ジェチルジチオカルバミン酸銀塩による微量ヒ素定量法の改良

金田吉男, 河内敬朝 (国立衛生試験所大阪支所*)

Improvement of Microdetermination of Arsenic
with Silver Diethyldithiocarbamate

Yoshio Kaneda, Yoshitomo Kochi

(National Institute of Hygienic Sciences, Osaka Branch.)

The silver diethyldithiocarbamate (SDDC) method was applied for the microdetermination of arsenic in compounds listed in J. P. VII., but the results were in disorder. The accuracy of the method was increased by the restriction of reaction temperature and improvement of the apparatus.

Namely, the evolution flask was dipped in a water bath at $25^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$, the receiving test tube was dipped in a cold water bath ($10^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$), and glass-pore of the receiving test tube was reduced with a glass-rod. The relative error of this improved method was 3.6 %, and the coefficient of variation was 4 %.

(Received November 6, 1964)

微量ヒ素の定量法としては、グートツアイト法、モリブデンブルー法が繁用されてきたが、グートツアイト法は感度が高いわりに精度が低い。またモリブデンブルー法は操作が煩雑である。

著者らは、ヒ素と特異的なキレート化合物を形成するジェチルジチオカルバミン酸銀塩を用いる SDDC 法¹⁾に着目し、まず日本薬局方品中のヒ素定量に用いてみたところ、測定値の変動がいちじるしく、満足な結果が得られなかった。

測定値の変動はおもにヒ化水素吸収、錯塩形成の段階で生ずるものと推定されたので²⁾ 温度条件をきびしく限定し、発生するヒ化水素—水素ガスの気泡を細かくして反応速度を一定にしたところ、測定値の変動を実用の範囲におさえることができた。

実験の部

1. ヒ化水素発生条件

亜鉛の粒状と発生温度を規制するために亜鉛は約 20 メッシュ、温度は原報¹⁾を考慮して $25^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ の水浴 (Fig. 1⑧) にヒ化水素発生フラスコ (Fig. 1 ②) をつけた。

2. ヒ化水素吸収、錯塩形成条件

ヒ化水素吸尿管 (Fig. 1④) にガラス棒 (約 1 g, 長さ 15 cm, Fig. 1⑨) を挿入して気泡を細かくし、ほとんど完全にヒ化水素を吸収させる。さらに④は $10^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ の水浴 (Fig. 1⑦) につけピリジンの揮散による SDDC 試薬溶液の濃縮をみぜんにふせぐ。

すなわち、Table I に示すごとく原報¹⁾に従い $10\text{ }\mu\text{g}$ の亜ヒ酸につき操作をおこなって、ガラス棒⑨を用いた場合の水浴⑦の温度の影響をみると、 10°C から 40°C まではほぼ一定の吸光度を保ち化学平衡に達している。しかしながら、変化係数は温度が低いほど小さな値を示した。

一方、ガラス棒⑨を用いないときの水浴⑦の温度の影響としては、温度の上昇につれて吸光度の減少がみられ、変化係数は温度が低いほど大きい。変化係数の値の小さい 40°C で吸光度が低い値を示すことから、ヒ化水素が逸散していると考えられる。

これらのことから、ヒ化水素発生フラスコは $25^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ の水浴につけ、ガラス棒を挿入したヒ化水素吸尿管は $10^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ の水浴につけて反応させる方法が、もっとも精度のよい定量操作であるといえる。

* 大阪市東区法円坂町 6 ; No. 6, Hoenzaka-cho, Higashi-ku, Osaka.

Table I Effects of Temperature and Glass-rod application

Temperature (°C)	Without glass-rod		With glass-rod	
	Absorbance a)	Coefficient of variation (%)	Absorbance a)	Coefficient of variation (%)
10	0.443	4.5	0.440	1.7
20	0.436	4.2	0.441	3.4
30	0.426	2.3	0.439	3.5
40	0.386	1.7	0.443	4.3

a) mean value of three trials

- ① Sample soln.
- ② Evolution flask
- ③ Glass wool
- ④ Receiving test tube
- ⑤ SDDC pyridine soln.
- ⑥ Rubber stopper
- ⑦ Water bath (10°±1°C)
- ⑧ Water bath (25°±1°C)
- ⑨ Glass rod

Fig. 1. Arsine Evolution Apparatus (mm)

3. 改良法

0~20 µg のヒ素を含む試料溶液を 100ml 容量のヒ化水素発生フラスコ②にとり、精製水を加えて 25ml とし、硫酸（試薬特級）5 ml を加え常温まで冷す。ついでヨウ化カリウム試液（J.P. VII）2 ml、酸性塩化第一スズ試液（J.P. VII）0.4ml を加え 5 価のヒ素を完全に 3 価のヒ素に還元するため、フラスコ②をかるくしんとしたのち常温にて 15 分放置する。つぎに③にガラス綿をゆるくつめ上部 2/3 を酢酸鉛試液（J.P. VII）で浸潤

させる。ヒ化水素吸収管④には 0.5% SDDC ピリジン溶液 3 ml を正確に入れ、ガラス棒⑨を挿入する。

フラスコ②に 3g の亜鉛（試薬特級、無ヒ素、20メッシュ）を加え、ただちに全装置を組み（Fig. 1 参照）、フラスコ②は水浴⑧、ヒ化水素吸収管④は水浴⑦につける。水浴⑧、⑦をおのおの 25°±1°C、10°±1°C に保ち一時間反応させたのち、吸収管④内容液を試薬ブランクを対照に 540 mµ で比色する。

検量線もおなじように操作して作成する。

4. 局方適用の検討

第七改正日本薬局方の一般試験法の項で、ヒ素試験法の検液調製法第一法によって検液を調製する薬品 10 品目、第二法によるもの 2 品目について、10 µg の亜と酸を添加して回収試験を行なった結果を Table II に示す。

Table II

Sensitivity	0.042 (Absorbance/Arsenic trioxide µg)
Relative error	3.6% (Arsenic trioxide µg)
Coefficient of variation	4.0%
Concentration limit	0.2 (Arsenic trioxide µg)

中尾³⁾は本法による相対誤差は 3.6%，変化係数は 3% とのべているが、Table II の結果では変化係数がやや大きな値を示している。

また E. Jackwerth⁴⁾はヒ素を標準として、ドイツ局方品 20 品目について 5 µg のヒ素を添加した回収試験の結果を報告しているが、その感度は 0.060（吸光度/ヒ素 µg）、最低検出濃度は 0.15 µg、相対誤差は 3% である。したがって SDDC 法はこの範囲の精度が規準と考えられる。

総 括

SDDC 法は測定値の変動が大きいといわれるが、ヒ化水素発生フラスコを 25°±1°C の水浴に、ヒ化水素吸収管は 10°±1°C の水浴につけて操作し、とくにヒ化水

素吸収をほとんど完全に行なわせる目的でヒ化水素吸収管にガラス棒を挿入して気泡を細かくする操作を加えたところ、測定値の変動が小さくなり微量ヒ素の定量法として十分な精度をえた。

終りに、本論文に対し発表の機会を与えられた山口支所長、および種々御助言を頂いた持田室長、小林技官、横山技官に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) V. Vasak, V. Sedivec ; Chem. Listy **46**, 341 (1952).
- 2) H. Hoffman ; J. A. O. A. C. **47**, 218 (1964).
- 3) 中尾正三 ; Dotite News Letter (Japan) **10**, 2 (1962).
- 4) E. Jackwerth ; Arch. Pharm. **295**, 779 (1962).