5.2 ひ素

5.2.b ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法

(1) 概要

この試験法は硫黄及びその化合物以外の肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 5.2.b-2017 又は As.b-1 とする。

分析試料を硝酸－硫酸－過塩素酸で前処理した後、その一定量を水素化ひ素発生瓶にとり塩酸酸性下でよう化カリウム溶液、塩化すず溶液、亜鉛を順次加え水素化ひ素を発生させ、ピリジン中のジエチルジチオカルバミド酸銀と反応させる。その発色液であるジエチルジチオカルバミド酸銀溶液の吸光度を波長 510 nm で測定し、分析試料中のひ素(As)を求める。

(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 に規定するひ素分析用若しくは有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

f) よう化カリウム溶液: JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 20 g を水に溶かして 100 mL とする。

g) 塩化すず(II)溶液: JIS K 8136 に規定する塩化すず(II)二水和物 15 g を塩酸(1+1)100 mL に溶かしたのち、JIS K 8580 に規定する少量の粒状すずを加えて着色瓶に貯蔵する。

h) アスコルビン酸: JIS K 9502 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

i) 亜鉛: JIS K 8012 に規定するひ素分析用又は同等の品質の試薬。(粒径 1 mm～1.5 mm)

j) 酢酸鉛ガラス綿: ガラス綿を JIS K 8374 に規定する酢酸鉛(II)三水和物 10 g を水に溶かして 100 mL とした溶液で潤したのち風乾したもの。

k) ジエチルジチオカルバミド酸銀溶液: JIS K 9512 に規定する N,N-ジエチルジチオカルバミド酸銀 0.5 g を JIS K 8777 に規定するピリジン 100 mL に溶かして冷暗所に貯蔵する。

l) ひ素標準液(As 100 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 100 μg/mL)。

m) ひ素標準液(As 1 μg/mL)[(1)(2)]: ひ素標準液(As 100 μg/mL)の一定量を塩酸(1+100)で正確に希釈し、ひ素標準液(1 μg/mL)を調製する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)のひ素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL)を用いて検量線用ひ素標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) 水素化ひ素発生装置: JIS K 0102 の 61.1 に示された水素化ひ素発生装置又はこれと同等の装置

b) 分光光度計: JIS K 0115 に規定する分光光度計。

c) 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 まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい

砂の量を調整し、砂浴温度を 300 ℃ 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～2 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 ℃～220 ℃ 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 ℃ 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(3) (4)。

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 ℃ 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(5)。

f) 時計皿をずらし(6)、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(7)。

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(3) 硝酸が残存しない状態での加熱は硫酸による有機物の炭化(分解)が始まる。この状態では As^{+5} は As^{+3} に還元されて揮散するおそれがあるため、窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まったら速やかに加熱を止める。

(4) 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。

(5) 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。

(6) 時計皿を外してもかまわない。

(7) 硝酸が存在すると水素化ひ素の発生が阻害されるので、硫酸の白煙を十分に発生させて硝酸を除去する。

備考 2. **(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。

備考 3. **(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 4. 有機物を含有しない肥料の場合には、**(4.1) b)** の「一夜放置する」操作を実施しなくてもよい。

(4.2) 反応 反応は、次のとおり行う。

a) 試料溶液の一定量(As として 1 μg～20 μg 相当量、液量は 40 mL 以下)をとり、水素化ひ素発生瓶に入れる。

b) 水を加えて液量を約 40 mL とする。

c) 塩酸約 10 mL を加える。

d) よう化カリウム溶液約 2 mL を加え、振り混ぜて数分間放置する。

e) 塩化すず(II)溶液約 1 mL を加え、振り混ぜて約 10 分間放置する(8)。

f） 水素化ひ素発生瓶、予め酢酸鉛ガラス綿を軽く詰めたガラス導管及びジエチルジチオカルバミド酸銀溶液 5 mL を連結し[9]、亜鉛 2.5 g を水素化ひ素発生瓶に手早く投入する。

g） 常温（15 ℃～25 ℃）で約 45 分間放置し、発生した水素化ひ素をジエチルジチオカルバミド酸銀溶液に吸収させて発色させる。

h） 空試験溶液の一定量をとり、水素化ひ素発生瓶に入れ、**b**）～**g**）と同様に操作して発生した水素化ひ素をジエチルジチオカルバミド酸銀溶液に吸収させて発色させる。

注（**8**） 鉄を多量に含有する場合は、**e**）の操作に代えてアスコルビン酸 1 g 及び塩化すず（II）溶液 2 mL を加え、振り混ぜて約 10 分間放置する。

（**9**） 水素化ひ素発生瓶、ガラス導管、水素化ひ素吸収管は気密性を保つため、すり合わせ部分にシリコングリース等を少量塗布する。

（**4.3**） **測定** 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、使用する分光光度計の操作方法に従う。

a） **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長： 510 nm

b） **検量線の作成**

1） ひ素標準液（1 μg/mL）2.5 mL～20 mL を水素化ひ素発生瓶に段階的にとる。

2） （**4.2**）**b**）～**g**）と同様の操作を行って反応させる。

3） 別の水素化ひ素発生瓶について、**2**）と同様の操作を行った時のジエチルジチオカルバミド酸銀溶液を検量線用空試験液とする。

4） 検量線用空試験液を対照として検量線用ひ素標準液のジエチルジチオカルバミド酸銀溶液の波長 510 nm の吸光度を測定する。

5） 検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液のひ素濃度と指示値との検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） （**4.2**）**g**）のジエチルジチオカルバミド酸銀溶液について、**b**）**4**）と同様の操作を行って吸光度を測定する。

2） （**4.2**）**h**）のジエチルジチオカルバミド酸銀溶液について、**b**）**4**）と同様の操作を行って吸光度を測定し、試料溶液について得た吸光度を補正する。

3） 検量線からひ素量を求め、分析試料中のひ素（As）を算出する。

備考 5. **c**）**2**）の補正方法に換え、空試験におけるひ素量を求めて分析試料中のひ素（As）を補正してもよい。

参考文献

1） 越野正義： 第二改訂詳解肥料分析法, p.270~273, 養賢堂, 東京(1988)

2） 杉村 靖, 浅尾直紀, 井塚進次郎： 肥料中のひ素測定 －改良分解法の適用範囲拡大－, 肥料研究報告, **2**, 18~24 (2009)

（5） ひ素試験法フローシート 肥料中のひ素試験法のフローシートを次に示す。

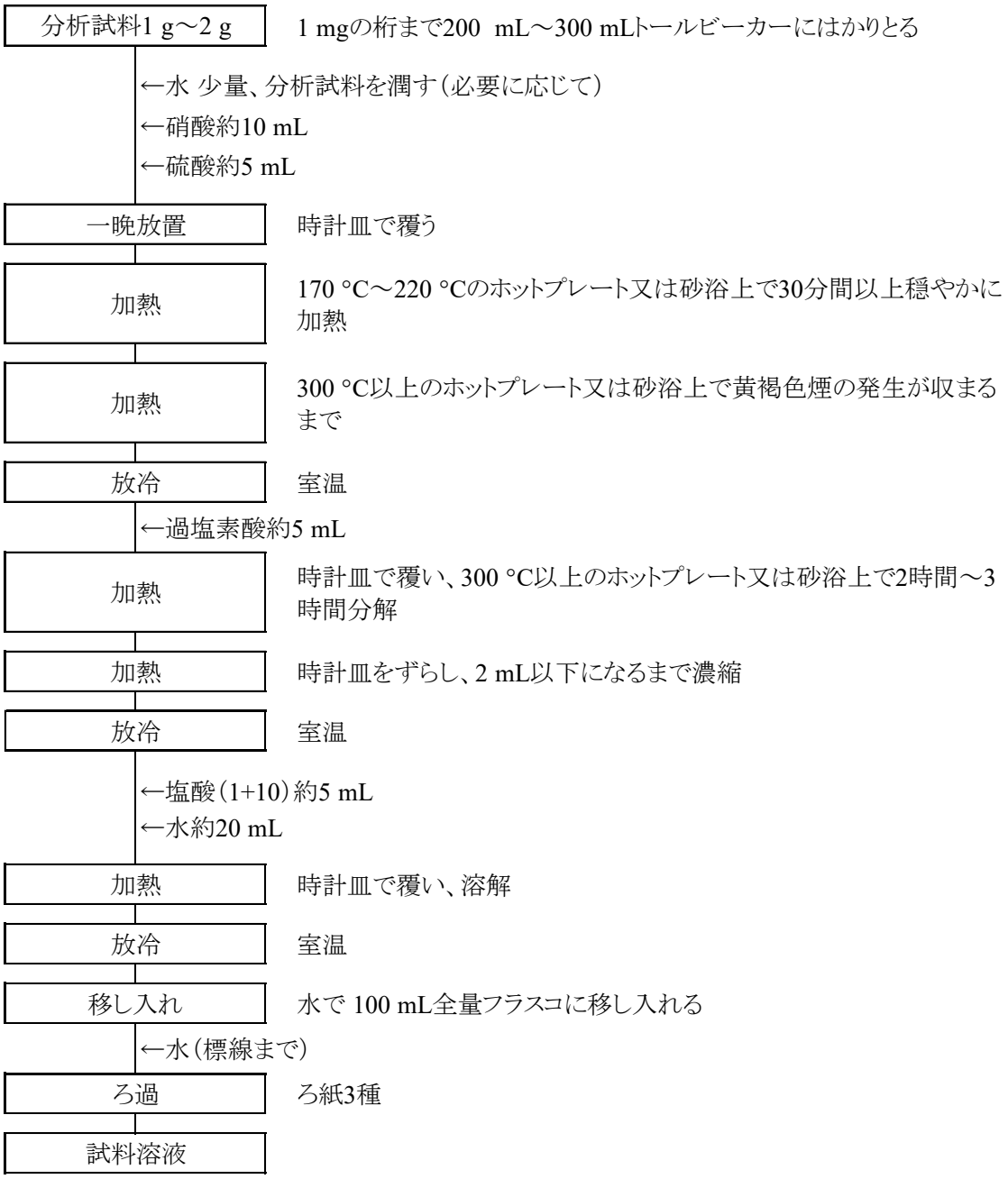


図1　肥料中のひ素試験法フローシート（抽出操作）

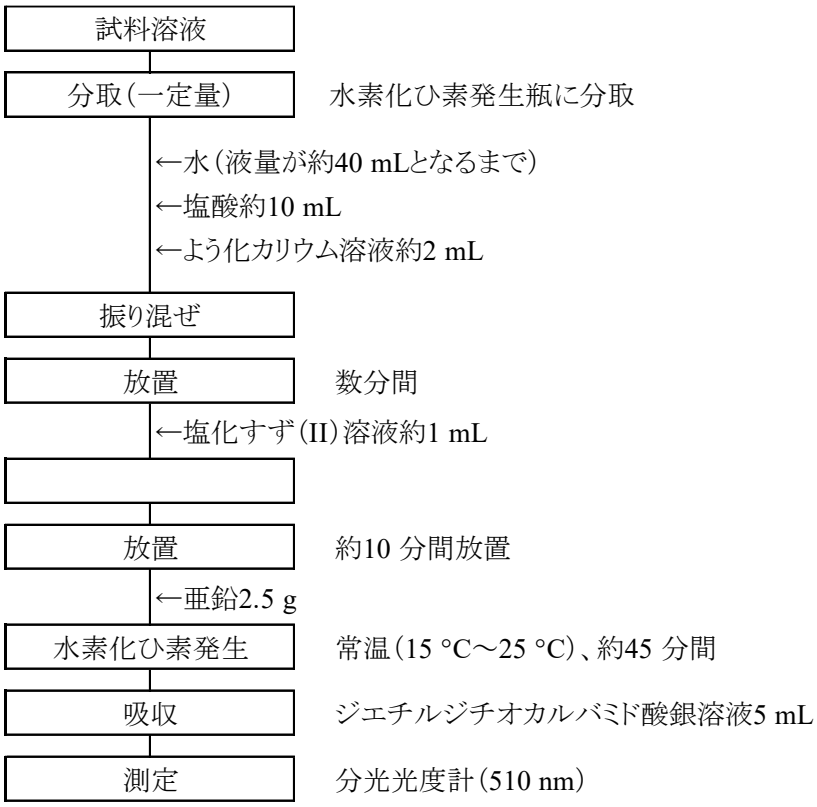


図2　肥料中のひ素試験法フローシート（反応及び測定操作）