

報 文

アルシン-原子吸光法による微量ヒ素定量における
湿式分解法の食品試料への適用

安井 明美, 堤 忠一*

(1977年6月6日受理)

硝酸-硫酸-過塩素酸を用いる簡易かつ迅速な湿式分解法の各種食品試料への適用性を検討した。食品試料を無ヒ素ホウケイ酸ガラスビーカーに採り、最初硝酸のみで穏やかに加熱分解した後、硫酸、過塩素酸を加え、必要なら硝酸を追加しながら強熱し、分解液が 1 ml 以下になるまで濃縮して分解を完了させる。本分解法は従来法における試料分解液のシュウ酸アンモニウム添加再分解及び中和の操作が省略でき、分解所要時間は (1.5~2) 時間であった。各種食品についての無機態ヒ素あるいは有機態ヒ素の標準添加回収試験は満足すべき回収率を示し、本分解法に対する食品のマトリックス及び添加ヒ素の形態による影響は認められなかった。又、多量の食塩の共存も影響を与えなかった。分解・測定を通じての精度は、R. S. D.% で三酸化ヒ素 0.1 μg で (5~8)%, 0.4 μg で (1~4)% であった。NBS 標準試料のオーチャードリーブスを本法で分解したものの測定値は、保証値と極めて良く一致した。

1 緒 言

微量ヒ素の定量方法としては、試料分解液中のヒ素をアルシンに還元してから、アルゴン-水素フレーム中に導入して測定する原子吸光度法が、感度、精度、正確さとも優れているといわれ、種々の試料に適用されて^{1)~6)}、良好な結果が報告されている。

試料の分解溶液を得る前処理方法としては、一般に湿式分解法あるいは乾式灰化法が用いられているが、食品の場合、乾式灰化法を用いている報告が多い^{7)~11)}。Leblanc らは¹¹⁾、硫硝酸を用いる湿式分解法は測定値がばらつき、再現性が悪いと指摘している。著者らも、硫硝酸分解ではしばしば測定値が大きくばらつくことを経験した。

湿式分解法は、多量の試料の取り扱いが困難であること、使用する酸の不純物によってブランクが高くなる可能性があることなどの短所が指摘されるが、乾式灰化法に比べて、装置が簡単なこと、分解時間が速いこと、目的元素の揮散と容器への吸着が少ないことなど多くの長所を持っているので、測定値の精度、正確さが向上すれば、食品への適用は有効と考えられる。

又、食品衛生法は特定食品において、試料 10 g を硫

硝酸分解して確認限度試験を行い、試料中ヒ素 0.2 ppm 以下のとき「検出せず」としている。このような微量の定量に際し (0.05~1.0) μg で定量的測定が可能なアルシン-原子吸光法によるなら、試料採取量は 2.5 g でも十分に遂行できるので、このような比較的少量の分解には湿式分解法が有効と考えられる。

Martinie らは¹²⁾、硝酸-過塩素酸による分解では、分解液が透明となっても、有機物が残存していることを指摘している。これと同様のことが食品試料の硫硝酸分解においても起こり、測定値のばらつきの原因となっていると考えられたので、完全分解をはかるために、硝酸-硫酸-過塩素酸による分解方法の食品試料への適用性を検討した。

2 試薬、装置及び測定条件

2.1 試薬

試薬はすべて試薬特級を用い、又水はイオン交換樹脂を通した脱イオン水を用いた。

硝酸、硫酸及び過塩素酸は、それぞれ市販 60% 水溶液、市販 95% 水溶液、及び市販 60% 水溶液を用いた。ヒ素 (無機態) 標準原液：三酸化ヒ素 (As_2O_3) 0.100 g を精ひょうし、20% 水酸化ナトリウム溶液 5 ml を加えて溶かし、水約 400 ml を加え、リトマス試験紙により 10% 硫酸で中和し、更に 10% 硫酸 10 ml を加え、

* 農林省食品総合研究所：東京都江東区塩浜 1-4-12

水で 1000 ml とした (三酸化ヒ素として 100 ppm).

ヒ素 (有機態) 標準原液: p -アルサニル酸 $\{\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2\}$ 0.145 g を精ひょうし, 20% 炭酸ナトリウム溶液 10 ml を加えて溶かし, 水を加えた後, 10% 硫酸 10 ml を加えて, 中和, 酸性化を行い, 水で 500 ml とした (ヒ素として 100 ppm).

以上の標準原液は, 使用時に 5 ml を採り, 10% 硫酸 10 ml を加えた後, 水で 500 ml に希釈して用いた.

塩化第一スズ塩酸溶液 (20 w/v%): 塩化第一スズ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 20 g を濃塩酸に溶かし 100 ml とした.

ヨウ化カリウム溶液 (20 w/v%): ヨウ化カリウム (KI) 20 g を水に溶かして 100 ml とし, かつ色びんに貯えた.

亜鉛末錠剤: バインダー配合亜鉛末 (日本ジャーレルアッシュ社製) 25 g に水 4 ml を加えて, ペースト状にする. このペーストをアルミニウム製の成型板に詰め, 80°C で乾燥する. 錠剤 1 個の重量は約 0.9 g である.

希釈酸液: 濃塩酸を 4 倍に希釈して 3N 塩酸とした.

2.2 装置

原子吸光分析装置: 日本ジャーレルアッシュ社製 AA-781 型を使用した. バーナーは水冷式 10 cm スリットバーナーを用い, アルゴン-水素フレームを使用した. 光源は, 浜松テレビ社製ヒ素中空陰極ランプを使用した.

アルシンの発生・捕集装置: 日本ジャーレルアッシュ社製微量ヒ素測定付属装置 ASD-1A 型を使用した.

記録計: 柳本製作所製 YR-110 型

ホットプレート: 電熱式, 1.5 kW, 電源 3 段切り替え. 市販けい砂を水で洗浄後, 乾燥させたものを敷いて使用した.

無ヒ素ホウケイ酸ガラス器具: 100 ml 容のバイレックスピーカー及びバイレックス時計ざらを使用した.

本装置による測定条件を Table 1 に示した.

Table 1 Working conditions for atomic absorption spectrophotometry

Wavelength	193.7 nm
Lamp current	10 mA
Slit width	75 μm
Height of light beam above burner	8 mm
Flame	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ar flow} \uparrow \\ \text{H}_2 \text{ flow} \uparrow \uparrow \end{array} \right.$
Auxiliary Ar flow	5 l/min

† Oxidant flow meter; †† Fuel flow meter

3 実験及び結果と考察

3.1 定量操作

アルシンを一定量捕集した後, アルゴン-水素フレームに導入して原子吸光測定する場合の基礎的諸条件については, 山本ら²⁾, 片桐ら¹⁾, 及び江波戸ら¹³⁾が詳細な検討結果を報告している. これらの報告を参考にし, 又後述の定量条件の検討結果に基づき, 定量操作を次のように定めた.

内容積 100 ml のガラス反応そう (日本ジャーレルアッシュ社製) に, 三酸化ヒ素として 1 μg 以下を含むように, 試料分解溶液 (1~25) ml を採り, これに希釈酸液 (3N 塩酸) を加え, 合わせて 25 ml にする. 20% ヨウ化カリウム溶液 1 ml, 20% 塩化第一スズ塩酸溶液 0.5 ml を加えてよく混合し, 約 15 分間放置する. 次に反応そうを微量ヒ素測定付属装置内に置き, 亜鉛末錠剤 1 個を加えて, すばやくインピージャーを降ろして, 反応そうをアルシンの捕集容器に連結する. 次にマグネチックスターラーでかくはんしてアルシンを発生させる. 捕集容器内のガス圧力が 0.5 kg/cm² となったところで, 捕集したアルシンを補助アルゴンガスでアルゴン-水素フレーム中に導入する. このとき同時に記録計を作動させて, ヒ素の原子吸光値を測定する. 別に, 試薬ブランク溶液について, 同様に測定しブランク値を差し引き, 検量線から試料中のヒ素量を求める.

3.2 湿式分解による試料溶液の調製方法

3.2.1 硝酸-硫酸-過塩素酸分解法 試料分解操作は, 後述の分解条件の検討結果に基づき, 次のように定めた.

食品試料 {(0.25~2.5)g 乾物} をピーカーに採り, 硝酸 10 ml を加えてよく混和した後, 時計ざらでふたをし, ホットプレート上で穏やかに加熱する {外温 (170~220)°C}. 激しい反応が終わったら, ホットプレートより降ろして冷却後, 硝酸 3 ml, 硫酸 2.5 ml, 過塩素酸 5 ml を加えて, 再びホットプレート上で強熱する {外温 (300~380)°C}. もし分解液が黒化しはじめたら, 直ちにホットプレートから降ろして少量の硝酸を注加する. 分解液が透明又は淡黄色となり, もはや黒化しなくなったら時計ざらを外し, 分解液が 1 ml 以下になるまで濃縮する. 冷却後, 希釈酸液 (3N 塩酸) でメスフラスコに洗い込み, 25 ml あるいは 50 ml 定容とし, この一部を使ってアルシン-原子吸光測定を行う.

3.2.2 硫硝酸分解法¹⁷⁾ 3.2.1 の分解法から過塩素酸の使用を除くのみで, 後の操作は, 3.2.1 に準拠する. ただし, 分解液を濃縮する前に, 硫酸の白煙が出た後ホットプレートより降ろして冷却し, 測定時の窒素酸化物による干渉を除去するために飽和シュウ酸アンモニウム水溶液 10 ml を加えて再分解を行う操作を追加する.

3.3 希釈酸液の検討

片桐らは¹⁾, 希釈酸液として 1.8N 硫酸-2.4N 塩酸

を用いているが, 操作の簡便性と硫酸による器具の汚染を防ぐために, 塩酸のみを使うことを検討した. すなわち三酸化ヒ素 $0.3 \mu\text{g}$ を反応そうに採り, 希釈酸液として 1.8N 硫酸- 2.4N 塩酸あるいは 3N 塩酸 25 ml を加えた後, $3 \cdot 1$ の定量操作に準拠して測定したところ, 両者のピーク高には有意差がなかったので, 3N 塩酸を使用することにした.

3.4 試料分解液の中和の必要性の検討

従来のヒ素の測定法であるグッツァイト法, モリブデンブルー法などは, 一定時間アルシンを発生させることが基本となって組み立てられていたため, 試料分解液の酸度は一定にしなければならなかった. そのため, 分解後に, アンモニア水で中和する必要があった. しかし本実験に用いた装置は, アルシンを発生したガスの圧力を指標として貯留したうえで, フレームに導入する方式を採っているため, 中和の必要はないと考えられた. 又, 中和によって生成する硫酸アンモニウムは, ガスの発生を抑えて所定圧到達時間を長くする欠点があった. そこで, 分解液中の硫酸の残量範囲を想定して, 中和の必要性を検討したところ, Table 2 に示すように, 測定溶液中に硫酸は 2 ml までの存在なら, 所定圧到達時間が短縮されるだけで, 測定値には影響を及ぼさないことが分かったので中和の操作は省略することにした.

Table 2 Effect of residual H_2SO_4 on arsine generation

As_2O_3 added (μg)	H_2SO_4 added (ml)	Peak height† (mm)	Reaction time†† (s)
0.3	0	59.22(a)†††	33
0.3	1	61.58(a)	23
0.3	2	58.94(a)	18
0.3	4	46.92(b)	9

† Mean of 5 analyses; †† Time till gas pressure reaches 0.5 kg/cm^2 ; ††† Not significant at 5% error between same letters

3.5 硝酸, 硫酸, 及び過塩素酸の使用量の検討

湿式分解の酸添加量の適用例は, 従来かなりの報告があるが^{(14)~(18)}, 一般的な方法として, 食品衛生法注解の硫硝酸分解法では⁽¹⁷⁾, 乾物試料 ($5 \sim 10 \text{ g}$) に対し, 水 20 ml , 硝酸 ($30 \sim 40 \text{ ml}$) で最初穏やかに加熱分解した後, 硫酸 10 ml を加え, 硝酸を追加しながら再加熱している. これを試料 2.5 g 当たり縮小し, 最初の予備分解に要する硝酸量を 10 ml に固定したうえで, 硫酸と過塩素酸の量を検討した. Table 3 に示したように, 硫酸量は 2.5 ml で十分であり, 過塩素酸量は AOAC 法

(分解液が硫硝酸分解によって黒化しなくなってから, 70% 過塩素酸 0.5 ml ずつを 3 回注加して分解)⁽¹⁶⁾などに比べて, やや多量を添加しているが, 硝酸の追加操作を減らし, かつ脂質含量が高い試料の場合に効率的に分解するためには, 5 ml が適当と考えられた.

Table 3 Volume of acids required to accomplish decomposition

Sample	Volume used (ml)			As†† found (ppm)	Time††† (min)
	HNO_3	H_2SO_4	HClO_4		
Brown rice†	10+3+2+1	2.5	1.0	0.14	130
	10+3+2	2.5	2.5	0.15	125
	10+3	2.5	5.0	0.15	128
	10+3	5.0	5.0	0.15	140

† Taken sample 2.5 g ; †† Passed 30 mesh screen after milling; ††† Mean of 5 analyses; †††† Time to accomplish decomposition

3.6 硝酸-硫酸-過塩素酸分解法におけるシュウ酸アンモニウム添加の必要性の検討

従来用いられている硫硝酸分解法では, $3 \cdot 2 \cdot 2$ に記述したように, 飽和シュウ酸アンモニウム水溶液を加えて再分解を行う操作があるが, この操作が硝酸-硫酸-過塩素酸分解法においても必要かどうかを検討した. すなわち, 玄米を粉碎して 30 メッシュを通過させたものを試料とし, $3 \cdot 2 \cdot 1$ の分解操作に準拠して分解したものと, $3 \cdot 2 \cdot 1$ の分解操作における分解液の濃縮の前に, 硫酸の白煙が出たところで飽和シュウ酸アンモニウム水溶液 10 ml を加えて再分解を行ったものとを比較したところ, 両者の測定値には有意差は見られなかった. 硫酸の残量が 1 ml 以下になるまで濃縮するなら, その過程で窒素酸化物は完全に追い出されると考えられた. これによって, シュウ酸アンモニウムを添加し再分解する操作は必要ないことが分かった.

3.7 硝酸-硫酸-過塩素酸分解法と硫硝酸分解法の比較検討

玄米を粉碎して 30 メッシュを通過させたものについて, 両法による分解を行って比較した. Table 4 に示すように, 硝酸-硫酸-過塩素酸分解法は, R. S. D. が 5.2% と精度として満足できるものであった. しかし, 硫硝酸分解法は測定値が大きくなばらつきを示し, 平均値も低い値であり, かつ, 分解時に硝酸を数回に分けて注加する必要があった. これにより, 硝酸-硫酸-過塩素酸分解法のほうが, 精度, 正確さ, 操作性の点で優れていることが分かった.

Table 4 Comparison of HNO₃-H₂SO₄-HClO₄ and HNO₃-H₂SO₄ decomposition method

Sample	Method	Consumed volume of acids (ml)	As found†† (ppm)	R. S. D. (%)
Brown rice†	HNO ₃ H ₂ SO ₄ HClO ₄	13	0.14	5.2
		2.5		
		5		
	HNO ₃ H ₂ SO ₄	20~23	0.10	27.3
2.5				

Taken sample : 2.5 g; † Passed 30 mesh screen after milling;
†† Mean of 6 analyses

3.8 加熱温度の検討

硝酸-硫酸-過塩素酸分解法による分解操作を、硝酸のみでの分解（第1期）と硫酸、過塩素酸を加えてからの分解（第2期）に分けて、第2期における加熱温度の効果を調べたところ、Table 5 に示すように第2期において強熱しても、ヒ素の揮散は観察されず、又分解所要時間が約半分に短縮されて迅速化できることが分かった。

Table 5 Effect of temperature on decomposition

Sample	Temp. and required time		As found†† (ppm)	R. S. D. (%)
	1st step	2nd step		
Brown rice†	(170~220)°C 0.5 h	(170~220)°C (4~5)h	0.14(a)	12.6
	(170~220)°C 0.5 h	(300~380)°C (1~1.5)h	0.15(b)	8.8

Taken sample : 2.5 g; † Passed 30 mesh screen after milling;
†† Mean of 13(a), 11(b) analyses

4 食品試料中のヒ素の定量

4.1 硝酸-硫酸-過塩素酸分解法における標準添加回収試験

この分解法に対する食品のマトリックスによる影響及び添加するヒ素の形態による影響を検討するために、各種食品についてヒ素の添加回収試験を行った。ヒ素は無機態のヒ素として三酸化ヒ素、有機態のヒ素として *p*-アルサニル酸を添加した。

玄米、小麦（以上二つは粉碎して 30 メッシュを通過させたもの）、きなこ、トマトピューレ、鶏卵及びマグロ水煮（ホモジナイズ後、凍結乾燥したもの）の各試料について、三酸化ヒ素あるいは *p*-アルサニル酸を標準添加し、3.2.1 に準拠して分解を行った。Table 6 に示した試料量るとき、脂質の多いきなこで (3~4)ml の硝酸を追加する必要がある。1g 当たりの硝酸必要量は (8~9)ml であった。その他の試料では硝酸を追加する必要はなく、乾物試料 1g 当たりの硝酸必要量は、およそ (5~6)ml と考えられた。この分解液を原子吸光測定

Table 6 Recovery of arsenic in various foods

Sample	Taken (g)	As added (μg)	Volume of sample solution (ml)	As found††† (μg)	Recovery (%)
(as As ₂ O ₃)					
Brown rice†	2.50	0	25	0.070	—
	(2.00)	(0)	(25)	(0.057)	(—)
	2.50	0.76	25	0.224(a)	101
	2.50	1.52	25	0.365(a)	97
Whole wheat†	2.00	3.03	25	0.653(a)	98
	2.00	0	25	N. D.(a)	—
	2.00	1.52	25	0.309(a)	102
	2.00	3.03	25	0.586(a)	97
Roasted flour of soybean	2.00	0	25	N. D.(a)	—
	2.00	1.52	25	0.318(a)	105
Tomato purée	2.00	3.03	25	0.579(a)	96
	2.00	0	25	0.005(a)	—
Hen's egg	2.00	3.03	25	0.599(a)	98
	2.00	0	25	0.008(a)	—
Boiled tuna††	2.00	1.52	25	0.314(a)	101
	0.50	0	50	0.119(b)	—
	0.50	1.52	50	0.274(b)	102
	0.50	3.03	50	0.401(b)	93
(as <i>p</i> -arsanilic acid)					
Brown rice†	2.00	0	25	0.057	—
	2.00	2.0	25	0.445(a)	97
	2.00	4.0	25	0.820(a)	95
Hen's egg	2.00	0	25	0.008(a)	—
	2.00	2.0	25	0.400(a)	98

N. D. : Not detected; † Passed 30 mesh screen after milling;
†† Lyophilized after homogenizing; ††† Mean of 3(a), or 2(b) analyses, measured 5 ml aliquots in sample decomposed solution

した結果は Table 6 に示すように、回収率 (93~105)% と満足できるものであり、食品のマトリックスによる影響は認められなかった。又、添加ヒ素の形態による差も認められず、この分解法は全ヒ素測定のための前処理法として有効と考えられた。

4.2 硝酸-硫酸-過塩素酸分解法の高濃度食塩含有食品への適用

高濃度食塩含有食品への適用を想定し、小麦を粉碎して 30 メッシュを通過させたもの 2.0 g に三酸化ヒ素 4.0 μg を標準添加し、(0.1~1.0)g の塩化ナトリウムを添加した合成試料について、3.2.1 に準拠して分解を行ったところ、ヒ素の回収率は (95~104)% であり、高濃度食塩（塩化ナトリウム含量 50% まで）共存の影響は認められなかった。

4.3 NBS 標準試料への適用

湿式分解法とアルシン-原子吸光法の正確さを調べるために、SRM 1571 のオーチャードリーブスについて、5点平行で 3.2.1 に準拠して分解し測定した。結果は Table 7 に示すように、保証値と極めてよく一致しており、正確にヒ素の定量ができることが分かった。

Table 7 Analysis of NBS standard reference material

Sample	Taken (mg)	As found†† (μg)	As content (ppm)†††	Certified value (ppm)
Orchard leaves† (SRM 1571)	254.3	0.54	10.82±0.25	10±1
	246.4	0.54		
	246.8	0.54		
	237.3	0.51		
	254.4	0.55		

† Drying at 90°C for 24 h; †† Measured 5 ml aliquots in 25 ml sample decomposed solution; ††† Mean and standard deviation based on 5 analyses

4.4 同一試料を用いての硝酸-硫酸-過塩素酸による分解操作及び原子吸光測定操作を通じての再現性試験

生かつおのホモジナイズ試料を用い, 分解及び測定を通じての再現性を検討した. 3点あるいは5点平行分析を相異なる日に3回繰り返して行った. Table 8に示すように, 全体での R. S. D. % は 2.7%, 標準偏差は 0.010 であった. これは Table 9 に示した同一試料分解液を用いて行った原子吸光測定操作のみの再現性試験 (5点平行測定で相異なる日に3回繰り返した) の標準偏差が 0.017 であることを考えると, 硝酸-硫酸-過塩素酸による分解操作そのものの再現性は極めて良いことを示していた.

Table 8 Precision through decomposition by the proposed method to measurement by atomic absorption spectrophotometry

Sample	Date††	As found (μg)				S. D.	R. S. D. (%)
		max.	min.	range	mean		
Bonito†	1st day(a)	0.36	0.33	0.03	0.343	0.016	2.7
	2nd day(a)	0.36	0.35	0.01	0.351	0.005	
	3rd day(b)	0.36	0.34	0.02	0.350	0.008	
	total	0.36	0.33	0.03	0.349	0.010	

† Taken sample: 2.5 g (fresh weight); †† Triplicate(a) or quintuplicate(b) on 3 different days; ††† Measured 5 ml aliquots in 50 ml of sample decomposed solution

Table 9 Precision on measurement by atomic absorption spectrophotometry

Sample	Date††	As found (μg)				S. D.	R. S. D. (%)
		max.	min.	range	mean		
Brown rice†	1st day	0.25	0.19	0.06	0.212	0.023	7.5
	2nd day	0.24	0.21	0.03	0.223	0.014	
	3rd day	0.23	0.20	0.03	0.218	0.011	
	total	0.25	0.19	0.06	0.218	0.017	

† As₂O₃ was added; †† Quintuplicate on 3 different days; ††† Measured 5 ml aliquots in combined sample decomposed solution

5 結 言

食品中の微量ヒ素をアルシン-原子吸光法によって測定するための, 試料溶液の調製方法として, 硝酸-硫酸-過塩素酸による湿式分解法の適用性を検討した. 硝酸と硫酸に過塩素酸を加えることで, 有機物の完全分解が可能となり, 測定値の正確さ, 精度及び再現性を向上させることができた. 又, 窒素酸化物除去の目的でシュウ酸アンモニウムを添加して再分解する操作及び分解液の中和の操作を省略し, 分解後期に加熱温度を上げることで分解が迅速化できた. 各種食品についての無機態あるいは有機態ヒ素の標準添加, 分解次いで測定による回収試験は, 回収率 (93~105) % と満足できる結果であり, 本分解法に対する食品のマトリックス及び添加ヒ素の形態による影響は認められなかった. 分解・測定を通じての精度は, R. S. D. % で三酸化ヒ素 0.1 μg で (5~8) %, 0.3 μg で (3~6) %, 0.4 μg で (1~4) % であった. NBS の標準試料であるオーチャードリーブスを本法で分解したものの測定値は, 保証値と極めて良く一致し, 正確さも満足できるものであった. 又, 高濃度食塩含有食品についても, 本分解法は適用でき, ほとんどの食品への適用が可能と考えられる.

(1975年10月, 本会第24年会及び1976年10月, 本会第25年会において発表)

文 献

- 1) 片桐義博, 河合 信, 館 正知: 産業医学, **15**, 67 (1973).
- 2) 山本勇麓, 熊丸尚宏, 林 康久, 鎌田俊彦: 本誌, **22**, 876 (1973).
- 3) 中村 靖, 永井 博, 窪田大四郎, 姫野俊治: 同上, **22**, 1543 (1973).
- 4) 寺島 滋: 同上, **23**, 1331 (1974).
- 5) 辻野隆三, 山本秀彦, 上田貞夫, 須藤 徹, 沢崎陽次: 同上, **23**, 1378 (1974).
- 6) 見城尚義, 阿蘇谷洋子, 野田勝彦, 高橋 強: 食衛誌, **17**, 204 (1976).
- 7) J. I. Morrison: *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, **44**, 740 (1961).
- 8) J. L. Morrison, G. M. George: *ibid.*, **52**, 930 (1969).
- 9) L. R. Stone: *ibid.*, **50**, 1361 (1967).
- 10) H. K. Hundley, J. C. Underwood: *ibid.*, **53**, 1176 (1970).
- 11) P. J. Leblanc, A. L. Jackson: *ibid.*, **56**, 383 (1973).
- 12) G. D. Martinie, A. A. Schilt: *Anal. Chem.*, **48**, 70 (1976).
- 13) 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).
- 14) 久保彰治: 本誌, **11**, 864 (1962).
- 15) Analytical Methods Committee: *Analyst*, **85**, 643 (1960).

- 16) AOAC : "Official Methods of Analysis", 12th Ed., p. 429 (1975), (Washington, D. C.).
 17) 日本薬学会編 : "衛生試験法注解", p. 273 (1973), (金原出版).
 18) J. A. Fiorino, J. W. Jones, S. G. Caper : *Anal. Chem.*, **48**, 120 (1976).

☆

Adaptability of wet decomposition method to food samples for the determination of arsenic by arsine generation-atomic absorption spectrophotometry. Akemi YASUI and Chuichi TSUTSUMI (National Food Research Institute, Ministry of Agriculture and Forestry, 1-4-12, Shiohama, Koto-ku, Tokyo)

A simple and rapid wet decomposition method with nitric, sulfuric, and perchloric acids was adapted to various food samples. The procedure is as follows: (0.25~2.5) g (dry weight) of food and 10 ml of concentrated nitric acid are taken into a 100 ml bolosilicate glass beaker (arsenic free) and mixed thoroughly. The mixture is heated gently on hot plate-sand bath at (170~220)°C covered with a bolosilicate glass watch dish (arsenic free). After subsidence of the sample foaming, the pre-decomposed mixture is cooled and 3 ml of concentrated nitric acid, 2.5 ml of concentrated sulfuric acid and 5 ml of perchloric acid (60%) are added. The mixture is heated strongly on hot plate-sand bath at (300~380)°C to steady boiling. If slight charring occurs, analysis loss can be prevented by

immediate addition of a small amount of concentrated nitric acid. Perchloric acid is boiled off and residual sulfuric acid is concentrated to less than 1 ml. The residue is washed into a 25 or 50 ml volumetric flask with 3N hydrochloric acid after cooling. Arsenic is then determined by arsine generation-atomic absorption spectrophotometry. It takes (1.5~2.0) hrs to accomplish the decomposition. Recoveries of inorganic arsenic (arsenic trioxide) or organic (*p*-arsanilic acid) added to various foods were (93~105) %. It was suggested that recovery of arsenic was independent of matrix of food, form of arsenic and presence of large amount of sodium chloride. Precision was (5~8) % R.S.D. at 0.1 µg arsenic trioxide and (1~4) % at 0.4 µg. Analysis of NBS standard reference material (orchard leaves) for arsenic by this method showed a good agreement with certified value. This decomposition method would be adaptable to the determination of arsenic in almost all kinds of foods.

(Received June 6, 1977)

Keywords

Arsenic
 Arsine generation
 Atomic absorption spectrophotometry
 Foods
 Wet decomposition method

高速液体クロマトグラフィーによる油溶性タール色素の分析*

大西 重樹, 西島 靖**, 木嶋 敬二, 狩野 静雄***

(1977年5月26日受理)

シリカゲルを固定相とする吸着クロマトグラフィーによる化粧品用油溶性タール色素 12 点 (C. I. No. 12120, 26100, 12085, 12075, 12315, 26105, 12140, 12100, 11680, 11380, 11390 及び 47000) の分析条件について検討した。

LiChrosorb SI 100 (5 µ) を固定相とし, *n*-ヘキサン/クロロホルム混液を移動相とするこの配溶出法でこれらすべての色素が分離溶出された。一方, 単一溶媒溶出法について詳細に検討した結果, 25% クロロホルム/*n*-ヘキサン混液, 9% アセトン/*n*-ヘキサン混液及び 4% ジエチルエーテル/*n*-ヘキサン混液を用いることによって分離が可能であった。

又, 定量性について検討した結果, 試料注入容量 5 µl 以下でカラム効率の低下は認められずピーク高さ法による検量線は原点を通る直線性を示した。油脂混合物中からの回収率は (91.9~97.0) % であった。

* 化粧品用タール色素のクロマトグラフィーによる分析 (第3報)。前報は, 大西重樹, 西島 靖, 呉地恵理子: 日本化粧品技術者会誌, **10**, 66 (1976)

** 鐘紡(株)化粧品研究所: 神奈川県小田原市寿町 5-3-28

*** 厚生省国立衛生試験所: 東京都世田谷区上用賀 1-18-1