

25 温泉中の比素の抽出定量法

Colorimetric Determination of Arsenic in Mineral Spring by Extraction Method

北海道立衛生研究所 (所長 中村 豊)

技師 中谷 省三

I 緒 言

温泉中の微量有害金属については、近年温泉の飲用という問題から関心もたれるようになった。著者はこの微量有害金属のうち比素について検討しようと考え、まず比素の定量法について二、三の方法を追試し、温泉中の比素定量法として適当な方法を見出すために実験を行った。

厚生省温泉分析法指針¹⁾による温泉中の比素の定量法は、比素を三塩化比素として蒸溜分離し、水で稀釈したのち、硫化水素で三硫化比素として沈澱させ、乾燥後秤量する方法であるが、この方法では微量の比素の定量を正確に行うことは期待できない。この他に代表的な比素定量法であるグートツァイト法によつて比化水素を発生せしめ、これを適当な酸化剤に吸収させて定量する方法²⁾(以下アルシン法と呼ぶ)がある。この方法は優れた精度を持つているが、比化水素の発生及び吸収の装置を毎回組立てねばならず、その条件によつて定量値が変つてくるので、個人差による精度がかなり不安定である。又繁雑な手数と時間を要する。

著者は、A. K. Klein 等³⁾が果実中の比素を三価の状態でキサントゲン酸塩として、酸性溶液中から四塩化炭素で抽出分離した方法に着目し、これを温泉中の比素の分離に応用、検討した結果、比較的再現性のある検量曲線を得、又共存する各種の妨害イオンも除くことができることを知り、温泉中の比素定量法として充分使用し得ることを確認したので、ここに報告する次第である。

II 実験方法及び結果

1 試 薬

- a) 24N-H₂SO₄: 水1部に濃硫酸2部を加えたもの。
- b) 硫酸ヒドラチン溶液: 2%水溶液。
- c) 沃度カリ溶液: 15%水溶液(長時日を経て沃度の遊離したものは使用しない)。
- d) N/10 Na₂S₂O₃:
- e) 抽出液: 1gのキサントゲン酸カリを20ccの局方アルコールに溶かし、280ccのクロロホルムを加える。
- f) SnCl₂-HCl 洗滌液: 1gのSnCl₂を100ccの濃塩酸に溶かす。
- g) 2N-H₂SO₄: 正確に規定する(Factor 1±0.001程度)。
- h) 次亜臭素酸ソーダ溶液: 飽和臭素水30ccに水30ccを加え、正確に規定された1/2N-NaOH 20ccを加える。
- i) モリブデン酸アンモン溶液: 25gのモリブデン酸アンモンを300ccの水に溶かし、これに75ccの濃硫酸を100ccの水に溶かし、冷後200ccとしたものを加える。
- j) 比素標準液: 亜比酸0.3949gを10%苛性ソーダ25ccに溶かし、6N-H₂SO₄にて酸性にし、全量を1lにする。本液1cc=0.30mg As。

2 実験の部

- a) 試料調製

試験の濃縮分解は常法に従い硫酸による分解を行った。分解終了時は硫酸白煙を生じた時直ちに加熱を止める。白煙発生後も連続加熱すると、第1図に示すごとく急速に比素を消失する。但しキエルダール分解ビンの空冷管部が内容量に比し長大なるものを使用すると、消失は殆んど防ぐことができた。

使用硫酸量は 24N-H₂SO₄ 5cc, 濃硝酸 5cc で、一度硫酸白煙を生ずるまで加熱し、冷後水 25cc を加えて更に硫酸白煙まで加熱分解する。

b) 抽出の諸条件

抽出は分解試料中の比素を還元したのち、キサントゲン酸カリ-クロロホルム抽出液で硫酸酸性溶液中から行つたが、還元には 15% 沃度カリ 1cc, 2% 硫酸ヒドラジン 0.5cc で 0~200r の比素の還元に充分であつた。又抽出時の至適酸度は第2図に示すごとく、4~7N の間が適当であつた。

抽出有機溶媒は四塩化炭素よりクロロホルムの方が優れており、四塩化炭素では比素量 30r 以下で抽出は不完全であり、クロロホルムでは完全であつた。

又比素を還元する時遊離する沃度は 1~2 滴の N/10 チオ硫酸ソーダにて消去するが、チオ硫酸ソーダ量が過剰に加えられると、抽出が不完全であると Klein 等は報告している。

c) 妨害物質について

温泉中にはモリブデン青を発色する硅酸塩及び磷酸塩が比較的多量に存在するので、これについて妨害の有無を検討した。

第1表に示すごとく硅酸塩は本法では抽出されず、従つて妨害とならない。

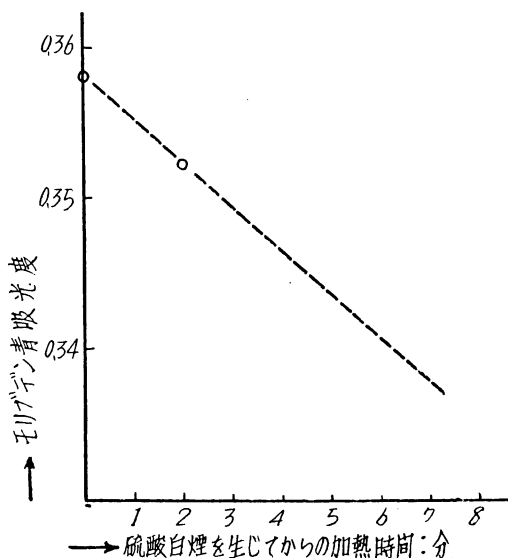
第1表 硅酸イオンの抽出に及ぼす影響

加えられた SiO ₂ 量 r/cc	吸光度		
	SiO ₂ のみ	SiO ₂ +As 2.47/cc	同左 SnCl ₂ -HCl 処理
400	—	0.248	0.248
2,000	—	0.265	0.250

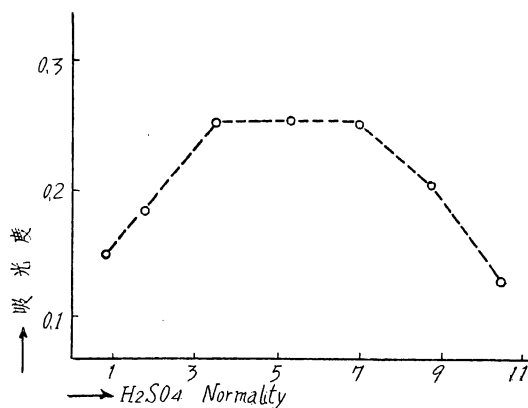
註 As 2.47/cc の標準吸光度は 0.251 である。

磷酸塩は第2表に示すごとく、やや定量的に抽出されるが、1% SnCl₂-HCl 洗滌液処理で完全

第1図 分解時の比素の消失試験



第2図 比素抽出時の至適酸度



にその妨害を除くことができた。

第2表 磷酸イオンの抽出に及ぼす影響

加えられた PO ₄ 量 r/cc	吸 光 度		
	PO ₄ のみ	PO ₄ +As 2.4 r/cc	同左 SnCl ₂ -HCl 処理
85	0.192	0.406	0.253
280	0.283	0.454	0.248
850	0.480	0.820	0.253

又 Fe, Al, Cu, Zn, Mn, Pb 等についての妨害を検討した結果を第3表に示すと、かなりの高含量では僅に妨害するが、SnCl₂-HCl 処理で Cu, Pb 以外は殆んど妨害は除かれる。

第3表 各種金属イオンの抽出に及ぼす影響

金属イオン	加えられた量 r/cc	加えられた As r/cc	検出された比素量	
			無 処 理	SnCl ₂ +HCl 処理
Cu	200	60	55.5	55.5
Pb	450	60	58.7	56.7
Fe	160	60	60.5	60.7
Al	225	60	65.0	61.5
Mn	200	60	62.5	58.7
Zn	140	60	62.5	59.2

d) 発色及び比色

モリブデン青の発色及べ比色は大体アメリカの Standard Methods²⁾ によつた。発色の条件は第3図に示すごとく 40°C, 30 分で充分であることを認めた。

e) 全 操 作

以上の実験の結果、抽出定量操作を次のごとく行つた。

分解液を第1の分液ロートに移し、分解ビンの洗液と合して総量を約 15cc とする。

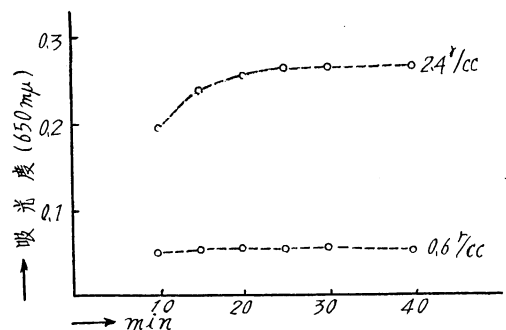
これに 15% 沃度カリ溶液 1cc, 硫酸ヒドラチン溶液 0.5cc を加え軽く振盪してから室温になるまで放置する。この時の酸濃度は 5~7N になる。

遊離した沃度を 1~2 滴の N/10 チオ硫酸ソーダで消去する。これに抽出液 15cc を加えて 1~2 分間激しく振盪抽出する。

しばらく静置して二液層に分離後、クロロホルム層を 20cc の SnCl₂-HCl 洗滌液を入れた第2の分液ロートに移す。第2の分液ロートを 1~2 分間振盪して静置し、クロロホルム層を 2N-H₂SO₄ 1cc, 水 5cc を入れた内容 100cc の三角コルベンに移す。

次にキサントゲン酸カリを含まないクロロホルム約 10cc で抽出と同様の順序で、第1及び第2

第3図 40°Cにおけるモリブデン青発色の経時変化



の分液ロートを軽く攪拌洗滌して洗液をコルベンに合する。

かくして得た抽出液を水浴上に加熱して、クロロホルムを完全に揮発せしめる。

残留液を 25cc 目盛付の比色管に移し、少量の水で洗い洗液を合する。これに 2N-H₂SO₄, 4cc 及び次亜亜素酸ソーダを正確に 3cc 加え、軽く攪拌したのち、モリブデン酸アンモン溶液 1cc, 硫酸ヒドラジン溶液 1cc を加え、水で総量を 25cc とする。

比色管を 40°C の恒温槽に入れ 30 分放置、発色したモリブデン青を比色する。

比色には島津製作所製 QB-50 型の光電分光光度計を用いた。キュベットは厚さ 1cm, 使用波長は 650m μ である。

f) 諸 検 討

1) 試料の濃縮は直火は避けるべきである。又蒸発残留物の極めて多い温泉の分解は、5cc の 24N-H₂SO₄ では最終時に激しい突沸を起して分解が困難になり、抽出の時も Na₂SO₄ 等の沈澱は操作を困難にして誤差を生ぜしめる。従つてこの様な試料では採取量及び分解硫酸量を検討する必要がある。

2) 第3表金属イオンの妨害中 Cu, Pb を加えた場合の比素検出量が低くなつてゐる。これは Cu, Pb がそれぞれ沃度カリと沃化物の沈澱を作る結果、抽出液層の分離を困難にしたためである。

1% SnCl₂-HCl 液で磷酸塩が除去されるのは、主として比酸塩との溶解度の差に起因するものと考えられるが、塩酸濃度が低い場合は、比酸塩も酸化されやすく、従つて塩酸層に移行するから、塩酸はできるだけ高濃度のものが必要である。

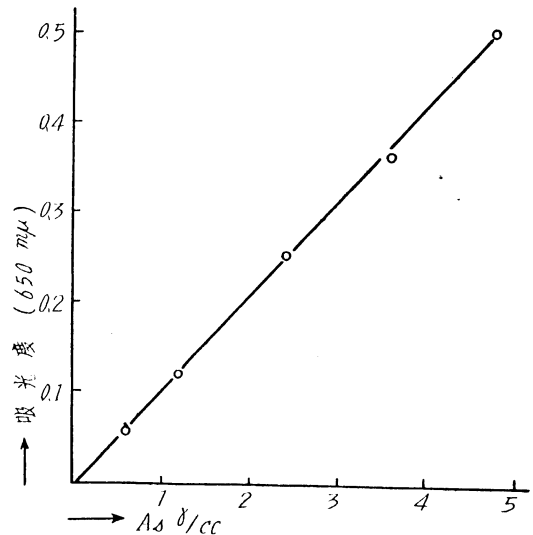
3) 抽出後クロロホルムで洗滌する時は余り激しく振盪するとコロイド状になつて、液層の分離が困難になるので、軽く器壁を洗う程度にする。

洗滌は 1 回で充分であつた。

g) 標準曲線及びアルシン法との比較

以上の操作に基いて作製した標準曲線を第3図に示す。

第3図 抽出法による比素標準曲線



またアルシン法及び本法のそれぞれで、比素標準液を定量した結果の比較を第4表に示す。

第4表 抽出法とアルシン法の比較

加えられた As 量 r/cc	0.36	0.60	0.72	1.20	2.40	3.60	4.80
検出された { 抽出法		0.56		1.20	2.51	3.65	5.01
As 量 r/cc { アルシン法	0.31		0.69	1.23	2.45	3.56	4.92

第5表 温泉中の比素の実測例

温 泉 名	定山溪 (A)	カルルス (A)	弟子屈 (A)	温根湯 (A)
pH	6.9	7.0	7.4	8.2
泉 温 °C	82	62	47	43
蒸 発 残 溜 物 mg/l	3,493.2	925.3	1,235.0	328.4
As mg/l { 抽出法	0.813	0.196	0.137	0.025
{ アルシン法	0.963	0.202	0.142	0.025

Ⅲ 道内温泉の実測例

第5表に二、三の温泉の実測値をアルシン法と比較して示す。

IV 結 語

温泉中の比素をキサントゲン酸塩として抽出分離し、定量することが可能であることを確認できた。

すなわち本法による標準曲線は $0\sim 5r/cc$ で充分直線的関係を有し、比素絶対量約 $10r$ ($0.4r/cc$) 程度まで定量可能であり、精度もアルシン法と殆んど同様であつた。

硅酸塩は妨害とならず、磷酸塩も除去することができる。Fe, Al, Zn, Mn, Cu, Pb 等は微量の存在では全く妨害しない。しかし Cu, Pb 等では高含量 ($200\sim 400r/cc$) では沃化物の沈澱のために誤差が大きくなり、又蒸発残留物の多い温泉、硅酸塩が多量にあつて抽出時に沈澱を生ずるもの等は分解抽出操作を困難にするので、今後検討を続けるつもりである。

実測値は本法がアルシン法より低値を与えるが、この理由についても今後検討したい。

文 献

- 1) 厚生省：“衛生検査指針(温泉分析法)” VI, 69 (1951)
- 2) American Public Health Association：“Standard Methods for the Examination of Water, Sewage and Industrial Wastes.” 40 (1955)
- 3) A. K. Klein and F. A. Vorhes： J. Assoc. Official Agr. Chem. 22, 121 (1939)
- 4) E. B. Sandell：“Colorimetric Determination of Traces of Metals” 175 (1950)