5.11 チタン

5.11.a ICP 発光分光分析法(1)

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.11.a-2017 又は Ti.a-1 とする。

分析試料を硝酸－硫酸－過塩素酸で前処理した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、チタンを波長 334.941 nm で測定して分析試料中のチタン(Ti)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 4** に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。

b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c) 硫酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d) 過塩素酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

e) 塩酸: JIS K 8180 に規定する有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

f) チタン標準液(Ti 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなチタン標準液(Ti 1000 μg/mL)。

g) チタン標準液(Ti 100 μg/mL)(1): チタン標準液(Ti 1000 μg/mL)10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。

h) 検量線用チタン標準液(Ti 0.1 μg/mL～20 μg/mL)(1): チタン標準液(Ti 100 μg/mL)の 0.1 mL～20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。

i) 検量線用空試験液(1): **g)** 及び **h)** の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. ICP-OES は任意の波長において得られる指示値が、光の観測方式(横方向及び軸方向)や分光器の種類によって変動するため、使用する機器に適した検量線の濃度範囲が異なる。よって事前に使用する機器に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製するとよい。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) ICP 発光分光分析装置: JIS K0116 に規定する発光分光分析装置。

1) ガス: 純度 99.5 %(体積分率)以上のアルゴンガス

b) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 350 °C まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 300 °C 以上にできるようにしたもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b) 硝酸約 10 mL 及び硫酸約 5 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、一夜放置する。

c) 170 °C～220 °C のホットプレート又は砂浴上で穏やかに 30 分間以上加熱し、泡が生じなくなった後、ホットプレート又は砂浴の温度を 300 °C 以上にして窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まるまで加熱する(2)。

d) 放冷後、過塩素酸約 5 mL を加える。

e） トールビーカーを時計皿で覆い、300 °C 以上のホットプレート又は砂浴上で 2 時間～3 時間加熱して分解する(3)。

f） 時計皿をずらし(4)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて液量が 2 mL 以下になるまで濃縮する。

g） 放冷後、塩酸（1+10）約 5 mL 及び水約 20 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、穏やかに加熱して溶かす。

h） 放冷後、水で 100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

i） 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b)**～**h)**の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注（**2**） 過塩素酸による有機物の酸化反応は極めて急激で爆発的に進行する。このため、危険のないように硝酸による有機物の分解を十分に行ってから過塩素酸を添加する。

（**3**） 過塩素酸白煙が発生したとき、溶液に黒褐色、褐色等の着色が認められる場合は直ちに加熱を止め、放冷後、硝酸を加え、再び加熱して残存する有機物を分解する。

（**4**） 時計皿を外してもかまわない。

備考 2. （**4.1**）**b**）の操作において分析試料が固結する場合は、必要に応じて予め少量の水で分析試料を潤す。

備考 3. （**4.1**）の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

（**4.2**） **測定** 測定は、JIS K 0116 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 発光分光分析装置の操作方法による。

a） **ICP 発光分光分析装置の測定条件** ICP 発光分光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：334.941 nm

b） **検量線の作成**

1） 検量線用チタン標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、波長 334.941 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用チタン標準液及び検量線用空試験液のチタン濃度と指示値との検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） 試料溶液の一定量（チタンとして 0.01 mg～2 mg 相当量）を 100 mL 全量フラスコにとる。

2） 標線まで塩酸（1+23）を加える。

3） **b**）**1**）と同様に操作して指示値を読み取る。

4） 検量線からチタン量を求め、分析試料中のチタン（Ti）を算出する。

備考 4. 真度の評価のため、軽量気泡コンクリート粉末肥料、混合りん酸肥料、化成肥料、鉱さいマンガン肥料、成形複合肥料、液状複合肥料、混合堆肥複合肥料及び配合肥料を用いて、添加回収試験を行った結果、0.01 %（質量分率）～0.5 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率は 92.9 %～99.5 %であった。

精度の評価のため、混合りん酸肥料及び化成肥料を用いた日を変えての分析結果について、一元配置分散分析を用いて解析し、併行精度及び中間精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.001 %（質量分率）程度と推定された。

表1　チタンの日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数[1] T	平均値[2] (%)[3]	併行精度 s_r[4] (%)[3]	併行精度 RSD_r[5] (%)	中間精度 $s_{I(T)}$[6] (%)[3]	中間精度 $RSD_{I(T)}$[7] (%)
混合りん酸肥料	7	0.950	0.013	1.7	0.031	4.3
化成肥料	7	0.130	0.002	1.4	0.006	3.2

1） 2点併行分析を実施した日数
2） 平均値（n= 日数（T）×併行数（2））
3） 質量分率
4） 併行標準偏差
5） 併行相対標準偏差
6） 中間標準偏差
7） 中間相対標準偏差

参考文献

1） 青山恵介: ICP 発光分光分析法によるチタンの測定, 肥料研究報告, **10**, 29~40 (2017)

（5） チタン試験法フローシート 肥料中のチタン試験法のフローシートを次に示す。

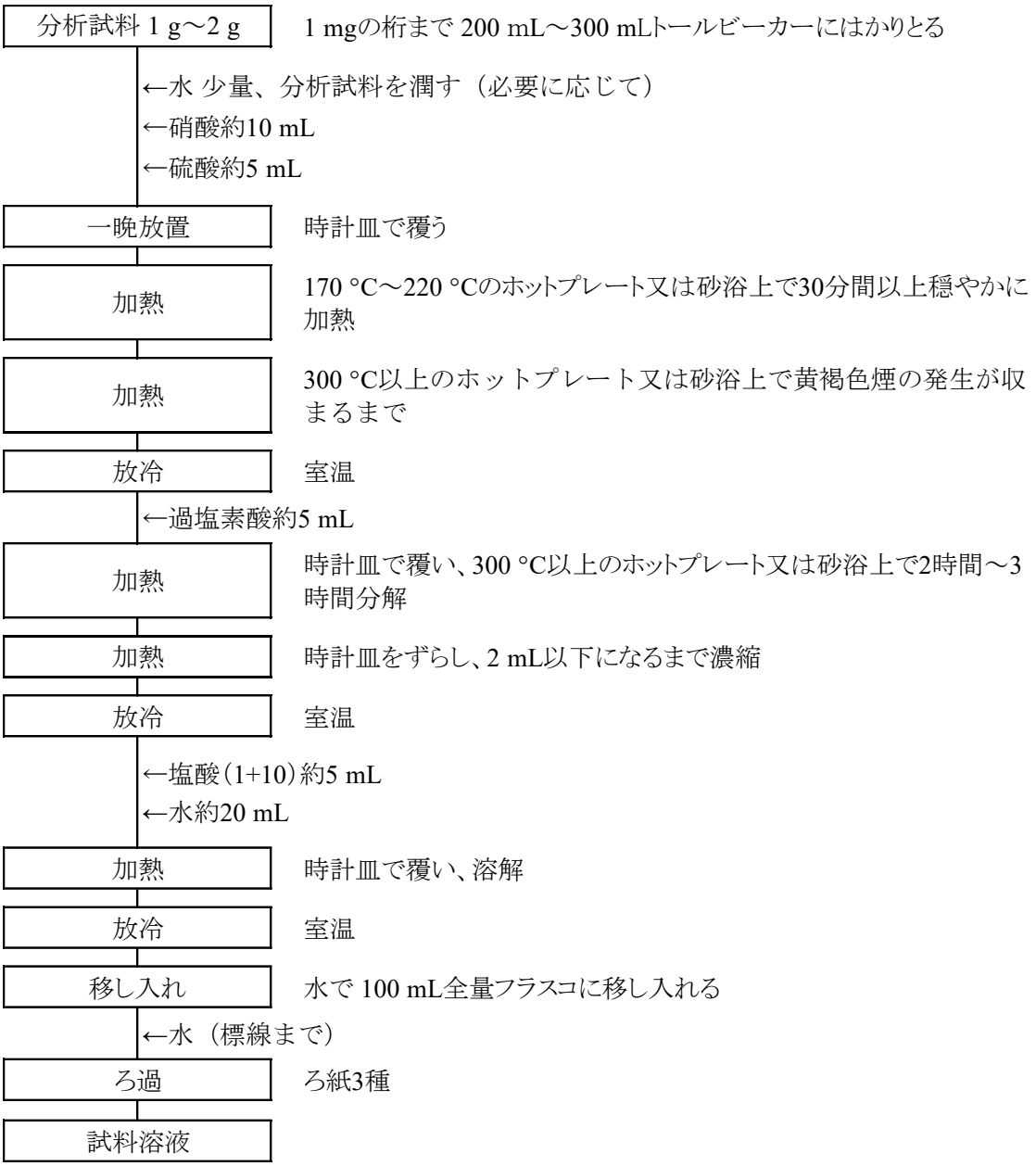


図1　肥料中のチタン試験法フローシート（抽出操作）

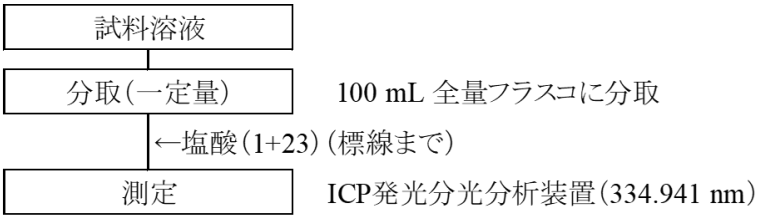


図2　肥料中のチタン試験法フローシート（測定操作）