

29 ヒ素定量におけるグットツァイト法および チオナリド錯塩抽出法の比較

北海道立衛生研究所

中 谷 省 三 森 三佐雄
都 築 俊 文 勝 田 也 子
橋 高 豪

I 緒 言

飲料水、温泉、あるいは各種食品などのヒ素の分析では公定法としてグットツァイト法による分離定量が利用されている。しかしグットツァイト法ではアルシンとしての分離の装置、条件などから非常に誤差が多くなることが指摘されている¹⁾。

著者らの一人は先にヒ素の抽出分離定量法としてチオナリド錯塩抽出法を報告した²⁾。

この二つの方法について分離法としての比較を行なった結果、精度、確度ともにチオナリド錯塩抽出法がよりすぐれていることが認められたので報告する。

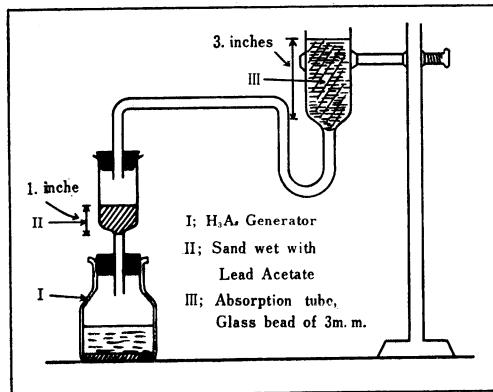
II 実験方 法

II-1 比較された定量法

A グットツァイト法

公定法としてのグットツァイト法にも各種の変法があるが、ここでは次に述べるごとく、A.P.H.A の法³⁾によ

Fig. 1. Apparatus for Gutzeit method



った。すなわち Fig. 1 のごとき装置を用い、flow sheet に示すごとき処理を行なった。ただしヒ素は標準水溶液を用いたので分解は行なわなかった。

Gutzeit method

concentration of sample
(and oxidation of any organic matter)
↓

volatilization of H_3As (let stand 1 hr.)
(5 ml. of 24 N- H_2SO_4 , 5 ml. of 15% KI, 4 g. Zn,
4 drops $SnCl_2$ solution and 25 ml. in total)
↓
absorption of H_3As
(5 ml.-2 N- H_2SO_4 , 3 ml. Sodium hypobromite)
↓
colour Molybdenum Blue
↓
photometric comparison

B チオナリド法

Thionalide method

concentration of sample, if necessary
(and oxidation of any organic matter)
↓
make acidity to 4 N H_2SO_4
↓
reduction of Arsenic, by 2 M-KI
↓
reduction of free I_2 , by N/10 $Na_2S_2O_3$
↓
add 1 ml. of 1% thionalide alcohol solution
(let stand 10 minutes)
↓
extract by 40 ml. ethylether
↓
add 5 ml. 2 N- H_2SO_4 , 3 ml. sodium hypobromite
solution Oxidation and back extraction
↓
colour Molybdenum blue
↓
photometric comparison

II-2 実験法

化学分析の熟練者および非熟練者合わせて3名でヒ素の3 γ /ml の同一標準水溶液について1回6試料づつ3回、計18回の繰返し分析を行ないその結果について比較検討した。標準ヒ素量は30 γ 、すなわち標準水溶液の10mlである。

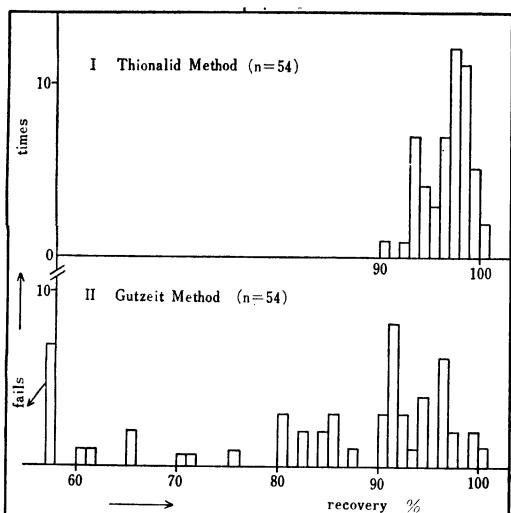
III 結果および考察

III-1 回収率分布

A, B および C 3人の18回の繰返し実験の結果の回収率をヒ素標準の30 γ に対する百分率で表し、回収率の頻度分布をヒストグラムにして図2に示す。

チオナリド法では回収率は90%と100%の間にほぼ正規分布に近い形で分布し、54の繰返し実験の平均回収率は98.31%である。

Fig. 2. Frequency of recovery %



グットツァイト法では非常にバラツキの多いことが分かる。繰返し実験($n=54$)中7回の失敗があった。この失敗の中には実験中完全に装置がはずれたもの、および回収率50%以下のものを含む。失敗の7個については追加実験を行ない回数を54とした。その平均値は90.25%である。

III-2 誤差の比較

A, BおよびCの個々の定量値につきおのおのの偏差を出し、両法を比較した数値を表1に示す。

$$\text{標準偏差} = S = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{x})^2}{n-1}}$$

X: 定量値 \bar{x} : 平均値 n: 繰返し回数

の式で個々に数値を出し、さらに3人の平均値を出してある。

分布幅も同様に3人の平均値である。

平均値からの偏差は精度を、理論値(30 γ)からの偏差は確度を表している。

この表で比較すると、グットツァイト法における7/54の失敗を抜きにしてもなおかつ、回収率、標準偏差、および精確度の点でチオナリド法がグットツァイト法より勝っていることが分かる。特に平均回収率では8.06%の差があり、またグットツァイト法における分布幅の30.46%はい

Table 1. Comparison of determination of As standard solution

	Thionailide method	Gutzeit method
repeated times	18	18
recovery % (average)	A. 99.21 B. 96.83 C. 98.88 A+B+C/3. 98.31	94.71 85.10 90.06 90.25
standard deviation	A. 0.45 B. 1.94 C. 1.24 A+B+C/3. 1.72	1.77 9.72 4.88 7.37
width of distribution %	A+B+C/3. 6.00	30.46
deviation from average %	A. 0.90 B. 1.88 C. 1.12 A+B+C/3. 1.30	4.46 5.90 4.41 4.81
deviation from added %	A. 0.78 B. 3.16 C. 1.11 A+B+C/3. 1.68	5.28 12.89 7.93 8.49

Added As is 30 μg , A, B and C are different analyst.

かに同法がバラツキが多いかを示している。

III-3 温泉への標準添加試験

定山渓温泉(食塩泉、蒸発残渣3.4 g/l)および二股温泉(重炭酸塩泉、蒸発残渣4.1 g/l)に前出のヒ素標準の30 γ を添加して回収実験を行なった。この場合はヒ素の無添加温泉の定量値を各添加試料の定量値から差引いたものを30 γ に対する回収率とした。

A, BおよびC各3回の繰返し実験の全部を一括して計算した。グットツァイト法における定山渓温泉の定量が1個失敗したのでこれを除いてある。結果を表2に示す。

Table 2. Comparison of Hot Spring added Arsenic standard

	Thionailide method		Gutzeit method	
	Jozankei Hot spring	Futamata Hot spring	Jozankei Hot spring	Futamata Hot spring
repeated times	9	9	8	9
recovery % average	98.7 %	97.4	93.6	85.9
standard deviation	1.89	2.46	11.64	3.99
width of distribution	6.73%	7.94	39.82	10.54
deviation from average	1.20%	1.87	6.03	3.65
deviation from added	1.75%	2.51	6.52	7.09

Table 3. Comparison of thionalide method and Gutzeit method

	Thionalide method	Gutzeit method
Separation	extraction	volatilization
Time required	1 hr.	1.5 hr.
Apparatus	separatory funnel	distilling apparatus
Procedure	simplicity	complexity
Fail number	0/72	8/79
Average of recovery %	98.3%	90.2%
Standard deviation	1.72	7.37
Width of distribution	6.0%	30.4%

この表でもチオナリド法ではヒ素標準試料における時と同様に回収率もグットツァイト法に比べ勝れ、各偏差数値が安定している。

グットツァイト法では回収率も悪く、また定山渓温泉の分布幅39.8%にみられるごとくバラツキが多い。また二股の場合、バラツキは比較的少ないが回収率が悪く、これは同温泉の鉄の影響(12 ppm)によるものではないかと考えられる。

IV 結 語

以上の実験結果と両法の所要時間あるいは経費などの経済性を考慮して比較したものを表3にまとめて示す。この両者は定量法は同一で、分離法が異っているのみであるから表3では分離に関する点を比較してある。

簡単に述べるとチオナリド法は所要器具も通常の分液漏斗で、所要時間も少なく、操作が簡単で、さらに分析精度もグットツァイト法に比して勝れているものと考えられる。

グットツァイト法では操作が繁雑で所要時間も長く、かつ分布幅30%とバラツキが過大であるのが欠点である。

(日本薬学会第88年会報告)

文 献

- 1) 日本薬学会編；衛生試験法注解(1956) P. 138
- 2) 中谷省三；分析化学 12, 241 (1963)
- 3) APHA, AWWA, FSIWA, Standard Methods.
10 Ed (1955) 40

29 Comparison of Gutzeit Method and
Extraction Method of Thionalide
Complex for the Determination of Arsenic.

Syōzō Nakaya, Misao Mori, Toshifumi
Tsuzuki, Nariko Katsuta and Takeshi
Kitsutaka
(Hokkaido Institute of Public Health)

Gutzeit method is the official method for the determination of Arsenic. The authors compared the precision and accuracy of Gutzeit method (APHA, AWWA, FSIWA; Standard Methods for the Examination of Water, Sewage, and Industrial Wastes) with the extraction method devised by one of the authors (S. Nakaya; JAPAN ANALYST (Bunseki Kagaku) 12, 241 (1963)).

Each of three different analysts repeated the analysis for the arsenic standard solution (3 γ/ml) 18 times. Thus 54 values determinated by each method have been compared.

As a result, in the case of Gutzeit method, average of recovery was 90.2%, standard deviation was 7.37, and the width of distribution was 30.4%, and in extraction method of thionalide complex, the numbers are 98.3%, 1.72, and 6.0%, respectively. So it was recognized that extraction method of thionalide-arsenic complex is more useful in determining arsenic in comparison with Gutzeit method.