す。ひ素化合物標準品のうちAB及びACは少量のメタノールに溶解してから、その他の標準品はそのまま純水で溶解して定容後、ICP発光分光分析装置(株式会社島津製作所, ICPS-8100, 以下ICP-AES)によりひ素濃度を標定し、適宜希釈して使用した。なお、溶解・希釈等に使用した純水は、すべて超純水製造システム(オルガノ株式会社, PURELAB ultra)で精製したものを使用した。

\* エネルギー・環境・地質研究所

Research Institute of Energy, Environment and Geology

事業名：公募型研究

課題名：石灰質未利用資源の休廃止鉱山対策への利用可能性に関する検討

表1 使用したひ素標準品試薬及び干渉検出用試薬

試薬	略号	メーカー	グレード
<b>ひ素標準品</b>			
亜ひ素ナトリウム	As(III)	和光純薬工業	
ひ素水素二ナトリウム七水和物	As(V)	和光純薬工業	特級
メチルアルソン酸	MMA	和光純薬工業	
ジメチルアルシン酸	DMA	和光純薬工業	
トリメチルアルシノキサイド	TMAO	トリケミカル	
よう化テトラメチルアルソニウム	TeMA	トリケミカル	
アルセノベタイン	AB	和光純薬工業	
臭化アルセノコリン	AC	和光純薬工業	
<b>干渉検出用</b>			
硫酸鉄(II)七水和物		半井化学薬品	一級
硫酸		関東化学	特級

溶離液の組成を表2に示す。溶離液組成のうち、1-ブタン  
スルホン酸ナトリウム及び水酸化テトラメチルアンモニウム  
の添加はそれぞれ、カチオン態とアニオン態のひ素化合物と  
イオン対を形成し、固定相のODSと疎水性相互作用を持た  
せ、逆相モードによる分離を行うためである。マロン酸は  
pH緩衝と錯体形成によるFeの沈殿防止、メタノールはピー  
クのテーリングを防ぐために添加している<sup>9)</sup>。流速は0.5mL/  
min、カラム温度は40℃とした。また、検出器としてICP-MS  
(アジレント・テクノロジー株式会社, 7700x)を使用し、  
HPLCのカラムからの流出液はICP-MSのネブライザーに直  
結して導入した。主な測定条件を表3に示す。それ以外は装  
置の標準的な測定条件とした。また、塩素アルゴン化合物  
(<sup>40</sup>Ar-<sup>35</sup>Cl)がひ素と同重体で、干渉する可能性があるため、  
塩素の質量数であるm/e=35も測定し、ひ素の質量数m/e=  
75に対して干渉がないことを確認した。また、各種試料の鉄、  
全ひ素濃度の測定にはICP-AESを用い、ネブライザーによ  
る直接噴霧法で測定した。

表2 HPLCにおける溶離液の組成

試薬	グレード	濃度
1-ブタンスルホン酸ナトリウム		10mM
マロン酸	一級	4mM
水酸化テトラメチルアンモニウム	精密分析用	4mM
メタノール	HPLC用	0.5%
硝酸	電子工業用EL	pH2.5または3.0に調製

すべて関東化学製を使用

表3 ICP-MS測定条件

測定質量数(m/e)	75, (35)
滞在時間(ms)	10
測定時間(s)	0.1
コリジョンガス	He
コリジョンガス流速(mL/min)	4.2

## 2.2 供試試料

北海道内の休廃止鉱山Aにおいて、坑道から排出されてい  
る坑内水と坑道湧水が混合された坑廃水を対象として、2019  
年7月9日～2020年1月7日の間、数日から1ヶ月に1回の  
間隔で、現地水処理プラントの手前からポリプロピレン製び  
んに約50mL採水した。極力ひ素の化学種が変化しないよう、  
採水後直ちに約0℃に保持して運搬、帰所後そのまま-30℃  
冷凍庫に移し、測定直前まで冷凍保管した。予備試験のため  
2019年5月22日に採取した坑廃水試料の測定結果を表4に示  
す。

表4 坑廃水の分析結果例(2019年5月22日採水)

水温(℃、現地)	14.6
pH	1.8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	1863
Fe(mg/L)	268
Ca(mg/L)	69
As(mg/L)	6.4

## 2.3 HPLC分析条件の検討

本方法では、溶離液に含まれる多量のナトリウム塩が、  
ICP-MSのスキマーコーン等へ付着し閉塞等が起こること  
による測定への影響が懸念されたが、6時間程度の測定にお  
いては、影響が見られず、分析値が安定していることを確認し、  
以下の検討を行った。

### 2.3.1 溶離液のpHの影響

溶離液のpHが分離に影響を与える可能性があることから、  
pHを3.0と2.5の2条件で、As(III)、As(V)、MMA、DMA  
をそれぞれ約100µg/L含む混合液を測定した。

### 2.3.2 試料を注入する時間の影響

標準品混合溶液の測定時において、無機ひ素、特にAs(V)  
のピーク強度が不安定になる場合が見られた。この原因と  
して試料の注入時間等が影響を及ぼしている可能性が考えら  
れたことから、4種混合標準液を純水で希釈定容してマイク  
ロシリンジに採取し①直ちに注入、②15min後に注入、③  
pH3.0の溶離液で希釈定容してマイクロシリンジに採取し直  
ちに注入、の3種条件について比較した。

### 2.3.3 鉄の影響

鉱山廃水には多量のFe(II)が含まれることから、測定に  
与える影響について確認するため、As(III)、As(V)、MMA、  
DMAについてひ素として約100µg/L含む単独溶液と、それ  
ぞれに坑廃水に含まれる鉄がすべてII価であると仮定し、それ  
ぞれの標準液にFe(II)300mg/L(硫酸によりpH約2.5)を  
添加した液を調製し、HPLC-ICP-MSによる測定を実施し  
た。なお、このときの溶離液はpH3.0、分離カラム長は250mm  
とした。

## 2.4 ひ素化合物標準品混合溶液の分離

実坑廃水の測定に先立ち、8種類のひ素化合物標準品の混  
合溶液(硝酸を添加しpH約2とした)について分析を行い、  
各化学種の分離を確認した。

## 2.5 実鉱山坑廃水の化学形態別定量

前節で得られた分析条件により、実鉱山坑排水について化  
学形態別定量を行った。ただし、実試料の予備試験では、保  
持時間が長いAB、TMAO、TeMA、ACは検出されなかった

ことから、分析時間及びアルゴンガスの節約のため、As(III)、As(V)、MMA、DMAのみの定量とした。また、試料は鉄を含むことから希釈液の安定性を考え、鉄に対する錯形成能を持ち酸性である溶離液 (pH2.5) により1/100倍に希釈して測定した。定量方法は、クロマトグラムにおける各化学種ごとのピーク面積を、直前に測定した各標準物質100 µg/Lのピーク面積と比較することで行った (一点検量線法)。なお、As(III)原液は一部がAs(V)に酸化されていたため、As(III)原液を加えた標準液についてはAs(III)及びAs(V)の濃度を補正した。また、As(III)、As(V)はピークのテーリングが見られるが、有機態のひ素の濃度は無機ひ素に比較して小さいことから、MMA、DMAのピーク面積はAs(III)、As(V)のテーリングをベースラインとしてピーク面積を算出して定量した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 溶離液のpHの影響

溶離液のpHを3.0及び2.5に調製して測定した結果を図1に示す。いずれもAs(III)とMMAとの分離が完全ではないが、溶離液のpHが3.0と2.5ではAs(III)の保持時間はほとんど変化しないのに対して、MMAの保持時間はpH2.5の場合に長くなりAs(III)とMMAの分離がやや改善されることがわかった。なお、溶離液のpHを下げることで更なる分離の改善が期待できるが、カラムの使用下限pHが2.0であることから、カラムの劣化等を考慮し、より低いpH条件での検討は行わなかった。

#### 3.2 試料を注入する時間の影響

標準液の希釈方法及び注入までの時間の影響についての結果を図2に示す。なお、各クロマトグラムのスケールは同一である。希釈し直ちに注入した標準液のAs(V)のピークはほぼ同じで、安定して測定できることがわかった (図2①及び③)。一方で、マイクロシリンジで分取して15min保持した後に注入した場合ではAs(V)のピークが小さくなる傾向が見られた (図2②)。これはHPLCへの試料の注入に用いたマイクロシリンジの影響が考えられる。マイクロシリンジ

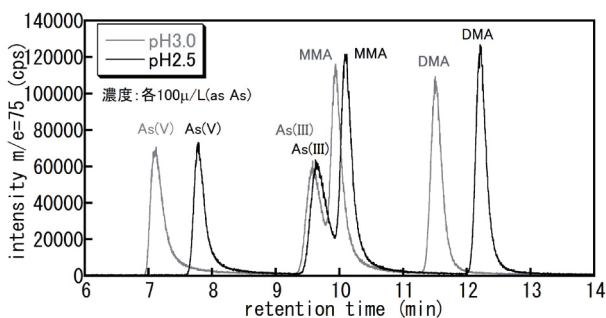


図1 溶離液のpHがひ素化合物の保持時間へ及ぼす影響

はステンレス製のピストンで試料を装置へ注入するが、このピストンがシリンジ内面との摩擦で削れて付着した鉄粉へ溶液中のAs(V)が長時間接触していることで吸着除去されてしまっている可能性が考えられる。そのため、マイクロシリンジで試料を注入する場合、試料及び標準液はシリンジ内で長時間保持せず、直ちに注入し測定する必要がある。

また、マイクロシリンジから直ちに注入した場合については、純水①及び溶離液③と希釈液を変えたことによる各ピークの大きさへの影響は見られなかったことから、どちらの液で希釈しても影響がないことがわかった。

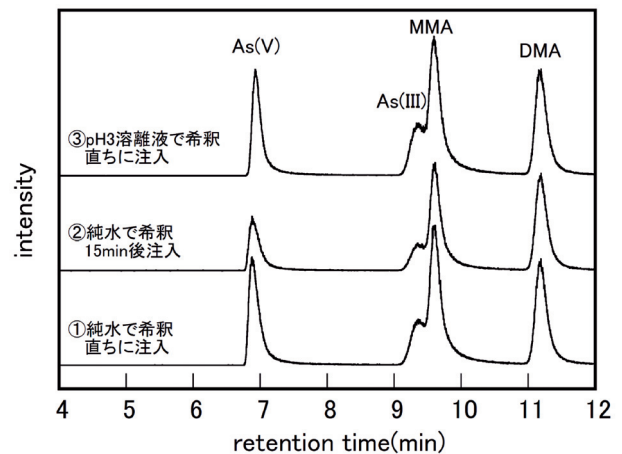


図2 標準液の希釈方法及び注入までの時間の影響

#### 3.3 鉄の影響

ひ素の化学種それぞれについて鉄(II)の共存の有無によるクロマトグラムを図3に示す。各ひ素の化学種について鉄の共存による分離能の低下はほとんど見られなかった。これより、鉄(II)が300mg/L共存する条件でもひ素は化学形態別に測定することが可能であることがわかった。実試料の測定では、1/100程度に希釈して測定するため、鉄の影響はさらに小さくなると考えられる。

#### 3.4 ひ素化合物標準品混合溶液の分離

表1に示した8種類のひ素化合物標準品の混合溶液のクロマトグラムを図4に示す。これより、表3に示した条件(pH 2.5)で、測定液はマイクロシリンジに分取して直ちに測定することにより、これら8化学種の分離測定が可能であることが確認できた。

#### 3.5 実鉱山坑廃水の化学形態別定量

検量線に使用した混合溶液のクロマトグラムを図5に、本方法を実試料に適用し測定したクロマトグラムの一例を図6に示す。試料測定時には図に示した4化学種以外のピークは見られなかった。約6ヶ月にわたり採水した坑廃水について、採取日ごとの無機態及び4化学種の合計のひ素の濃度変化を

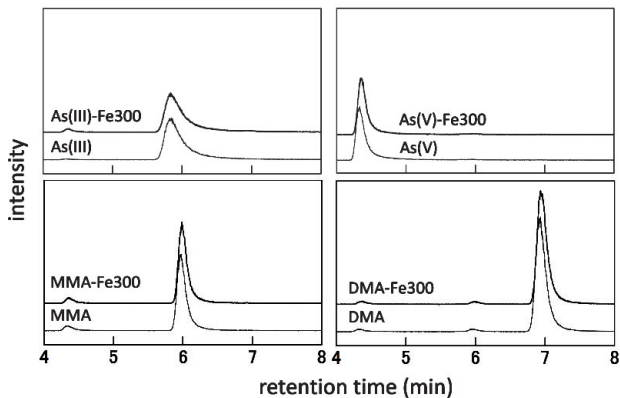


図3 各種ひ素化合物に対する鉄の影響

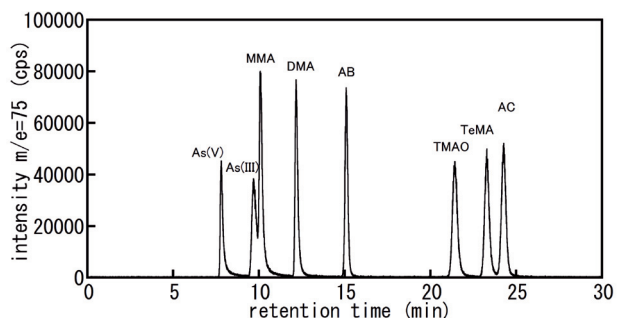


図4 各種ひ素化合物のクロマトグラム

図7に示す。この結果より、4化学種のひ素濃度合計は2.4~6.4mg/Lの範囲となっており、日間変動が大きいことが確認された。しかしAs(III)とAs(V)の濃度比率についてはそれ以上の大きな変動が見られ、加えてAs(III)とAs(V)の濃度は互いに相補的に変動する傾向がみられた。また、有機態のひ素(MMA, DMA)濃度は、最大でも9月11日採取した坑廃水中のMMA濃度が0.043mg/Lで、DMA濃度はそれよりさらに小さく、無機態に比較して極めて微量であることがわかった。

一般に、ひ素は硫化砒の砒石の中ではAs(III)として存在しており、空気中の酸素により酸化が進行し、酸性化して鉄と一緒に溶出していると考えられる<sup>9)</sup>。酸化還元電位から導かれる化学平衡論からはpH1.8付近において鉄の一部がFe(III)として存在している場合、ひ素はほぼすべてAs(V)に

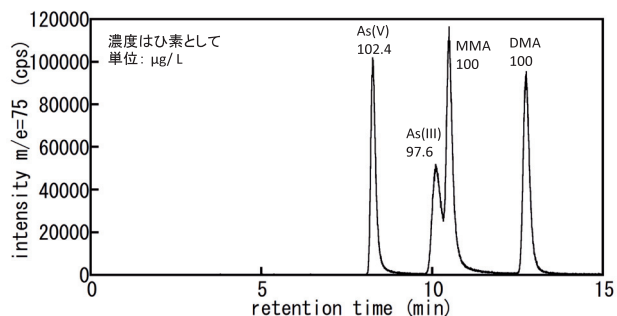


図5 検量線溶液のクロマトグラム

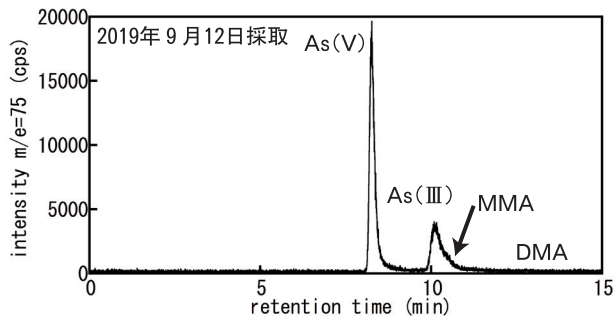


図6 実試料のクロマトグラム例

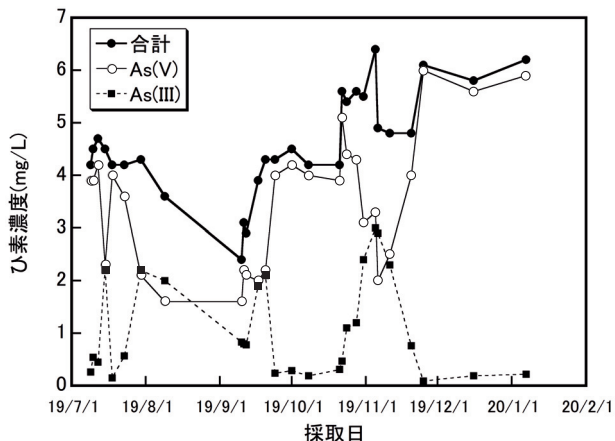


図7 坑廃水の無機態のひ素の経時変化

なっていると推定される<sup>10)</sup>が、実際の坑排水中にはAs(III)も多い。これは鉄とひ素の酸化還元速度が異なるため、鉄が酸化されていてもひ素の一部はAs(III)のまま流出していると考えられる。

本試験では、性状や成分が異なると考えられる坑内水と坑道湧水の2種類の廃水が混合している場所から採水されており、採取時期によってその混合比率が変化していた可能性もある。そのため、4化学種の合計のひ素の濃度及び化学形態別濃度の経時変化の要因に対して明快な考察はできない。しかし、採取された坑廃水の全ひ素濃度の変化がさほど大きくないにもかかわらず、As(III)とAs(V)の濃度は互いに相補的に変動する傾向が、7月中旬や10月中旬から11月下旬にかけて観察されており、坑廃水のひ素は坑道内もしくは2種類の廃水が混合されることで酸化している可能性が考えられる。

また、わずかに検出されている有機態のひ素は、環境中に存在するメチル化細菌により無機態のひ素の一部が有機態へ代謝<sup>3)</sup>されている可能性もあるが、詳細は不明である。

以上の結果より、これまで坑廃水については全ひ素濃度での検討が一般的であったが、坑内水のみを採取するなどの採取方法を検討し、化学形態別濃度の経時変化を追跡することで、排水処理工程の設計等に役立つだけでなく、坑道内での酸化状態などさらなる坑内状況の推定などに応用できる可能性があると考えられる。

#### 4. まとめ

鉱山坑廃水中のヒ素の化学形態分析を行うため、各種測定条件等の検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) HPLC-ICP-MSを用いて、鉄が夾雑物として含まれる溶液中のヒ素の化学形態別分析において、最適分析条件の検討を行った。その結果、溶離液のpHを2.5に調製し、試料の注入時間に留意することにより、夾雑物として試料中に鉄が300mg/L程度含まれる場合でも、干渉を受けることなく、ヒ素化学種のうち、As(Ⅲ)、As(V)、MMA、DMAについて化学形態別に定量できることがわかった。
- (2) 本研究で検討したイオン対形成ー逆相モードによるHPLC-ICP-MSでは煩雑な前処理を行うことなく、試料の希釈のみで測定を行うことができるため、迅速なヒ素の化学形態別分析が可能となった。
- (3) 以上の検討結果を実際の鉱山廃水に適用し、約6ヶ月間のヒ素の化学形態別濃度の経時変化を追跡したところ、As(Ⅲ)とAs(V)の濃度比率が大きく変動していること、無機態に比べ有機態の濃度が非常に低いことがわかった。
- (4) ヒ素は化学形態によって反応性が異なることから、各種排水中のヒ素の化学形態別の濃度を知ることで、排水からの分離除去などの各種無害化処理工程の設計に役立てることができると考えられる。
- (5) 鉱山廃水に関してヒ素の化学形態を追跡した例は少なく、採水方法に留意することで、酸化還元など坑内状況の推定に応用できる可能性があると考えられる。

#### 謝辞

鉱山坑廃水の試料採取におきましては、道庁経済部環境・エネルギー局環境・エネルギー課にご協力をいただきました。また、本研究で使用しました純水・超純水製造システム、ICP-AES及びICP-MSは競輪の補助を受けて整備されました。記して感謝申し上げます。

#### 引用文献

- 1) 垣原康之・野呂田晋・高橋良 他：北海道における自然由来有害物質の分布状況，地質研究所調査研究報告第41号，(2014)
- 2) 木村修一・左右田健次 編：微量金属と生体，pp.149-156，(1987)
- 3) J. M. Wood： Biological Cycles for Toxic Elements in the Environment, Science, 183, pp.1049-1052, (1974)
- 4) 並木博編：詳解工業排水試験方法 [JIS K 0102：2013] 改訂5版，pp.507，(2014)
- 5) 野呂田晋・遠藤祐司・荻野激：旧幌別硫黄鉱山における

酸性坑内水の流量およびFe濃度の長期変動，北海道地質研究所報告，第89号，pp.47-51，(2017)

- 6) 辻 治雄・玉利祐三・片桐さやか 他：還元気化原子吸光法による陸水中のヒ素(Ⅲ)及びヒ素(V)の分別定量，分析化学，Vol. 40, T97-100, (1983)
- 7) 田中 茂・金子正秀・今野芳幸 他：液体窒素トラップを組み合わせた還元気化原子吸光法による天然水中の無機及びアルキルヒ素化合物の分別定量，分析化学，Vol. 32, pp.535-541, (1983)
- 8) 辻 治雄・西村公男・玉利祐三 他：水酸化ジルコニウム共沈法による陸水中のヒ素(Ⅲ)及びヒ素(V)の分別比色定量，分析化学，Vol. 33, pp.43-48, (1984)
- 9) Zhilong Gong・Xiufen Lu・Mingsheng Ma他：Arsenic speciation analysis, Talanta, 58, pp.77-96, (2002)
- 10) Shibata, Y・Morita, M: Speciation of arsenic by reversed -phase high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, Anal. Sci., 5, pp.107-109, (1989)
- 11) 竹野直人：Eh-pH図アトラス 熱力学データベースの相互比較，地質調査総合センター研究資料集，No.419, pp.31-33, 103-105, (2005)

