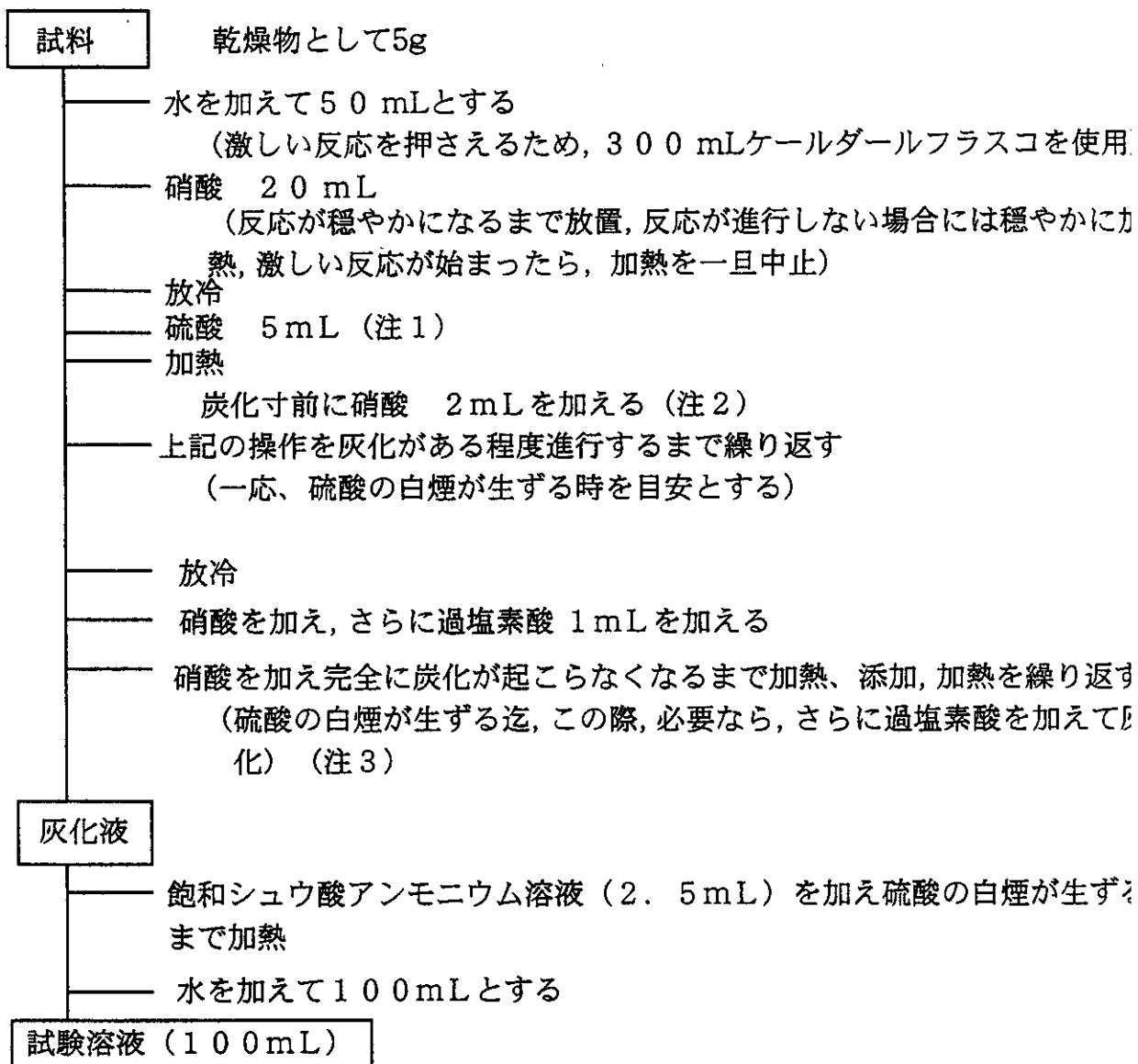
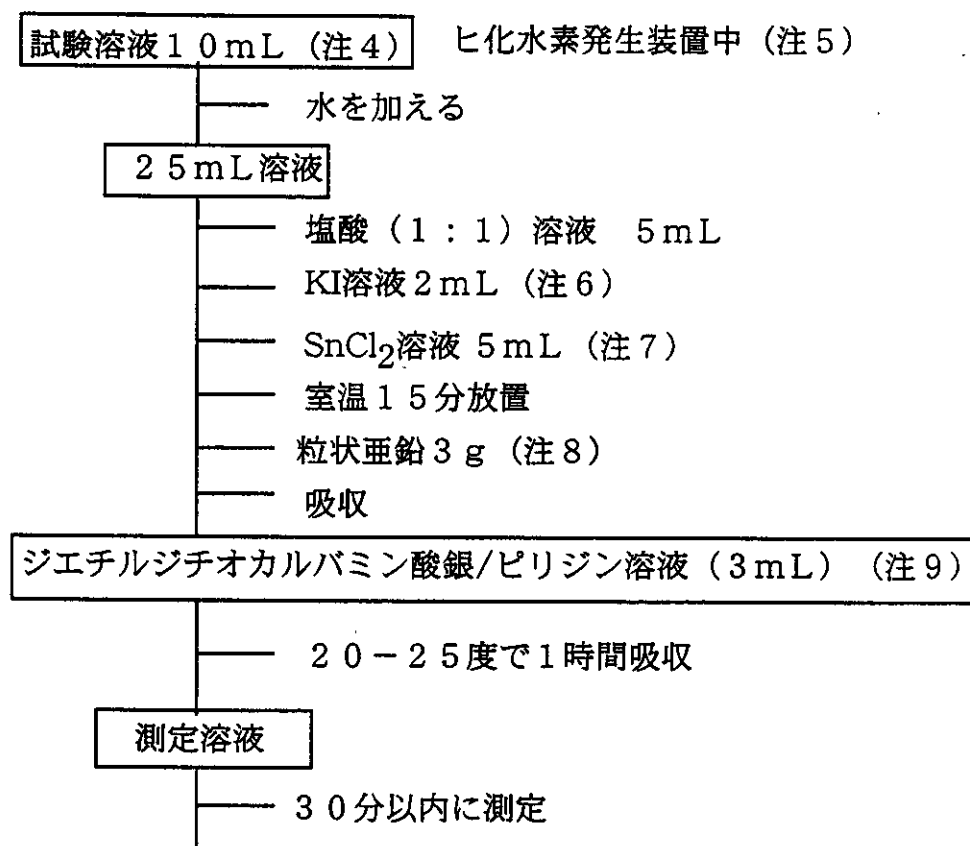


ヒ素

①灰化



②操作および定量



検量線作成用試薬ブランク0溶液を対照として525 nmで吸光度を測定、別に作成した検量線から含有量を求める (注10)

③検量線の作成

試料を含まない以外は試料と全く同様に作成したブランク溶液 (100 mL) の10 mLを2.5 mLのフラスコに採り、これにAs₂O₃ 0, 5, 10 μgの溶液を加え (注11)、水で2.5 mLとする。試験溶液と同様に処理して、測定溶液を作成し、吸光度を測定、検量線とする (注12)

④注解および留意点

- 1) 硝酸と過塩素酸の組み合わせでは、硝酸がなくなった時、爆発の危険があるので、危険防止のため硫酸を併用する
- 2) 灰化の途中で炭化が著しい生じた場合は、これを捨て、始めからやり直す
- 3) 本法の成否は、灰化が完全に行われているか否かによる。従って灰化の終点到十分留意することが必要である
- 4) Fe³⁺を多量に含む溶液にあつては、これが水素の発生を妨害することから、予め、試験溶液1.5 mLをヒ化水素発生装置に入れ、塩酸ヒドロキシルアミン0.5gを加え、溶解し、加熱水浴上で10分間加熱し、Fe³⁺をFe²⁺に還元したのち、水を加え2.5 mLとし、亜鉛によるヒ化水素への還元を行う

- 5) ヒ化水素発生装置は衛生試験法注解(1990, pp 61)の装置を用いる
- 6) KI 16.5 gを水に解かして100 mLとして使用
- 7) $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4 gを塩酸250 mLに溶解し、水で希釈して500 mLとして使用
- 8) 亜鉛顆粒(無砒素、20-30メッシュ)を1% CuSO_4 に黒色となるまで浸したのち、風乾して用いた方が水素の発生がよい
- 9) ジエチルジチオカルバミン酸銀/ピリジン溶液はジエチルジチオカルバミン酸銀1 gをピリジン200 mLに溶解して用いる。遮光下に保存
- 10) 本法は特に、有機ヒ素と無機ヒ素とを区別して測定していない。従って、海草等有機ヒ素含量の高い物質(ワカメ、ヒジキ、昆布)を含有する場合でも陽性となる(測定波長での肉眼での発色はピンク色である)
- 11) 亜ヒ酸(As_2O_3)の標準液は自製でもよいし(衛生試験法注解(1990, pp 61))、また市販の試薬を10%硫酸で希釈して使用できる
- 12) 本法の定量の測定範囲は、最終液中 As_2O_3 として4-12 μg である。従ってもとの試料では約8 ppm(乾燥重量当たり)以上で定量可能である

中毒試料中の原因物質の探索分析法

1) メタノール

ガスクロマトグラフィー (GC) による分析法

試料 (アルコール飲料等)

↓
必要に応じて水で希釈

↓
GC (1~5 μ L 注入)に注入

GC は、カラムはケイソウ土にポリエチレングリコール(PEG)を 10~20%コーティングした充填カラムを、検出器に水素炎イオン化検出器 (FID)を付けたものを用いる。

同定はメタノール標準液の分析により得られるクロマトグラムの保持時間の比較から行う。定量は標準液の検量線から求める。

この方法は、感度は高くないが 100 ppm レベルの分析には問題ない。また飲料を希釈して直接GC分析する方法で極めて迅速かつ正確である。

他には、銅網酸化法と呼ばれる定色法が存在するが、用いる試薬も多く操作もGC法に比して簡便とは言い難い。

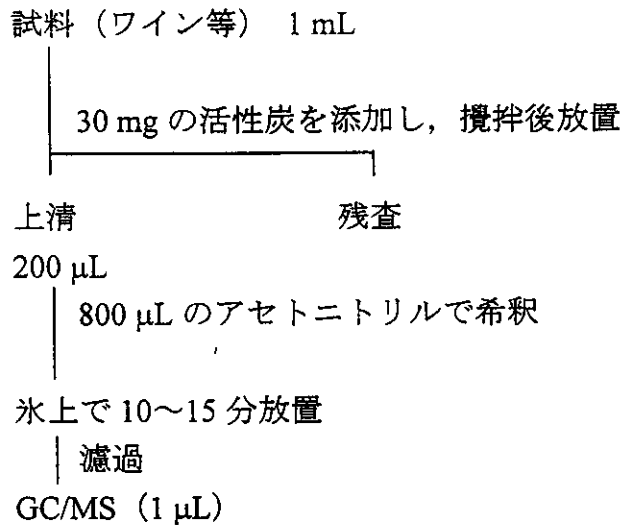
メタノールの許容濃度 TLV 200 ppm

参考文献

衛生試験法 飲食物試験法 285-286 (1980)

2) エチレングリコール

GC/MS による分析法



GC は, カラムに J&W DBWAX (0.25 mm i.d. ×30 m) を使用, 同定はイソブタンガスを用いる CI モードでの MS 測定により (>1 mg/L), EI で SIM による測定 (>0.1 mg/L) で行う。内部標準として 3-メトキシ-1,2-プロパンジオールを用いる。

前処理も簡便で MS を用いているので正確な同定も可能な方法である。

なお, エチレングリコール, ジエチレングリコールも不凍液に使用されるが, 実際ワインに混入して問題になったのはジエチレングリコールなので分析法もそれに習った。

以下エチレングリコールの毒性データ

許容濃度 TLV 100 mg/m³

致死量 1.4 mL/kg (human)

LD₅₀ 8.54 (rat), 6.61 (guinea pigs) g/kg

重金属

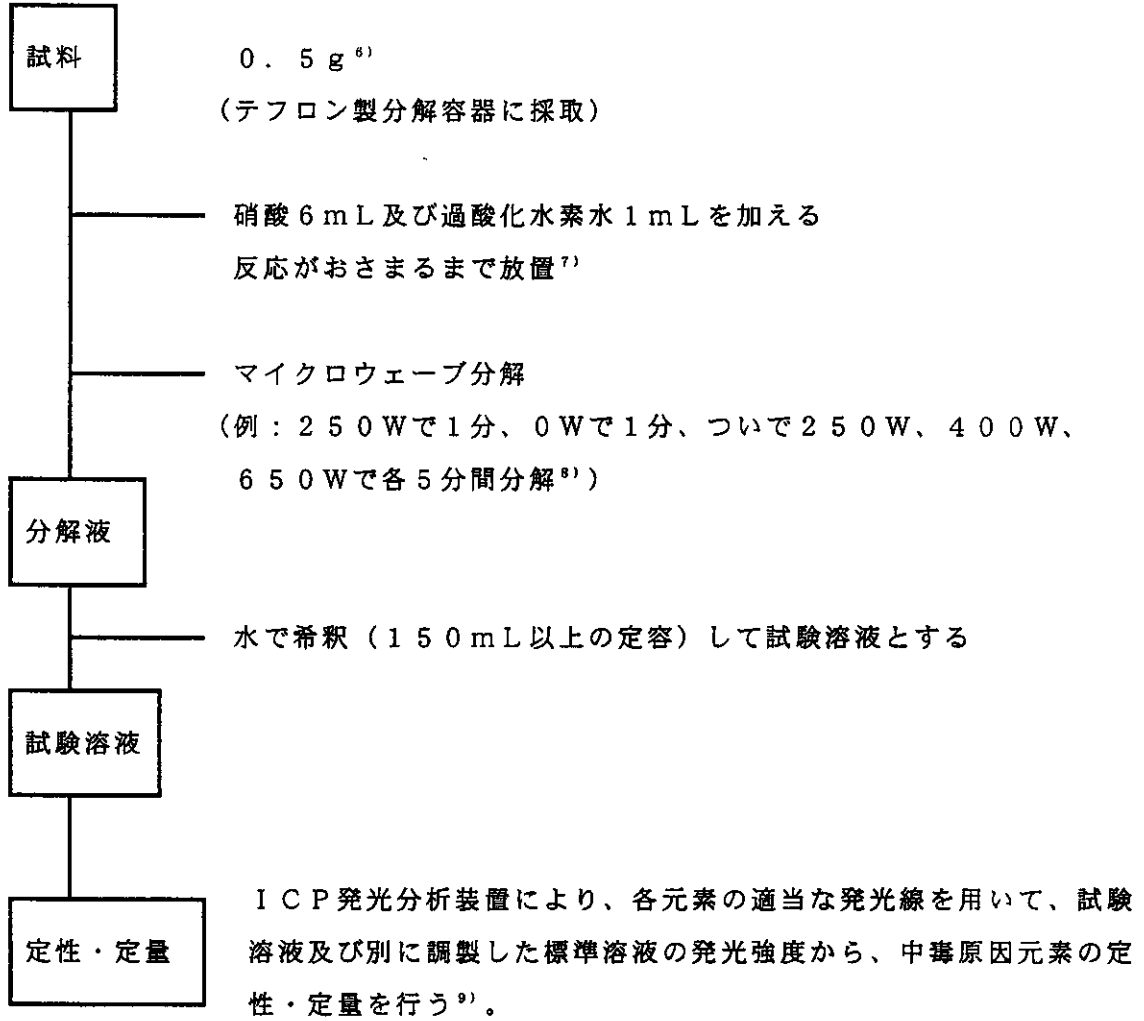
研究協力者 山田 隆

重金属（1種）

- ①ホウ酸、水銀、鉛、銅、亜鉛、タリウム、鉄、アンチモン、ビスマス、コバルト、ニッケル、金、銀が、1種類の重金属としてまとめられているが、重金属でないものも含まれている。また、アンチモンなどは、むしろ別項目となっているヒ素に近い元素である。
- ②1つまたは複数の上記元素が中毒をおこすほど多量に含まれている試料において、その元素の種類を迅速に解明するためには、同時に数種類の試験を行う必要がある。
- ③そこで、ICP発光分析装置や水銀分析装置を所有しているとして、方法を記述した。所有していない場合には、原子吸光分析装置などの代替法が使用できる。ICP発光分析装置においては、高濃度の水銀を含有する試験溶液が導入される可能性に注意して、排液・排気を行うこと。
- ④分解法としては、I)のマイクロウェーブ分解法が密閉系であり、かつ短時間に分解できることから、最適と考えられる。水銀の分析には、前分解操作が不要のII)のタイプの水銀専用分析計が最適である。その結果、I)とII)の併用が適当と考えられる。I)が使用できない場合は、II)、III)、IV)を試みる。
- ⑤シアン含有化合物の可能性もあるため、特に酸を加える際には注意すること。
- ⑥ホウ酸は、ホウ素として分析する方法を採用した。

I) マイクロウェーブ分解¹⁾ - ICP法²⁾

(ホウ酸³⁾、水銀⁴⁾、鉛、銅、亜鉛、タリウム⁵⁾、鉄、アンチモン、ビスマス、コバルト、ニッケル、金、銀)

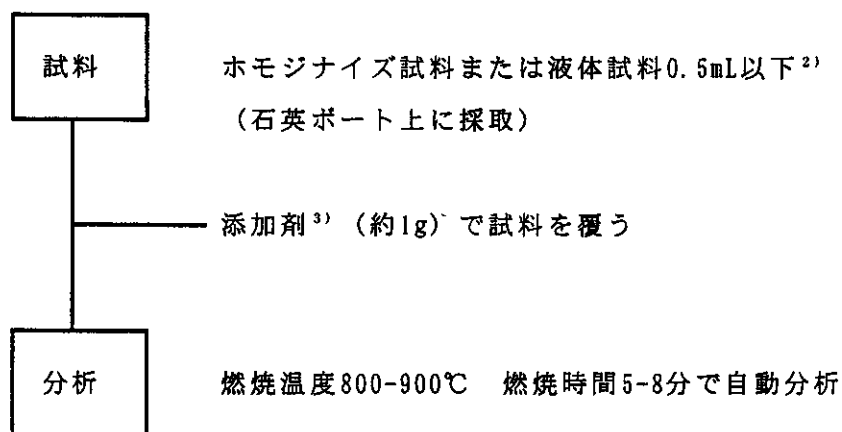


注：

- 1) マイクロウェーブ分解には市販の機器を用いる。所有していない場合には、市販の電子レンジと市販の容器でも適用できる（河口・中原編：プラズマイオン源質量分析、学会出版センター、p. 129（1994））。
- 2) 本法では、試料を短時間（20分程度）に分解でき、すぐにICP発光分光法により多元素を同時または逐次に分析することができる。
- 3) 249.678nmがよい。249.779nmでは、鉄とリンの分光干渉を受けやすい。
- 4) 一応、オーバープレッシャーによるリークがなければ、水銀にも適用可能とされている。
- 5) 最適の276.787nmはCOバンドの影響を受けるので注意が必要である。
- 6) 試料採取量が少ないため、試料はできるだけ均一にし、また分析試料は数個作ること。
- 7) 鉄が多い試料では、激しく反応することがある。
- 8) 試料の種類により適宜変更すること。
- 9) 分析により、高濃度の中毒原因元素が検出された場合には、他の元素による干渉や回収率を調べておくこと。

II) 金アマルガム捕集－原子吸光光度法¹⁾

(水銀)

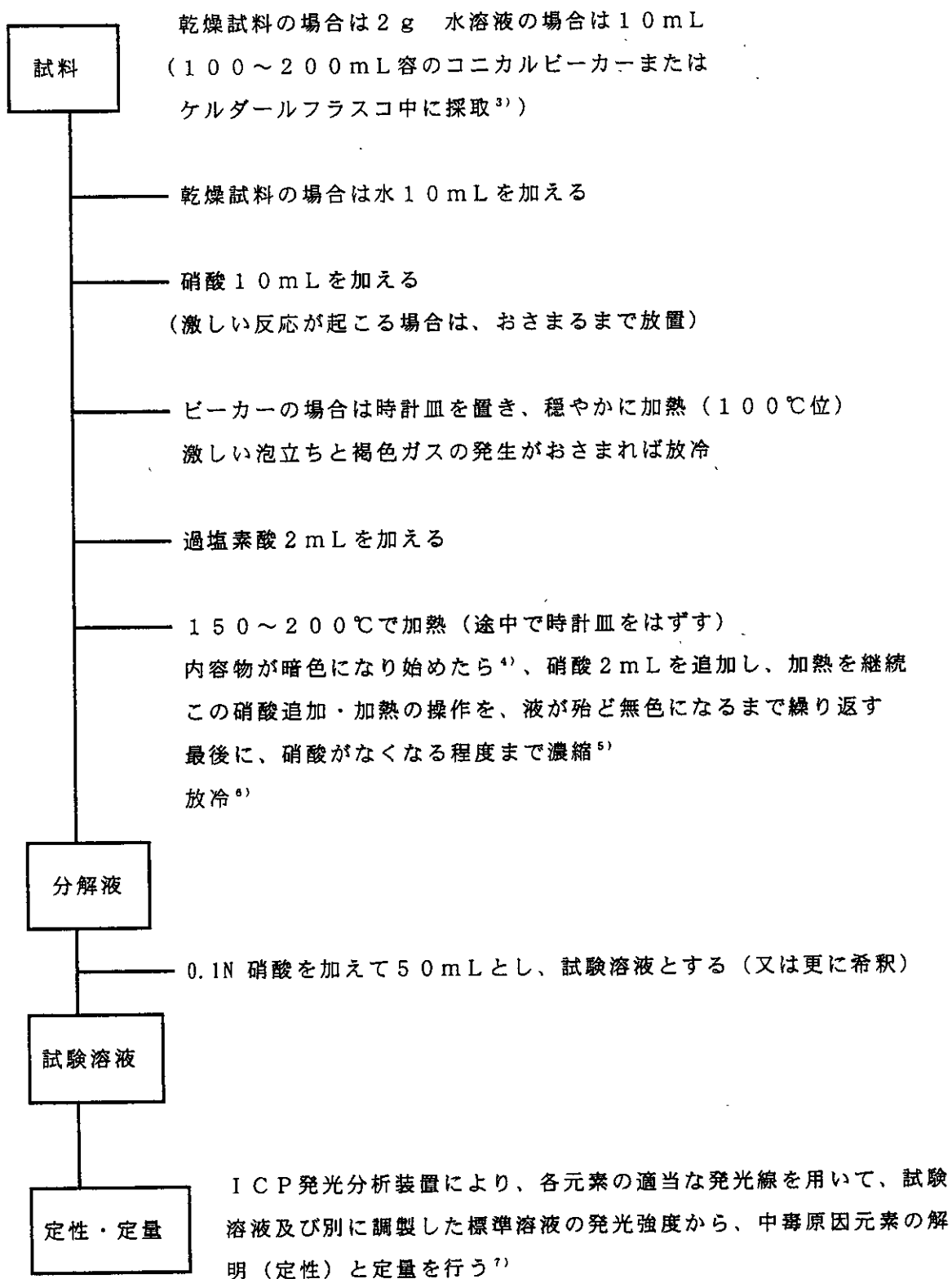


注：

- 1) 水銀専用の分析法を用いる。試料の燃焼－金アマルガム捕集－加熱気化－冷原子吸光光度法による測定が、自動的に行われる。有機水銀にも適用可能である。
- 2) 水銀分析計は非常に高感度（検量線は数十ng）であるため、試料を均一にホモジナイズし、多量の蒸留水で希釈して分析する必要がある。
- 3) 添加剤としては、水酸化カルシウムがよく使われ、アルミナも併用される。

Ⅲ) 硝酸・過塩素酸分解— ICP法

(ホウ酸¹⁾、鉛、銅、亜鉛、タリウム²⁾、鉄、コバルト、ニッケル、金など)

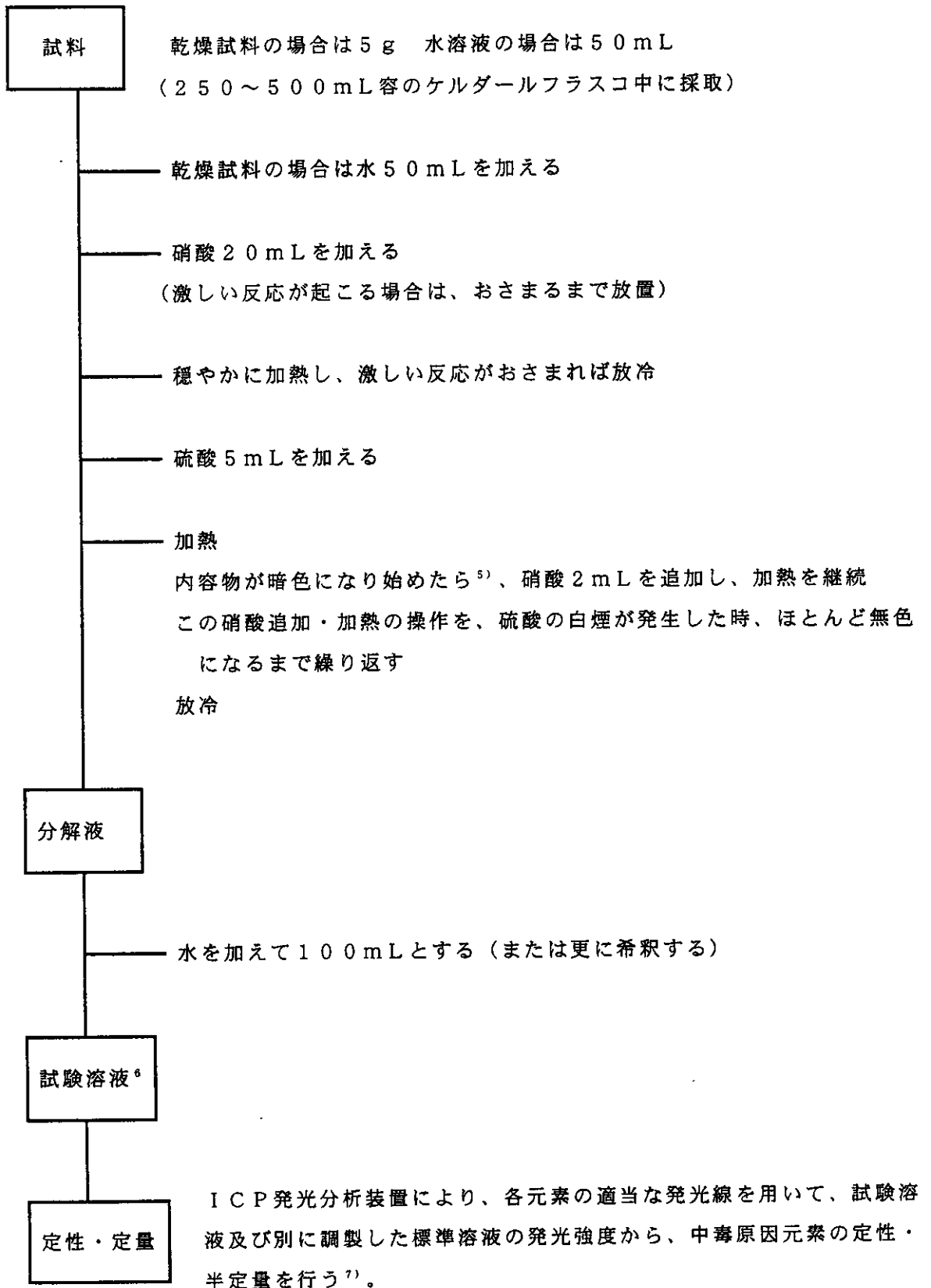


注：

- 1) 249.678nmがよい。249.779nmは鉄とリンの分光干渉を受けやすい。
- 2) 最適の276.787nmはCOバンドの影響を受けるので注意が必要である。
- 3) ホウ酸が原因物質の場合は、多量のホウ酸が含有されているため、ガラス容器からのコンタミは無視できると考えられる。
- 4) 炭化してしまったら、最初からやり直すこと。
- 5) 有機物が残った状態で乾固までさせると爆発する可能性があるので注意する。
また、Sb(Ⅲ)が存在する試料では、爆発の危険が多きいので注意する(原口他、ICP発光分析法、共立出版、p.80(1988))。
- 6) カリウムが多い試料では、過塩素酸カリウムの結晶が析出するかもしれないが、定容の段階で溶解する。
- 7) 分析により、高濃度の中毒原因元素が検出された場合には、他の元素による干渉や回収率を調べておくこと。

IV) 硝酸・硫酸分解¹⁾ - ICP法

(アンチモン²⁾、ビスマス³⁾、銀⁴⁾など)



注：

- 1) 一般的には、ICP発光分光法による定量用の湿式分解法としては、硫酸の使用は薦められない。
- 2) 三島昌夫編著 環境中の微量金属の測定、東京化学同人、p. 41 (1985)。水素化物導入ICP法も可能である。
- 3) 日本薬学会編 衛生試験法注解1990、金原出版、p. 855 (1990)。
- 4) 分析化学辞典 共立出版、p. 510 (1971)。
- 5) 炭化してしまったら、最初からやり直すこと。
- 6) 適当なキレート試薬を加えて錯体を形成させ、キシレンなどの有機溶媒で抽出し、それをICPに導入する方法（原口他、ICP発光分析法、共立出版、p. 83 (1988)）や、さらに再度水系に逆抽出し酸分解して水系でICPに導入する方法もあるが、対象元素が不明の段階ではキレート試薬・その濃度・pHなどの選択が困難であるため、あえて直接導入する方法にしてある。この濃度の硫酸溶液では、物理干渉による分析値の低下は、20%程度におさまる。
- 7) 分析により、高濃度の中毒原因元素が検出された場合には、他の元素による干渉や回収率を調べておくこと。

4. 液体クロマトグラフ法によるアセトアミノフェンの定量試験

1. アセトアミノフェンの定性及び定量試験用試料溶液の調製法の試料溶液を用いて定量試験を行うことが望ましい。早急に行うには、生体試料に相当量の水を加え、超音波等にて抽出し、抽出液をろ過して試料溶液とする（ただし、夾雑物等の影響があり、誤判定となる恐れがあるので、注意が必要である）。

操作条件

検出器：紫外吸光光度計(測定波長：280nm)

カラム：内径約4mm,長さ約15cmのステンレス管に5 μ mの液体クロマトグラフ用オクタデシルシリル化シリカゲルを充てんする

移動相：メタノール/酢酸(100)(99:1)混液

流量：1mL/min

参考文献

第十三改正 日本薬局方

濱田 昭ら, "裁判化学", 南江堂(1996)

吉村 英敏編, "裁判化学", 南山堂(1994)

フェノールの分析法

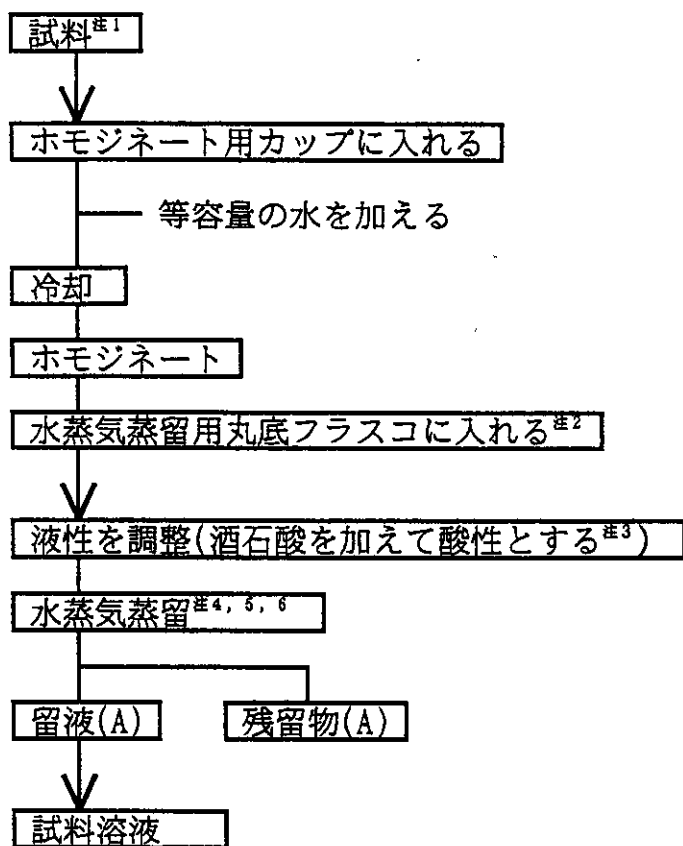
目次

1. フェノールの定性及び定量試験用試料溶液の調製法
2. 塩化第二鉄反応によるフェノールの定性試験
3. インドフェノール法によるフェノールの定性試験
4. ガスクロマトグラフ法によるフェノールの定量試験

参考資料

毒性データ：フェノール5%溶液にて皮膚に対して腐食作用，人致死量7～10g（経口），
ラットLD₅₀530mg/kg（経口）

1. フェノールの定性及び定量試験用試料溶液の調製法



注1：液体試料はそのままを試料溶液とする。

2：冷却した水で洗いながら水蒸気蒸留用丸底フラスコに移す。

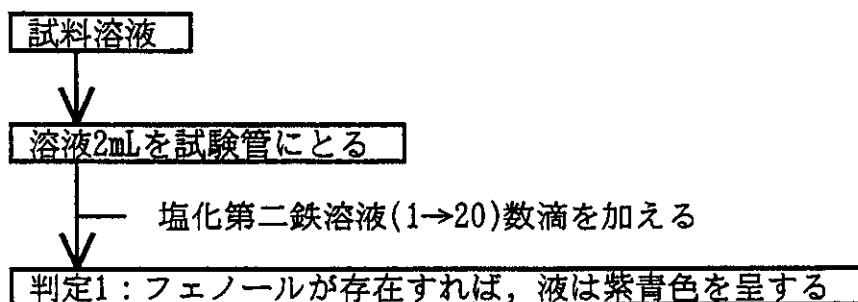
3：液性が酸性の場合は、炭酸ナトリウム溶液(1→10)を用いて、中和してから酸性にする。

4：検体によっては突沸するので適当な消泡剤（沸騰石等）をフラスコに加える。

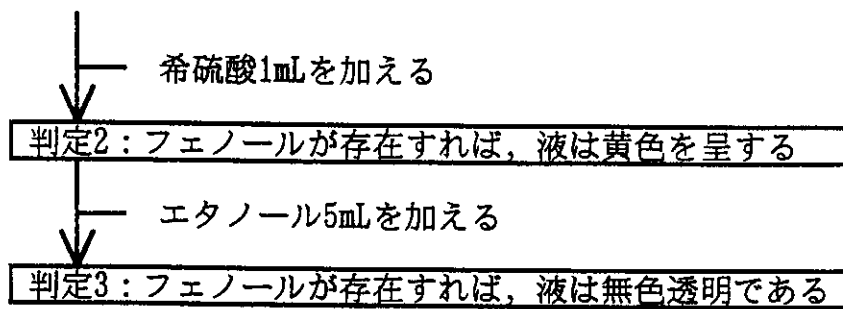
5：受器は冷却する。

6：約100mLの留液を得たら更に受器を取り替えて、特別な異臭がなくなるまで、蒸留を続ける。

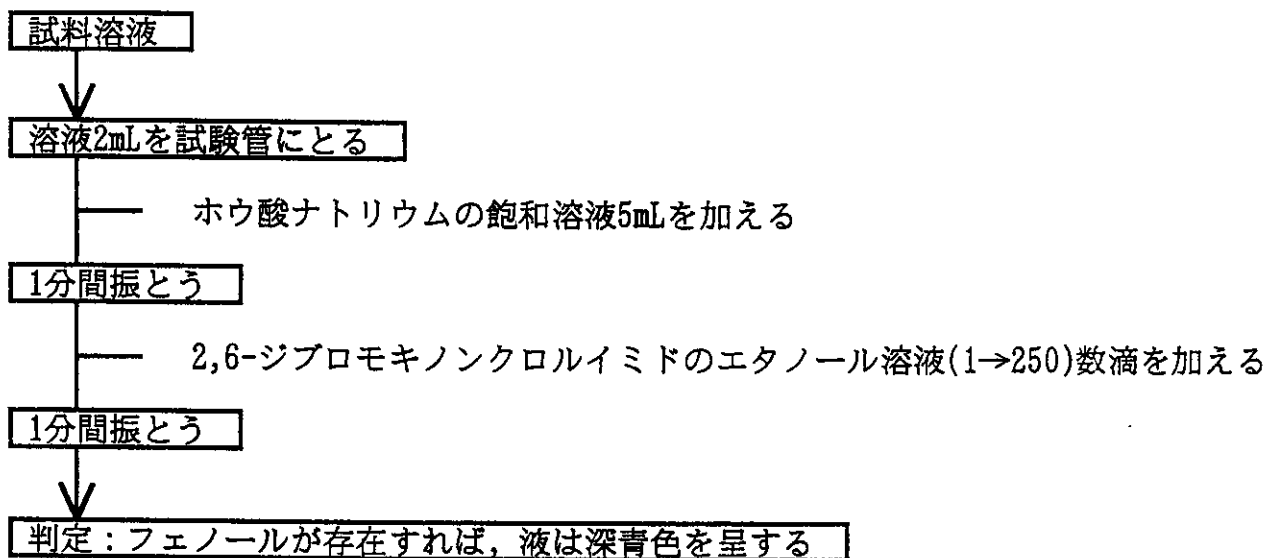
2. 塩化第二鉄反応によるフェノールの定性試験



*次ページ先頭へ



3. インドフェノール法によるフェノールの定性試験



4. ガスクロマトグラフ法によるフェノールの定量試験

操作条件

検出器: 水素炎イオン化検出器

カラム: 内径約6mm, 長さ約3.6mのガラス管に31%ジオクチルフタレート/69%ケイソウ土(30~60メッシュ)を充てんしたもの

カラム温度: 160°C

キャリアーガス: He 150mL/min

参考

4の定量試験はそのままエチルフェノール及びクレゾールの定量も行える。

参考文献

第十三改正 日本薬局方

濱田昭ら, '裁判化学', 南江堂(1996)

吉村英敏編, '裁判化学', 南山堂(1994)

山根靖弘編, '新衛生薬学実習', 南江堂(1988)

舟阪渡編, '最新ガスクロマトグラフィー 基礎と応用 2・応用編', 廣川書店(1979)

メトヘモグロビン血漿（アニリンの分析法）

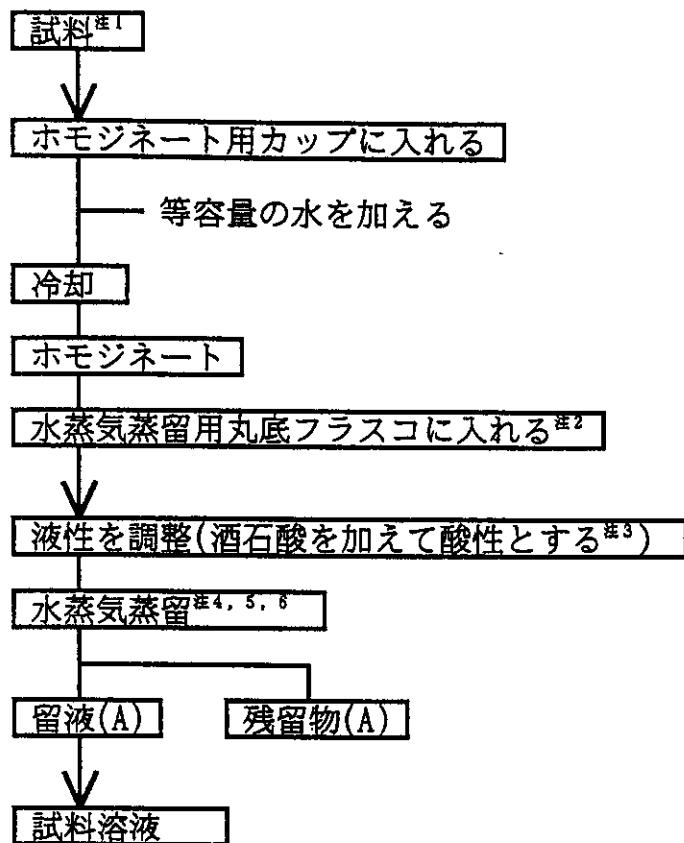
目次

1. アニリンの定性及び定量試験用試料溶液の調製法
2. イソニトリル反応によるアニリンの定性試験
3. ガスクロマトグラフ法によるアニリンの定量試験

参考資料

毒性データ：アニリン人致死量1g（経口），ラットLD₅₀0.44g/kg（経口）

1. アニリンの定性及び定量試験用試料溶液の調製法



注1：液体試料はそのままを試料溶液とする。

2：冷却した水で洗いながら水蒸気蒸留用丸底フラスコに移す。

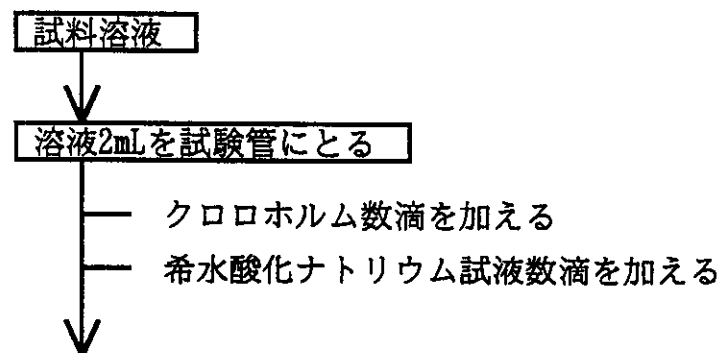
3：液性が酸性の場合は、炭酸ナトリウム溶液(1→10)を用いて、中和してから酸性にする。

4：検体によっては突沸するので適当な消泡剤(沸騰石等)をフラスコに加える。

5：受器は冷却する。

6：約100mLの留液を得たら更に受器を取り替えて、特別な異臭がなくなるまで、蒸留を続ける。

2. イソニトリル反応によるアニリンの定性試験



*次ページ先頭へ