

ヒ素試験法（農産物）

1. 分析対象化合物

ヒ素

2. 適用食品

果実及び野菜

3. 装置

原子吸光光度計

水素化物発生装置 告示第2 添加物の部B 一般試験法の項の36.ヒ素試験法の装置Cを用いる。

4. 試薬、試液

告示第2 添加物の部C 試薬・試液等の項に示すものを用いる。

飽和シュウ酸アンモニウム溶液 シュウ酸アンモニウム1水和物5gを水に溶かし、100mLとする。

ヒ素標準原液 三酸化二ヒ素1.32gに水酸化ナトリウム溶液(1→10)6mLを加えて溶解する。水500mL及び塩酸(1→4)で、pH3～5に調節し、水を加えて正確に1000mLとする。この液10mLを正確に量り、水を加えて正確に100mLとする。本液1mLは、ヒ素(As)0.1mgを含む。(100µg/mL)

ヒ素標準液 ヒ素標準原液5mLを正確に量り、硫酸(1→20)10mLを加え、新たに煮沸し冷却した水を加えて正確に1000mLとする。本液1mLは、ヒ素(As)0.5µgを含む。用時調製し、共栓瓶に保存する。

0.5%NaOH-0.4%テトラヒドロホウ酸ナトリウム溶液 水酸化ナトリウム2.5gを適量の水に溶解させた後、テトラヒドロホウ酸ナトリウム2.0gを量り入れ、水を加えて500mLに定容する。

5. 試験溶液の調製

試料20.0gを量り採り、500mLの分解瓶に入れ、硝酸30mLと水20mLを加え、よく混和した後、穏やかに加熱し、激しい反応が終わった後、一晩放置する。次いで硫酸10mLを加え、再び加熱し、時々硝酸を少量ずつ加え、内容物が暗色にならないようにする。硫酸の白煙が発生するまで加熱し、内容物が淡黄～無色になったとき分解は完了する。以上の操作で分解が長引くときは、更に過塩素酸1mLを加え、加熱分解し、残存する過量の過塩素酸が無くなるまで加熱を続ける。冷後、分解溶液に飽和シュウ酸アンモニウム溶液25mL及び水75mLを加え、硫酸の白煙が発生するまで加熱する。冷後、水を加えて正確に

100 mL とし、さらに水を用いて 10 倍希釈した溶液を試験溶液とする。

6. 操作方法

試験溶液を正確に 4 mL (なつみかんの外果皮、日本なし及びりんごの場合は 1 mL) を分取し、これに塩酸 1 mL 及びヨウ化カリウム溶液 (1→10) 1 mL を加え、70°C の水浴上で 4 分間加温した後、冷後、水を加えて正確に 20 mL とし、検液とする。水素化物発生装置にアルゴンを流しながら、この検液、適当な濃度の塩酸 (1~6 mol/L) 及びテトラヒドロホウ酸ナトリウム試液を、定量ポンプ A を用いてそれぞれ 1~10 mL/分の適当な流量で連続的に水素化物発生装置内に導入して順々に混合させ、ヒ化水素を発生させる。なお、ヨウ化カリウム溶液 (1→10) を定量ポンプで連続的に水素化物発生装置内に導入する方式にあっては、試験溶液を直接又は水で適当な濃度に希釈後、この溶液及び適当な濃度の塩酸 (1~6 mol/L)、ヨウ化カリウム溶液 (1→10)、テトラヒドロホウ酸ナトリウム試液を、上記と同様な操作で導入して順々に混合させ、ヒ化水素を発生させる。発生したヒ化水素と廃液を気液セパレータ F で分離した後、ヒ化水素を含む気体を加熱吸収セルを取り付けた原子吸光光度計に導入し、波長 193.7 nm の吸光度を測定する。

7. 検量線の作成

ヒ素標準液を水で適宜希釈し異なる濃度を数点調製した。調製後の液はそれぞれ正確に 4 mL を分取し、これに塩酸 1 mL 及びヨウ化カリウム溶液 (1→10) 1 mL を加え、70°C の水浴上で 4 分間加温した後、水を加えて正確に 20 mL とし、以下 6. 操作方法と同様に操作し、得られた吸光度から検量線を作成する。

8. 定量

試験溶液を 6. 操作方法に従って測定し、7. の検量線で As_2O_3 としての含量を求める。

9. 定量限界

1.0 mg/kg (As_2O_3 として)

10. 留意事項

1) 試験法の概要

試料を湿式灰化法にて分解し、塩酸存在下でヨウ化カリウムによる予備還元し、水素化物発生装置によって発生したヒ化水素を原子吸光光度計を用いてヒ素を定量する試験法である。

2) 注意点

① 灰化中にヒ素の揮散が起こらない方法を用いて試料を灰化し、ヒ素を原子化され

やすいヒ化水素に変換して、原子吸光光度計に導入する方法である。ヒ素（Ⅴ）の場合、そのまま原子吸光度を測定すると、ヒ素（Ⅲ）よりも低い値しか得られない。試験溶液中のヒ素はヒ素（Ⅴ）が多いと考えられるので、あらかじめ塩酸酸性下でヨウ化カリウムを用いて、ヒ素（Ⅲ）に還元しておく必要がある。

- ② 試験に用いる器具・試薬及び試液は、ヒ素を含まないか、又はほとんど含まないものを用い、必要があれば空試験を行う。
- ③ 水素化物発生装置は、装置により試料、塩酸、テトラヒドロホウ酸ナトリウム試液、ヨウ化カリウム溶液の流量や、塩酸及びヨウ化カリウム溶液の濃度は異なり、更にテトラヒドロホウ酸ナトリウム試液とは異なる濃度のテトラヒドロホウ酸ナトリウム試液を使用する場合もある。
- ④ 告示第2 添加物の部C 試薬・試液等の項に示されるヒ素標準液は1 mLにAsとして0.5 µgを含有し、As₂O₃として0.66 µg/mLの濃度に相当する。
- ⑤ 検量線濃度範囲は、概ね1.3～13 ng/mL (As₂O₃として)である。これはAsとしては1～10 ng/mLに相当する。なお、本法に従って検液を調製した場合、試料中1.0 mg/kg (As₂O₃として)に相当する検液中濃度は4 ng/mL (As₂O₃として)であり、なつみかんの外果皮、日本なし及びりんごの場合、試料中3.5 mg/kg (As₂O₃として)に相当する検液中濃度は3.5 ng/mL (As₂O₃として)である。
- ⑥ 塩酸酸性化でヨウ化カリウムを用いて還元操作を行うと還元されたヒ素（Ⅲ）が揮散するため、予備還元操作後は30分以内に測定を終了する必要がある。

11. 参考文献

1 片岡 洋平 渡邊 敬浩 林 智子 手島 玲子 松田 りえ子：清涼飲料水中の鉛，総ヒ素，カドミウムの一斉定量を目的としたICP-OES法、ICP-MS法、電気加熱式原子吸光法の開発 食衛誌 56, 88-95, (2015) .

12. 類型

C