

ひ素分析用フィールドキットによるAs³⁺とAs⁵⁺の 簡易分別定量法の検討

廣中博見¹⁾

On site analysis of As³⁺ and As⁵⁺
by mercury bromide paper disk colorimetry method
(Gutzeit method modified by Hironaka)

Hiromi HIRONAKA¹⁾

Summary

Arsenic is liberated as arsine, AsH₃, by zinc in acid solution in a Test tube type Gutzeit generator. The generated arsine is passed through 6mm diameter disk test paper. The generated arsine produces a yellow-brown stain on test paper impregnated with mercuric bromide. The developed color of the stain is roughly proportional to the amount of arsenic present. First five minute, 80% of As³⁺ developed color while As⁵⁺ developed below 5%. Following 15 minutes 90% of total Arsenic detected. Minimum detectable quantity: 0.1 μg As.

要旨

筆者はJICAからの要請もあって、10年来アジア各地のひ素汚染地を訪れて現場でのひ素分析に食品衛生法のグツアイト法(臭化水銀紙法)を改良した独自のフィールドキットを用いた値と、実験室での分析値と比較して、現場での分析の方が患者の分布や井戸の水理学的調査結果とよく照合することを経験している。フィールドキットによる井戸水の現場での分析では5分程度の反応時間で結果を見ていたが、河川水の場合は20分ぐらいしないと発色しない場合が多く、ひ素の形態の違いがあると考えられたので、このフィールドキットでひ素の3価と5価の分別定量を試みた。試薬の量や、酸濃度と反応時間を調節することにより、最初の5分間で3価のひ素が、その後の15分で5価のひ素が主に発色することが判明した。

Key Words : フィールドキット Field Arsenic Test Kits , 砒素 (3価, 5価) As³⁺ and As⁵⁺
臭化第二水銀 Mercury Bromide , グツアイト法 Gutzeit Method

I はじめに

飲用水を起源とするひ素中毒においては、3価のひ素(As³⁺)が5価のひ素(As⁵⁺)より毒性が強いといわれている。井戸水の場合2価の鉄を多く共存するときは3価のひ素を多く含有する場合が多く、従来の方法では現場でのサンプリング直後にそれぞれ試薬を加え、固定して試験室に持ち帰り測定する必要があったが、容器への吸着や酸化還元により価数に変化したりして、信頼性を確保するために複雑な手数を要した。

西ベンガル地方やバングラデシで最近問題となっている地下水の大規模なひ素汚染においては途上国の分析機器の不足のため、ひ素の分析を安価にしかも確度の高い簡易分析法の開発が望まれている。このキットは現場での経験をもとに改良が続けられて、ベンガル、内蒙古等で広く使用されている。このキットで3価と5価の砒素の簡易分別定量ができることが分かったので報告する。

II 材料および方法

キットは Fig.1 に示した以下の器具試薬を含んでいる。

- | | |
|--|-----|
| 1. Stainless Clip (No.12 Ball joint Clip Fig2) | x 1 |
| 2. Glass Flange (Fig. 3) | x 2 |
| 3. 15 ml Test Tube (with volume line) | x 2 |

1. 福岡市保健環境研究所 理化学課

- 4. Color scalar paper x 1
- 5. Arsenic Test Paper (HgBr₂ paper) for 100 Analysis
- 6. Zinc powder 30g
- 7. Potassium Iodide 10g
- 8. SnCl₂ powder 10g
- 9. Plastic case 10 cm x 20 cm x 5 cm x 1
- 10. Field kits Stationers; (option) Ball point pen,
Scissors, Tweezers, Memo pad, Mending tape 1 set
- 11. As standard 5ppm (As³⁺, As⁵⁺) 10 ml x 2
- 12. Flow Diagram of Test x 1

このキット以外に測定に必要な器具試薬は、蒸留水、6N-塩酸、試験管立である。上記の試薬、器材の調整方法は以下に示した。

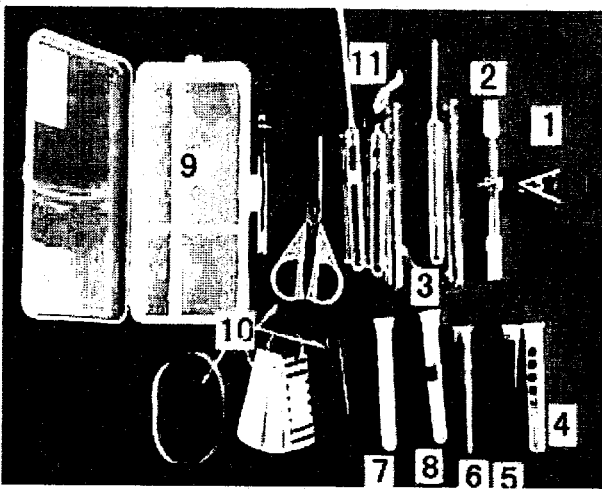


Fig.1 Arsenic Field Test Kits by Hironaka

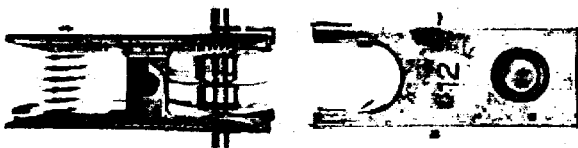


Fig.2 Stainless Clip (No.12 Ball joint Clip)

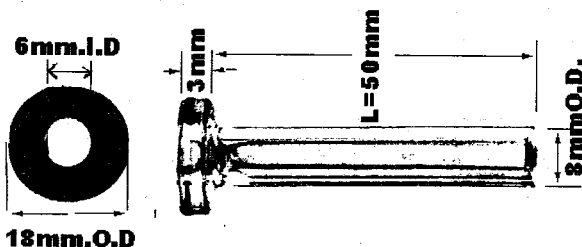


Fig.3 Glass Flange

<試薬>

- a. Hydrochloric acid (1+1) 6N-塩酸；精密分析用濃塩酸 (35 ~ 38%) を等量の蒸留水にて希釈。

- b. Potassium iodide powder 沃化カリウム粉末；試薬特級沃化カリウムをコーヒーミル又は乳鉢で荒挽きする。
- c. Stannous chloride powder 塩化第二錫粉末；試薬特級塩化第二錫をコーヒーミルまたは乳鉢で荒挽きする。
- d. Zinc powder, 亜鉛末；試薬特級亜鉛末（無砒素），使用前に，砒素の有無の確認試験（ブランクテスト）を行う。開栓後1年以内の新しい物を使用すること。
- e. Mercuric bromide paper: 臭化水銀紙；TOYO 薄層クロマト用濾紙を1.2 cm 幅，長さ8 cm に裁断し，12 ~ 15 枚を12ml のポリプロピレン製試験管に入れる。試薬特級エタノール1.5 ml を加え湿らせておく。臭化第二水銀 (HgBr₂) 5 g を100 ml のエタノールに溶解する。その1 ml をポリプロピレン製試験管に加え栓をして半日ほど横にして保管し十分になじませた後，栓をあけて冷暗所にて半日放置し，余剰のアルコール分を揮発させ完全に濾紙が乾燥しない程度で栓をして常温で保管する。試験管は黒のビニールテープを巻き，遮光する。使用時にピンセットで取り出し，12 mm 角にハサミで切って使用する。この試験紙は素手で触らないこと。さわった跡が色調に影響する。

- f. As³⁺ 砒素標準液 As⁵⁺ 砒素標準液

1. Stock arsenic solution；1.320 g の亜砒酸 As₂O₃ を正確に秤量し，水酸化ナトリウム4 g および蒸留水10 ml を加え加熱溶解し1リットルの全量フラスコに入れ1N-塩酸で標線まで希釈する。

この溶液1 ml は1.00 mg のAs を含有する(1000ppm)

- 2. 携帯用砒素標準液 (As³⁺ 5ppm)

1000 ppm の Stock arsenic solution を5 ml の全量ピペットで取り，蒸留水で希釈し100 ml の全量フラスコに入れる。ポリエチレン製チューブ型スポイド (10 ml) に入れ，熱で封入し保管する。6ヶ月以内に使用。

使用前にこのスポイドの1滴の量を測定しておく。

標準的には 20滴 = 1 ml である。したがって

1滴 = 5 ppm x 0.05 ml = 0.25 マイクログラム

10 ml の蒸留水に希釈して 0.025 ppm 相当

4滴 = 5 ppm x 0.2 ml = 1.0 マイクログラム

10 ml の蒸留水に希釈して 0.1 ppm 相当

- g. As⁵⁺ 砒素標準液

1. Stock arsenic solution；1.320 g の亜砒酸 As₂O₃ を正確に秤量し，ケルダールフラスコに入れ濃硫酸1 ml をくわえ，濃硝酸10ml を数回に分けて入れて加熱分解溶解し硫酸の白煙が生ずるまで加熱し十分に硝酸を分解した後100 ml 程度の蒸留水で1 L の全量フラスコに移し，1N-塩酸で標線まで希釈する。

この溶液1 ml は1.00 mg のAs を含有する(1000ppm)

- 2. 携帯用砒素標準液 (As⁵⁺ 5ppm)

1000ppm の Stock arsenic solution を5 ml の全量ピペ

ットで取り、1N-塩酸で希釈し100 mlの全量フラスコに入れる。ポリエチレン製チューブ型スポイド (10 ml) に入れ、熱で封入し保管する。

<フィールドキットによる砒素分析方法>

1. 試薬ブランクおよび発色テスト

試薬ブランクおよび 0.05 ppm と 0.2 ppm の As^{3+} の砒素標準試料の分析を行い、器具の接合部からの漏れ、塩酸や亜鉛末等の試薬に砒素がコンタミしていないか、カラーチャートと比較し発色が適切であることを確認する。

蒸留水 10 ml を 3本の 15 ml 試験管にとり、携帯用砒素標準液 (5 ppm) を 0 滴, 2 滴, 8 滴添加し以下の手順で分析を行い標準カラーチャートの色と比較する。

Sample (10 ml)

|<--- Add 0.1 g of Potassium Iodide

|<--- Add 0.1 g of $SnCl_2$ powder

|<--- Add 0.3 g of Zinc powder

|<--- Add 2 ml of 6N-HCl

Mount HgBr₂ paper disk flange

| 5 min (room temp.)

Change HgBr₂ paper ---for As^{3+}

|<--- Add same more Zinc or acid if required

| keep test tube in hot water (60°C 15 min)

pick up HgBr₂ paper --- for As^{5+}

Fig.4 Flow diagram of Arsenic Field Test Kits

2. 未知試料の分析方法

10ml 中に砒素が 0.5 μ g から 5.0 μ g 含まれる様に試料量を調節して採取し蒸留水で 10 ml とする。この範囲が標準カラーチャートでもっとも変化が見やすい。

III 結 果

3. 3価と5価の砒素の呈色速度曲線の調査実験

10 ml 中に砒素として 5 μ g を含む As^{3+} 標準液 (0.5 ppm 相当), As^{5+} 標準液を、それぞれ 7 本ずつ用意し塩酸添加後水素発生開始から、1, 2, 3, 5, 7, 10, 15 分後に HgBr₂ 紙を交換し、発色を標準カラーチャートと比較した。

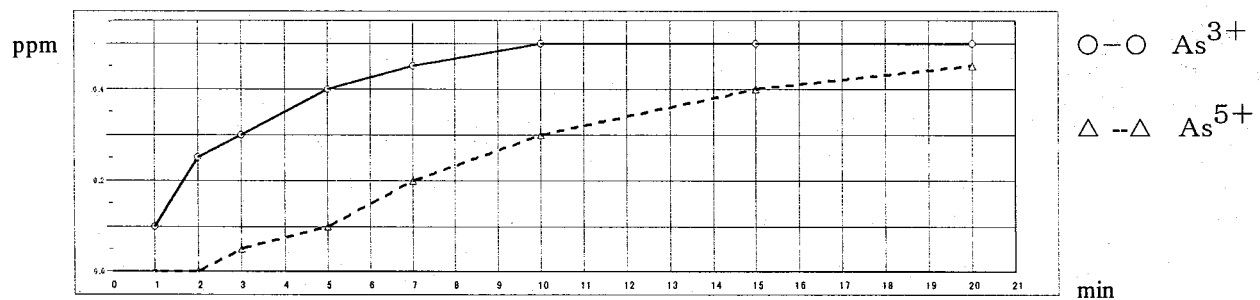


Fig. 5 AsH_3 detection curve (20°C, 10ml, $SnCl_2$:0.1g, Zinc:0.3g, 6N-HCl 2ml)

表1 3価と5価の砒素の呈色速度曲線実験結果

ppm	1分	2	3	5	7	10	15	20分
As^{3+}	0.1	0.25	0.3	0.4	0.45	0.5	0.5	0.5
As^{5+}	0.0	0.0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.45

4. As^{3+} と As^{5+} の混合標準液による分別定量実験

As^{3+} と As^{5+} 砒素標準液を等量加え、合計で0.5 ppmとなる標準試料を作成し、Fig.4に従い5回の試験を行った。

表2 As^{3+} と As^{5+} の分別定量実験結果

	1	2	3	4	5	平均
As^{3+}	0.2	0.3	0.3	0.2	0.15	0.23
As^{5+}	0.2	0.1	0.15	0.2	0.3	0.19

5. 実験者による測定誤差の検出実験

0.1 ppm, 0.2 ppm の As^{3+} 標準液について、標準カラーチャートによる定量試験を 77 名の宮崎大学工学部学生らが行った結果を表3,表4に示した。

表3 0.1 ppm の As^{3+} 標準液による再現性テスト

濃度	0.06	0.08	0.1	0.12	0.14	>0.16ppm
人数	2	8	63	4	1	0人

表4 0.2 ppm の As^{3+} 標準液による再現性テスト

濃度	0.15	0.2	0.25	0.3	0.4	0.5 ppm
人数	1	50	13	8	4	1人

IV 考 察

表1の結果を Fig.5 にグラフで示した。分別定量法によると3分~5分では、5価の砒素はほとんど検出されないが、3価の砒素が20%残り、5価として計算されることになる。分別はおよその目安であり、かなりの習熟を要するが、現場での対策を考えるためのデータとして有効であると考えられる。0.5 ppm 以上では再現性が悪く希釈が必要であった。デスポーザブルタイプのイオン交換ミニカラムで完全な分別が可能かどうか研究を進めていきたいと考えている。

文 献

1) 第十改正日本薬局方 33 砒素試験法 p725-728, 1981