

土壌および作物体中の重金属の分析法(2)

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者名	
発行元	日本土壌肥料学会
巻/号	43巻8号
掲載ページ	p. 305-311
発行年月	1972年8月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



土壌および作物体中の重金属の分析法* (2)

農林水産技術会議事務局

3. 亜鉛

亜鉛については 0.05 N 塩化カリウム (pH 3.2) 浸出法, 1 N 酢酸アムモニウム (pH 4.5) 浸出法および 0.1 N 塩酸浸出法を掲載した。

3.1 0.05 N 塩化カリウム (pH 3.2) 浸出法

3.1.1 土壌浸出液の調製

(1) 試薬

1) 浸出液; 0.05 N KCl 溶液 1 l 中に酢酸 (99~100%) 約 3 ml を加え pH 3.2 とする。

(2) 操作

風乾細土 5 g を 500 ml の細口ポリエチレンびんに採取し, 浸出液 300 ml を加えて振とう機にかけて 30°C 温度条件下で 4~5 時間振とうし, 上澄液をサイフォンで採取しこれを乾燥濾紙 (No. 5 B) で濾過し, 亜鉛定量の被検液とする。別に浸出液 300 ml をとり, 空試験の被検液とする。

3.1.2 亜鉛の定量法

亜鉛の定量法は通常 3.1.2.1 によるが, 3.1.2.1 による値が Zn 30 ppm 以下の場合には 3.1.2.2 による。

3.1.2.1 原子吸光 (直接定量法)

(1) 装置

原子吸光分光光度計, 亜鉛ホローカソードランプ。

(2) 試薬

- 1) 硝酸; 特級
- 2) 亜鉛標準原液; 標準亜鉛 (99.99% 細片状) 0.100 g に塩酸 (6 N) 5 ml を加え, はげしい反応がおさまってから時計皿をのせたまま, 静かに加熱を続けて完全に溶解させる。再留水で希釈し 1,000 ml とする (Zn: 100 ppm)。ポリエチレン試薬びんに保存する。
- 3) 倍濃度浸出液; 2.1.2.1 の (2) 3) に準ずる。
- 4) 亜鉛使用標準液; 250 ml 以上の定容フラスコと 5 ml 以上のホールピペットを用いて必要な濃度に標準原液をうすめてつくる。

数段階の使用標準液濃度を選定し, 100 ml 定容フラスコ

* 本資料は, 昭和 46 年 5 月, 農林省農林水産技術会議事務局によって刊行, 関係各方面に配布されたが, 同事務局の承認を得て本誌に転載するものである。
日本土壌肥科学雑誌 第 43 巻 第 8 号 p. 305~311 (1972)

スコに必要な標準原液をとる。これに倍濃度浸出液 50 ml を加え, 再留水を用いて 100 ml 定容にし数段階の使用標準溶液をつくる。

(3) 操作

3.1.1 で得た土壌浸出被検液および空試験の被検液について, 亜鉛ホローカソードランプを用い波長 2139 Å により亜鉛を原子吸光測定する。この測定の前に前記空試験液を燃焼させて原子吸光測定のベースとする。前記使用標準溶液につき前記被検液と同様に原子吸光測定を行なう。

原則として検量線法により被検液の亜鉛の濃度を定量する。

3.1.2.2 ADDC-MIBK 抽出-原子吸光法

(1) 装置

3.1.2.1 の (1) に準ずる。

(2) 試薬

- 1) アンモニア水; 特級
- 2) クエン酸二アンモニウム溶液; クエン酸二アンモニウム (特級) 50 g を再留水に溶かし, 再留水で 100 ml とする。
- 3) MIBK 溶媒; 特級メチルイソブチルケトンの良質のものを用いる。
- 4) 1% ADDC 液; 原子吸光用 ADDC (ジエチルジチオカルバミン酸アンモニウム) 1 g を再留水にとかし, 再留水で 100 ml とする。この溶液は保存性がよくないので, できるだけ使用毎に調製するのがよい。
- 5) 硝酸; 特級
- 6) 亜鉛使用標準溶液; 3.1.2.1 の (2) 2), 4) により調製する。
- 7) 分液漏斗; 200 ml 容

(3) 操作

3.1.1 で得た土壌浸出被検液から 50~100 ml を 100~200 ml 容量のビーカーにとり, 蒸留水を加えて総量を約 100 ml にし, これにクエン酸二アンモニウム溶液 (試料 50 ml の場合には 5 ml, 試料 100 ml の場合には 10 ml 程度) を加える。さらにアンモニア水を滴下攪拌しながら pH メーターを用い pH を 9.5 に調節する。

この液を定量的に 200 ml 容量の分液漏斗に移し, つ

ぎに 1% ADDC 液を 10 ml 加えて軽く振りまぜる。さらにホールピペットを用いて正確に MIBK 溶媒 20 ml を加える。(水と MIBK の相互溶解に基づく MIBK 相の体積変化の影響をさけるため、供試液(または標準液添加液)の量および MIBK の量をほぼ一定にして溶媒抽出を行なう必要がある。)

この分液漏斗を 3 分間はげしく振とうする。静置して水相、MIBK 相が完全に二層に分離するのを待ち、水相は捨てて MIBK 相を分液漏斗に残す(MIBK 相を試料容器に移す際に水相が混じるのを防ぐため、多少 MIBK 相を失ってもよいから水相を完全にのぞく)。MIBK 相を分液漏斗から試料びんに移して原子吸光測定 MIBK 試料とする。

「試薬ブランク浸出試料」についても、上記 ADDC 抽出の操作を行なって、「試薬ブランク浸出試料」の MIBK 試料を作る。

選択した使用標準液 20 ml を 300 ml のビーカーにとり、水を加えて 100 ml 程度とし、クエン酸二アンモニウム 5 ml (土壤浸出液の場合とあわせる)を加え、アンモニア水を加えて pH 9.5 に調節し、分液漏斗に定量的に移す。さらに 1% ADDC 液 10 ml を加え、軽くまぜてからホールピペットを使用し正確に MIBK 溶媒 20 ml を加え、3 分間はげしく振とうし、静置後二相に分離したら水相を完全に捨て去り、MIBK 相を試料びんに移して原子吸光測定標準 MIBK 試料とする。

原子吸光測定においては燃料となる MIBK に含まれた試料を直接燃焼して炎を作り、亜鉛ホローカソードランプを用い、2139 Å で亜鉛を測定する。炎を発生するバーナーは全消費型バーナーを用いてもよいが、ラミネー型のバーナーを使用できる。ラミネー型、バーナーの炎状態の調節は、次のようにする。すなわちまず、再留水を吸入させ原子吸光測定の場合に好都合な状態に炎を調節する。ついで再留水を取りさり、空気を送る量(または空気圧力)を 10% 程度多くする。つぎに燃料ガスを送る量を徐々に減少させ炎を完全に青色にし、さらに還元炎をできるだけ小さくする。(極端に燃料をしぼれば炎がとんで消える)。つぎに MIBK 溶媒を試料として吸入させる。この際炎が赤くなり、かつ、使用波長線の吸収が甚だしい場合は試料吸入用ポリエチレン管にスクリー型ピンチコックを付けて、管を押しつぶし試料吸入量を少なくしていくと、炎の赤味が段々にうすくなり、水試料を燃焼させているときとほとんど変わらない炎を得る。この状態の炎を保持して、MIBK 中に含まれる亜鉛の定量を行なう。

標準 MIBK 試料測定値から「試薬ブランク浸出」MIBK

試料測定値をさし引いたものを使用して検量線を作る。土壤浸出液 MIBK 試料の測定値から「試薬ブランク浸出」MIBK 試料をさし引いた値を使用し、検量線法によって被検液中亜鉛の濃度を算出する。

〔参考文献〕

- (1) HIBBARD, P. L.: A soil zinc survey in California, Soil Sci. 49, p. 63~72 (1940)
- (2) 志波清時: 土壤および緑葉中の微量元素含量について(第 2 報) 亜鉛含量, 土肥誌 22, p. 123 (1951)
- (3) 農技研土壤第 1 科: 土壤中の可溶性銅および亜鉛の試験法(昭和 45 年 12 月)

3.2 1 N 酢酸アンモニウム (pH 4.5) 浸出法

(1) 装置

3.1.2.1 の(1)に準ずる。

(2) 試薬

1) 亜鉛標準溶液; 3.1.2.1 の(2)2), 4)に準ずる。

2) 浸出液(1 N 酢酸アンモニウム (pH 4.5) 溶液); 濃アンモニア水 140 ml に 1 l の再留水を加え、酢酸 300 ml を添加する。pH メーターを用いて pH 4.5 になるように酢酸で調節し、全体を 2 l とする。この液はアンモニウムに関して 1 N である。

(3) 土壤からの浸出法

風乾細土 10 g を 250 ml 容のポリエチレンびんに採取し、浸出液 100 ml を加えて 30°C の温度条件で 1 時間振とうしたのち、乾燥濾紙 (No. 5 B) を用いて濾過する。濾液は直接、原子吸光分光光度計にて亜鉛の定量をおこなう。

(4) 原子吸光法による亜鉛の定量法

1) 検量線の作製

Zn, 0~1.2 ppm の間に数点標準液をとり、浸出液(酢酸アンモニウム液)を添加して試料液の酢酸アンモニウム濃度と同一になるよう調節して作成する必要がある。酢酸アンモニウム溶液中の亜鉛の検量線は水溶液中のものにくらべて吸収強度は若干低い値を示すことが知られている。亜鉛の場合の測定波長は 2139 Å である。

測定条件の一例として日立 207 型の場合を次に示す。

波長: 2139 Å 空気流量: 13 l/min
管電流: 10 mA アセチレン流量: 3 l/min
スリット: 1

2) 手順

まず、標準液を噴霧して検量線をかき、次に各測定試料を噴霧して定量をおこなうが、検量線の作成は測定的都度おこなう必要がある。また、多数の試料の測定の場合にはときどき標準液を噴霧して検量線をチェックしな

ればならない。

亜鉛の検出感度は著しく優れていて 0.05 ppm 以上において定量でき、通常、大部分が直接に測定できる。

〔参考文献〕

- (1) 土壤養分測定法委員会編：肥沃度測定のための土壤養分分析法 p.359 (1970)

3.3 0.1 N 塩酸浸出法

(1) 装置

3.1.2.1 の(1)に準ずる。

(2) 試薬

- 1) 亜鉛標準溶液；3.1.2.1 の(2)2, 4)に準ずる。
2) 浸出液 (0.1 N 塩酸溶液)；特級塩酸を1:1に希釈し、定沸点 (1気圧, 110°C) 蒸留して得た精製塩酸をうすめて 0.1 N とする。

(3) 土壌からの浸出法

風乾細土 10 g を 100 ml 容のポリエチレンびんに採取し、浸出液 50 ml を加え、30°C の温度条件下で1時間振とうし、乾燥濾紙 (No.5 B) で濾過して試料液とする。

(4) 原子吸光法による亜鉛の定量法

試料液 (Zn として 5 ppm を越えるときは 0.1 N 塩酸で希釈する) を原子吸光分光光度計により波長 2139 Å の吸光度を測定する。同時に標準液を 0.1 N 塩酸で希釈して Zn として 0~5 ppm の間に数点とり、試料液の場合と同一条件で測定して作成した検量線から亜鉛の量を求める。詳しくは 3.2 (4) を参照。

〔参考文献〕

- (1) WEAR, J. I. and SOMMER, A. L. : *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 12, 143~4 (1948)
(2) NELSON, J. L. *et al.* : *Soil Sci.*, 88, 275~283 (1959)
(3) VIETS, Jr., F. G. and BOAWN, L. C. : *Methods of Soil Analysis, Part 2*, Ed. by BLACK, C. A. *et al.*, p.1090~1101, Am. Soc. Agron., Wisc. (1965)
(4) 農技研肥料化学科資料第 137 号, p.33~55 (1970)
(5) 土壤養分測定法委員会編：肥沃度測定のための土壤養分分析法, p.353 (1970)

4. 鉛

(1) 装置

原子吸光分光光度計, 鉛ホローカソードランプ

(2) 試薬

- 1) 鉛標準溶液；硝酸鉛 (特級) を 100~110°C で乾燥し、その 1.5984 g を再留水に溶解し最終的に 1 N の濃度となるように硝酸を加え 1 l とする (注1)。

注1) HNO₃ を添加しない標準液では約 2 週間後に吸光度で 60~70% 低下した。

この溶液は 1,000 ppm に相当する。これを貯蔵液としてさらにうすめて 10, 20, 30, 40, 50 ppm の鉛標準液をつくる。

2) 浸出液 (1 N 酢酸アンモニウム (pH 4.5) 溶液)；濃アンモニア水 140 ml に 1 l の水を加え、酢酸 300 ml を添加する。pH メーターを用いて pH 4.5 になるように酢酸で調節し、全体を 2 l とする。この液はアンモニウムに関して 1 N である。

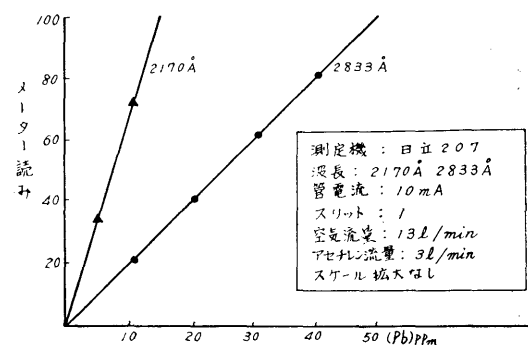
(3) 土壌からの浸出法

風乾細土 10 g を 250 ml 容のポリエチレンびんに秤取りし、浸出液 100 ml を加えて 30°C の温度条件下で1時間振とうした後、乾燥濾紙 (No.5 B) を用いて濾過する。濾液は、直接、原子吸光分光光度計によって鉛の定量をおこなう。

(4) 原子吸光法による鉛の定量法

鉛の波長は 2833 Å または 2170 Å を使う。2170 Å の方が感度が高く、鉄の共鳴線をさけるのに有利といわれているが、汚染土壌では希釈またはバーナーをかたむけて光路長を短くする必要があり、その点 2833 Å の方が測定範囲が広い。

波長 2833 Å と 2170 Å の検量線を比較すると第1図の通りである。



第1図 Pb 検量線

検量線の実用的直線域は 2833 Å では 0~25 ppm, 2170 Å では 0~10 ppm である。上記検量線は 1 N HNO₃ 溶液についての値であるが、水溶液、酢酸アンモニウム溶液でもほとんどかわらない。

〔参考文献〕

- (1) 河野隆年：原子吸光分析における鉛の定量, 分析化学 19, p.1032~1036 (1970)
(2) 飯田忠三ほか：原子吸光分析法による珪酸塩中の鉛の定量法, 分析化学 15, p.1100~1104 (1966)
(3) 浜口 博編：超微量成分分析, 1 地球化学的試料, 産業図書 (1970)

5. ニッケル

(1) 装置

原子吸光分光光度計, ニッケルホローカソードランプ

(2) 試薬

1) ニッケル標準溶液; ニッケル (99.99% 細粒) 1,000 g を秤取し, 必要最少量の硝酸を加えて完全に溶解し, 適宜再留水を加えたのち, 静かに煮沸して窒素の酸化物を除き, 再留水で 1,000 ml とする。この溶液は 1000 ppm に相当し, ポリエチレン試薬びんに保存する。これをうすめてニッケル標準溶液をつくる。

2) 浸出液 (1 N 酢酸アンモニウム (pH 4.5) 溶液); 濃アンモニア水 140 ml に 1 l の再留水を加え, 酢酸 300 ml を添加する。pH を測定し pH が 4.5 になるよう酢酸で調節して全体を 2 l とする。この液はアンモニウムに関して 1 N である。

3) クペロン溶液; 特級クペロン (ニトロソフェニルヒドロキシルアミン NH_4 塩) 5 g を再留水 100 ml にとかして 5% 水溶液を作り, 冷暗所に保存する。1 週間ぐらいいかもたないので, なるべく新しいものを使用するようにする。

4) DDDC 溶液; 特級 Diethyl ammonium diethyl dithio carbamate 3 g を特級メチルイソブチルケトン 100 ml にとかして 3% 溶液を作る。クペロン同様なるべく新しいものを使用すようにする。

(3) 土壌からの浸出法

風乾細土 10~20 g を 250 ml 容のポリエチレンびんに採取し, 浸出液 100 ml を加え 30°C の温度条件下で 1 時間振とうしたのち, 乾燥濾紙 (No. 2) で濾過し, 濾液のニッケル含量に応じて, そのまま, または再留水で適量域までうすめたのち, 直接, 原子吸光光度計によってニッケルの定量を行なう。

(4) 有機溶媒抽出法

ニッケル含量が少ない場合は上記濾液 50 ml に 5% クペロン 10 ml, または 3% DDDC, 10 ml を加え, pH 6.8~7.0 まで, アンモニア水 (1:1) を攪拌しながら滴下して中和 (pH メーターを用いる) し, さらに MIBK 10 ml を加えて十分に振とうしたのち, しばらく放置して二層に分離する。分離後は下層の水相部分をして, 上層の有機溶媒相部分について原子吸光光度計によってニッケルの定量をおこなう。

(5) 原子吸光法によるニッケルの定量法

直接法の場合, Ni, 0~25 ppm の間に数点標準液をとり, 酢酸アンモニウム濃度が試料液と同一になるように浸出液を添加して, 検量線を作成する。

有機溶媒抽出法の場合には Ni, 0~4 ppm の範囲で標

準溶液に共試液と同種の溶媒を添加し供試液と全く同様に操作して抽出したものについて検量線を作成する。

ニッケルの測定波長は 2320 Å である。

測定条件の例を次に示す。

測定装置	日立 207 型原子吸光光度計
波長	2320 Å
ランプ電流値	10 mA
パーナー角度	20°
パーナー高さ	1
燃料ガス; アセチレン-空気	2.75 l~13 l/min

[参考文献]

(1) 園芸試験場: 原子吸光分光分析法による葉, 土壌中の無機成分の分析法 (1968)

6. クロム

クロムについては三混酸分解-比色法および三混酸分解-原子吸光法を掲載した。後者は操作が簡便であり, 迅速測定に適している。

6.1 三混酸分解-比色法

(1) 装置

光電比色計

(2) 試薬

1) クロム標準溶液; 標準試薬・重クロム酸カリウム ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) を 100~110°C で 3~4 時間保ったのち, 硫酸デシケーター中で放冷し, その 0.2829 g を再留水に溶解し 1,000 ml とし, クロム標準原液とする。(Cr (VI), 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$)。使用に際しく 100 倍にうすめ (Cr , 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$), その 5, 10, 15, 20……ml をとり, 以下定量法に従って発色させ検量線を作成する。

2) DPCZ 液; ジフェニルカルバジド ($\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$) 0.25 g をアセトンに溶かし 100 ml とする。

3) 硫酸 (5 N) 液; H_2SO_4 を水でうすめ (1:6) 約 5 N の濃度とし, これに, 希 KMnO_4 液を滴下しうす桃色とする。

(3) 試料溶液の調製

風乾細土 5 g をビーカーにとり, 三混酸 ($\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ (5:2:1) 50 ml を加えて加熱分解し, HCl (1:9) 50 ml を加え煮沸して溶かし濾過, (乾燥濾紙 (No. 5 B)), 洗浄し, 濾液を 250 ml 定容フラスコに集め, 冷後定容とする。その 50~100 ml をビーカーに採り水を加えて約 200 ml にうすめる。煮沸し NH_4OH (1:1) を徐々に加えて沈殿を作成する (鉄の沈殿生成をめやすとする)。1~2 分間煮沸し, ただちに濾過 (乾燥濾紙 (No. 5 A)), 熱 2% 硫酸アンモニウム液で洗浄したのち, 熱希 H_2SO_4 に溶かし, もとのビーカーにもどす。再び NH_4OH

を加えて同様に操作して再沈殿を行なう。沈殿は熱希 H_2SO_4 に溶かし、さらに H_2SO_4 を加えて最終的に H_2SO_4 4 ml に相当する量とする。水で約 70 ml にうすめ、 HNO_3 5 滴 0.1 N $AgNO_3$ 1.5 ml, 20% 過硫酸アンモニウム液（使用のつど調製する）20 ml を加え約 10 分間煮沸する。

放冷後特級 Na_2CO_3 （無水塩）の粉末を少量ずつ加え、鉄アルミニウムなどを沈殿させ CO_2 の発生がなくなるまで中和する。100 ml の定容フラスコに移し室温まで放冷し、標線まで水を加えて混合し、一部をとり遠心分離法により沈殿を除去する（ Na_2CO_3 で中和したのちもマンガン（Ⅶ）の赤紫色が残る場合には、しばらく放置し分解させる）。

（4）クロムの比色定量法

試料溶液の一定量（Cr, 5~25 μg が適当）を 25 ml の定容フラスコに採り（作物体では通常遠沈上澄み液の 10 ml を供試する）。5 N 硫酸液を過剰に 1 ml 加え（試料液の場合には過剰の Na_2CO_3 を中和する分を入れて 1.5 ml 添加するとよい）、DPCZ 液 1 ml を加えて発色させ、標線まで水を加えて混合し、540 m μ の波長でその吸光度を試薬ブランクを対照として測定し、あらかじめ作成した検量線から Cr の量を算出する。また、試料溶液の同一量を 25 ml 定量フラスコに採り、DPCZ 以外の試薬を加えた液のブランク値を測定し、さし引く必要がある。

（5）注 解

1) DPCZ による発色は比較的安定であり、10~180 分の間で吸光度は一定である。180 分以上発色後放置した場合には、徐々に吸光度は低下する。

2) 発色液中の H_2SO_4 濃度は最終的に 0.2 N とするのがよい。 H_2SO_4 濃度としては 0.05~0.3 N の間ではあまり差はないが、0.3 N 以上の濃度では吸光度は次第に低下する。

3) 使用する試薬、水などは、有機物などの還元性物質の混入がないようにする必要がある。また、分解に用いる硝酸などは精密分析用またはガラス製蒸留器で蒸留したものをいい、さらに試料と同様に操作してブランク値を補正する必要がある。

4) 検量線の再現性は比較的よいが、Cr の高濃度の場合、ともすると過小の値になることがある。Cr（Ⅵ）が混入物質によって還元をうけ低値になるのではないかと想像される。Cr 標準液は原液をうすめたのちにはすばやく使用し、発色操作も手ばやく行なう必要がある。

5) 土壌の酸分解性クロムは全クロムに比較してやや低い値を与えることが多い。全量を定量する場合には、

試料 0.5 g に Na_2CO_3 5 g と $NaNO_3$ 0.5 g をよく混合し、白金のつぼ中で融解し、水に溶かし、不溶解物はガラス棒でよくすりつぶして浸出したのち、クロムの量に応じて 100~500 ml にうすめ、不溶解物は遠心分離し、上澄み液の一定量を取り、以下「6.1.（4）定量法」に従って操作する。

6) NH_4OH （1:1）による中和の場合、両性化合物でないクロムの場合には、やや中和点をオーバーした方が、中和終点を判定しやすく、濾過も容易となる利点が考えられる。メチルレッドなどを用いてもよいが、鉄の赤褐色のためあまり助けにならないかも知れない。pH 計の使用は中和を熱時に行なうため困難と思われる。

7) 水酸化物の分離が困難なのはやむを得ないが、クロムの多い試料では適宜、試料液採取量をへらすのがよいと考えられる。

8) Na_2CO_3 による中和の終点は、少量の Na_2CO_3 を加えたときに CO_2 ガスの発生が認められなくなった点であるが、操作がやっかいである。鉄の妨害を避けるためにはやむを得ない。なお、この際に生ずる白色沈殿は少量ならば問題はなく、鉄の沈殿とともに遠心分離で除去できる。その後生じたものは上澄みをとればよい。濾紙の使用は Cr（Ⅵ）の還元をひきおこすことが考えられ、注意を要する。なお、沈殿は $AgCl$ かどうかであるが、その前段の水酸化物の再沈殿を念入りに行なえば塩化物は入らなくなるはずであり、また、塩化物が多量に残るとすれば高温時に Cr（Ⅵ）の還元のおそれがある。なお大量に晶出するのは Na_2SO_4 の結晶ではないかと思われる。

9) Na_2CO_3 中和時の指示薬の使用は、この指示薬調製に使うアルコールなどが Cr（Ⅵ）の還元をひきおこすおそれがあるので過剰に使用しないよう注意を要する。

〔参考文献〕

農技研肥料化学科、資料第 120 号：クロム化合物の農作物による吸収（第 1, 2 報）（1968）

6.2 三混酸分解-原子吸光法

（1）装 置

原子吸光分光光度計、クロムホローカソードランプ

（2）試 薬

1) クロム標準溶液；標準試薬・重クロム酸カリウム（ $K_2Cr_2O_7$ ）を 100~110°C で 3~4 時間保ったのち硫酸デシケーター中で放冷し、その 2.829 g を再留水に溶解させ 1,000 ml とし、これを標準 Cr（Ⅵ）原液とする（1,000 ppm）。この原液 50 ml をとり無水亜硫酸ナトリウム 1 g および硝酸（1:1）10 ml を加え水浴上で蒸発乾固するさらに硝酸（1:1）10 ml を加えて蒸発乾固さ

せることを2度くり返したのち、水および1N塩酸50 mlを加え500 mlとし、Cr(III) 100 ppmの標準溶液とする。

(3) 試料溶液の調製

風乾細土5gをピーカーにとり、三混酸(HNO₃-HClO₄-H₂SO₄ (5:2:1)) 50 mlを加えて加熱分解し、HCl (1:9) 50 mlを加え煮沸して溶かし濾過、洗浄し濾液を250 ml定容フラスコに集め、冷後定容とする。

(4) 原子吸光法によるクロムの定量法

試料溶液をそのまま用いるか、必要があれば適宜0.1 N HClでうすめて吸光度を測定する。

クロムの場合の測定波長は3579 Åである。

フレームの条件としては、やや燃料リッチな淡黄色フレームが感度が高い。したがって使用する機器ごとに、燃料-空気比を変えて吸光度を測定し、あらかじめ最適条件を定めておくのがよい。なお、Perkin Elmer Model 303での最高感度はつぎの比のときに得られている^{注)}。

アセチレン	4.5 l/分
空 気	21~22 l/分

(5) 注 解

1) Cr(III)とCr(VI)では同一濃度でも吸光度がちがうおそれがあり、標準液にK₂CrO₄(K₂Cr₂O₇でも同じ)を使うと、試料溶液と原子価がちがう可能性がある。この原子価による差はフレームの条件(燃料-空気比)によって影響されるので検討を要する。

2) 多量のナトリウム塩の存在で吸光度が高まるのが認められるのでNa₂CO₃などで融解した場合には、標準液にもほぼ同量のナトリウム塩を加えるなどの注意が必要である。

[参考文献]

- (1) 農技研肥料化学科, 資料第120号: クロム化合物の農作物による吸収(第1, 2報)(1968)
- (2) 農技研肥料化学科, 資料第138号: クロム化合物の農作物による吸収(第3報)(1970)

7. ヒ 素

この方法は、土壤試料を過塩素酸法により溶液化し、その中のヒ素をヒ化水素(AsH₃)として分離し、ジエチルジチオカルバミン酸銀ピリジン溶液に吸収させ、発色した赤紫色の吸光度を測定してヒ素を定量する方法である。

(1) 装置と器具

- 1) ヒ化水素発生, 捕集装置(第2図参照)
- 2) 光電分光光度計

(2) 試 薬

- 1) ジエチルジチオカルバミン酸銀ピリジン溶液; 良質

注) 圧力がちがうことから、他機種でこの値を直接使用することはできない。

のジエチルジチオカルバミン酸銀1gをピリジンに溶解し、200 mlとする。褐色びんに入れて冷暗所に保存する。

2) 塩酸; 特級無ヒ素塩酸を用いる。

3) 砂状亜鉛; 無ヒ素亜鉛1,000~1,410 μのものを用いる。

4) 塩化第一錫溶液; 15%水溶液で使用直前につくる。

5) ヨウ化カリウム溶液; 15%水溶液で使用直前につくる。

6) 酢酸鉛を包含するグラスウール; 酢酸鉛の10%容液にグラスウールを浸したのち、引きあげ風乾したもの。

7) ヒ素標準原液; 100~105°Cで乾燥恒量とした三酸化ヒ素(As₂O₃) 0.133gに再蒸留水10 mlおよび水酸化ナトリウム溶液(4%) 2 mlを加え、すこし加熱して溶解させる。冷却後フェノールフタレイン指示薬1~2滴を加え、塩酸(1:5)を滴加して紅色が消えるまで中和する。1 lの定容フラスコに移し、再留水で1 lとする(As 100 ppm)。

8) 再留水

9) 濃硫酸; 特級

10) 濃硝酸; 特級

11) シリコングリース

12) 10% 酢酸鉛溶液

(3) 土壤の過塩素酸分解

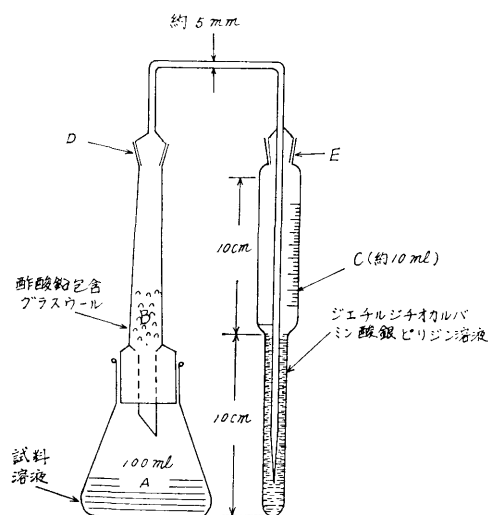
風乾細土5gを200 ml容量のコニカルピーカーに秤取りし、濃硫酸1 mlおよび濃硝酸約5 mlを加える。さらに過塩素酸20 mlを加え、時計皿でおおって砂皿上で約3時間加熱分解する。

分解終了後時計皿を除き、過塩素酸を蒸発し、内容物がシラップ状になるまで加熱濃縮する。

つぎにコニカルピーカーを冷却させ、温めた1N塩酸30 mlを加え、さらに熱水50 mlを加えて砂皿上で急速に加熱し、煮沸寸前まであたためる。No. 5 B濾紙を用いて200 mlの定容フラスコ中に上澄液をこし込む。濾紙を少量の熱希塩酸で数回傾斜洗浄する(この際残渣を完全に濾紙上に移す必要はない)。

冷却後再留水で200 mlに定容し供試液とする。ただし土壤中ヒ素含量1 ppm以下の試料の場合には、分析供試液をより濃縮する方がよいので、100 ml定容としてもよい。

別に200 mlコニカルピーカーを用い、土壤試料を入れないで前記同様の分解、濾過(乾燥濾紙(No. 5 B)), 定容操作を行なって「試薬プランク分解試料」とする。



第2図 ヒ化水素発生・捕集装置

(4) ヒ素の定量操作

1) 土壌供試液の測定

第2図のようなヒ化水素発生、捕集装置を用いて行なう。

まずBに酢酸鉛を包含して乾燥させたガラスウールを適当な厚さ（約1.5 cm）に詰める。（あまり固く詰めると、ヒ化水素の通りを悪くするのでゆるく詰める。またこのガラスウールは毎日詰め替える。）次いでこのガラスウールに10%に酢酸鉛溶液を滴加して、わずかに湿める状態にする。

Cにジエチルジチオカルバミン酸銀ピリジン溶液を正確に3 ml 入れる。

Aに試料溶液1~10 $\mu\text{g}\cdot\text{As}$ （分解液としては最高40 ml まで）をホールピペットを用いて入れ、再蒸留水を加えて40 ml とする。これに濃塩酸10 ml、15% ヨウ化カリウム溶液2 ml、15% 塩化第一錫溶液0.5 ml を加え、AとBを連結して（すり合わせ部分にシリコング

リースを塗布する。D部分はグリースで完全に連結しておく）よく振りまぜ15分間室温に放置する。15分経過後AとBの連結をとりはずしAに砂状亜鉛2.5 gを加え（すり合わせ部分のグリースに亜鉛が付着しないように漏斗を用いるとよい）、直ちにAとBを連結し、C管中にヒ化水素を導入するようにする（この場合E部分の栓はゆるくしておく）。

室温に45分放置後、C管をとりはずし、C内の赤紫色の溶液を分光光度計用の1 cm セル（蓋つき）に移しジエチルジチオカルバミン酸銀ピリジン溶液を対象として530 m μ の吸光度を測定する。

2) 「試薬ブランク分解試料」の測定

「試薬ブランク分解試料」についても1)の操作を行なって同様に分光光度計で測定して空試験をし、結果の補正を行なうようにする。

3) 標準試料の検量線の作成（注1参照）

必要な標準試料数を得よう濃度段階を選択し、0, 1, 2, 4, 6, 8, 10 ppmの標準溶液を用いてつくる。

これらの標準溶液は1)の場合と同じくヒ化水素の発生捕集操作を行ない分光光度計による検量線用測定試料とする。この検量線の作成は測定日ごとにつくり試料中のヒ素を決定する。

4) 結果の算出および表示

各標準試料の測定値から検量線をつくる。つぎに各土壌の測定値から検量曲線に照らして土壌中のヒ素濃度を算出する。もし「土壌分解試薬ブランク」がある場合はこれを差し引かねばならない。

結果は乾土当たりのヒ素 ppm で表示する。

〔参考文献〕

(2) 農技研土壌第1科；土壌中のヒ素の定量法（昭和46年5月）

注1) 標準試料の検量線が1~7 $\mu\text{g}\text{As}$ が最もよい直線性を示すので、試料溶液の採取量はこの検量線内にできるだけ入るよう考慮する。