5.2 ひ素

5.2.d 水素化物発生原子吸光法(硫黄及びその化合物のうち、原料として硫黄が使用された肥料)

(1) 概要

この試験法は硫黄及びその化合物のうち、原料として硫黄が使用された肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.2.d-2024 又は As.d-1 とする。

分析試料に硝酸マグネシウムを添加した上で灰化、塩酸(1+1)で前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えて水素化ひ素を発生させ、アルゴンガスで加熱吸収セルに導き、ひ素による原子吸光を波長 193.7 nm で測定し、分析試料中のひ素(As)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5** 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) 硝酸マグネシウム・エタノール溶液: JIS K 8567 に規定する硝酸マグネシウム六水和物 20 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)に溶かして 100 mL とする。

c) 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。

d) よう化カリウム溶液(1): 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。

e) 水酸化ナトリウム: JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

f) テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(1): 原子吸光分析用のテトラヒドロほう酸ナトリウム($NaBH_4$)10 g を水酸化ナトリウム溶液(4 g/L)に溶かして 1000 mL とする。

g) 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)。

h) ひ素標準液(As 1 μg/mL)(2)(3): ひ素標準原液(100 μg/mL)の一定量を塩酸(1+100)で正確に希釈し、ひ素標準液(As 1 μg/mL)を調製する。

i) ひ素標準液(As 0.1 μg/mL)(2)(4): ひ素標準液(As 1 μg/mL)の一定量を塩酸(1+100)で希釈し、ひ素標準液(As 0.1 μg/mL)を調製する。

注(1) よう化カリウム溶液及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は、使用する装置によって異なる。

(2) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 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。

(4) 冷蔵庫で保存し、調製後 1 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) 原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置に、水素化物発生装置、次の部品等を連結する。また、水素化物発生装置が内蔵されている原子吸光分析装置を用いることができる。

1) 光源部: ひ素中空陰極ランプ又はひ素高輝度ランプ。

2) 原子化部: 加熱吸収セル(5)

3) ガス: 加熱吸収セル加熱用ガス

① 燃料ガス: アセチレン

② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気

b) **水素化物発生装置**: JIS K 0121 に規定するバッチ式又は連続式水素化物発生装置。連続式水素化物発生装置には、試料溶液、塩酸、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の他にう化カリウム溶液をオンラインで導入する方式がある。

1) **アルゴン**: JIS K 1105 に規定するアルゴン 2 級又は同等以上の品質を有するもの。

c) **電気炉**: 450 °C±5 °C に調節できるもの。

d) **ホットプレート又は砂浴**: ホットプレートは表面温度 360 °C 以上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 360 °C 以上にできるようにしたもの。

注(**5**) セルの加熱には電気的に加熱する方式とフレームで加熱する方式がある。

(**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 ビーカーに入れる。

b) 硝酸マグネシウム・エタノール溶液約 5 mL を加え、硝酸マグネシウム・エタノール溶液が試料に完全に馴染むまで軽く振り混ぜる。

c) 点火棒を用いてビーカー内に点火し, エタノールが無くなり火が消えるまで放置する。

d) 放冷後、360 °C 以上のホットプレート又は砂浴上で硫黄が発火するまで加熱し、硫黄が無くなって火が消えるまで加熱を続ける。

e) 放冷後、ビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(6)。

f) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(6)。

g) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、塩酸約 10 mL を徐々に加え、更に水を加えて約 20 mL とする。

h) ビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱し、約 5 分間煮沸する。

i) 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。

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

注(**6**) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

備考 2. (**4.1**)**c**)の操作において、燃焼終了近くになると内容物が飛び散ることがあるため、必要な場合には時計皿で覆うとよい。また、液温が低い、換気の際の風量が強いといった原因で火が消える場合がある。そのような時には、エタノールが無くなるまで点火の操作を繰り返す。

(**4.2**) **測定** 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、使用する原子吸光分析装置の操作方法に従う。なお、連続式水素化物発生装置の測定操作の二例を次に示す。

(**4.2.1**) **測定**(**A**): う化カリウム溶液を加えた後放置する方法

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸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: 193.7 nm

b) **検量線の作成**

1） ひ素標準液（As 0.1 μg/mL）2.5 mL～10 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとる。

2） 塩酸 5 mL 及びよう化カリウム溶液 5 mL を加えて約 15 分間放置した後、標線まで水を加え、5 ng/mL～20 ng/mL の検量線用ひ素標準液とする。

3） 別の 50 mL 全量フラスコについて、**2**）の操作を行って検量線用空試験液とする。

4） アルゴンを流しながら、各段階の検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液をそれぞれ導入し、更に塩酸（1+1）及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液を水素化物発生装置に導入し、水素化ひ素を発生させる。

5） 発生した水素化ひ素と廃液を分離した後、水素化ひ素を含む気体を加熱吸収セルに導入し、波長 193.7 nm の指示値を読み取る。

6） 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） 試料溶液の一定量を 50 mL 全量フラスコにとり、**b**）**2**）及び **b**）**4**）～**5**）と同様に操作して指示値を読み取る。

2） 空試験溶液の一定量を 50 mL 全量フラスコにとり、**b**）**2**）及び **b**）**4**）～**5**）と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。

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。

（**4.2.2**） **測定（B）**： オンラインでよう化カリウム溶液を導入する方法

a） **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸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： 193.7 nm

b） **検量線の作成**

1） ひ素標準液（As 0.1 μg/mL）5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで水を加え、10 ng/mL～50 ng/mL の検量線用ひ素標準液とする。なお、水を検量線用空試験液とする。

2） アルゴンを流しながら、各段階の検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液をそれぞれ導入し、更によう化カリウム溶液、塩酸（1+1）及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液を水素化物発生装置に導入し、水素化ひ素を発生させる。

3） 発生した水素化ひ素と廃液を分離した後、水素化ひ素を含む気体を加熱吸収セルに導入し、波長 193.7 nm の指示値を読み取る。

4） 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） 試料溶液の一定量を 50 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加え、**b**）**2**）～**3**）と同様に操作して指示値を読み取る。

2） 空試験溶液の一定量を 50 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加え、**b**）**2**）～**3**）と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。

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 3. 鉄、ニッケル及びコバルトはそれぞれひ素の 5、10、80 倍量程度を超えて共存すると水素化ひ素の発生を阻害する。しかし、よう化カリウム溶液の添加又は導入によって、1000 倍量の鉄が共存する場合でも水素化ひ素の発生の阻害を除去できる。

備考 4. **c**）**2**）の補正方法に代え、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。

備考 5. 硫黄を用いて回収試験を実施した結果、ひ素（As）として 50 mg/kg、25 mg/kg 及び 5 mg/kg の濃度

レベルでの平均回収率はそれぞれ 99.7 %、99.5 %及び 101.1 %であった。

精度の評価のため、ひ素の濃度を調整した硫黄 1 銘柄を用いて日を変えての反復試験の試験成績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 0.08 mg/kg 程度と推定された。

表1　ひ素の日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数[1)]	平均値[2)]	併行精度		中間精度	
	T	(mg/kg)	s_r[3)] (mg/kg)	RSD_r[4)] (%)	$s_{I(T)}$[5)] (mg/kg)	$RSD_{I(T)}$[6)] (%)
5 mg/kg 添加品	5	4.92	0.07	1.5	0.07	1.5
25 mg/kg 添加品	5	24.8	0.3	1.4	0.48	1.9

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） 併行標準偏差
4） 併行相対標準偏差
5） 中間標準偏差
6） 中間相対標準偏差

参考文献

1） 浅尾直紀, 石田有希恵, 井塚進次郎, 齊木雅一: 汚泥肥料中のひ素測定　－分解方法の改良－, 肥料研究報告, **1**, 74~81 (2008)

2） 浅尾直紀, 井塚進次郎, 引地典雄: 汚泥肥料中のひ素測定　－共同試験成績－, 肥料研究報告, **1**, 82~89 (2008)

3） 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)

4） 佐久間健太: 硫黄を含む肥料のひ素分析における前処理方法の改良　－単一試験室による妥当性確認－, 肥料研究報告, **17**, 50～59 (2024)

（5） ひ素試験法フローシート 硫黄及びその化合物中のひ素試験法のフローシートを次に示す。

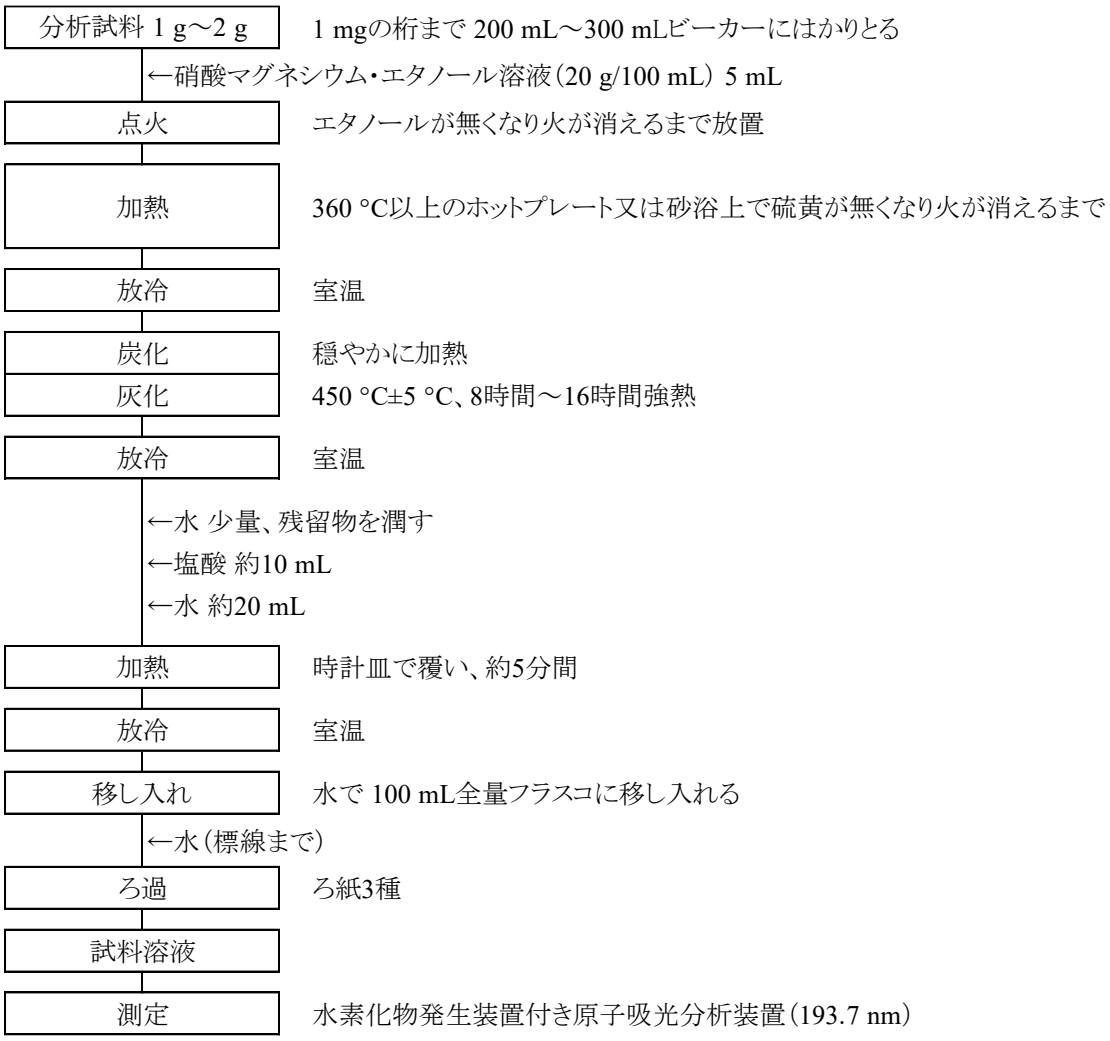


図1 硫黄及びその化合物中のひ素試験法フローシート