原著 原子吸光分析法による生体試料中の微量 As の測定

片桐 義博*, 河合 信*, 館 正知*

DETERMINATION OF ARSENIC IN BIOLOGICAL MATERIALS BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY

Yoshihiro KATAGIRI†, Makoto KAWAI† and Masatomo TATI†

This paper presents an application of atomic absorption spectrophotometry (AAS) to the determination of arsenic in biological materials.

The AAS method for arsenic determination is principally based on the chemical conversion of arsenic to arsine and the sweeping of arsine evolved into a burner by means of an argon carrier gas. The effects of various factors on the determination were studied and the application of this technique to human urine and hair is discussed.

The following results were obtained:

- 1) For the determination of arsenic by this method, no serious interference was observed in the presence of 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ of Cu, Fe, Sb, Co, Cr, Hg, Mo or Ni, and of 0.01 to 1.0 M of NaCl and KCl. However, the remarkable interference of nitric acid was observed, while this technique was not interfered by 0.01 to 1.0 N of perchloric acid and phosphoric acid.
- 2) The arsenic in urine and hair could easily be determined to the extent of 0.05 μg of arsenic after wet ashing by a mixture of nitric and sulfuric acid.
- 3) The recovery rate of arsenic added to human urine and hair was 92 to 104 percent.
- 4) The interference by the coexisting substances was not observed.
- 5) The results obtained by this method were in close agreement with those by the colorimetric method of Ag-diethyldithiocarbamate.

はじめに

砒素は古くから知られている毒物のひとつである。その用途も広く、医薬、農薬、顔料などの製造に、またガラス工業、合金材料に应用されている。砒素化合物は一般に強い毒性を有し、そのために職業性中毒をおこすことが知られている¹⁾。しかも自然界に広く分布している元素であり、日常の飲食物中にも微量ではあるが含まれている。人体に摂取された砒素は、尿尿中に排泄されるほか、毛髪や爪に蓄積する。したがって尿、毛髪など生体試料中の砒素の測定が、環境汚染による人体の砒素暴露の指標となると考えられる。

微量砒素の定量法としては、Gutzeit 法、モリブデン青法、ジエチルジチオカルバミン酸銀法 (Ag-DDC法)

などがあるが、精度や感度が低いこと、操作の煩雑さなどの難点がある。原子吸光分析法は、一般に感度が高く、ほかに共存する物質の影響が少ないことなどで、微量元素の分析には有効である。しかし砒素の共鳴線は 2,000 Å 以下であり、通常のフレイムを用いての方法では、フレイムや空気による共鳴線の吸収、散乱が起きるために感度が低く、測定が非常に困難である^{2,3)}。原子吸光法による砒素の定量についての報告には、Mas-smann⁴⁾ による黒鉛炉を用いた方法、Menis ら⁵⁾ による光源として無極放電管を用いた方法、Ando ら⁶⁾ が報告したリングバーナーと長吸収管を用いた方法、細垣ら⁷⁾ が報告した強制排気した長吸収管を用いた方法、広島鉱山保安監督部水質分析委員会⁸⁾ による砒・モリブデン酸-MIBK 抽出による間接原子吸光法、その他 Williams⁹⁾ による報告などがある。しかし、生体試料に関する報告はみられない。

著者らは、生体試料中の微量砒素を原子吸光法で測定する方法として、溶液中の砒素化合物を三価の砒素に還

* 岐阜大学医学部公衆衛生学教室 (主任: 館 正知教授)

昭和47年8月30日受付

† Department of Public Health, Gifu University School of Medicine (Director: Prof. M. TATI)

Received for publication, August 30, 1972.

Fig. 1. Schematic diagram of arsenic measurement unit (ASD-1). (a) slit burner, (b) trap, (c) change-over cock, (d) buffer tank, (e) arsine generator, (f) magnetic stirrer, (g) pressure gauge, (h) gas flow meter, (i) stop cock.

元し、これに発生期の水素を作用させて砒化水素（アルシン）を発生させ、これを吸光の少ないアルゴン-水素フレイムを用いた原子吸光分析装置のバーナーへ導入して、測定する方法を採用した。本法によって、直接 As を原子吸光にかけるよりは感度が上がることは、すでに考えられていた¹²⁾。われわれはこのアルシン-原子吸光分析法について、共存物質その他の測定値に影響を及ぼす諸条件について検討し、次いで尿・毛髪の実験試料を用いて生体試料分析への有用性を検討し、満足すべき結果を得たので報告する。

分 析 方 法

1. 装置と使用条件

日本ジャーレル・アッシュ社製 AA-1 型原子吸光分析装置および微量砒素測定付属装置 ASD-1 を使用し、アルゴン-水素炎による 10cm スリットバーナーを用いた。使用条件は、ランプ電流 15 mA、測定波長 1,937Å、水素流量 2.5 l/min、アルゴン流量 6.5 l/min、キャリアガス (Ar) 流量 4.5 l/min、である。装置の概略を Fig. 1 に示す。

2. 試 薬

As 標準液 (As 1,000 $\mu\text{g}/\text{ml}$) : 三酸化砒素 1.32 g をできるだけ少量の水酸化ナトリウム溶液に溶解し、水でうすめ塩酸で弱酸性にしたのち水で正確に 1 l にうすめる。

希釈液 : 濃硫酸 50 ml、濃塩酸 200 ml を蒸留水で 1 l にうすめる。標準液の希釈はすべてこの希釈液で行なう。

ヨウ化カリウム溶液 : 20% 水溶液

塩化第一スズ溶液 : 塩化第一スズ 20 g を濃塩酸 100 ml に溶解する。

亜鉛 : 100—200 メッシュの高純度亜鉛末 (Merk 製) を約 1 g の錠剤に成型したものを用いる。

3. 操 作

反応フラスコに試料溶液を入れ、ヨウ化カリウム溶液 1 ml、塩化第一スズ溶液 0.5 ml を加え 15 分間放置する。この間にバーナーに点火し、キャリアガス (Ar) を流しておく。このとき切換コックは反応フラスコを通らない位置にしておく。その後亜鉛錠剤を加え、すぐに栓をし、磁気スターで攪拌する。切換コックを反応フラスコのほうへ切換え、発生したアルシンをキャリアガス (Ar) によってバーナーへ導入する。

実 験

1. 発生圧力の検討

砒化水素の発生を短時間に、しかもほとんど完全に行なわせる目的で、粉末亜鉛、磁気スターを使用した。これにより発生したアルシンをフレイム中へ導入する時期を定めるために、As 0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 標準液 25 ml を使用し、発生圧力 0.2~1.0 kg/cm^2 について、圧力の差違による吸光度への影響を検討した。

Fig. 2 に示すように、発生圧力が 0.2 kg/cm^2 のとき吸光度は低かった。これはアルシンの発生が十分でないためであろう。発生圧力が 0.3~0.5 kg/cm^2 の間では吸光度は最高値を示し、ほぼ一定であった。また 0.6 kg/cm^2 以上になると低下する傾向を示した。これは圧

Fig. 2. Relation of the level of evolved pressure to the absorption intensity in 25 ml of 0.05 $\mu\text{g/ml}$ arsenic standard solution.

力が高くなればそれだけフレームを通過する速度が速くなるため、すなわち As が光軸上に滞在する時間が短くなるためであると考えられる。したがって、発生圧力が $0.3 \sim 0.5 \text{ kg/cm}^2$ の間で、Ar ガスによってアルシンをフレーム中へ導入すれば、測定値の変動を実用の範囲におさえることができる。以下の実験は発生圧力 0.5 kg/cm^2 で実施した。

2. 検量線

検液の As 濃度が同じであっても、使用検液量を多くすれば、As 量も多くなり、したがってアルシンの発生量も多くなると予想される。すなわち、検液の吸光度は、検液の As 濃度を表わすのではなく、検液中の As 量を表わすものと考えられる。この点を確かめるために $0.05 \mu\text{g/ml}$ の As 標準液の使用液量を変えて作成した検量線と、As 標準液 $0.01, 0.02, 0.04, 0.05, 0.06, 0.08 \mu\text{g/ml}$ をおのおの 25 ml 用いて作成した検量線とを比較した。Fig. 3 に示したように、濃度一定の As 標準液の使用液量を増すにしたがって吸光度が高くなることと、2 つの検量線がほぼ一致していることから、検液の吸光度は、検液の As 濃度に関係なく、その中に含まれる As の絶対量を表わすものであることがわかった。

また、検量線は検液中の As 量が $1.25 \mu\text{g}$ 以下において直線性を示した。

以下の実験は検液量 25 ml で行なった。

3. 共存元素の影響

一般に Co, Hg, Ni, Ag, Pd, Cu, Cr, Mo, Fe などアルシンの発生を妨害するといわれている。また Sb

Fig. 3. Calibration curve for arsenic.

- Prepared with 25 ml of arsenic standard solution at various concentrations.
- Prepared with various volumes of arsenic standard solution at a concentration of $0.05 \mu\text{g/ml}$.

は SbH_3 としてアルシンと同時に発生することが知られている。そこで As $0.05 \mu\text{g/ml}$ の標準液に Cu, Fe, Sb, Co, Cr, Hg, Mo, Ni を $1 \sim 5 \mu\text{g/ml}$ になるように添加して、As の吸光度に及ぼす影響について検討した。また、NaCl, KCl $0.01 \sim 1.0 \text{ Mol}$ の濃度について同様に検討した。

Table 1 に示すように、各金属とも $5 \mu\text{g/ml}$ の濃度では As $0.05 \mu\text{g/ml}$ の吸光度に影響はみられなかった。また NaCl, KCl についても 1.0 Mol の濃度まで、同様に影響はみられなかった。

4. 酸の影響

試料の処理に用いられる硝酸、過塩素酸が、アルシンの発生に及ぼす影響を検討した。As $0.05 \mu\text{g/ml}$ を含む酸濃度 $0.01 \sim 1.0 \text{ N}$ の溶液について、酸濃度の変化にともなう As の吸光度の変化を調べた。またリン酸についても同様に検討した。

Fig. 4 に示すように、過塩素酸、リン酸については、 $0.01 \sim 1.0 \text{ N}$ の範囲では吸光度に対する影響はみとめら

Table 1. Determination of arsenic in the presence of various metals, NaCl and KCl in 25 ml of 0.05 $\mu\text{g/ml}$ arsenic standard solution.

Addition ($\mu\text{g/ml}$)	Absorption (mm)	Absorption rate as percentage of control (%)
None (Control)	87	100
Cu	1	87
	2	86
	3	89
	4	85
	5	83
Fe	1	86
	2	89
	3	86
	4	87
	5	83
Sb	1	86
	2	84
	3	86
	4	85
	5	86
Co	5	86
Cr	5	88
Hg	5	86
Mo	5	88
Ni	5	88
NaCl	0.01*	86
	0.1*	88
	1.0*	88
KCl	0.01*	86
	0.1*	86
	1.0*	85

* These figures are expressed as molar concentration.

れなかった。しかし、硝酸については 0.01 N でもわずかな吸光度の低下がみとめられ、0.05 N 以上になると急激に吸光度が低下し、1.0 N ではほとんど As の吸光はみとめられなかった。

5. 測定精度

分析結果の信頼性を検討するために、As 標準液 0.05

Fig. 4. Effects of acid concentration on absorption intensity in 25 ml of 0.05 $\mu\text{g/ml}$ arsenic standard solution.

$\mu\text{g/ml}$ を用いて10回くり返し測定をした。

得られた吸光度の変動係数は2%であった。

6. 生体試料の分析

試料の前処理

尿 25 ml を分解フラスコに入れ、硫酸 5 ml 硝酸 10 ml を加えて加熱する。炭化するまで加熱すると砒素が揮散し、また分解時間が長くなるので常に遊離硝酸が残存する状態で加熱する。内容物が淡黄色になるまで分解が進行した際に、過塩素酸 1 ml と少量の硝酸を加え硫酸白煙が観察されるまで加熱する。冷却後飽和酢酸アンモニウム溶液 10 ml を加え、硝酸を完全に追い出すため硫酸の白煙の発生が認められるまで加熱する。冷却後、濃塩酸 20 ml を加え、蒸留水で 100 ml にメスアップして試料溶液とする。

毛髪 1~2 g を洗剤 (RBS-25)、蒸留水で洗いエーテル・アルコールで洗浄後、乾燥させ正確に秤量した後、尿の場合と同様に処理し試料溶液とする。

各濃度の標準液および試料溶液を前記の操作法に従って分析した。

1) 検量線

標準液と試料中に共存する物質の組成・濃度を一致させるのが不可能であるので、As 標準液より作成した検量線から試料中の As 量を求めることの妥当性を検討しておかなければならない。この点を明らかにするため、尿 (100 ml 使用) と毛髪について標準添加法により作成した検量線と As 標準液より作成した検量線とを比較した。

Fig. 5 に示すように、標準添加法により作成した検量線はほぼ直線にのっており、また As 標準液より作成

Fig. 5. Calibration curves for arsenic by the method of standard additions.

- human urine,
 □—□ human hair,
 ●—● arsenic standard solution.

した検量線とはほぼ平行関係にあった。このことは、As 標準液より作成した検量線から直ちに試料中の As 量を求めることのできることを示しており、また同時に、生体試料中の共存物質の影響も実際上無視してよいことをも示している。

なお、この検量線から求めた感度は $0.005 \mu\text{g/ml}/1\%$ であった。

Table 2. Recovery of arsenic added to human urine and hair.

Sample	As added (μg)	As found (μg)	Recovery (%)
Urine 1	0.25	0.26	104
2	0.50	0.48	96
3	0.50	0.50	100
4	0.50	0.46	92
5	0.50	0.49	98
6	0.50	0.50	100
7	0.50	0.49	98
8	0.75	0.69	92
Hair 1	0.25	0.26	104
2	0.50	0.51	102
3	0.75	0.75	100

Table 3. Reproducibility of determination of arsenic in human urine.

Determination No.	As ($\mu\text{g/l}$)
1	130
2	128
3	128
4	118
5	122
6	118
7	134
8	122
9	132
10	134
Mean	126.6
S. D.	6.2
C. V. (%)	4.9

S. D. : Standard deviation,

C. V. : Coefficient of variation.

Table 4. Comparison of AAS method and Ag-DDC method for arsenic determination in human urine.

Sample No.	As, $\mu\text{g/l}$	
	AAS method	Ag-DDC method
1	200	196
2	104	98
3	136	134
4	168	178
5	130	138
6	96	102
7	160	156
8	82	92
9	92	106
10	62	48
11	74	72
12	150	146
Mean	121.1	122.1
S. D. *	42.7	43.5

* Standard deviation.

2) 回収率と再現性

尿および毛髪に、As を 0.25, 0.50, 0.75 μg 添加し、前記操作法に従って測定し回収率を求めた。また測定値の変動をみるために同一尿について10回くり返し測定した。

Table 5. Arsenic in urine from workers formerly employed in an arsenic mine.

Subject No.	Age	Sex	Kinds of work	Years of employment	Years after retirement	As in Urine ($\mu\text{g/l}$)
1	65	m	carpentry (s.w)	1	26	134
2	62	m	carpentry (s.w)	1.5	22	176
3	56	m	mining	6	26	164
4	62	m	forging (s.w)	4	20	200
5	54	m	conveyance of ores, rock crushing (s.w)	1	20	132
6	52	f	ores dressing	4	26	84
7	80	m	ores dressing	5	27	88
8	56	m	conveyance of ores (s.w)	2	23	104
9	50	m	conveyance of ores (s.w)	5	19	212
10	61	m	mining	4	26	144
11	65	m	mining	3	27	92
12	56	m	ores dressing	3	22	36
13	62	m	mining	2	30	168
14	49	m	mining, conveyance of ores (p.w)	4	16	24
15	49	m	labor management	0.33	26	62
16	49	m	refining	2	15	130
17	44	f	ores dressing	3	21	96
18	54	m	ores dressing	2	16	92
19	42	f	ores dressing	4.5	23	82
20	56	m	refining	2.3	15	236
21	67	m	mining	1	27	110
22	69	m	conveyance of ores (p.w), refining	3	27	92
23	69	m	inspector of a mine, mining	10	16	62
24	44	m	conveyance of ores (p.w), bagging of As_2O_3	0.75	19	1290
25	45	m	conveyance of ores, mining	2	19	74
26	52	m	mining, odd jobs (p.w)	1	20	150
27	53	f	ores dressing	2	21	40
28	58	m	conveyance of ores (p.w)	1	20	160
29	50	m	mining	1	20	104
30	63	m	refining	7	16	84

s.w: surface work, p.w: pit work.

Table 2 に示すように回収率は 92~104% であり良好であった。また 10 回くり返し測定の結果は Table 3 に示したように、 $126.6 \pm 6.2 \mu\text{g/l}$ で変動係数は 4.9% であり、実用の範囲内であると考えられる。

3) Ag-DDC 法との比較

尿 12 検体について、アルシン-原子吸光法と従来の Ag-DDC 法の 2 方法によって、尿中 As を測定し、その値を比較した。

結果は Table 4 に示すように原子吸光法では平均 $121 \pm 43 \mu\text{g/l}$ 、Ag-DDC 法では $122 \pm 44 \mu\text{g/l}$ であり、両法間に大きな差はみとめられなかった。

4) 尿・毛髪中 As の測定例

以上の方法を用いて、実際の人尿試料 30 例について尿中 As の測定を行なった。対象者は岐阜県下の閉山後 15 年を経過した某亜硫酸鉱山の元従業員で、現在の年齢 42~80 歳、従業経歴 0.33~10 年の男 26 名、女 4 名、計 30 名である。

Table 5 に測定値を示したが、尿中 As 濃度は 30 例中最小は $24 \mu\text{g/l}$ 、最大は $1,290 \mu\text{g/l}$ であった。

また職業的に As に暴露されていないと思われる、年齢 2~57 歳の男 8 名、女 2 名計 10 名の毛髪中 As の測定を行なった。

その結果、毛髪中 As 濃度は $0.06 \sim 1.90 \mu\text{g/g}$ 平均 $0.82 \pm 0.71 \mu\text{g/g}$ であった。

考 察

アルシンの発生は溶液の温度、反応の速さなどに多少左右されるので、従来の Ag-DDC 法ではこれらの条件をなるべく一定に保つようにして測定が行なわれている。したがって水素の発生がゆるやかで一定速度が得られる 20~30 メッシュの粒状亜鉛が用いられている。アルシン-原子吸光法では、アルシンの発生をできるだけ短時間に、しかもほとんど完全に行なわせる必要がある。そこで 100~200 メッシュの粉末亜鉛を用い、磁気スターで攪拌することによって反応速度を速め、また発生したアルシンをキャリアガスによってバーナーへ導入した。これらの操作により、試料溶液中の As をほとんどすべてアルシンにすることができると考えられる。Ag-DDC 法に比して、アルシンの発生に要する時間は 10 秒前後で、きわめて短時間で測定が可能である。

細垣ら⁷⁾は長吸収管による原子吸光分析において、多くの有機・無機物質自身が As の共鳴線を著しく吸収・散乱させるため、実際の試料の定量にあたっては、分離操作を行なっている。本法では、As をアルシンとしてバーナー中へ導入するので、アルシンの発生に影響を与える物質についてのみ、考慮すれば良いと考えられる。Sandell¹⁰⁾はアルシンの発生に影響を与えるものとして、Cu, Fe, Cr, Mo, Ni, Co をあげている。Liederman ら¹¹⁾は石油製品、触媒中の As を Ag-DDC 法によって定量し、妨害金属として Co, Ni, Pt, Cr, Mo などあげている。また、Sb は SbH_3 としてアルシンと同時に発生することが知られている。著者らの用いたアルシン-原子吸光法では、これらの金属の影響は $5 \mu\text{g/ml}$ 以下ではみとめられなかった。また標準添加法検量線と、As 標準液より作成した検量線がほぼ平行関係にあったことから明らかなように、尿・毛髪中の共存物質の干渉も受けないと考えられる。したがって、これらの生体試料の測定の際、共存物質を除く特別な分離操作は必要がないと考えられる。

試料の処理に用いられる酸の影響について検討した結果では、 1.0 N の硝酸濃度でほとんど As が検出できなかった。これは硝酸によって水素の発生がおさえられ、ほとんどアルシンが発生しないためと考えられる。したがって試料の前処理の際、硝酸塩、亜硝酸塩が残存しないように操作する必要がある。

本実験に使用した反応フラスコは、 50 ml 程度までの

試料溶液を入れることができるが液量に関係なく As の絶対量として $0.05 \mu\text{g}$ 以上が測定できると考えられる。実際の試料では尿 $5 \sim 10 \text{ ml}$ 、毛髪 $0.5 \sim 1.0 \text{ g}$ 程度の量で、十分感度よく、また精度よく測定ができるものと考ええる。

添加回収実験の成績、Ag-DDC 法との比較成績はいずれも満足すべきものであり、アルシン-原子吸光法は生体試料中の As 測定法として、精度のよい、また従来の原子吸光法より感度も良い実用的な方法であると考えられる。

尿中 As の正常値に関する報告はかなり多くあり、しかも各研究者によってきわめて大きな差がみとめられるので元亜硫酸鉱山従業員の尿中 As については、この成績だけからは過去の As 暴露の影響があるかどうか断定できない。

毛髪中 As の正常値についてもかなり多くの報告がある。放射化分析による測定で、Liebscher ら¹³⁾は 1250 例で $0.02 \sim 8.17 \text{ ppm}$ 、大森¹⁴⁾は 10 例で $0.0 \sim 0.7 \text{ ppm}$ と報告している。われわれの測定値は 10 例だけであるが、 $0.06 \sim 1.90 \text{ ppm}$ であり、大森の報告よりもやや高い傾向にあった。

結 論

アルシン-原子吸光分析法による As の測定について、共存物質その他の測定値に影響を及ぼす諸条件について検討し、次いで尿・毛髪の実験試料を用いて生体試料分析への有用性を検討し、次のような結論を得た。

- 1) Cu, Fe, Sb, Co, Cr, Hg, Mo, Ni の共存金属の干渉は $5 \mu\text{g/ml}$ 以下の濃度では認められなかった。また NaCl, KCl の干渉は 1.0 Mol の濃度まで認められなかった。しかし、試料の前処理に用いた硝酸が残存するとアルシンの発生が抑えられ、負の誤差を与えることがわかった。
- 2) 尿・毛髪についての回収率は $92 \sim 104\%$ であった。
- 3) 標準添加法の結果も良好で共存物質の干渉はみとめられない。
- 4) 尿・毛髪を硫酸-硝酸で湿式分解した後 $0.05 \mu\text{g}$ 以上の As を簡易に再現性よく測定し得た。
- 5) 従来の Ag-DDC 法にくらべて、操作が簡便で感度が高く、より実用的な方法であった。
- 6) 亜硫酸鉱山の元従業員 30 名の尿中 As 量は 29 名については $24 \sim 236 \mu\text{g/l}$ であり、1 名に $1,290 \mu\text{g/l}$ がみられた。また正常人 10 名の毛髪中 As 量は $0.06 \sim 1.90$

μg/g, 平均 0.82 μg/g であった。

本稿を終わるにあたり、ご指導とご協力を賜りました日本ジャーナル・アッシュ株式会社辻野隆三、山本秀彦両氏に対して、深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) Patty, F.A.: Industrial Hygiene and Toxicology vol. II, 871, Interscience Publishers, New York, 1963.
- 2) 武内次夫, 鈴木正巳: 原子吸光分析, 93, 南江堂, 東京, 1969.
- 3) Slavin, W. 著, 下村 滋 他訳: 原子吸光分析, 71, 広川書店, 東京, 1970.
- 4) Massmann, H.: Bestimmung von Arsen mittels Atomabsorption, Z. Anal. Chem., 225: 203—213, 1967.
- 5) Menis, O. and Rains, T.C.: Determination of Arsenic by Atomic Absorption Spectrometry with an Electrodeless Discharge Lamp as a Source of Radiation, Anal. Chem., 41: 952—954, 1969.
- 6) Ando, A., Suzuki, M., Fuwa, K. and Vallee, B.L.: Atomic Absorption of Arsenic in Nitrogen (Entrained Air)-Hydrogen Flames, Anal. Chem., 41: 1974—1979, 1969.
- 7) 細垣隆一, 寺島敏雄, 志村 博: 原子吸光分析法による有害性金属の定量 (第4報) 吸収管を用いた微量ヒ素の定量, 衛生化学, 15: 368—372, 1969.
- 8) 広島鉱山保安監督部水質分析委員会: 水中の微量ヒ素の分析法——ヒ化水素-銀・DDC-ブルシン・クロロホルムによる比色法およびヒ・モリブデン酸-MIBK 抽出による間接原子吸光法, 1971.
- 9) Williams, A.I.: The Use of Atomic-absorption Spectrophotometry for the Determination of Copper, Chromium and Arsenic in Preserved Wood, Analyst, 97: 104—110, 1972.
- 10) Sandell, E.B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals 2nd ed., 175, Interscience, New York, 1950.
- 11) Liederman, D., Bowen, J.E. and Milner, O.I.: Determination of Arsenic in Petroleum Stocks and Catalysts by Evolution as Arsine, Anal. Chem., 31: 2052—2055, 1959.
- 12) 保田和雄, 長谷川敬彦: 原子吸光分析, 321, 講談社, 東京, 1972.
- 13) Liebscher, K. and Smith, H.: Essential and Nonessential Trace Elements, Arch. Environ. Health, 17: 881—890, 1968.
- 14) 大森佐与子: 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, 労働衛生編, 8: 66—69, 1970.