

反射率測定による微量ヒ素の定量について*

高 木 利 治
橋 本 勉

Determination of Trace Amounts of Arsenic by Reflectometric Method.

Toshiharu Takagi
Tsutomu Hashimoto

In determining arsenic by the Gutzeit method, conditions of the evolution of arsine and techniques of evaluating the intensity of the colored spot were studied.

In principle, the method depends upon isolation of the arsenic on paper as the colored reaction product obtained through the reaction between arsine and mercuric bromide. The intensity of the resulting colored complex was evaluated quantitatively by the Maranowski method which uses a spectrophotometer fitted with a diffuse reflectance assembly.

Repeatability was good and the standard deviation was less than 0.022% of As_2O_3 .

1. まえがき

微量ヒ素の測定法については従来多くの研究がなされてきた。モリブデン青による比色法¹⁾、比濁法²⁾ Marsh-Berzelius 法³⁾、電導度滴定法⁴⁾、Gutzeit 法^{5) 6)}、Bettendorff 法⁷⁾等がある。微量の場合は Gutzeit 法とモリブデン青法が最もよく研究され利用されている定量法である。モリブデン青法は精度および迅速性において優れた方法であるが試料中のヒ素含有量が $1\gamma(As)$ 以下の場合には特別な濃縮操作が必要である。Gutzeit 法によるヒ素の検出は $0.1\gamma(As)$ まで現行ヒ素検査に採用されている。この方法はヒ素化合物から発生機の水素によりヒ化水素を発生せしめ、これと重金属との呈色反応を利用するもので硝酸銀、塩化第二水銀⁸⁾ 臭化第二水銀⁹⁾ の水溶液あるいはアルコール溶液に口紙を浸したものを重金属の発色紙として用いる。硝酸銀の場合は感度の点で最も優れているが、不安定で塩化第二水銀は感度が悪い。これに比べて臭化第二水銀は検出限界も $0.1\gamma(As)$ まででありアンチモン等の妨害も少なく、また比較的安定なので現在はこれを利用している。前年食品衛生法の一部改正に伴いソーダ工業界の製品の大部分は食品添加物の適用をうけ、出荷先により食品衛生法に制定された試験を行う必要が生じた。試験項目のうち特にヒ素重金属は重視されている。日本ソーダ工業会ではヒ素試験に関して Gutzeit 法を採用し図 1 に示す装置を協定した¹⁰⁾、現行法（前出）ではいずれも各試料の発色と同時に全く同様な操作により標準ヒ素を発生せしめ視

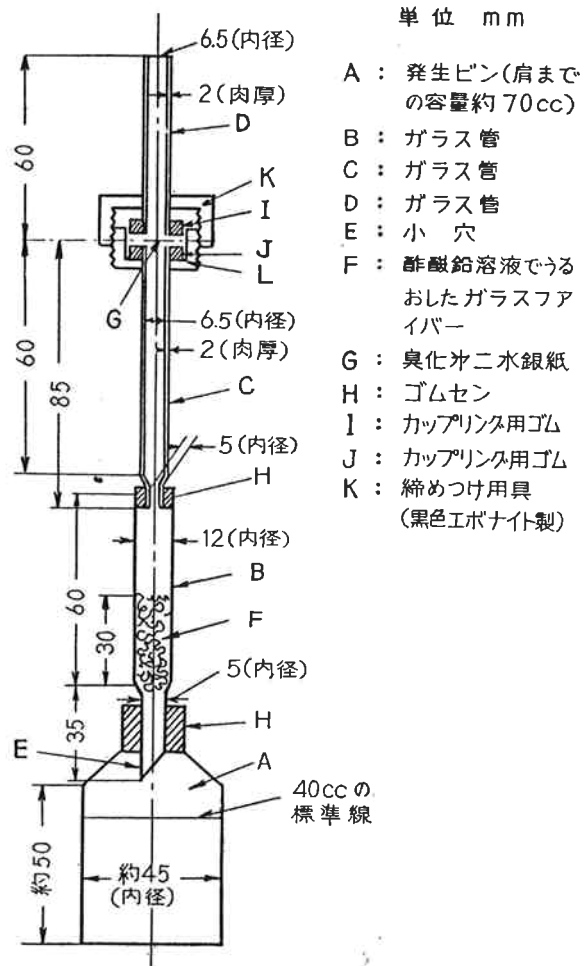


図 1 発生装置

* “ソーダと塩素” 11巻2号に掲載発表す

覚により比較を行わなければならない。この場合、試料中のヒ素含量の変動の大きい場合は単一試料について数回の発色操作を要し、時間的に迅速を要求される選別工程管理等の試料については不適當であり、又着色の黄色の比較は視覚的に正確を欠く着色である。特に 1ppm. 以下の微量ヒ素の場合、使用試薬フランクを各々を考慮に入れなければならない煩雑さがある。そこで我々は Maranowski¹¹⁾ 等が行った着色強度を反射率測定装置により測定しヒ素の定量を行った実験に着目し、日本ソーダ工業会で協定したヒ素試験装置で発生呈色せしめたアルシンの着色錯化物の色度を反射率測定装置で測定し、定量する方法について実験を行った。

2. 実験の部

〔1〕実験装置

発生装置 (図1) 日本ソーダ工業会技術委員会
微量分析小委員会で制定したもの
反射率測定装置 分光々度計島津QR-50型ウルブリ
ヒト積分球を装置した。
反射標準白板 硫酸バリウム (320mesh) で造った
白板
試料板 6mmφの穴を中心にあけた黒色プ
ラスチック板

〔2〕試薬

臭化第二水銀紙 昇華精製した臭化第二水銀5gをエ
チールアルコール (96%) 100mlに
溶解し、これに東洋口紙クロマトグ
ラフ用No.53を40×100mmに切っ
たものを浸し、暗所で約1時間乾燥
した後褐色ガラス瓶中に保存する。
使用の都度20×20mm程度に切り装
置に取付ける。
塩化第一錫溶液 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JIS
特級試薬) 4gに
塩酸125mlを加え
溶解し全容を250
mlとする。褐色
ビンに保存。
酢酸鉛溶液 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3$
 H_2O (JIS特級試
薬) 11.8gを蒸留
水100mlおよび酢
酸2滴を加えて溶
解し密栓保存す
る。
ヒ素限度基準溶液 亜ヒ酸(As_2O_3)

(JIS 特級試薬) 0.100gを10%
 NaOH 5mlを加えて溶解し、水で
1,000mlとする。この10mlをとり
水で1,000mlに希釈しポリエチレ
ンビンに保存する。

基準液 1ml=0.001mg As_2O_3

以上は日本ソーダ工業会で決定された調製法によ
る¹⁰⁾

無ヒ素塩酸 関東化学製試薬特級無ヒ素塩酸
無ヒ素亜鉛 和光純薬無ヒ素砂状亜鉛 (20~30
mesh)
硝酸 関東化学試薬特級
沃化カリウム 関化学試薬一級 KI 20gを水100
mlに溶解

無ヒ素塩化ナトリウム 塩化第二鉄及びアンモニヤに
よる共沈法では完全にヒ素を除くこ
とが出来なかったので Gutzeit法と
同様な方法でヒ素をアルシンとして
揮散除去した。

500ml ビーカーに飽和 NaCl 溶液
250~300ml とり塩酸 15ml 25% KJ
溶液約 20ml 塩化第一スズ溶液を遊
離ヨードによる黄色が消失して透明
になるまで加え更に 10ml 過剰に
加える。ついで亜鉛約 5gを加え2
時間アルシンを発生せしめる。溶液
をろ過し液中の NaCl を再結晶
精製した。

〔3〕基礎実験

(1) 反射率測定操作

ソーダ工業会協定の装置でアルシンを発生せし
めて得られた呈色臭化第二水銀紙を分光々度計に
装着した反射率測定装置の試料板の中央に置き、

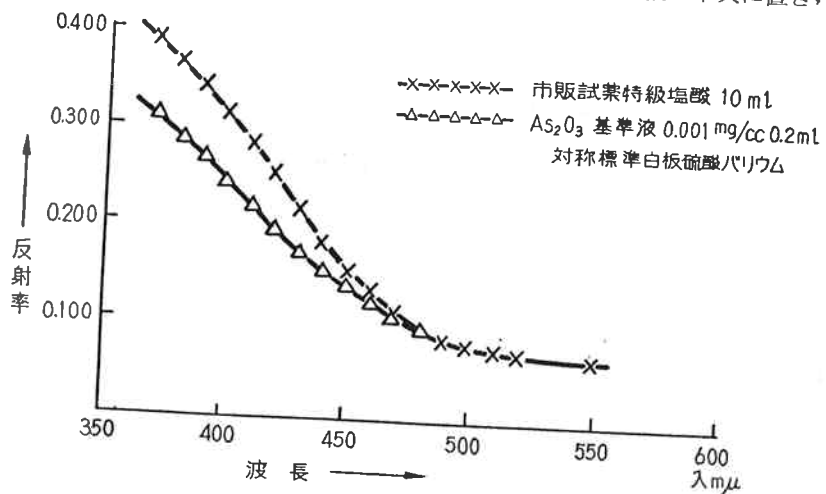


図2 反射率曲線

この上に中央に6mmφの穴をあけた黒色プラスチック板を重ね反射率を測定する。標準白板は硫酸バリウム板を使用した。反射率測定の場合機械には試料板が中央位置にくるよう一応止金が装置されているが測定の場合に必ず前後に移動して光電子増倍管の受光量の最も高い位置を求める必要がある。

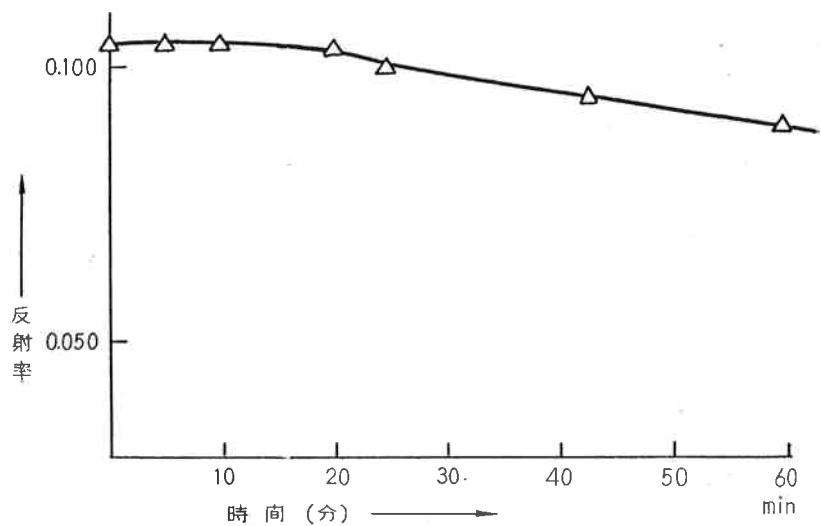


図3 AsH₃-HgBr₂ Complex の時間による変化 (BaSO₄ 白板対称)

(2) 反射率曲線

アルシン臭化第二水銀醋塩の反射率曲線をヒ素限度基準液0.2mlおよび市販塩酸10ml

を硝酸10mlと蒸発乾固した試料について行った。(図2) 図に示す様にシャープな山は見られないが400mμが感度が良いので検量線作製および測定はこの波長を使用した。

(3) 発色ハン点の時間による退色について

試料としてヒ素限度基準液 0.30ml により呈色せしめたものにつき実験室内に放置して反射率の測定を行った。図3に示すごとく測定は20分以内に行う必要がある。

(4) 塩化ナトリウム添加とアルシン発生率に及ぼす影響について

発色の強度を支配するアルシンの発生率については酸の濃度¹²⁾ 亜鉛の量および粒度^{11) 12) 13)}, 発生温度, 試験紙の浸セキ^{12) 14)}, 溶解塩類等の種々の条件について報告がある。反射率測定による定量において各試料間の発生条件に最も大きな相違を与えるものは試料の酸処理等によって生成する塩類, 特にアルカリ工業においては塩化ナトリウムである。そこでGutzeit法を利用してヒ素を揮散除去した無ヒ素塩化ナトリウムを用いて塩類効果を検討した。図4に示すように同一試料で

表1 塩化ナトリウム添加の再現性におよぼす影響

As ₂ O ₃	NaCl 添加と反射率			水銀法 カセイソーダ	
	添加なし	NaCl 2g添加	NaCl 5g添加	採取量	反射率
0.2γ	0.115	0.116	0.126	3.5g	0.246
	0.101	0.114	0.127		0.244
	0.110	0.115	0.126		0.265
	0.106	0.118	0.128		0.229
0.5γ	添加なし	NaCl 5g添加			0.245
	0.176	0.195			0.247
	0.166	0.192			0.240
	0.181	0.189			0.243
	0.187	0.193			0.245
	0.180	0.194			0.245
	AV 0.178 Std. dev. 0.007	AV 0.194 Std. dev. 0.0066		AV=0.245 Std. dev. 0.0063	

(ただし反射は白板対称)

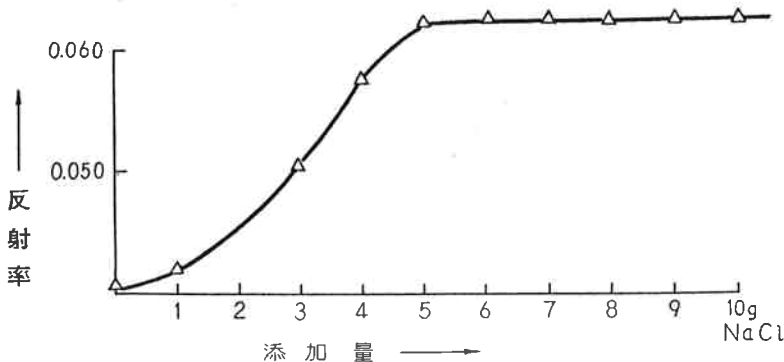


図4 塩化ナトリウムの添加の影響

は NaCl 5g 添加で発生は一定となる。又表1に示すように塩類を添加しない場合は発生に安定性を欠いているが、塩化ナトリウムの添加により発生率もよくなり再現性も増してくる。この場合の標準偏差は反射率で0.006~0.007でAs₂O₃として0.015γ以下である。

[4] 定量操作および検量線作製

ヒ素限度基準液 (1ml=0.001mg

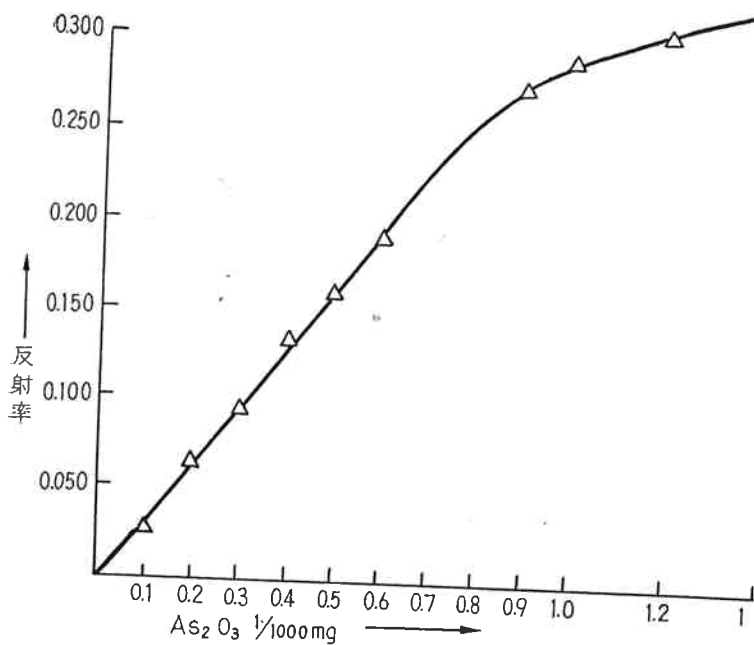


図5 検量線

As₂O₃) をマイクロビレットを用いて 0.10ml から 1.00ml までを発生ビンに採る。各発生ビンに無ヒ素塩化ナトリウム 5 g を加える。次に塩酸(1 : 1) を 5 ml 加え水で全量を 40ml とする。これに 20% KJ 5ml を加え混合し、2~3 分間放置後塩化第一スズ溶液 5 ml を加え混合し、無ヒ素砂状亜鉛 2 g を加えて直ちに装置を連結し発生ビンに 25° の恒温そう中に肩まで浸し 1 時間放置する。アルシンと臭化第二水銀で呈色した試験紙を試料板に置き、黒色プラスチック板でおさえて、反射率測定装置で硫酸バリウム白板を標準として 400m μ の波長で反射率の測定を行う。検量線は図 5 のように 0.8 γ までは直線的であるがそれ以上ではカーブを描く傾向がある。これは 1.0 γ 前後では発色スポットの広がりや発生アルシンの未反応逸散が原因すると考えられる。

3. 原料、製品中のヒ素の定量

〔1〕 海水、原塩、ソーダ灰中のヒ素の定量

海水は試薬を加えて全量約 50ml となるよう濃縮して定量を行った。試料は試薬無ヒ素塩酸による中和で生成する塩化ナトリウムが 5 g 以上になるよう採取し、試薬無ヒ素塩酸中のヒ素補正はあらかじめ試薬無ヒ素塩酸と硝酸を加えて乾固しヒ素を定量することにより行った。

〔2〕 カセイソーダ、合成塩酸中のヒ素の定量

カセイソーダはソーダ灰に準じて試料を採取し、合成塩酸は硝酸を加えて乾固した残留物につき無ヒ素塩化ナトリウムを 5 g 添加して定量を行った。定

量結果は次のようである。

4. むすび

Gutzeit 法で発色せしめた臭化第二水銀紙上の呈色ハン点を分光光度計に装着した反射測定装置で反射率を測定して微量のヒ素を定量する方法は、ヒ素含有量 0.10 γ から 0.8 γ の範囲では反射率は濃度に直線的に比例し定量が可能である。従来標準発色との視覚による測定に比べて試薬の影響および発生条件の検討が定量的に考察され、測定が迅速かつ個人誤差をなくすることができる。

精度も直線範囲では Standard deviation 0.015 γ as As₂O₃ 以下で定量が可能である。この程度の精度を有すれば現在ソーダ工業界の取扱って

表 2 原料およびソーダ灰中のヒ素定量

試料	採取料	反射率	As ₂ O ₃ ppm
海水	87.5cc	0.245	0.0074
台湾塩 A	10.0g	0.189	0.045
台湾塩 B	〃	0.226	0.057
エジプト塩	〃	0.117	0.023
アテン塩	〃	0.100	0.021
インド塩	〃	0.092	0.016
石灰石	0.126g	0.097	2.36
試料	反射率測定法		日本薬局方法
ライト灰	0.033(ppm)		0.030(ppm)
デンス灰粉	0.030		0.027
デンス灰粒	0.044		0.039

(但反射率は白板対称)

いる原料、中間物、製品のヒ素含有量から考え十分選別検査、工程管理の迅速分析法として採用し得ると考えられる。

付記 この実験の終了後、臭化第二水銀紙の呈色スポットを拡大してスポットの広がりおよび未反応逸散のアルシンを捕集するため呈色紙の作用面径を 11mm ϕ に拡大した装置を作り実験したところ、1.5 γ (As₂O₃) までは直線的な検量線が画かれた。

表3 カセイソーダ, 合成塩酸のヒ素定量

試料	反射率測定法による ヒ素含量 As_2O_3 ppm
ア法固型苛性	0.270
隔膜固型苛性	0.180
ア法液体苛性 A	0.100
〃 B	0.117
水銀法液体苛性 C	0.067
〃 D	0.126
隔膜液体苛性 E	0.110
〃 F	0.160
試薬特級粒状苛性	0.140
合成塩酸 6 月度平均	0.0039
〃 7 月度平均	0.0031
〃 8 月度平均	0.0029

文 献

- 1) Chaney, A. L., Magnuson, H. J. : Ind. Eng. Chem. Anal Ed. 12, 691 (1940)
- 2) Amati : Biochem. terap sper., 20, 523 (1933)
- 3) Fordyil, Rosen, and Meyers : Am. T. Med. Sci., 164, 492 (1922)
- 4) Jander, and Harms : Z. angew. chem., 48, 267 (1935)
- 5) Fink : J. Biol. chem., 72, 737 (1927)
- 6) Lawson and Scott : J. Biol. chem., 64, 23. (1919)
- 7) A. Bettendorff : Z. anal. chem., 9, 105 (1870)
- 8) F. A. Fluckiger : Arch pharm., 227, 1 (1889)
- 9) H. Smith : U. S. Dep. Agr. Bur, chem. Ind. 25, 607 (1806).
- 10) 斯波之茂 : Japan, Analyst, 7, 732 (1958)
- 11) N. C. Maranowski, Robert E. Snyder and Ralph O. Clark : Anal. Chem., 29, 353 (1957)
- 12) How, A. E. : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10, 226 (1938)
- 13) Assoc. Offic. Agr. Chemists, "Official Methods of Analysis" 7th ed, 1950.
- 14) Cassil, C. C.T. : Assoc. Offic. Agr. Chemists, 20, 171 (1937)