原子吸光法による粉乳中の微量ヒ素の定量法について

(昭和 50 年 9 月 17 日受理)

見 城 尚 義* 阿蘇谷 洋 子*
野 田 勝 彦* 高 橋 強*Determination of Arsenic in Milk Powder by Atomic
Absorption SpectrophotometryNaoyoshi KENJO*, Yoko ASOTANI*, Katsuhiko NODA*
and Tsuyoshi TAKAHASHI*

(Research Institute, Meiji Milk Products Co., Ltd.: Sakaecho, Higashi-Murayama, Tokyo)

Determination of micro amounts of arsenic in milk powder was carried out by atomic absorption spectrophotometry attaching arsine generating apparatus. About 1.0 g of sample was dry-ashed at about 600°C in the presence of magnesium salts. The addition of magnesium salt was to prevent the sublimation of arsenic at high-temperatures' dry-ashing. The ashes were dissolved in hydrochloric acid and the arsenate was changed to arsine gas by potassium iodide, stannous chloride, and zinc powder. And the arsine gas conducted to the atomic absorption spectrophotometer. The absorbance was proportional to arsenic over a wide range of its content. This method was successfully applied to the determination of the arsenic content in commercial milk powder by which obtained values were within 0.05 to 0.13 ppm.

(Received September 17, 1975)

1. 緒 言

粉乳中の微量ヒ素の分析法として、操作が簡便で再現性、感度の優れた還元気化を組み込んだ原子吸光法¹⁾および乾式灰化による試料の前処理法につき検討した。ヒ素の還元気化は、高濃度の酸の存在下で亜鉛末を添加し、瞬間的にアルシンを発生させ、これを貯留することなく原子吸光装置の炎中に導入する方法を採用し、塩酸濃度、還元剤として添加するヨウ化カリウムおよび塩化第一スズの添加量と添加時期を検討した。また、試料の前処理法としては、一般に湿式分解法²⁾および乾式灰化法^{3),4)}が行われているが、後者は灰化助剤としてマグネシウム塩を使用することによりヒ素の揮散が少なく、処理時間を短縮できる利点がある。そこで粉乳試料の前処理にこの乾式灰化を採用し、マグネシウム塩の種類、添加量および灰化温度を考慮し、数種の粉乳に適用しヒ素の定量性を検討後、この前処理法および定量法の最適条件に従って調製粉乳、全脂粉乳および脱脂粉乳中の微量ヒ素を測定した。

2. 試薬および装置

2.1 試 薬

ヒ素標準液：特級三酸化ヒ素 (As_2O_3) 1.320 g を精秤し、10% (w/v) 水酸化ナトリウム溶液 10 ml に溶解後、塩酸 (1+1) で微酸性とし水で 1,000 ml に希釈した。(1 mgAs/ml) これをヒ素標準原液とした。使用する際は、そのつど原液を水で希釈し 100 ng/ml 濃度の標準液を調製した。

10%ヨウ化カリウム溶液：特級ヨウ化カリウム 10 g を水 90 ml に溶解し、かっ色ビンに貯えた。

10%塩化第一スズ溶液：特級塩化第一スズ 10 g を塩酸 90 ml に溶解した。

亜鉛末分散液：特級亜鉛末 50 g を水 50 ml に分散した。使用する際は、マグネチックスターラーでかく拌しながら注射器にて必要量を採取した。

硝酸マグネシウム溶液：特級硝酸 マグネシウム 50 g を水 50 ml に溶解した。

塩酸：特級試薬を用いた。

2.2 装 置

原子吸光装置：バリアンテクトロン社製 AA-1100 型

* 明治乳業株式会社 研究所：東京都東村山市栄町 1-21-3

Fig. 1. Apparatus for arsine generation

Table 1. Condition of the Measurement of Arsenic by Atomic Absorption Spectrophotometry

Wavelength (nm)	193.6
Lump current (mA)	7
Slit width (nm)	1
Burner position	5
Hydrogen flow-rate (L/min)	5
Nitrogen flow-rate (L/min)	12

Fig. 2. Effect of hydrochloric acid concentration on the reaction of arsenic

原子吸光分光光度計

還元気化装置: バリアンテクトロン社製64型還元気化装置

バーナー: バリアンテクトロン社製 AB-51 型スリットバーナー (10 cm)

光源: バリアンテクトロン社製ヒ素中空陰極ランプ

還元気化装置の概略を Fig. 1 に示した。

3. 実験操作

3.1 試料の前処理

粉乳 1g を磁製ルツボに精秤し, 50% 硝酸マグネシウム溶液 1ml を加え, ガス炎上で炭化させた後600°の電気炉で約6時間灰化した。冷却後, ルツボに塩酸 (1

Fig. 3. Effect of potassium iodide concentration on the reaction of arsenic

Fig. 4. Effect of stannous chloride concentration on the reaction of arsenic

Fig. 5. Effect of standing time on the reaction of arsenic

Fig. 6. Calibration curve for Arsenic

Table 2. Effect of Magnesium Salts on the Dry-Ashing of Milk Powder

Magnesium salts	Recovery (%)
Magnesium nitrate	98
Magnesium acetate	103
Magnesium chloride	96
Magnesium oxide	102

+1) 10 ml を加え 50° ホットプレート上で 5 分間加熱後、還元気化装置の反応容器にとった。さらに塩酸 (1 + 1) 4 ml を加え、同様に加熱し抽出液を反応容器にとった。

3.2 定量操作

上記抽出液の入った還元気化装置の反応容器に、塩酸 4 ml, 10% ヨウ化カリウム 1 ml, 10% 塩化第一スズ溶液 1 ml を加えた。このときの溶液中の塩酸濃度は 7 N である。溶液をかく拌後装置を組み立て、マグネチックスターラーでかく拌しながら注射器で採取した亜鉛末分散液 2 ml を反応容器に注入した。発生したアルシンを水素-窒素炎中に導入し Table 1 の条件により原子吸光分析を行った。

4. 結果および考察

4.1 定量条件の検討

i) 塩酸濃度、還元剤の添加量および添加時期

試験溶液としてヒ素 500 ng, ヨウ化カリウム 0.1 g および塩化第一スズ 0.1 g を含有する塩酸溶液 20 ml を使用した。ただし、塩酸濃度を 5.5, 6, 7, 7.5, および 8 N とし、これに亜鉛末分散液 2 ml を注入し、発生したアルシンを原子吸光分析した。このときの酸濃度と吸光度の関係を Fig. 2 に示した。塩酸濃度は約 7 N が適当であった。還元剤の添加量については、試験溶液のヨウ化カリウムの量を 0, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, および 0.5 g とし、これについて原子吸光分析した。塩化

第一スズについてもヨウ化カリウムの添加量と同量を加え分析した。このときの両還元剤の添加量と吸光度との関係を Fig. 3, 4 に示した。亜鉛末分散液を添加する時期については、ヨウ化カリウムおよび塩化第一スズを添加した後、亜鉛末分散液を注入するまでの時間を 0.5, 1, 2, 5, 10, 15, および 20 分とし、各々について原子吸光分析した。このときの放置時間と吸光度との関係を Fig. 5 に示した。以上の結果から塩酸濃度を 7 N, ヨウ化カリウムおよび塩化第一スズの添加量を各々 0.1 g, 亜鉛末分散液を注入する時期はヨウ化カリウムおよび塩化第一スズを添加してから 30 秒後とした。

ii) 妨害物質

粉乳中に比較的多量に存在する元素が定量を妨害するかどうかを確認するために、ヒ素 500 ng, ヨウ化カリウムおよび塩化第一スズを、各 0.1 g 含む 7 N 塩酸 20 ml にカルシウム、ナトリウム、カリウムイオンを各 1,000 ppm 存在するように添加し、さらにマグネシウムイオンについては、試料の前処理によって多量に存在すると考えられるので 3% 濃度になるように添加して測定した。いずれの元素においても定量の妨害は認められなかった。

4.2 検量線の作成

還元気化装置の反応容器にヒ素標準液を 0.5, 1, 2, 3, 4, および 5 ml とり、各々に水 6.5, 6, 5, 4, 3, および 2 ml を加え、さらに塩酸 11 ml, 10% ヨウ化カリウム溶液 1 ml, 10% 塩化第一スズ溶液 1 ml を加える。これに亜鉛末分散液 2 ml を注入し、発生したアルシンを原子吸光分析したところ、0~500 ng の範囲で Fig. 6 に示したように原点を通る直線が得られたので検量線として使用した。

4.3 前処理条件の検討

i) マグネシウム塩の種類

乾式灰化の際のヒ素の回収率と灰化助剤として使用するマグネシウム塩の種類との関連を調べるために、4 種類のマグネシウム塩につき検討した。粉乳 1 g にヒ素標準液 4 ml を添加し、沸とう水浴上で乾燥後、硝酸マグネシウム、酢酸マグネシウムまたは塩化マグネシウムは 50% 水溶液とし 1 ml を添加し、酸化マグネシウムは 1 g を粉末のまま試料と混合後乾式灰化し、定量操作を行った後、ヒ素の回収率を測定した結果を Table 2 に示した。上記マグネシウム塩はいずれも良好な回収率を示した。したがって灰化助剤には 4 種のマグネシウム塩のいずれも使用可能であるが、本法では硝酸マグネシウム溶液を単独で使用することにした。

ii) マグネシウム塩の添加量

粉乳の乾式灰化において添加する硝酸マグネシウムの適量につき検討した。ヒ素標準液 5 ml を添加した粉乳 1 g に対し、50% 硝酸マグネシウム溶液を 0.5, 1, 2, 3, および 4 ml 添加し回収実験を行ったところ、回収

Table 3. Recoveries of Arsenic from Modified Milk Powder, Whole Milk Powder and Skim Milk Powder

Sample	Added (ng/g)	Found (ng/g)	Recovery (%)
Modified milk powder	0	98	
	100	202	102
	200	293	98
Whole milk powder	0	85	
	100	187	101
	200	281	99
Skim milk powder	0	110	
	100	204	97
	200	315	102

Table 4. Contents of Arsenic in Milk Powder

Sample No.		As (ppm)	Sample No.		As (ppm)
Modified milk powder	1	0.10	Whole milk powder	1	0.05
	2	0.07		2	0.13
	3	0.12		3	0.10
	4	0.06		4	0.11
	5	0.07		5	0.07
	6	0.11	Skim milk powder	1	0.06
	7	0.10		2	0.08
	8	0.13		3	0.10
	9	0.09		4	0.08
	10	0.08		5	0.10

率はそれぞれ97, 98, 98, 100, および97%で、いずれの添加量においてもほとんど差を認めなかった。そこで硝酸マグネシウムは50%溶液を1 ml 添加することにした。

iii) 灰化温度

ヒ素標準液 5 ml を添加した粉乳 1 g に50%硝酸マグネシウム溶液 1 ml を添加し、沸とう水浴上で乾燥後ガス炎で炭化した。次に電気炉の温度を500, 550, 600, 650 および700°に設定し、灰化後定量操作を行ったところ、回収率はそれぞれ 97, 98, 101, 99, および97%で、いずれの温度においても回収率は良好であったが、500 および550°では灰化に長時間を要するため、灰化温度は600°とした。

iv) 各種粉乳を用いた回収実験

調製粉乳, 全脂粉乳, および脱脂粉乳各々 1 g にヒ素標準液 1 および 2 ml を添加し測定した結果を Table 3 に示した。ヒ素の回収率は粉乳の種類にかかわらず良好であった。

5. 調製粉乳, 全脂粉乳, および脱脂粉乳の分析成績

調製粉乳10検体, 全脂粉乳および脱脂粉乳各5検体の

分析結果を Table 4 に示した。粉乳の種類によるヒ素含量の差は認められず、含量は微量であった。

6. 要 約

粉乳中のヒ素の分析法として乾式灰化-還元気化原子吸光分析による方法につき検討した。乾式灰化による試料の前処理は、マグネシウム塩を灰化助剤とすることが有効で、硝酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、塩化マグネシウムおよび酸化マグネシウムはいずれも良好な回収率を示した。還元気化原子吸光分析による定量は乾式灰化後、塩酸に溶解した試料を塩酸濃度が7 Nになるように調整し、さらに還元剤としてヨウ化カリウム、塩化第一スズを加え、亜鉛末分散液を注入し、発生したアルシンを貯留することなく原子吸光分析する方法で、粉乳に応用した場合の回収率は良好であった。この方法にて調製粉乳, 全脂粉乳および脱脂粉乳につき分析した結果、ヒ素含量は微量であった。

文 献

- 1) 江波戸拳秀, 天川映子, 山野辺秀夫, 鈴木助治, 戸谷哲也: 食衛誌. 15, 469 (1974).
- 2) Orhein, R. M., Bovee, H. H.: Anal. Chem.,

-
- 46, 921 (1974).
- 3) Rovert, J. E., Sedmal, B.: *ibid.*, **26**, 595 (1975).
- 4) Loyal, R. S.: J. Assoc. Offic. Anal. Chem., **50**, 1361 (1967).