

**産業廃棄物の検定方法に係る分析操作マニュアル
(第2版)**

令和元年10月

環境省 環境再生・資源循環局 廃棄物規制課

目 次

1. はじめに（本マニュアルの目的）	1
2. 「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」の改正について	1
3. 「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」と特別管理産業廃棄物	6
4. 検定方法の操作フローと留意事項	7
4. 1 検液の作成方法	7
4. 2 検定方法	11
(1) アルキル水銀化合物	11
(2) 水銀又はその化合物	13
(3) カドミウム又はその化合物	15
(4) 鉛又はその化合物	19
(5) 有機りん化合物	20
(6) 六価クロム化合物	27
(7) ひ素又はその化合物	30
(8) シアン化合物	35
(9) PCB	38
(10) VOC	44
(11) 農薬類（チラウム、シマジン、チオベンカルブ）	52
(12) セレン又はその化合物	58
(13) 有機塩素化合物	63
(14) 銅又はその化合物	65
(15) 亜鉛又はその化合物	67
(16) ふっ化物	69
(17) ベリリウム又はその化合物	72
(18) クロム又はその化合物	74
(19) ニッケル又はその化合物	76
(20) バナジウム又はその化合物	78
(21) フェノール類	80
(22) 1, 4-ジオキサン	82
* マニュアルの留意事項に係る参考一覧	84

1. はじめに（本マニュアルの目的）

産業廃棄物を適正に処理・処分するには、環境への有害物質の排出（水系・大気系・土壌系）を管理することが必要であり、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」（昭和48年環境庁告示第13号（以下、環告13号と略す））によって公共用水域への有害物質の汚染を未然に管理する目的で、管理型最終処分場へ搬入する廃棄物からの有害物質の溶出量の規制が行われている。環告13号の検定方法は、産業廃棄物を最終処分する際に、陸上・海面埋立及び海洋投入処分における廃棄物からの水系を通じての有害物質濃度に対して基準値を設定した検定方法であり、制定後46年が経過している。その間に当該検定方法に関連した法律や分析法が改正・改定されたり、土壌汚染の管理施策や国際的な有害性評価方法との整合性に齟齬を来したりと、様々な課題が生じている。

これに対して環境省では、平成21年度より環告13号の改正に向けた議論を始め、3年間の検討結果をふまえて、平成25年度に環告13号の改正を行った。また、その改正で十分に対応できずに残った課題および環境省による統一精度管理調査にて明らかになった課題について、平成27年度から4年間検討を行い、平成31年度に改めて環告13号の改正を行ったところである。

このマニュアルは、新たに適用する試験方法も含め、過去に指摘されてきた試験・分析操作の内容のあいまいさについて、詳細手順を示すことにより、廃棄物に係る試験の精度を向上させ、もって廃棄物処理・処分の適正管理に資することを目的とするものである。

2. 「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」の改正について（改正の背景、環告13号の改正内容の概要）

産業廃棄物の検定方法の位置づけは次のように考えられる。

環告13号は、産業廃棄物の埋立処分を行う上で、有害な産業廃棄物を指定するために用いられる試験法である。有害な成分の水を通じての移動について、本検定方法により基準値を超える溶出量がある廃棄物は、遮断型以外の産業廃棄物最終処分場での埋立処分は認められず、管理型の最終処分場に処分するためには、有害成分の溶出量を基準値以下にするために、適切な処理（溶融や不溶化処理等）が義務づけられている。また海洋投入が許されている廃棄物（無機性汚泥、有機性汚泥、廃酸、廃アルカリ等）については、本検定方法による含有量基準値を超えないものについてのみ海洋投入処分が認められる。

本検定方法は、特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法（平成4年厚生省告示第192号）にも引用されており、廃棄物の発生時と最終処分時に分析が義務付けられた廃棄物の有害性の判定試験法と位置づけられている。これらのことから、本検定方法による産業廃棄物等の分析では、分析値の定量精度は担保されなければならない。

一方で、本検定方法により産業廃棄物の試験を実施している分析機関において、検定方法における記載事項が不十分である（操作の取り扱いに自由裁量がある）ことにより、また廃棄物試料のばらつきによって、試験値が異なってくるのが指摘されている。検定方法による試験値は規制基準と比較され、基準値以上を示した場合では不溶化処理等の対策が必要となり、処理費用の増加につながるため、検定方法における精度の向上が求められている。具体的には産業廃棄物の検定方法について、以下のような課題が挙げられていた。

平成21年度～23年度の検討会において指摘されていた課題

- (1) 試験法の詳細が規定されていないため、ろ紙、遠心分離操作の採用等の判断が分析機関によって統一されていないため、分析値のばらつきが大きくなる場合がある。
- (2) 土壌汚染対策法（平成15年）に基づく土壌環境基準は溶出試験による測定法であり、産業廃棄物の試験法と類似している。しかし、操作の詳細が異なるため、例えば残土等の受け入れに関して、土壌溶出基準は満たすが、海面埋立基準を満たさない等、データの不整合が生じ、検定結果の評価に支障を来す場合がある。現在、東京都埠頭公社等においては、海面埋立を目的とした残土の受け入れについて、この環告13号（固液比3%での溶出試験）での評価を求められており、ろ過条件の違い（GFPろ紙使用の場合に溶液への微粒子混入）などが原因で、環境基準を満たしている試料でも環告13号に基づく分析では基準超過するケースも多く見られる。
- (3) 個別リサイクル法の制定により廃棄物の再生製品が増加し、利用にあたり環境安全性を

評価する試験法（主に溶出試験）のニーズが高まっていることから、(2)の土壤環境基準の測定方法に準じた取り扱いがなされる場合が多い。しかし、環告 13 号に基づく検定方法との整合性について、評価に支障を来す場合がある。

- (4) 有害物質の測定方法として引用している日本工業規格（JIS K 0102）が 2008 年に改定され環境分析法では既に採用されているが、環告 13 号においては採用されていない（1995 年版及び 1998 年版の JIS を採用している）。
- (5) 海外の産業廃棄物の溶出毒性に関する試験法と整合していない。

環境省は上記の課題をふまえ、平成 21 年度～23 年度に産業廃棄物の検定方法の検討を行い、平成 25 年度に環告 13 号を改正した。その検討内容と経緯については、当時の報告書（平成 21 年度～平成 23 年度 産業廃棄物の検定方法等検討業務報告書、（一社）廃棄物資源循環学会）を参照されたい。また当時の改正の内容の概要を表 2.1 に示す。

表 2.1 環告 13 号の平成 25 年度の改正の概要

項目	論点	改正案の内容	改正の必要性 課題・問題点等	
1	試料粒径	土壤汚染対策法における試料粒径(2 mm 以下)との整合	土壤と廃棄物は特性が異なるため統一する必要はなく変更しない。マニュアルに考え方を記載	—
2	溶出溶媒	pH 調整水は不必要ではないか	純水またはイオン交換水とする	改正 溶出液は廃棄物のマトリックスの影響を受けるため
3	混合液量と容器容積比	試料量 50 g 以上、溶媒 500 mL 以上（固液比 10）の規定だけでよいか	溶媒量に対する容器容積は概ね 2 倍とする	改正
4	振とう条件	垂直振とうは水平振とうに比べて溶出濃度が低い傾向	水平振とうとする。マニュアルに十分な混合の必要性を記載	改正
5	溶出時間	欧米では 16 時間、24 時間が公定法で採用されている	6 時間を変更する必要はない	—
6	ろ過操作	<ul style="list-style-type: none"> 1 μm の GFP を用いていない機関がある 遠心分離を採用する基準のろ過困難の判断が難しい 分析者の自由判断に委ねられており、詳細に規定することが求められている 	<ul style="list-style-type: none"> 再現性を重視し、遠心分離-ろ過操作をする 3000 回転/分を、3000 G とする（1 μm の粒子除去の確実性を重視） マニュアルに留意事項を記載	改正
7	ろ紙の材質・孔径	<ul style="list-style-type: none"> ガラス繊維ろ紙よりメンブランフィルターの方が再現性が高いのではないか 農薬類の測定では、ろ紙の材質によって吸着が起こる 	<ul style="list-style-type: none"> 基本的にメンブランフィルター採用（微粒子除去の再現性及び測定値の再現性の観点） 孔径は 1 μm とする マニュアルに十分な留意事項を記載	改正
8	揮発性有機物質に対するろ過操作	<ul style="list-style-type: none"> 約半数の機関がろ過操作を行っていない ろ過操作によって低値となる（実験結果） 	ろ過操作なしとする（揮発性有機物質の揮発を抑制する観点）	改正

9	ヒ素、セレン、ベリリウムへの ICP 質量分析の適用	JIS K 0102(2008)で採用された ICP 質量分析が廃棄物分析に適用可能か 市販装置でスペクトル干渉が完全に除去できるか ・共存物の少ない試料へは適用できるか ・共存物の多い試料では機関間精度が悪く、真値が得られない可能性がある	ICP 質量分析は適用可能マニュアルで ICP 質量分析の適用について、留意事項を記載。 ・ヒ素、セレンには ICP 発光法を参考法として採用 ・ベリリウムは別表 7 に ICP 質量分析法を追加 ・フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP 発光法は JIS K 0102 (2008) に沿って変更	改正 公定法（水素化物発生法）でも真値が得られていない可能性はある
10	有機塩素化合物のイオンクロマト法の適用	水銀を分析試薬として使用しないイオンクロマト法が適用できるか	イオンクロマト法は採用しない マニュアルに採用不可の理由を記載	測定前に、有機塩素化合物を無機化する Na 試薬の中和処理が必要で、検出下限値が高くなるため
11	検液の pH 及び電気伝導率の測定		告示本文には記載せず、マニュアルに記載	—
12	JIS 規格の更新		採用した JIS は最新のものとする	改正

また環告13号の試験操作を行う関係者に、操作手順の考え方を記述することにより、手順のあいまいさを極力なくすことを意図して操作マニュアル『産業廃棄物の検定方法に係る分析操作マニュアル 平成25年5月 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部』を作成した。

しかしながら、当時の検討会では議論が不十分であった課題や、環境省による統一精度管理調査の結果などを踏まえ、さらに以下のような課題が指摘されていた。

平成 27 年度～30 年度の検討会において指摘されていた課題及びその結論

- (1) 平成 25 年度の環告 13 号の改正では十分に検討できなかった規定があり、分析値のばらつきが大きくなる操作因子がいくつか残っている。特に、試料を溶媒と混合してから溶出操作を開始するまでの時間、また溶出操作後に遠心分離・ろ過操作を行うまでの時間が分析結果に影響する可能性があることが指摘されていた。振とう前、または振とう後の放置時間は結果に影響を及ぼすものの、現状では放置時間の許容限度の厳格化は実務上困難であることを考慮し、「できるだけ速やかに」の記述を追加することとした。
- (2) 水銀やベンゼン、クロロホルムなど、社会的に使用を削減することが求められる有害な化学物質を使った分析方法が規定されており、実験条件の見直しが求められている。水銀を使用していた有機塩素化合物及び、ベンゼンを使用していたアルキル水銀の規定については、水銀及びベンゼンを使用しない分析方法へ変更することとした。
- (3) 有害物質の測定方法として引用している日本工業規格（JIS K 0102）が 2013 年および 2016 年に改定され環境分析法では既に採用されているが、環告 13 号においては 2008 年版の JIS が採用されている。今回検討した項目については 2013 年版と 2016 年版では変更がないことから、廃棄物試料について 2016 年版の JIS が採用できるかを検討し、採用できる項目について 2016 年版の JIS へ変更した。一方で、採用が困難な項目については、採用できる測定方法を限定、又は採用可能な条件を示す等の方向で改正することとした。
- (4) 平成 28 年度の環境省による環境測定分析統一精度管理調査において、ばいじんからの六価クロムの溶出量の分析精度が著しく低く、再現性の高い分析方法が求められている。そのため、妨害物質の影響を低減できる測定方法を新たに告示に示し、従来方法を用いる場合には、添加回収試験で回収率が 80～120%の間であることを義務付けることとした。

環境省は上記の課題をふまえ、平成 27 年度～平成 30 年度にかけて、産業廃棄物の検定方法に関する再検討を行った。その検討内容と経緯については、本マニュアル作成の基礎となった報告書*を参照されたい。

環告 13 号の内容について、改正にむけた議論内容の概要を表 2.2 に示す。また改正内容を踏まえて、環告 13 号の試験操作を行う関係者に、操作手順の考え方を記述することによって手順のあいまいさを極力なくすことを意図して本操作マニュアルも改定した。

表 2.2 環告 13 号の平成 31 年度の改正に向けた議論と改正の方針

	項目	論点	改正案の内容	改正の必要性 課題・問題点等
1	検液作成操作における放置時間の規定	振とう前、または振とう後の放置時間を規定するか。	試料液の作成及び検液の作成の規定に「できるだけ速やかに」の記述を追加した	改正 放置時間は結果に影響を及ぼすものの、現状では放置時間の許容限度を決めることは難しい
2	カドミウム、鉛、銅、亜鉛、ニッケルの固相抽出法	固相抽出法の追加	適用不可とした (各項目の各検定方法で参照する日本工業規格 K0102 (2016) の 51.2.2 の備考 6 に定める方法を除くとした)	改正 ばいじん等不溶化のためにキレート剤で処理した試料では、固相抽出での回収率が低くなるため
3	シアンの流れ分析法	流れ分析法の追加	日本工業規格 K0102 (2016) の 38.5 に定める流れ分析法を適用可能とした	改正
4	ふっ素の流れ分析法	流れ分析法の追加	・適用可能とした。ただし FIA 法を用いる場合には流出液を塩酸で中和する旨を記載した	改正 適用可能だが、FIA 法については、蒸留操作後の中和には、硫酸ではなく、塩酸を用いる必要がある
5	ふっ素のイオンクロマトグラフ法	告示別表と JIS 法の整理	・別表第 6 を削除した	改正 別表第 6 と日本工業規格 K0102 (2016) 34.3 が重複する内容であるため日本工業規格で引用できることについては、極力引用すべきと有識者より助言を受け、検討会で方向性が示された
6	六価クロムの流れ分析法	流れ分析法の追加	適用不可とした (日本工業規格 K0102 (2016) 65.2 に定める方法 (65.2.6 定める方法を除く) とした)	改正
7	六価クロムの比色分析法	妨害物質を含む場合、濁りや着色がある場合の対応	・逆添加法を基本的な分析法とし、別表第 1 として追加した ・従来の分析法では、添加回収実験を行い回収率が 80～120%であることを確認した場合に適用できるとした ・濁りや着色がある場合には適用できないことをマニュアルの留意点に記載した	改正 ・妨害物質を含む場合に逆添加法が有効な場合が多い ・従来の分析方法では回収率が著しく悪い試料が非常に多い ・濁りがある場合はろ過操作を行う必要がある

8	ひ素の前処理操作	<ul style="list-style-type: none"> 予備還元としてアスコルビン酸添加の追加 有機ひ素化合物の前処理 	<ul style="list-style-type: none"> 予備還元としてアスコルビン酸を添加することとし、試薬添加量は十分な量を添加することとした 有機ひ素化合物の前処理操作について、マニュアルに記載した 	改正 <ul style="list-style-type: none"> アスコルビン酸の添加は適用可能で、むしろ添加を推奨する 有機ひ素化合物の分解には十分な時間が必要（硫酸白煙が発生して30分以上）
9	有機塩素化合物のイオンクロマトグラフ法	水銀化合物を使用しない分析方法への変更	<ul style="list-style-type: none"> 従来別表第5として記載されていた吸光光度法は削除 日本工業規格 K0102 (2016) の 35.3 に定めるイオンクロマトグラフ法を適用可能とし、炭酸ガスを用いた中和方法についてマニュアルに記載した。 <p>なお、検液の調整については、新に別表第6に記載</p>	改正 <ul style="list-style-type: none"> 吸光光度法は有害物質である水銀を試薬として使用するため削除する 日本工業規格で引用できることについては、極力引用すべきと有識者より助言を受け、検討会で方向性が示された 炭酸ガスで中和することで、イオンクロマトグラフ法は適用可能である
10	アルキル水銀	抽出溶媒をベンゼンからトルエンに変更するか	ベンゼンをトルエンに変更することとした（引き続き環告59号を引用することとした）	改正 <ul style="list-style-type: none"> 排水に対する検討結果で、海水でトルエンの方が高い回収率を得られていることから、廃棄物の溶出試験でも適用可能である ベンゼンは有害性が高く、作業環境上も使用しないことが望ましい。
11	フェノール類	JIS K0102 (2016) の適用 <ul style="list-style-type: none"> 流れ分析法 濃縮操作の追加 	適用不可とした（日本工業規格 K0102(2016) の 28.1 に定める方法（28.1.2 の備考4、備考5 及び 28.1.3 に定める方法を除く。）とした）	改正 <p>今回は検討しておらず、確認できていないため、見送ることとする</p>

*平成 27 年度 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に係る JIS K 0102 (2013) で新たに採用された事項の実際の産業廃棄物への適用性検討業務 報告書 ユーロフィン日本環境株式会社

平成 28 年度 JIS K 0102 (2013) で新たに採用された事項の実際の産業廃棄物への適用性検討業務 報告書 (一社) 廃棄物資源循環学会

平成 29 年度 JIS K 0102 (2013) で新たに採用された事項の実際の産業廃棄物への適用性検討業務 報告書 (一社) 廃棄物資源循環学会

平成 30 年度 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法に係る JIS K 0102 (2013) で新たに採用された事項の実際の産業廃棄物への適用性検討業務 報告書 (一社) 廃棄物資源循環学会

3. 「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」と特別管理産業廃棄物

本検定方法は、産業廃棄物の最終処分（埋立処分、海洋投入処分）に係る基準値に対応する検定方法である。本方法により測定された値が基準値を超過する場合には特別管理産業廃棄物（特定有害産業廃棄物）となる。基準値の一部を以下に示す。

表 3.1 特別管理産業廃棄物の基準

種 別	廃棄物処理法				水質 環境基準 (浸透水)	(参考)	(参考)
	埋立処分	海洋投入処分				水濁法 排出基準	土壌 環境基準
対 象	汚泥等 ^{注1)}	有機性 汚泥	廃酸・ 廃アルカリ	非水溶性 無機性汚 泥	環境水	排水	土壌 ^{注4)}
試験方法	溶出量	含有量	含有量	溶出量	含有量	含有量	溶出量
(単位)	(mg/l)	(mg/kg)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
アルキル水銀化合物	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出
水銀又はその化合物	0.005	0.025	0.025	0.0005	0.0005	0.005	0.0005
カドミウム又はその化合物	0.09 ^{注2)}	0.03	0.03	0.003	0.003	0.03	0.01
鉛又はその化合物	0.3 ^{注2)}	1	1	0.01	0.01	0.1	0.01
有機燐化合物	1	1	1	不検出	—	1	不検出
六価クロム化合物	1.5 ^{注2)}	0.5	0.5	0.05	0.05	0.5	0.05
ひ素又はその化合物	0.3 ^{注2)}	0.15	0.15	0.01	0.01	0.1	0.01
シアン化合物 ^{注3)}	1	1	1	不検出	不検出	1	不検出
PCB	0.003	0.003	0.003	不検出	不検出	0.003	不検出
トリクロロエチレン	0.1	0.1	0.1	0.01	0.01	0.1	0.03
テトラクロロエチレン	0.1	0.1	0.1	0.01	0.01	0.1	0.01
ジクロロメタン	0.2	0.2	0.2	0.02	0.02	0.2	0.02
四塩化炭素	0.02	0.02	0.02	0.002	0.002	0.02	0.002
1,2-ジクロロエタン	0.04	0.04	0.04	0.004	0.004	0.04	0.004
1,1-ジクロロエチレン	1	1	1	0.1	0.1	1	0.1
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.4	0.4	0.4	0.04	0.04	0.4	0.04 ^{注5)}
1,1,1-トリクロロエタン	3	3	3	1	1	3	1
1,1,2-トリクロロエタン	0.06	0.06	0.06	0.006	0.006	0.06	0.006
1,3-ジクロロプロペン	0.02	0.02	0.02	0.002	0.002	0.02	0.002
チラウム	0.06	0.06	0.06	0.006	0.006	0.06	0.006
シマジン (CAT)	0.03	0.03	0.03	0.003	0.003	0.03	0.003
チオベンカルブ	0.2	0.2	0.2	0.02	0.02	0.2	0.02
ベンゼン	0.1	0.1	0.1	0.01	0.01	0.1	0.01
セレン又はその化合物	0.3	0.1	0.1	0.01	0.01	0.1	0.01
有機塩素化合物	—	4	4	1	—	—	—
銅またはその化合物	—	10	10	0.14	—	3	—
亜鉛またはその化合物	—	20	20	0.8	—	2	—
弗化物	—	15	15	3	0.8	15	0.8
ベリリウム又はその化合物	—	2.5	2.5	0.25	—	—	—
クロム又はその化合物	—	2	2	0.2	—	2	—
ニッケル又はその化合物	—	1.2	1.2	0.12	—	—	—
バナジウム又はその化合物	—	1.5	1.5	0.15	—	—	—
フェノール類	—	20	20	0.2	—	5	—
1,4-ジオキサン	0.5	0.5	5	0.05	0.05	0.5	0.05

注1) 汚泥、燃え殻、ばいじん、鉱さいを含む（燃え殻、ばいじん、鉱さいについては、水銀、カドミウム、鉛、六価クロム、ひ素のみを対象）

注2) カドミウム、鉛、六価クロム及びひ素については、土壌への吸着の可能性が考慮されている。

注3) 環境基準においては全シアン

注4) 農用地に係るものを除く

注5) 土壌環境基準においては1,2-ジクロロエチレン

4. 検定方法の操作フローと留意事項

4. 1 検液の作成方法

図 4.1.1 検液の作成方法（重金属等）

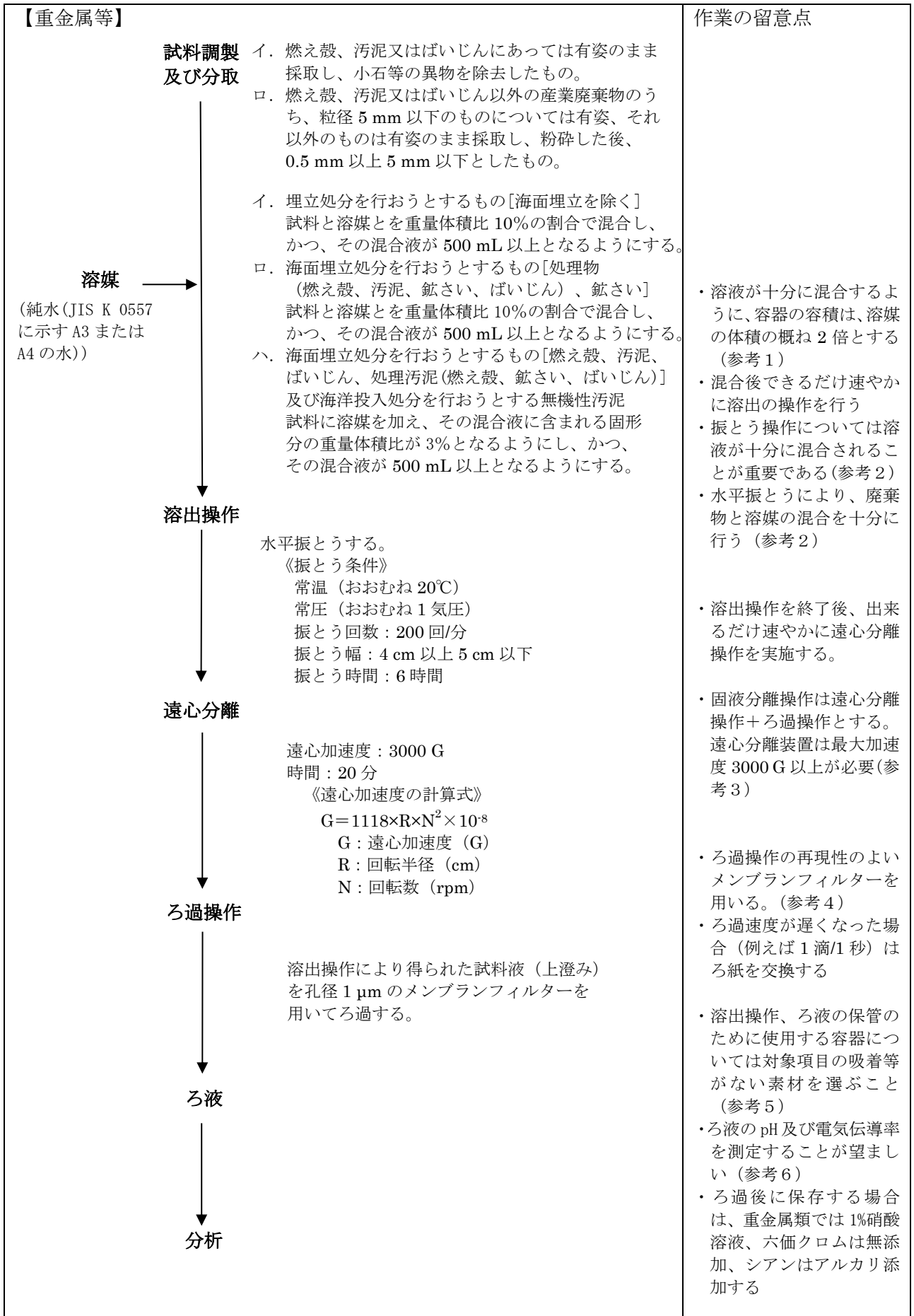


図 4.1.2 検液の作成方法（農薬・PCB）

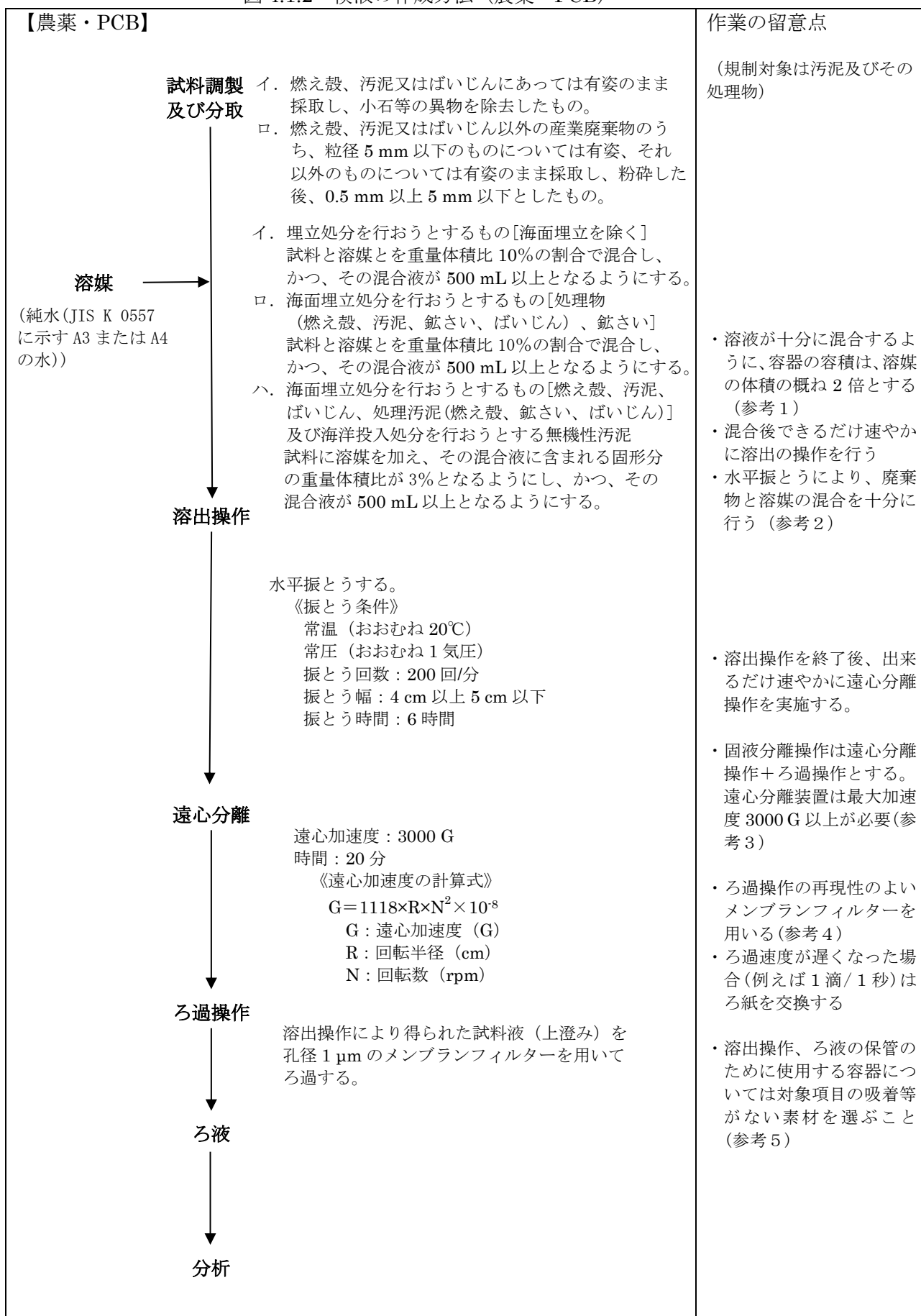


図 4.1.3 検液の作成方法 (VOC)

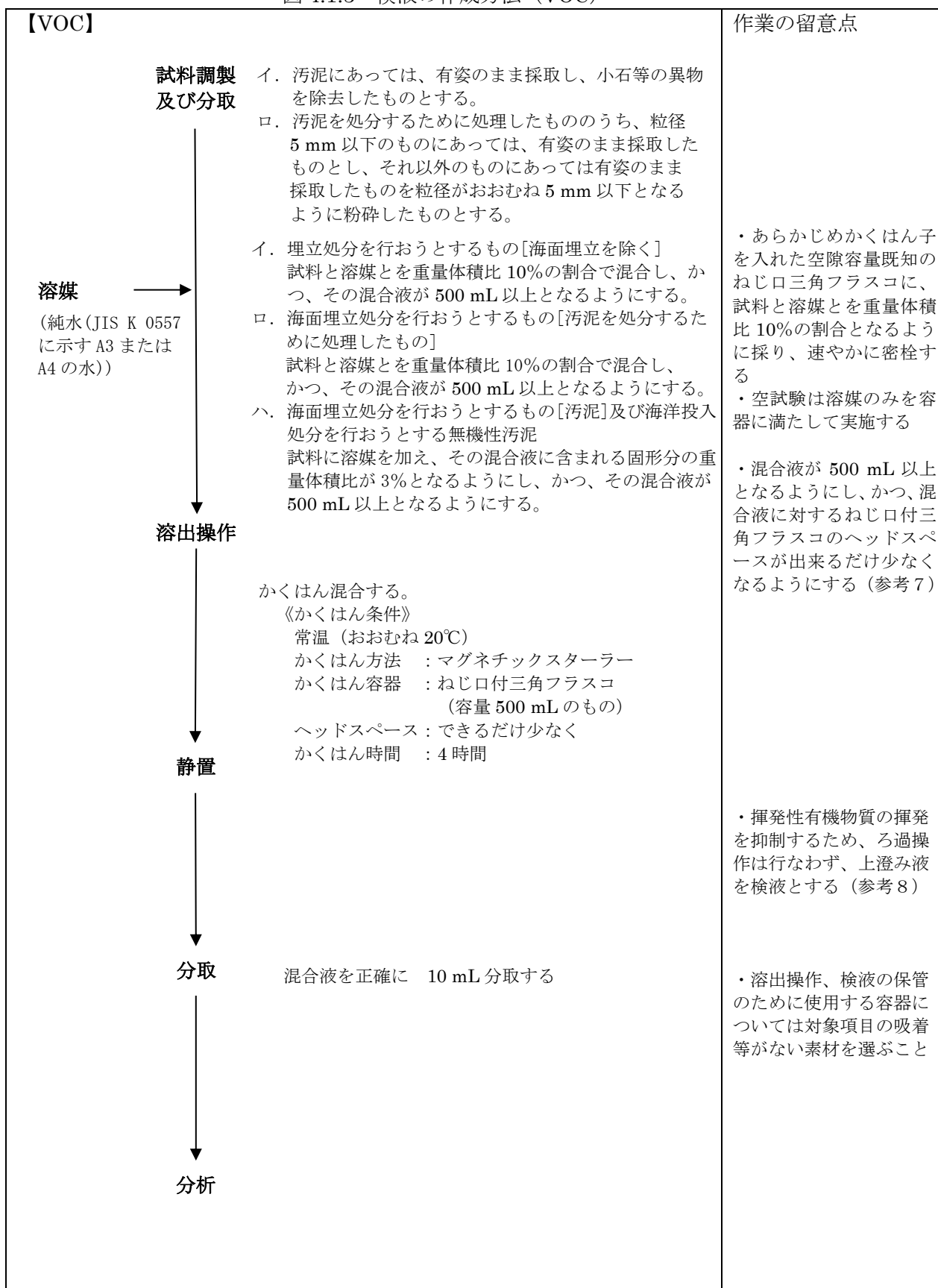


図 4.1.4 検液の作成方法 (海洋投入処分に係る廃棄物)

【海洋投入処分に係る有機性汚泥】 (PCB、VOC、農薬類、有機塩素化合物の検定用を除く)	作業の留意点
<div style="text-align: center;"> <p>試料調製 及び分取</p> </div> <p>溶媒 → (純水 (JIS K 0557 に示す A3 または A4 の水))</p> <p>↓</p> <p>激しく振り混ぜ均一に混合</p> <p>↓</p> <p>必要量分取 分析</p> <p>海洋投入処分を行おうとする有機性汚泥又は摩砕した動植物残さは、有姿のまま採取した試料を 2 mm 以下とし、200 g 以上をとり、純水を加えて 1 L とする。</p> <p>六価クロムを測定する場合は、図 4.1.1 の遠心分離・ろ過操作を行ったものを分析用検液とする</p>	
<p>【海洋投入処分に係る廃酸・廃アルカリ及び家畜糞尿 (浮遊性夾雑物を除去したもの)】</p>	
<div style="text-align: center;"> <p>試料調製 及び分取</p> </div> <p>溶媒 → (純水 (JIS K 0557 に示す A3 または A4 の水))</p> <p>↓</p> <p>激しく振り混ぜ均一に混合</p> <p>↓</p> <p>必要量分取 分析</p> <p>海洋投入処分を行おうとする廃酸・廃アルカリ及び家畜糞尿は、有姿のまま正確に 200 mL 以上をとり、純水を加えて 1 L とする。</p> <p>VOC を測定する際は揮発性が高いので、容器に保存する場合はヘッドスペースを少なくする</p>	

4.2 検定方法

(1) アルキル水銀化合物

図 4.2.1(1) アルキル水銀のガスクロマトグラフ法
(昭和 46 年環境庁告示第 59 号 (以下水質環境基準告示) 付表 3)

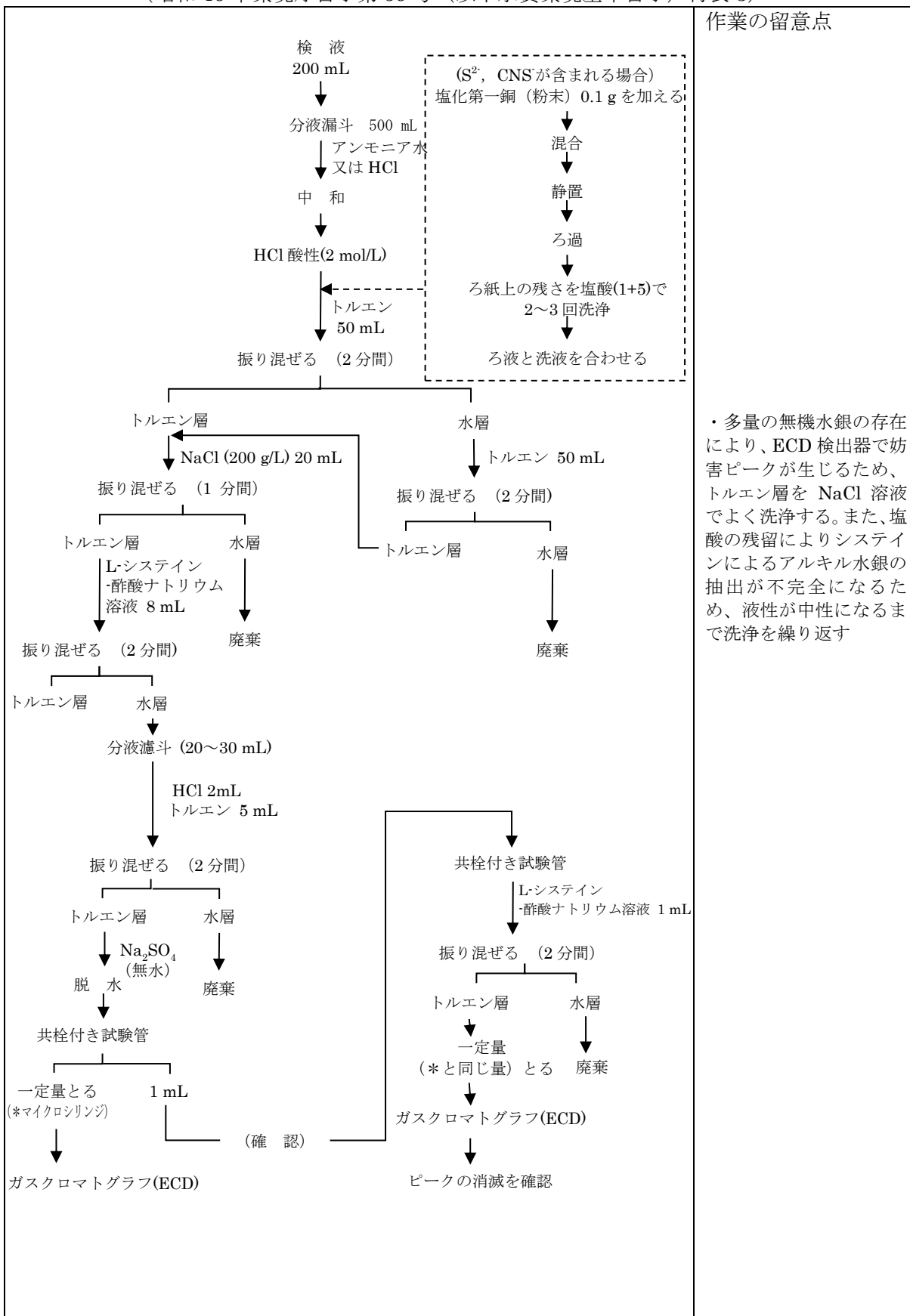
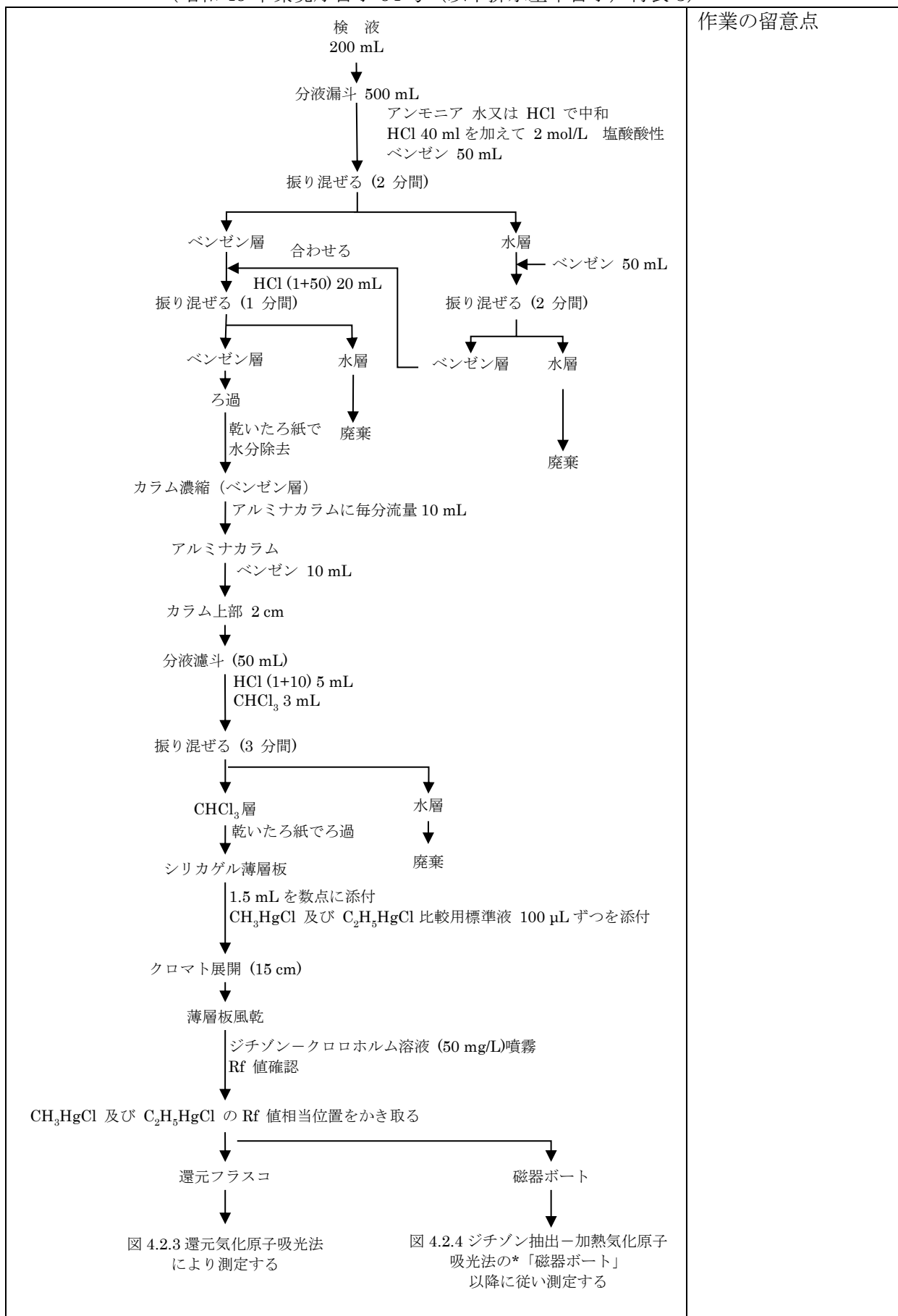


図 4.2.1(2) アルキル水銀の薄層クロマトグラフ分離—原子吸光法
(昭和 49 年環境庁告示 64 号 (以下排水基準告示) 付表 3)

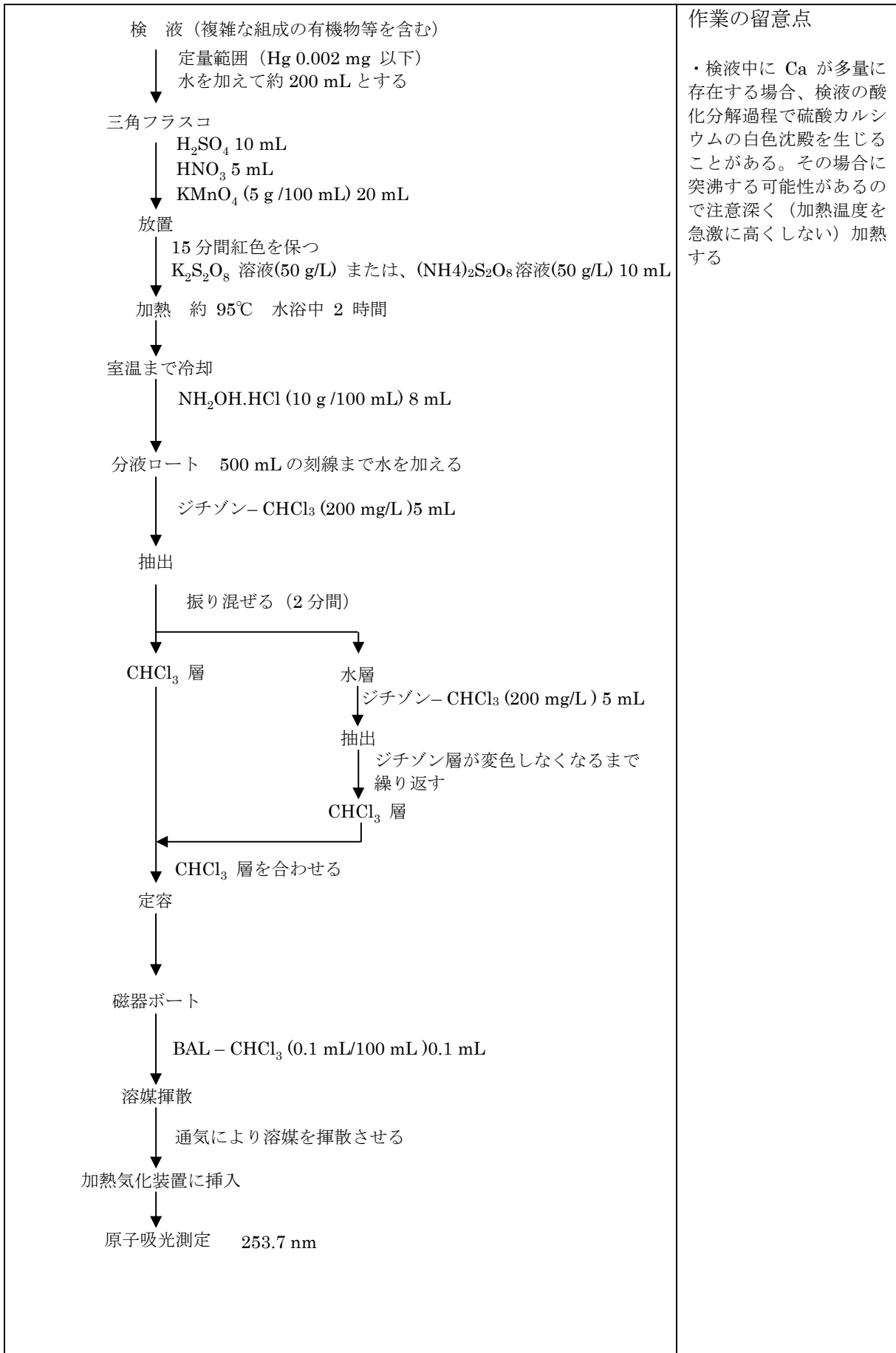


(2) 水銀又はその化合物

図 4.2.2(1) 総水銀の還元気化原子吸光法 (水質環境基準告示付表 2)

<p style="text-align: center;">検 液</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">定量範囲 (Hg 0.002 mg 以下) 水を加えて約 200 mL とする</p> <p style="text-align: center;">還元フラスコ 容量 350 mL で 250 mL の位置に 刻線を付したもの</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">H₂SO₄ 10 mL HNO₃ 5 mL KMnO₄ (50 g/L) 20 mL</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">放置</p> <p style="text-align: center;">15 分間紅色を保つ 紅色が消える場合は、KMnO₄ 溶液を少量ず つ追加する</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">K₂S₂O₈ 溶液 (50 g/L) または (NH₄)₂S₂O₈ (50 g/L) 10 mL</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">加熱 約 95℃ 水浴中 2 時間</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">室温まで冷却</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">NH₂OH.HCl (100 g/L) 8 mL</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">定容 水を 250 mL の刻線まで加える</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">SnCl₂ (10 g/100 mL) 10 mL</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">連結 還元気化装置に連結する (密閉循環型、解放通気型)</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">循環ポンプ作動</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p style="text-align: center;">原子吸光測定 253.7 nm</p>	<p>作業の留意点</p> <p>・ 検液中に Ca が多量に存在する場合、検液の酸化分解過程で硫酸カルシウムの白色沈殿を生じることがある。その場合に突沸する可能性があるため注意深く (加熱温度を急激に高くしない) 加熱する</p> <p>・ 試料検液中に多量の共存物質が存在するため、還元により原子状水銀の揮発状態が標準液と異なる場合があり、標準添加法が推奨される。また多量の塩素を含む場合は塩素ガス (Cl₂) が妨害するので、塩化スズを添加する前に窒素ガスで通気する</p> <p>・ 試薬類は水銀が含まれないものを選ぶ。(ヒドロキシルアミンはジチゾンクロロホルムにて除去が可)</p>
--	---

図 4.2.2(2) 総水銀のジチゾン抽出—加熱気化原子吸光法
(水質環境基準告示付表 2、備考 1(4))



(3) カドミウム又はその化合物

検液の前処理は図 4.2.3(1)~(4)までのいずれかで行う。この前処理法はカドミウム以外に、鉛、銅、亜鉛、ベリリウム、ニッケル、バナジウム等、測定を原子吸光法、ICP 発光分光分析法、ICP 質量分析法で行う場合に適用する。

図 4.2.3(1) 検液の前処理（塩酸又は硝酸酸性で煮沸する方法（JIS K 0102 5.1））

<p>検液</p> <p>↓ HCl または HNO₃ 検液 100 mL につき 5 mL</p> <p>煮沸（10 分間）</p> <p>↓</p> <p>放冷・定容</p> <p>原子吸光法に供する場合は塩酸又は硝酸の 0.1~1 mol/L 溶液に調整。 ICP 発光分析法および ICP 質量分析法には 0.1~0.5 mol/L とする。</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・検液中の有機物が少ない場合に適用
--	---

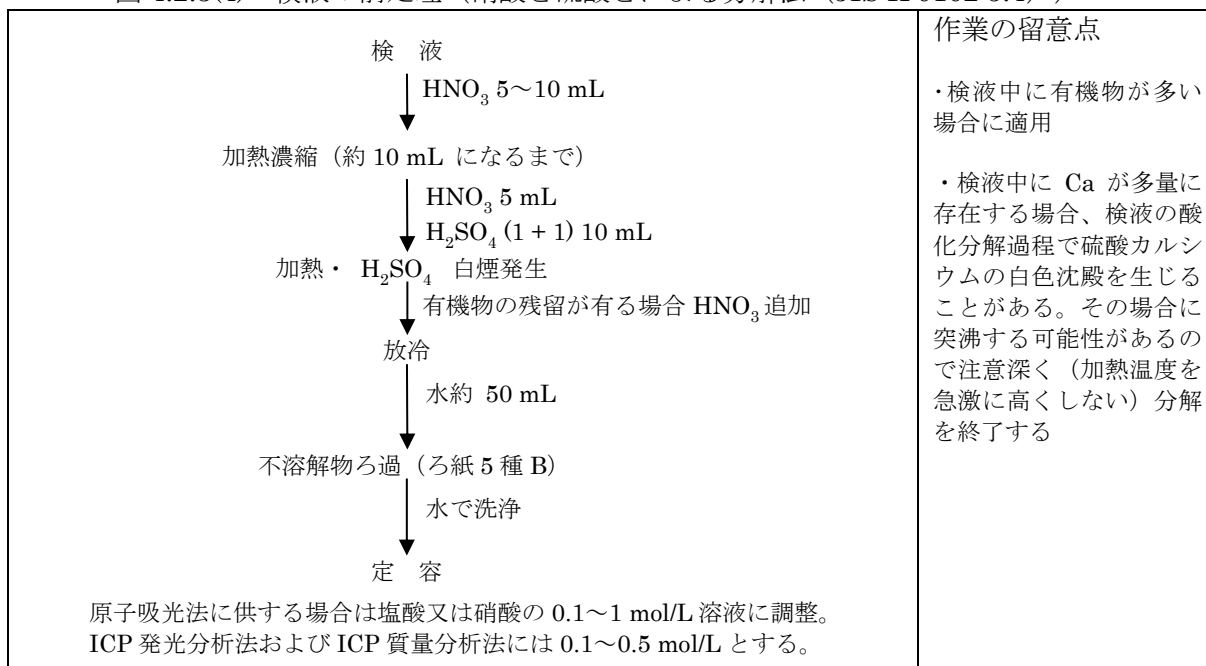
図 4.2.3(2) 検液の前処理（塩酸又は硝酸による分解法（JIS K 0102 5.2））

<p>検液</p> <p>↓ HCl または HNO₃ 検液 100 mL につき 5 mL</p> <p>加熱濃縮（15 mL になるまで）</p> <p>↓</p> <p>不溶解物ろ過（ろ紙 5 種 B）</p> <p>↓ 水で洗浄</p> <p>↓</p> <p>放冷・定容</p> <p>原子吸光法に供する場合は塩酸又は硝酸の 0.1~1 mol/L 溶液に調整。 ICP 発光分析法および ICP 質量分析法には 0.1~0.5 mol/L とする。</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・検液中の有機物が少ない場合に適用 ・検液中に塩類が多い場合には加熱濃縮操作で突沸の可能性があるので注意
---	---

図 4.2.3(3) 検液の前処理（硝酸と過塩素酸とによる分解法（JIS K 0102 5.3））

<p>検液</p> <p>↓ HNO₃ 5~10 mL</p> <p>加熱濃縮（約 10 mL になるまで）</p> <p>↓</p> <p>放冷</p> <p>↓ HNO₃ 5 mL HClO₄ 10 mL</p> <p>加熱・HClO₄ 白煙発生</p> <p>↓</p> <p>放冷</p> <p>↓ 水 約 50 mL</p> <p>↓</p> <p>不溶解物ろ過（ろ紙 5 種 B）</p> <p>↓ 水で洗浄</p> <p>↓</p> <p>定容</p> <p>原子吸光法に供する場合は塩酸又は硝酸の 0.1~1 mol/L 溶液に調整。 ICP 発光分析法および ICP 質量分析法には 0.1~0.5 mol/L とする。</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・検液中の有機物が多い場合に適用 ・検液中に塩類が多い場合は濃縮すると塩が析出し突沸する可能性があるので注意 ・酸化されやすい有機物は、HClO₄ を加える前に十分に分解しておく ・HClO₄ の添加は、必ず濃縮液を放冷した後に行う ・必ず HClO₄ と HNO₃ を共存させた状態で、加熱分解を行う ・濃縮液を乾固させない
---	--

図 4.2.3(4) 検液の前処理（硝酸と硫酸による分解法（JIS K 0102 5.4））



JIS K0102 の 2013 年の改正で追加されたキレート樹脂による分離濃縮法（JIS K 0102 の 52.2 備考 6）は、カドミウム、鉛、銅、亜鉛及びニッケルの準備操作には適用しない。これは、ばいじんの無害化処理に使用されるキレート薬剤等に含まれるキレート試薬が検液に共存すると、カドミウム等の回収率が低下するためである。（参考 9）

図 4.2.3(5) カドミウムのフレイム原子吸光法 (DDTC 溶媒抽出法; JIS K 0102 52.2 備考 4)

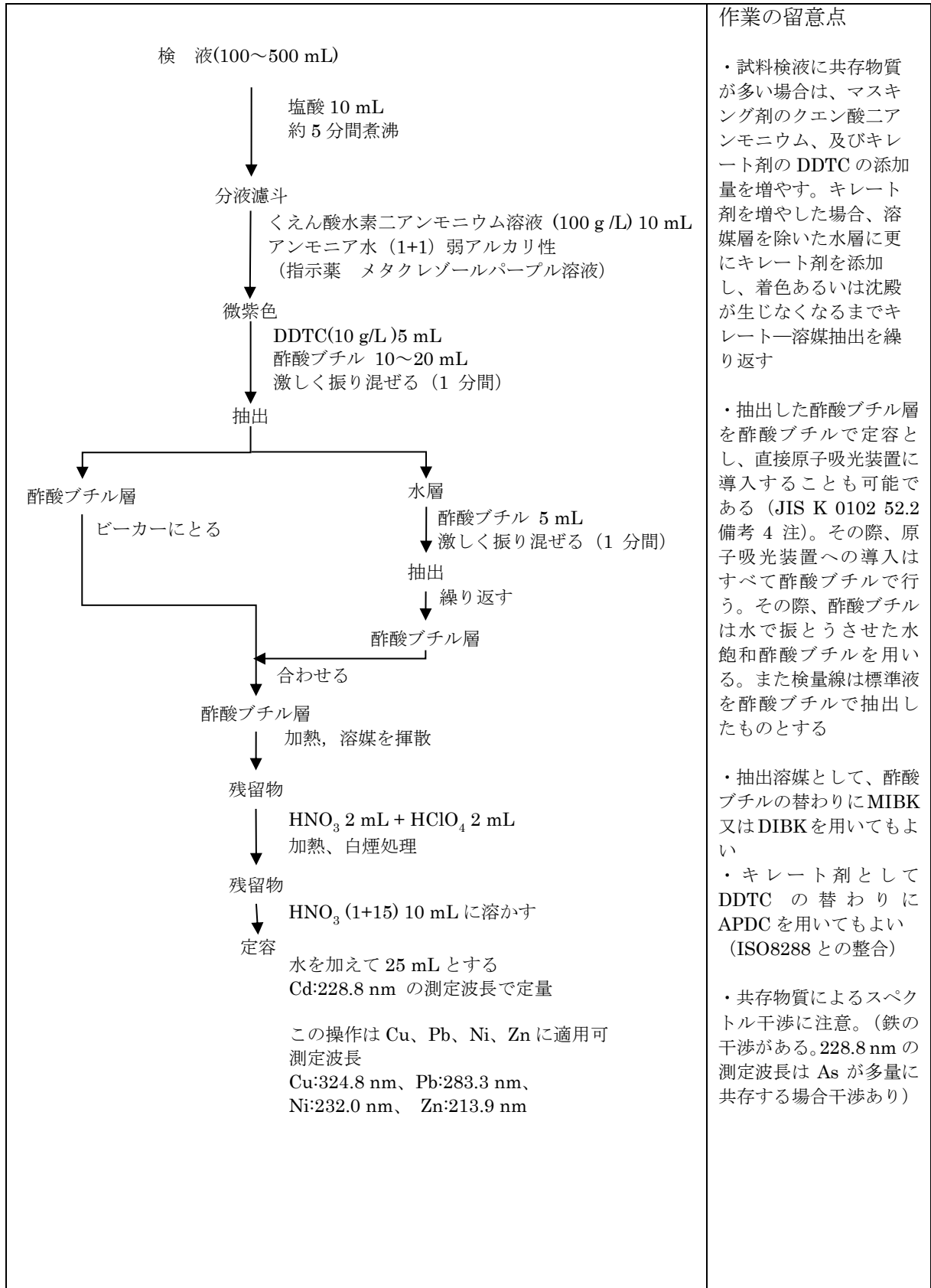


図 4.2.3(6) カドミウムの電気加熱原子吸光法 (JIS K 0102 55.2)

<p>前処理後の検液 ↓ 前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか (硝酸溶液 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>電気加熱原子吸光分析 波長 : 228.8 nm マトリックスモディファイヤーとして硝酸パラジウムを添加 乾燥温度 100~120°C、灰化温度 500~800°C、原子化温度 1600~2200°C) 標準添加法により定量</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・共存物質によるスペクトル干渉に注意 (鉄の干渉がある。228.8 nm の測定波長は As が多量に共存する場合干渉あり) ・乾燥時の突沸が起こらないよう注意
---	---

図 4.2.3(7) カドミウムの ICP 発光分光分析法 (JIS K 0102 52.4 銅の項)

<p>前処理後の検液 ↓ 前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか (硝酸溶液 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>ICP 発光分光分析 波長 : 214.438 nm 低濃度の場合は、キレート-キシレン抽出 (JIS K 0102 52.4 の備考 10) による 内標準法 (Y) を用いてもよい</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・プラズマへの導入が定量的でない場合は内標準法による ・内標準元素は検液に含まれないことを確認 ・共存物質が多い場合は標準添加法により定量する
---	---

図 4.2.3(8) カドミウムの ICP 質量分析法 (JIS K 0102 52.5 銅の項)

<p>前処理後の検液 ↓ 前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか (硝酸溶液 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>ICP 質量分析 装置のイオン源は高周波プラズマと同等のもの 測定質量 : 111、114 内標準元素は、Y、In、Bi 内標準法により定量</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・超音波ネブライザーを用いるときは、メモリー効果に注意 ・内標準元素は Cd の測定質量に近い Y 又は In が適切 ・内標準元素は検液に含まれないことを確認 ・共存物質のスペクトル干渉に留意 (MoO など) ・共存物質が多い場合は標準添加法により定量する
---	--

(4) 鉛又はその化合物

図 4.2.4(1) 鉛のフレイム原子吸光法 (JIS K 0102 54.1)

<p>準備操作 (溶媒抽出操作) はカドミウムと同じ 測定波長 : Pb:283.3 nm</p>	<p>作業の留意点</p>
---	---------------

図 4.2.4(2) 鉛の電気加熱原子吸光法 (JIS K 0102 54.2)

<p>前処理後の検液 ↓ 前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか (硝酸溶液 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>電気加熱原子吸光分析 波長 : 283.3 nm マトリックスモディファイヤーとして硝酸パラジウムを添加 乾燥温度 100~120°C、灰化温度 500~800°C、原子化温度 1800~2500°C) 標準添加法により定量</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 乾燥時の突沸が起こらないよう注意
---	--

図 4.2.4(3) 鉛の ICP 発光分光分析法 (JIS K 0102 52.4 銅の項)

<p>前処理後の検液 ↓ 前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか (硝酸溶液 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>ICP 発光分光分析 波長 : 220.351 nm 低濃度の場合は、キレート-キシレン抽出 (JIS K0102 52.4 の備考 10) による 内標準法 (Y) を用いてもよい</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 超音波ネブライザーを用いるときは、メモリー効果に注意 ・ スペクトル干渉がないことを確認 ・ プラズマへの導入が定量的でない場合は内標準法による ・ 内標準元素が検液に含まれないことを確認 ・ 共存物質が多い場合は標準添加法により定量する
--	---

図 4.2.4(4) 鉛の ICP 質量分析法 (JIS K 0102 52.5 銅の項)

<p>前処理後の検液 ↓ 前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか (硝酸溶液 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>ICP 質量分析 装置のイオン源は高周波プラズマと同等のもの 測定質量 : 208、206、207 内標準元素は、Y、In、Bi 内標準法により定量</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 内標準元素は Pb の測定質量に近い Bi が適切 ・ 内標準元素が検液に含まれないことを確認 ・ 共存物質のスペクトル干渉に留意 ・ 共存物質が多い場合は標準添加法により定量する
---	---

(5) 有機りん化合物

図 4.2.5(1) パラチオン, メチルパラチオン, EPN, メチルジメトンの抽出方法
(排水基準告示付表 1)

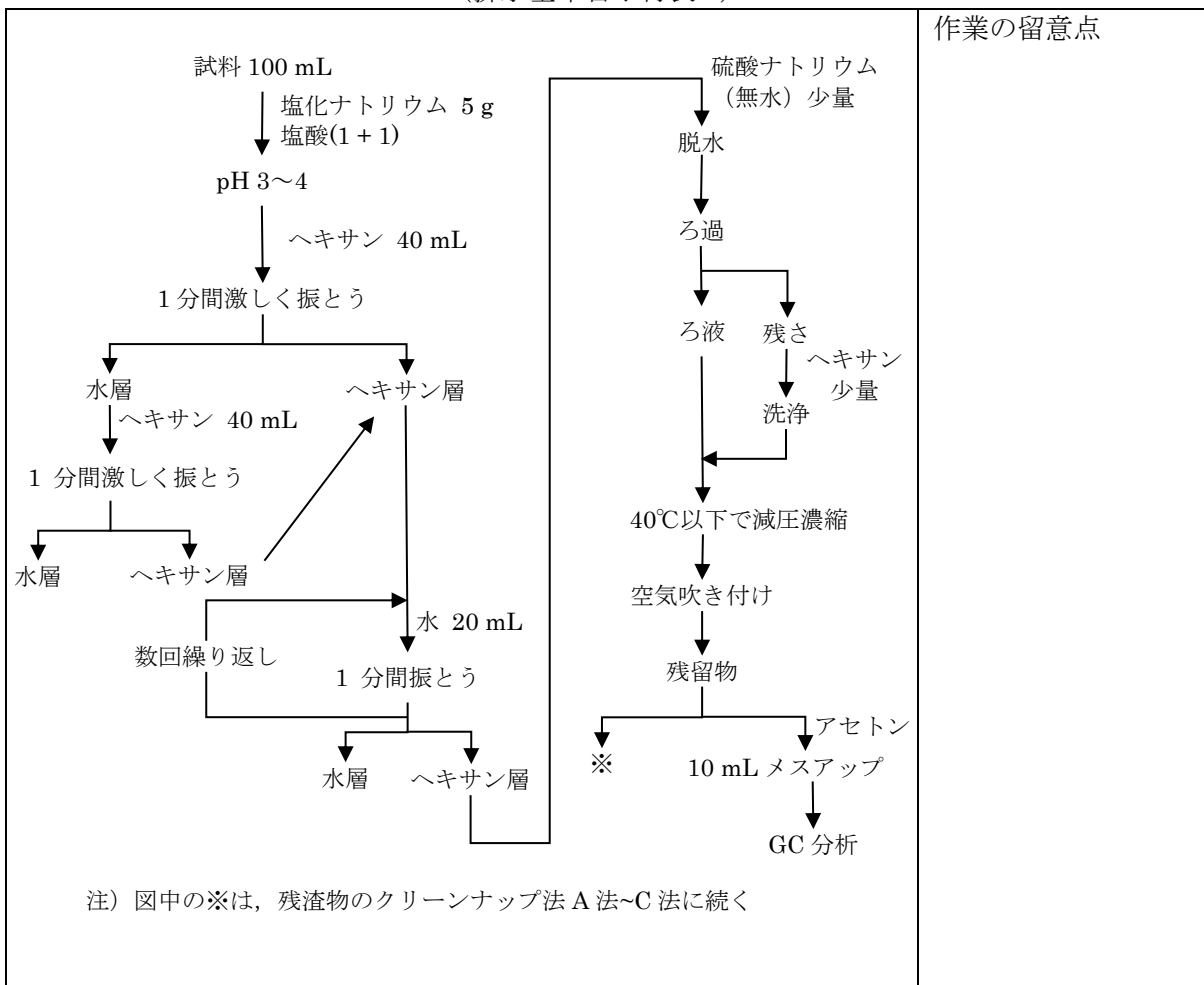


図 4.2.5(2) パラチオン，メチルパラチオン，EPN，メチルジメトンのクリーンアップ法 (A法、二酸化けい素，精製けい藻土カラムクロマトグラフィー) (排水基準告示付表 1)

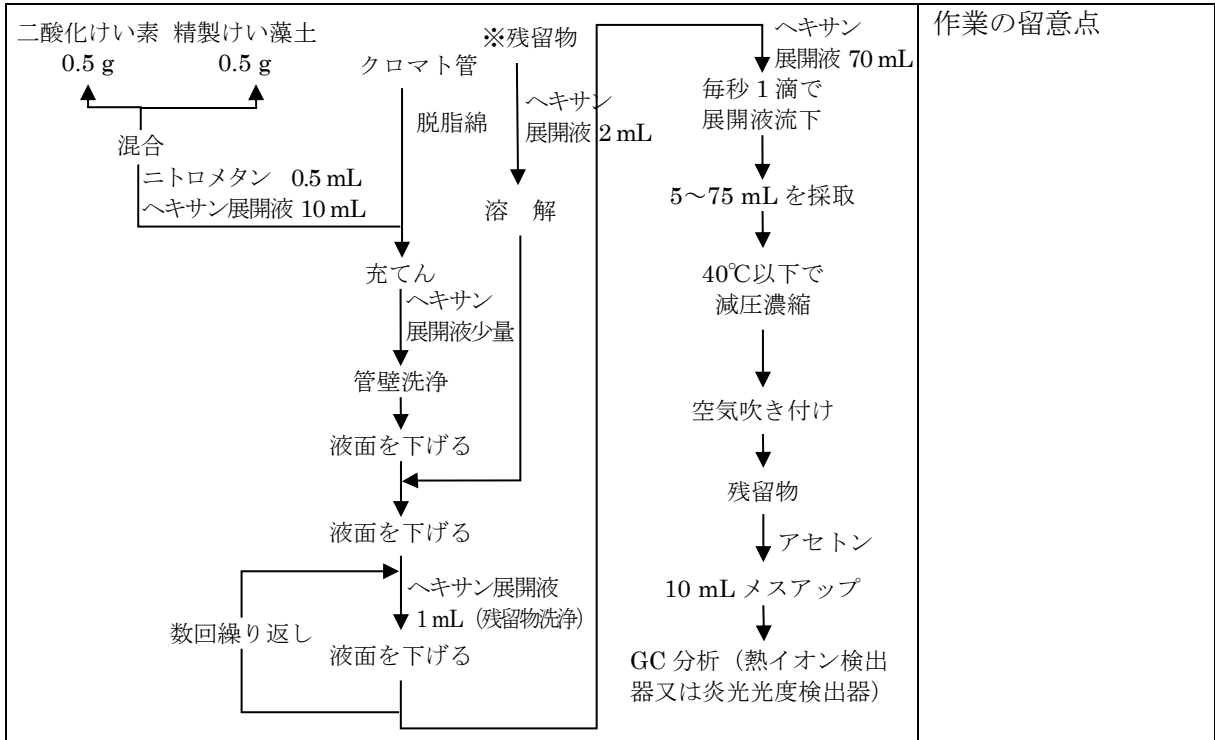


図 4.2.5(3) パラチオン，メチルパラチオン，EPN，メチルジメトンのクリーンアップ法 (B法、フロリジルカラムクロマトグラフィー) (排水基準告示付表 1)

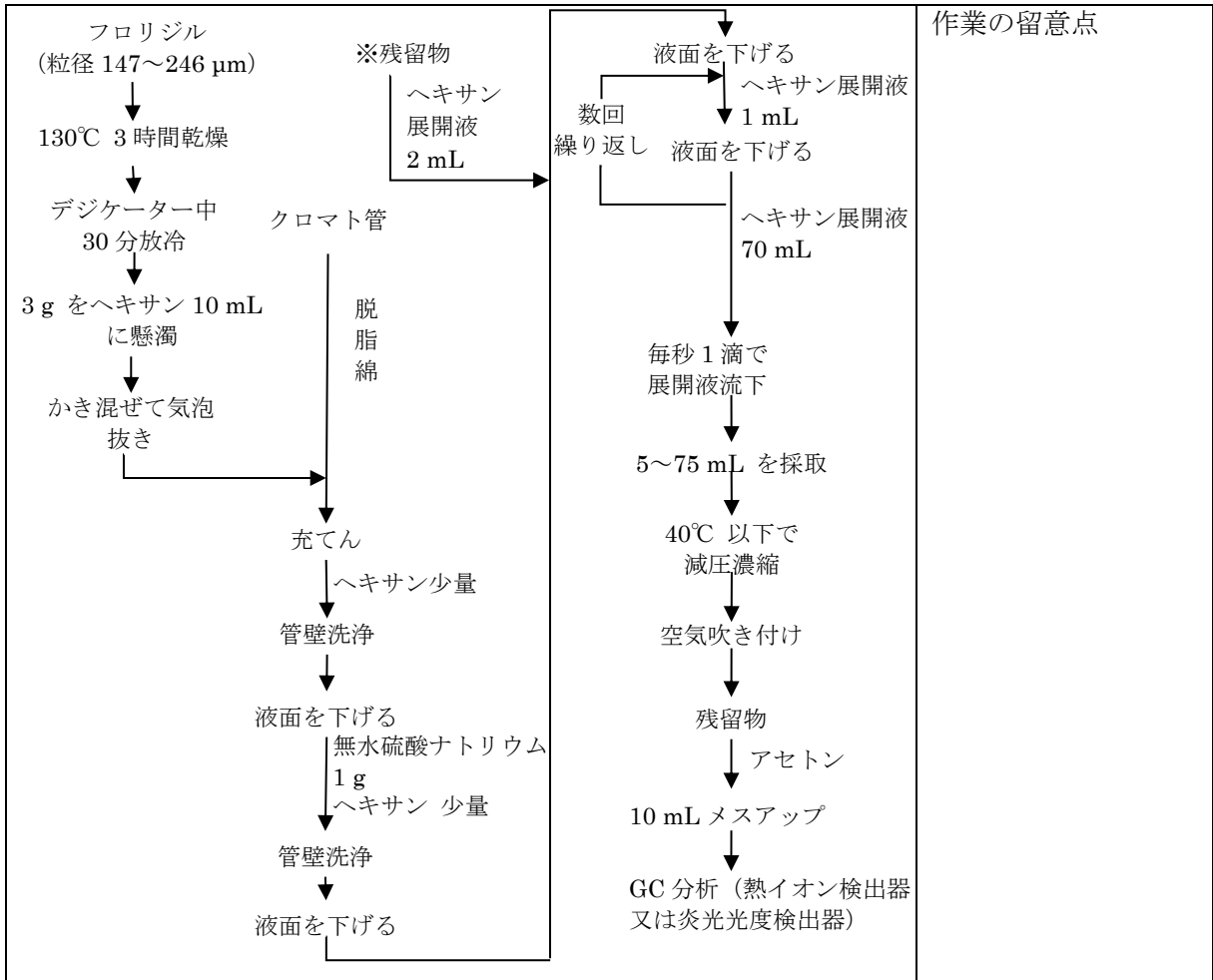


図 4.2.5(4) パラチオン，メチルパラチオン，EPN，メチルジメトンのクリーンアップ法
(C法、薄層クロマトグラフ分離法) (排水基準告示付表 1)

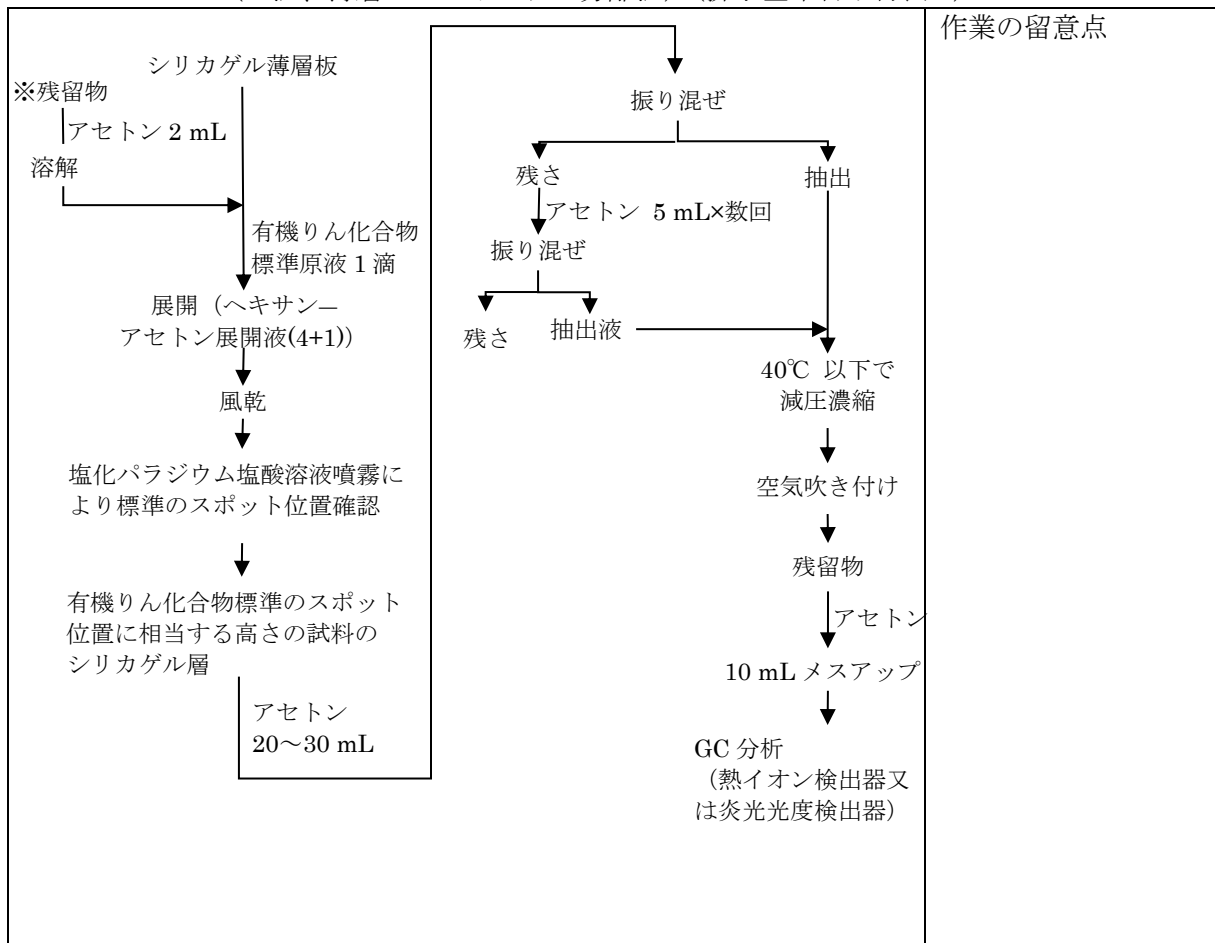


図 4.2.5(5) メチルジメトンの分析方法 (排水基準告示付表 2)

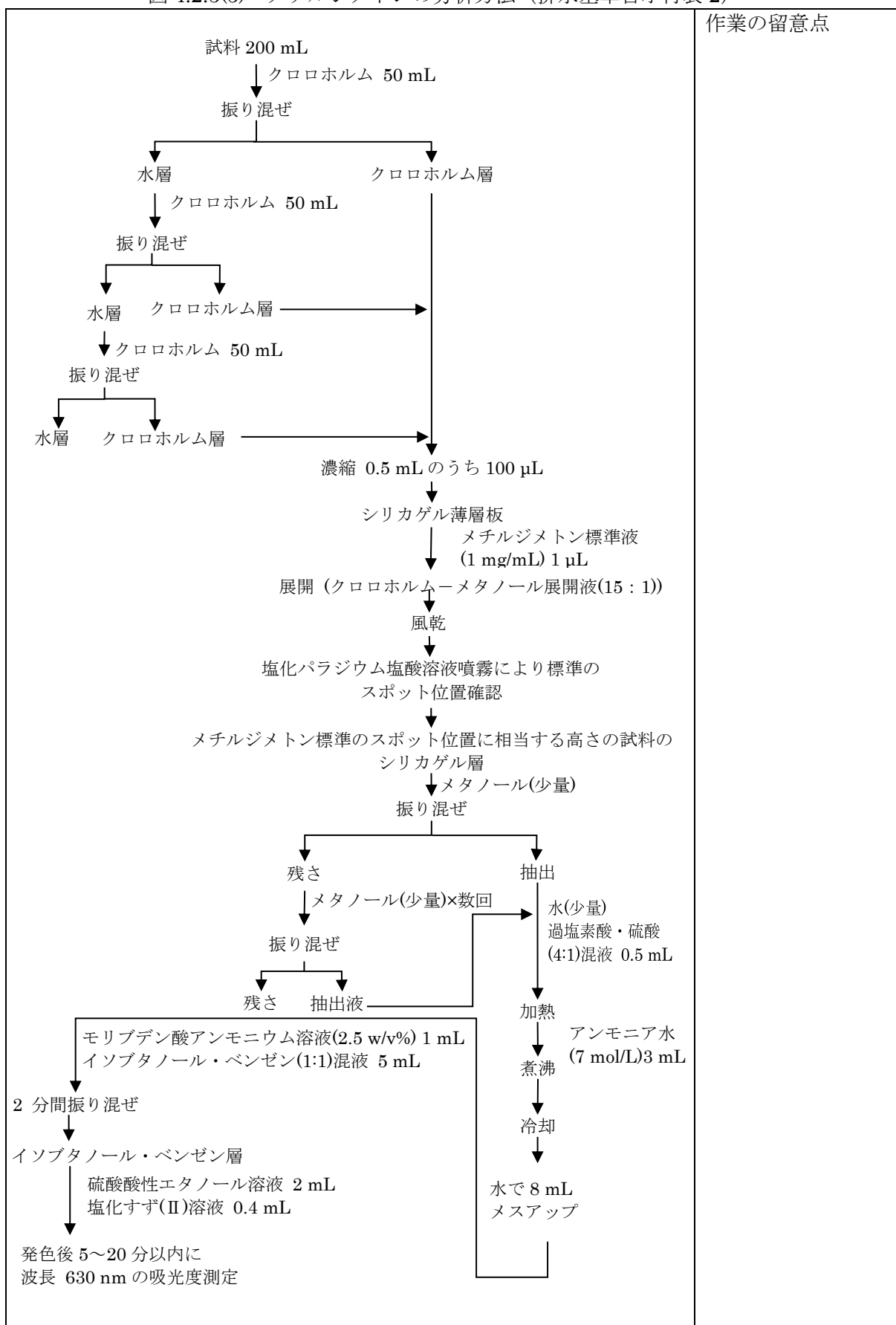


図 4.2.5(6) パラチオン，メチルパラチオン，EPN の抽出方法とクリーンナップ法
(JIS K 0102 31.1.1)

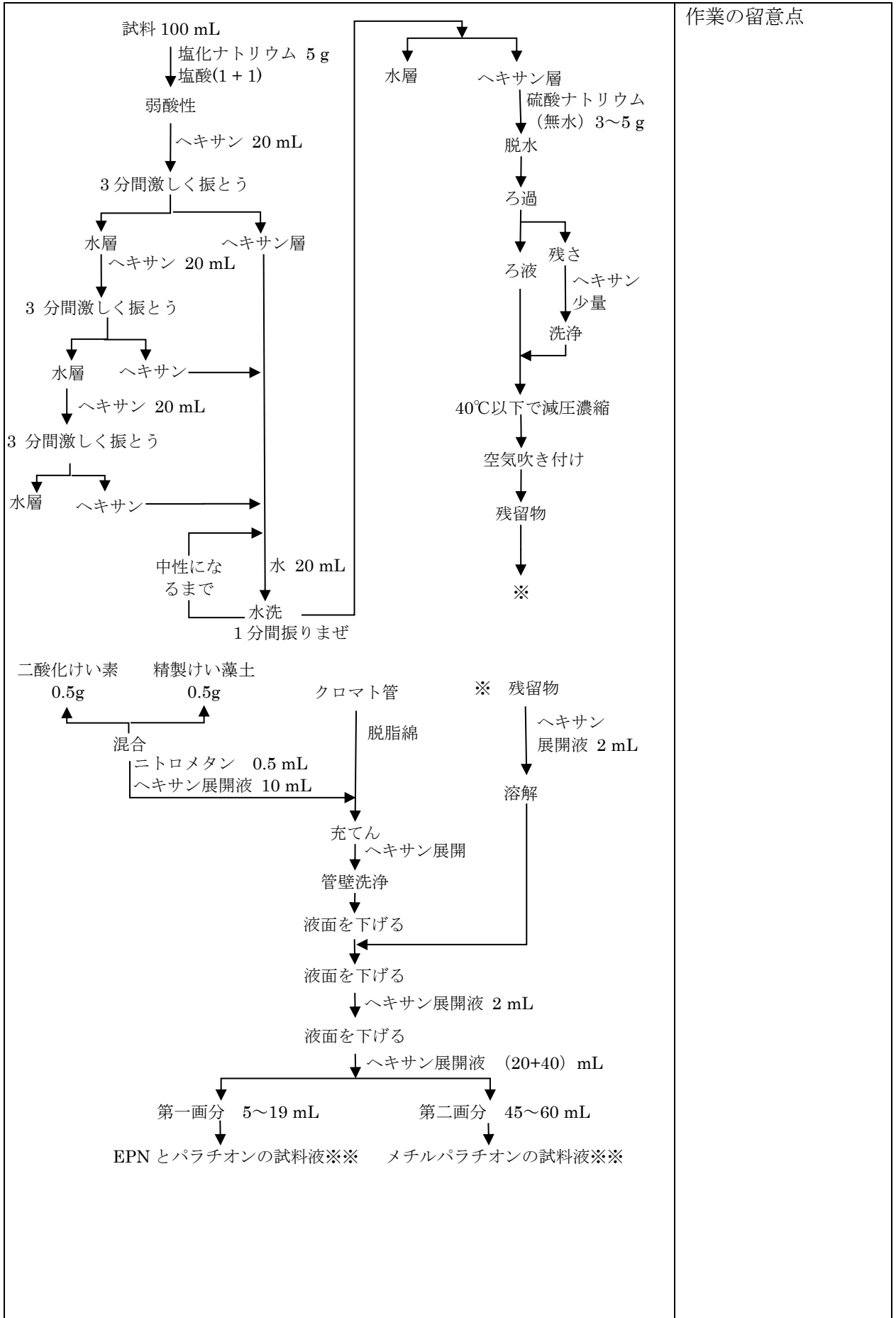
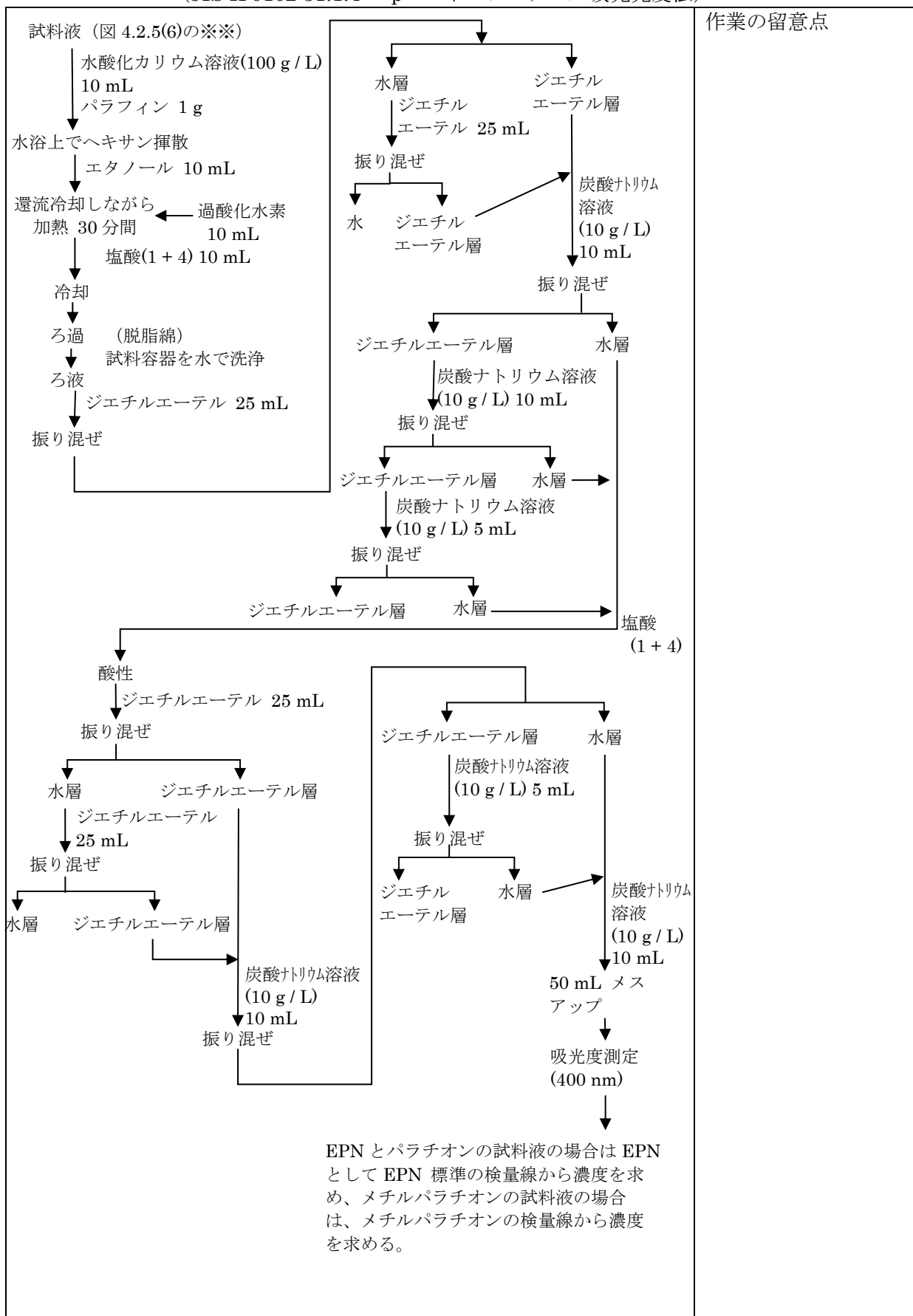


図 4.2.5(7) パラチオン，メチルパラチオン，EPN の吸光光度法(1)
 (JIS K 0102 31.1.3 アベレルーノリス法 (ナフチルエチレンジアミン吸光光度法))

<p style="text-align: center;">試料液 (図 4.2.5(6)の※※)</p> <p style="text-align: center;">エタノール 5 mL 塩酸(1 + 1) 2 mL 水 8 mL 亜鉛粉末 0.5 g ヘキサン展開液 15 mL</p> <p style="text-align: center;">↓ 水浴上でヘキサンを揮散</p> <p style="text-align: center;">エタノール 10 mL パラフィン 0.5 g</p> <p style="text-align: center;">↓ 還流冷却しながら煮沸 5 分間</p> <p style="text-align: center;">↓ 放冷</p> <p style="text-align: center;">↓ ろ過 (脱脂綿)</p> <p style="text-align: center;">↓ 試料容器を水 6 ml×3 で洗浄</p> <p style="text-align: center;">ろ液をあわせる (<45 mL)</p> <p style="text-align: center;">↓ 塩酸(1 + 1) 1 mL 亜硝酸ナトリウム溶液 (2.5 g / L) 1 mL</p> <p style="text-align: center;">↓ 振り混ぜ</p> <p style="text-align: center;">↓ 10 分間放置</p> <p style="text-align: center;">↓ アミド硫酸アンモニウム溶液 (50 g / L) 1 mL</p> <p style="text-align: center;">↓ 振り混ぜ</p> <p style="text-align: center;">↓ 10 分間放置</p> <p style="text-align: center;">↓ 二塩化 N-1-ナフチルエチレン ジアンモニウム溶液(10 g / L) 2 mL 水</p> <p style="text-align: center;">↓ 50 mL メスアップ</p> <p style="text-align: center;">↓ 振り混ぜ</p> <p style="text-align: center;">↓ 20 分間放置</p> <p style="text-align: center;">↓ 吸光度測定(555 nm)</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>EPN とパラチオンの試料液の場合は EPN として EPN 標準の検量線から濃度を求め、メチルパラチオンの試料液の場合は、メチルパラチオンの検量線から濃度を求める。</p>	<p>作業の留意点</p>
--	---------------

図 4.2.5(8) パラチオン，メチルパラチオン，EPN の吸光光度法(2)
(JIS K 0102 31.1.4 p-ニトロフェノール吸光光度法)



(6) 六価クロム化合物

図 4.2.6(1) 六価クロムの吸光度法
(昭和 48 年環境庁告示 13 号 (以下廃棄物告示) 別表第一: 逆添加法) (参考 10)

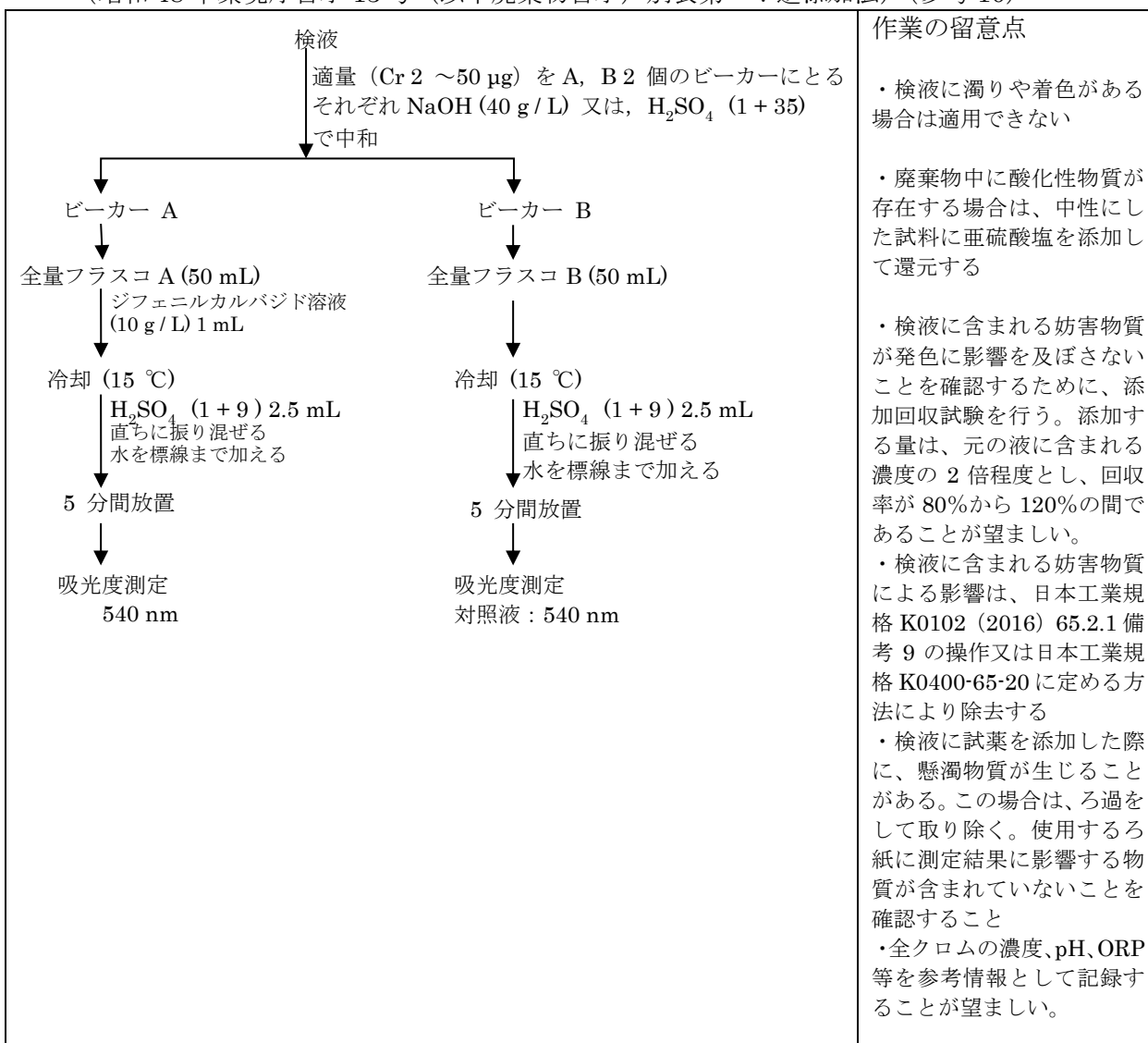


図 4.2.6(2) 六価クロムの吸光光度法 (JIS K 0102 65.2.1 ジフェニルカルバジド吸光光度法)

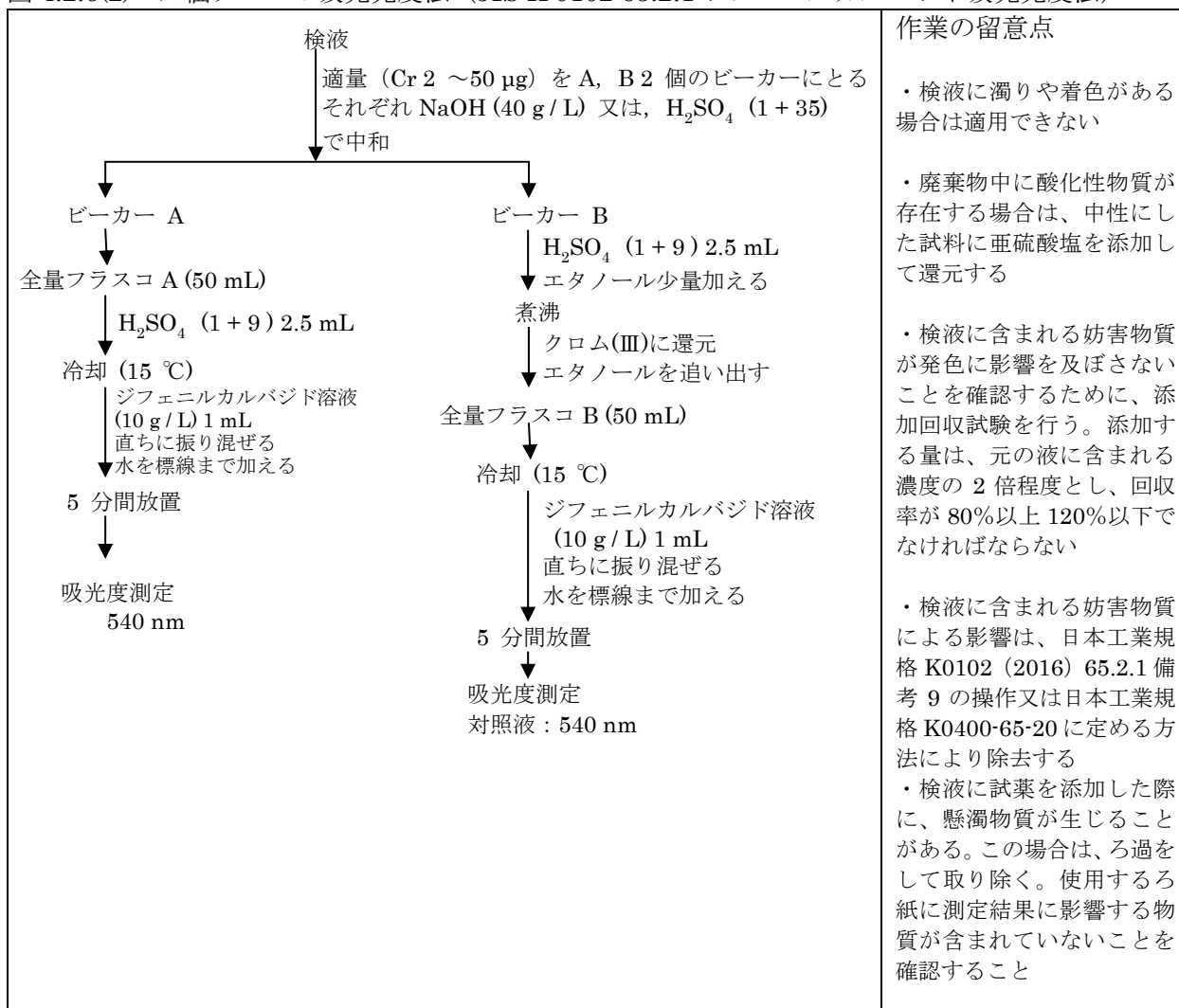


図 4.2.6(3) 六価クロムのフレーム原子吸光法 (JIS K 0102 65.2.2)

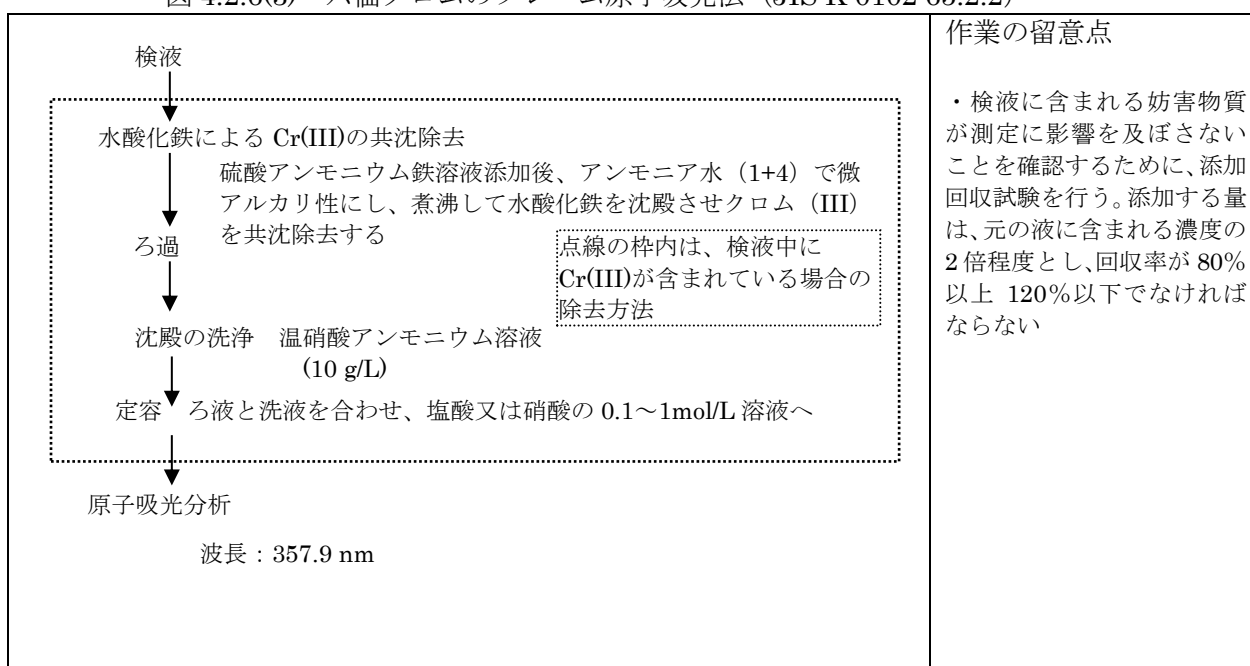


図 4.2.6(4) 六価クロムの電気加熱原子吸光法 (JIS K 0102 65.2.3)

<p>前処理後の検液</p> <p>↓</p> <p>Cr(III)が含まれている場合は図 4.2.6(3)の除去法による</p> <p>↓</p> <p>電気加熱原子吸光分析</p> <p>波長：357.9 nm</p> <p>乾燥温度 100～120℃、灰化温度 500～600℃、 原子化温度 2400～2900℃)</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・検液に含まれる妨害物質が測定に影響を及ぼさないことを確認するために、添加回収試験を行う。添加する量は、元の液に含まれる濃度の2倍程度とし、回収率が80%以上120%以下でなければならない ・乾燥時の突沸が起こらないよう注意
---	---

図 4.2.6(5) 六価クロムの ICP 発光分光分析法 (JIS K 0102 65.2.4)

<p>前処理後の検液</p> <p>↓</p> <p>Cr(III)が含まれている場合は図 4.2.6(3)の除去法による</p> <p>↓</p> <p>ICP 発光分光分析</p> <p>波長：206.149 nm</p> <p>内標準法 (Y、In、Yb) を用いてもよい</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・検液に含まれる妨害物質が測定に影響を及ぼさないことを確認するために、添加回収試験を行う。添加する量は、元の液に含まれる濃度の2倍程度とし、回収率が80%以上120%以下でなければならない ・超音波ネブライザーを用いるときは、メモリー効果に注意 ・スペクトル干渉がないことを確認 ・プラズマへの導入が定量的でない場合は内部標準法による ・内標準元素は検液に含まれないことを確認 ・共存物質が多い場合は標準添加法により定量する
---	---

図 4.2.6(6) 六価クロムの ICP 質量分析法 (JIS K 0102 65.2.5)

<p>前処理後の検液</p> <p>↓</p> <p>Cr(III)が含まれている場合は図 4.2.6(3)の除去法による</p> <p>↓</p> <p>ICP 質量分析</p> <p>装置のイオン源は高周波プラズマと同等のもの</p> <p>測定質量：53、52、50</p> <p>内標準元素は、Y、In、Bi</p> <p>内標準法により定量</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・検液に含まれる妨害物質が測定に影響を及ぼさないことを確認するために、添加回収試験を行う。添加する量は、元の液に含まれる濃度の2倍程度とし、回収率が80%以上120%以下でなければならない ・内標準元素は Cr の測定質量に近い Y が適切 ・内標準元素は検液に含まれないことを確認 ・共存物質のスペクトル干渉に留意 (ClO, ArC など) ・共存物質が多い場合は標準添加法により定量する
---	--

(7) ひ素又はその化合物

図 4.2.7(1) ひ素の吸光度法 (JIS K 0102 61.1 ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光度法)

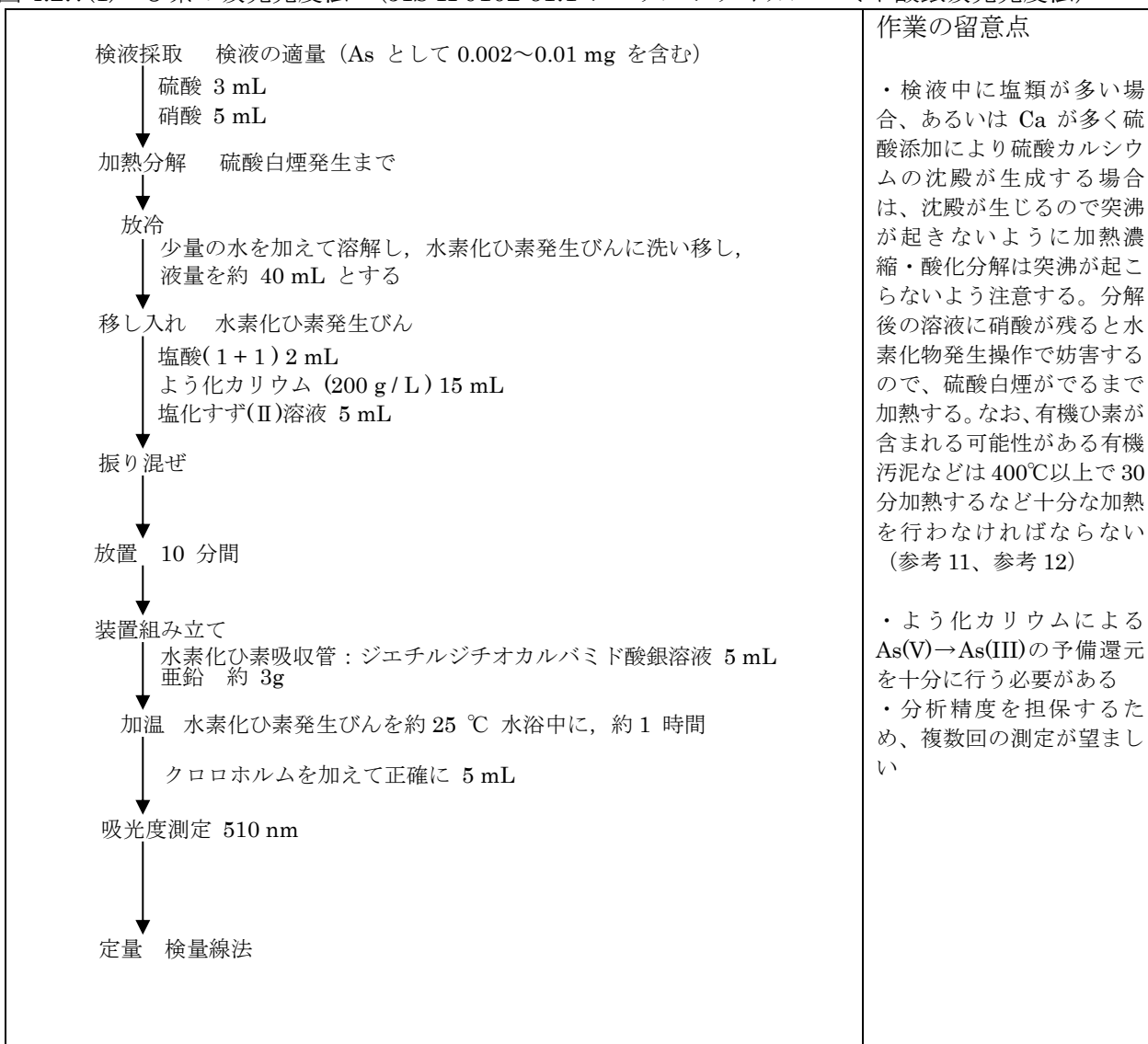


図 4.2.7(2) ひ素の水素化物発生原子吸光法 (JIS K 0102 61.2)

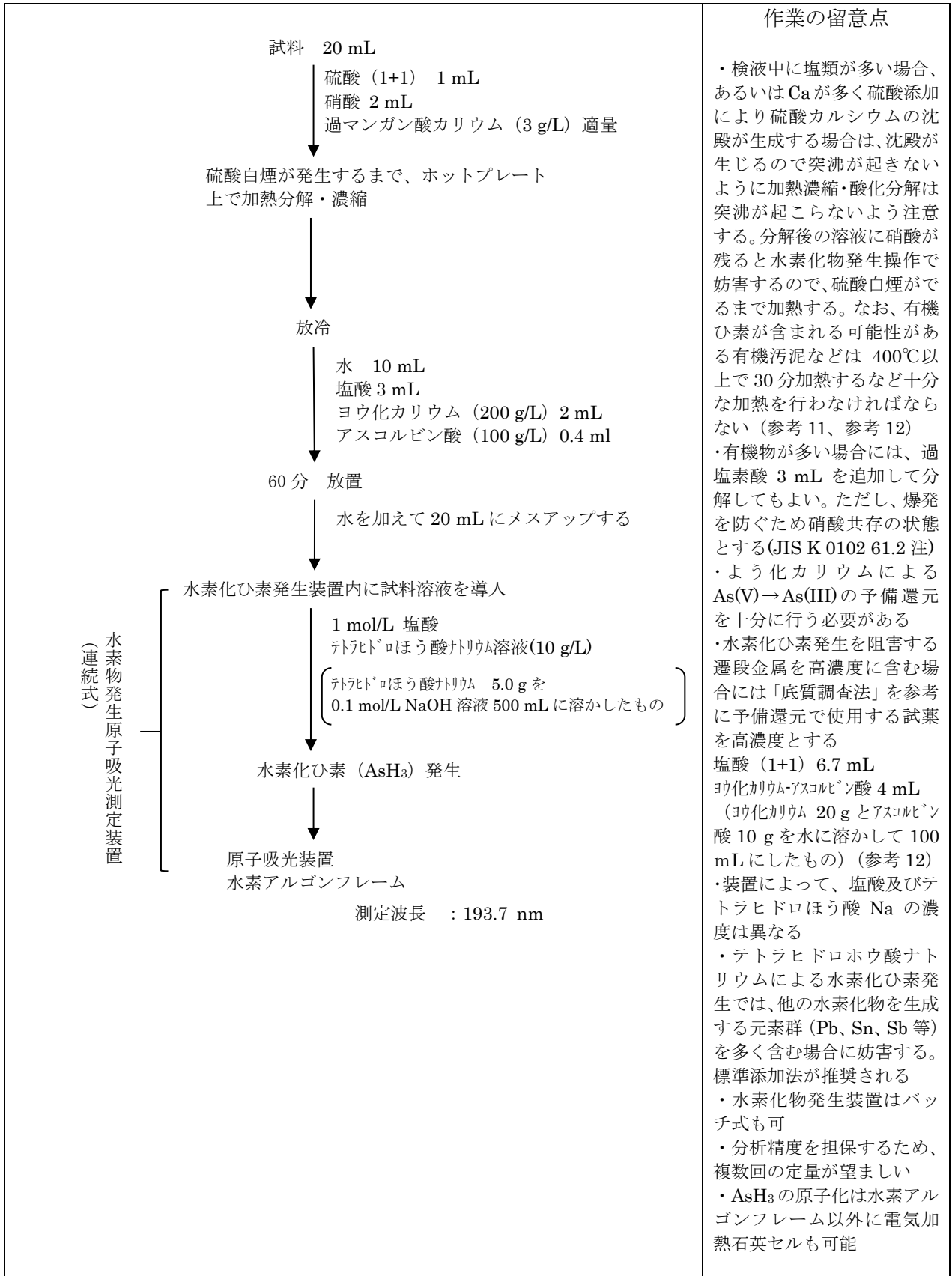


図 4.2.7(3) ひ素の水素化物発生 ICP 発光分光分析法 (JIS K 0102 61.3)

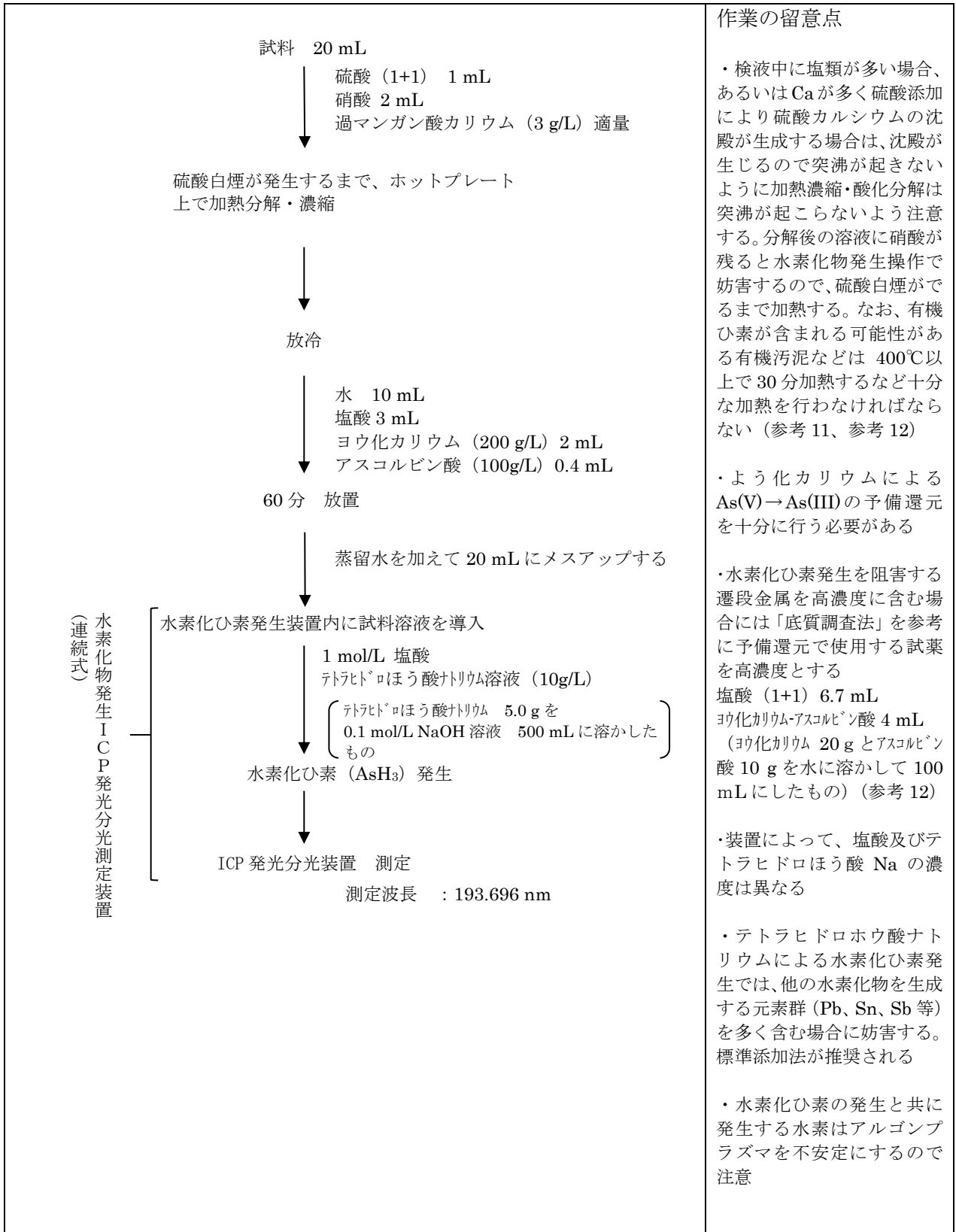


図 4.2.7(4) ひ素の ICP 質量分析法 (JIS K 0102 52.5 銅の項)

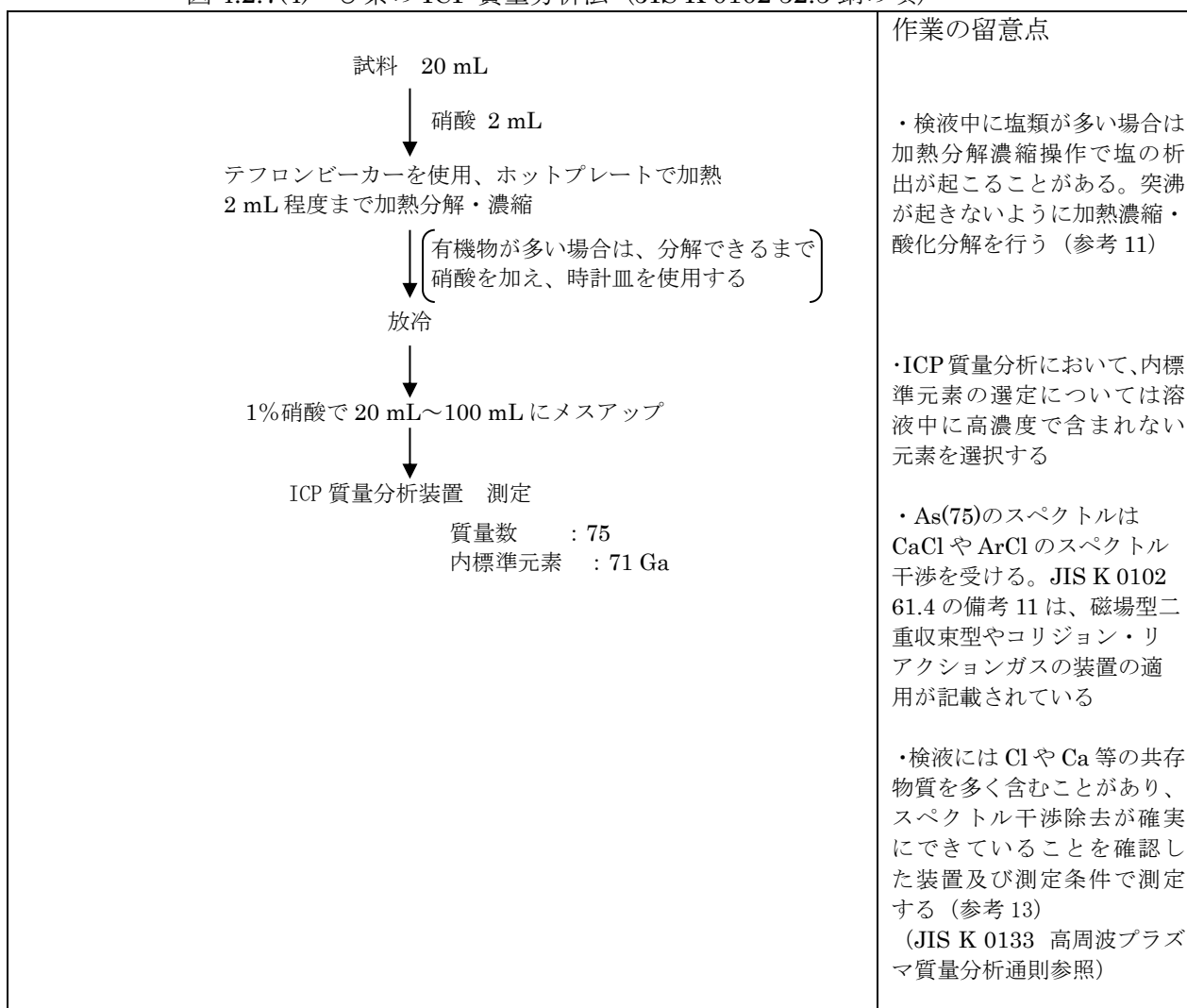
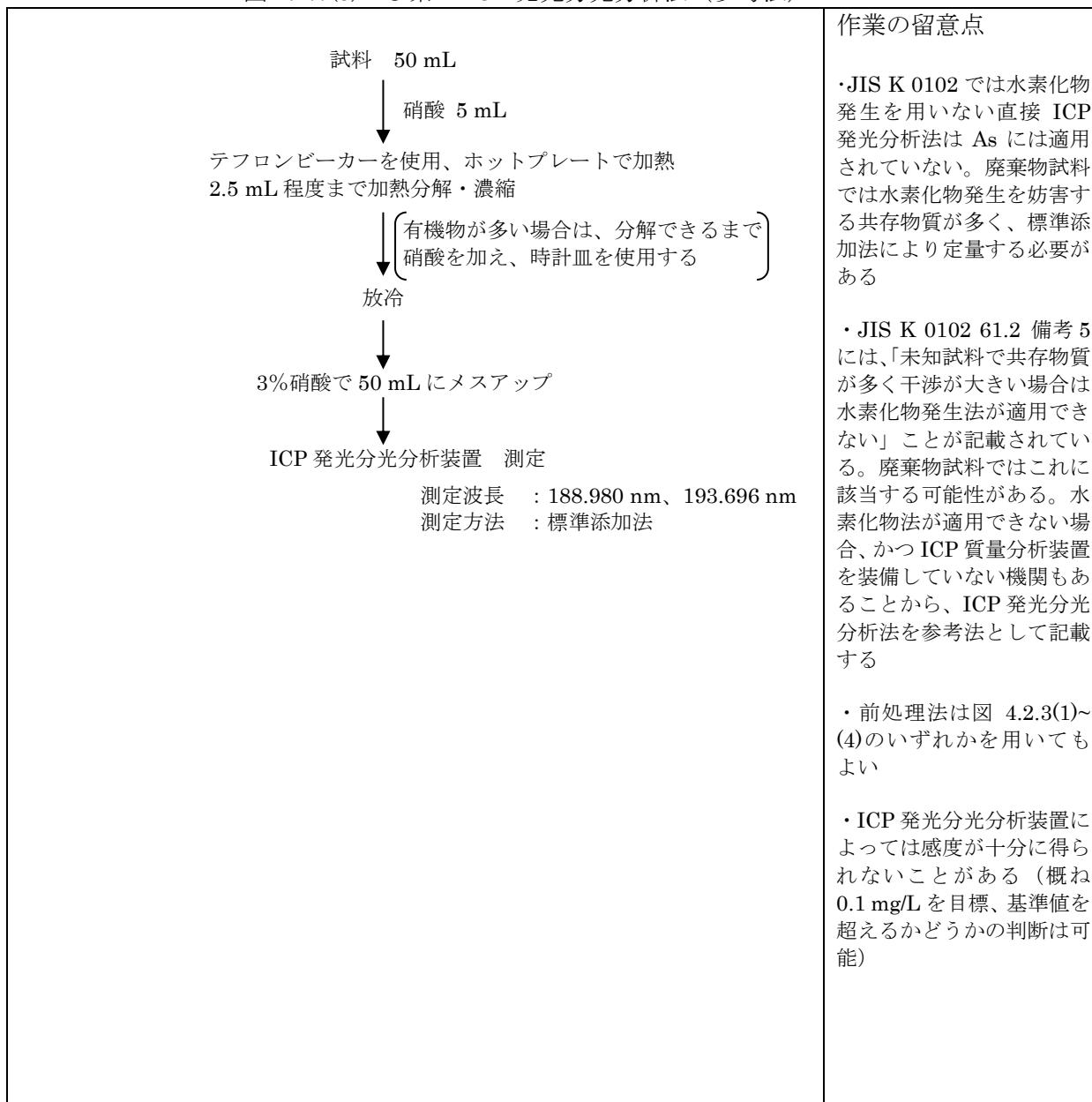


図 4.2.7(5) ひ素の ICP 発光分光分析法 (参考法)



(8) シアン化合物

図 4.2.8(1) シアンの前処理 (JIS K 0102 38.1.2)

<p>規格 38.1.2 全シアン(pH 2 以下で発生するシアン)</p> <p>検液 50 mL 蒸留フラスコ</p> <p>↓</p> <p>沸騰石 (粒径 2~3 mm) 約 10 個 水 全液量約 250 mL フェノールフタレイン溶液 (5 g/L) 1 滴 りん酸滴下</p> <p>↓</p> <p>中和 紅色が消えるまで アミド硫酸アンモニウム溶液 (100 g / L) 1 mL</p> <p>↓</p> <p>蒸留器接続 受器に水酸化ナトリウム 溶液 (20 g / L) 20 mL</p> <p>↓</p> <p>りん酸 10 mL EDTA 溶液 (10 g / 100 mL , 水酸化ナトリウム 微アルカリ溶液) 10 mL 数分間放置</p> <p>↓</p> <p>加熱蒸留</p> <p>↓</p> <p>定容 全量フラスコ 100 mL</p>	<p>作業の留意点</p>
---	---------------

図 4.2.8(2) シアンの吸光光度法 (JIS K 0102 38.2,38.3)

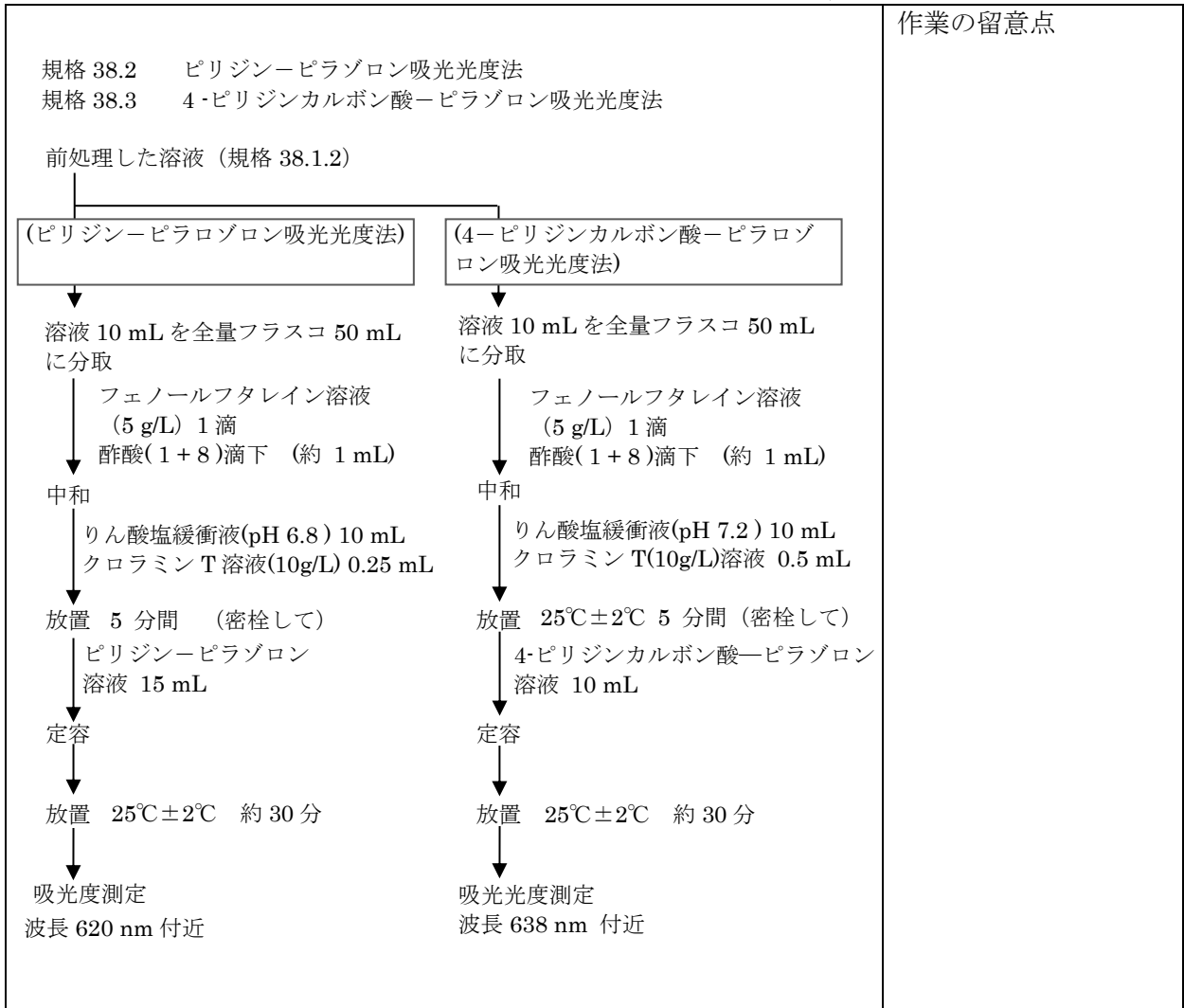


図 4.2.8(3) シアンのイオン電極法 (JIS K 0102 38.4)

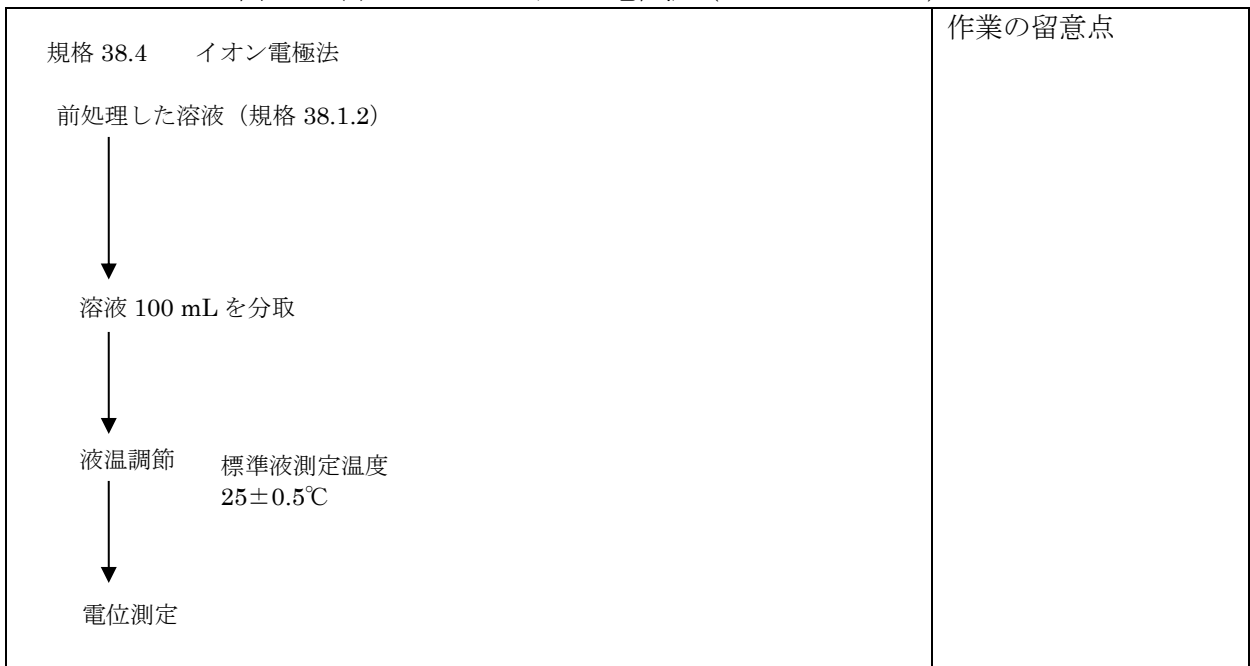
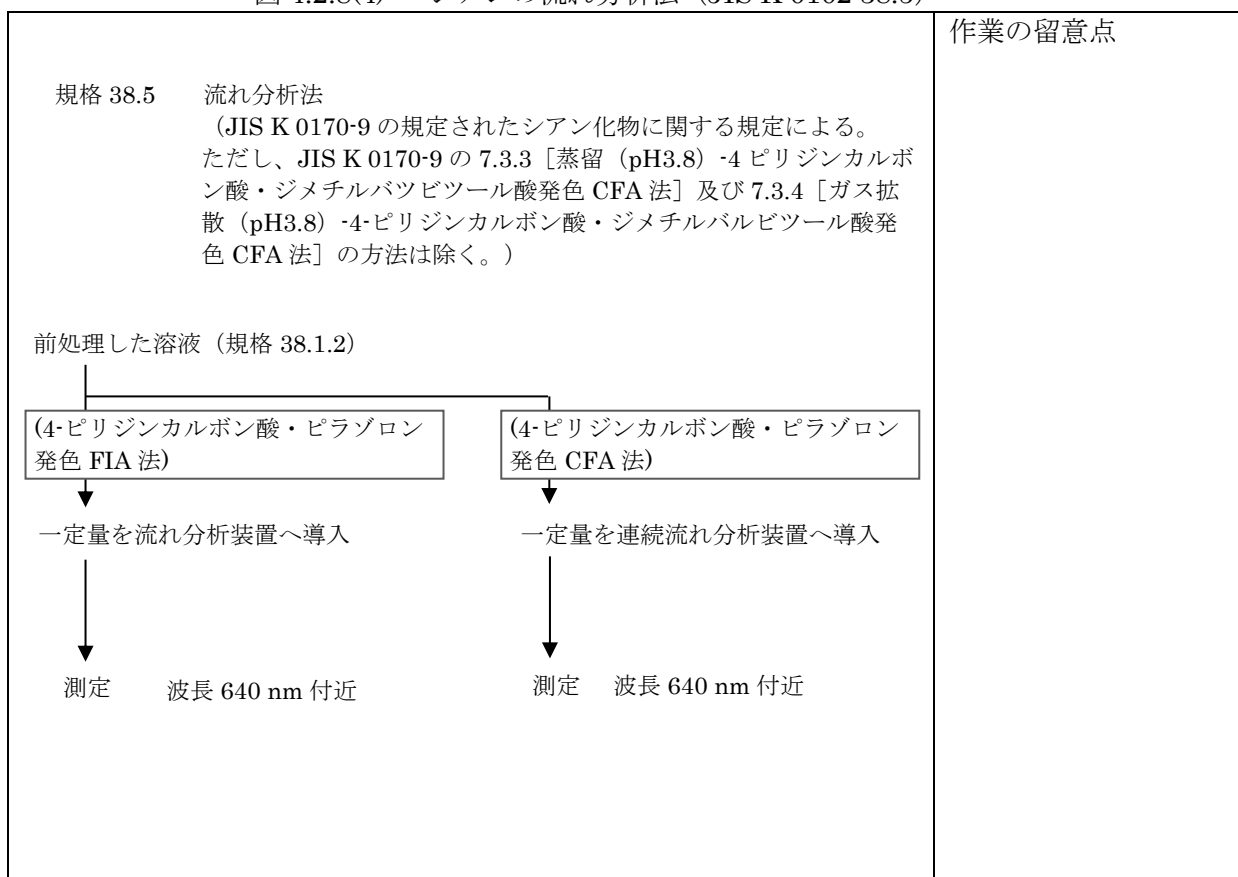


図 4.2.8(4) シアンの流れ分析法 (JIS K 0102 38.5)



(9) PCB

図 4.2.9(1) PCB の分析方法概略

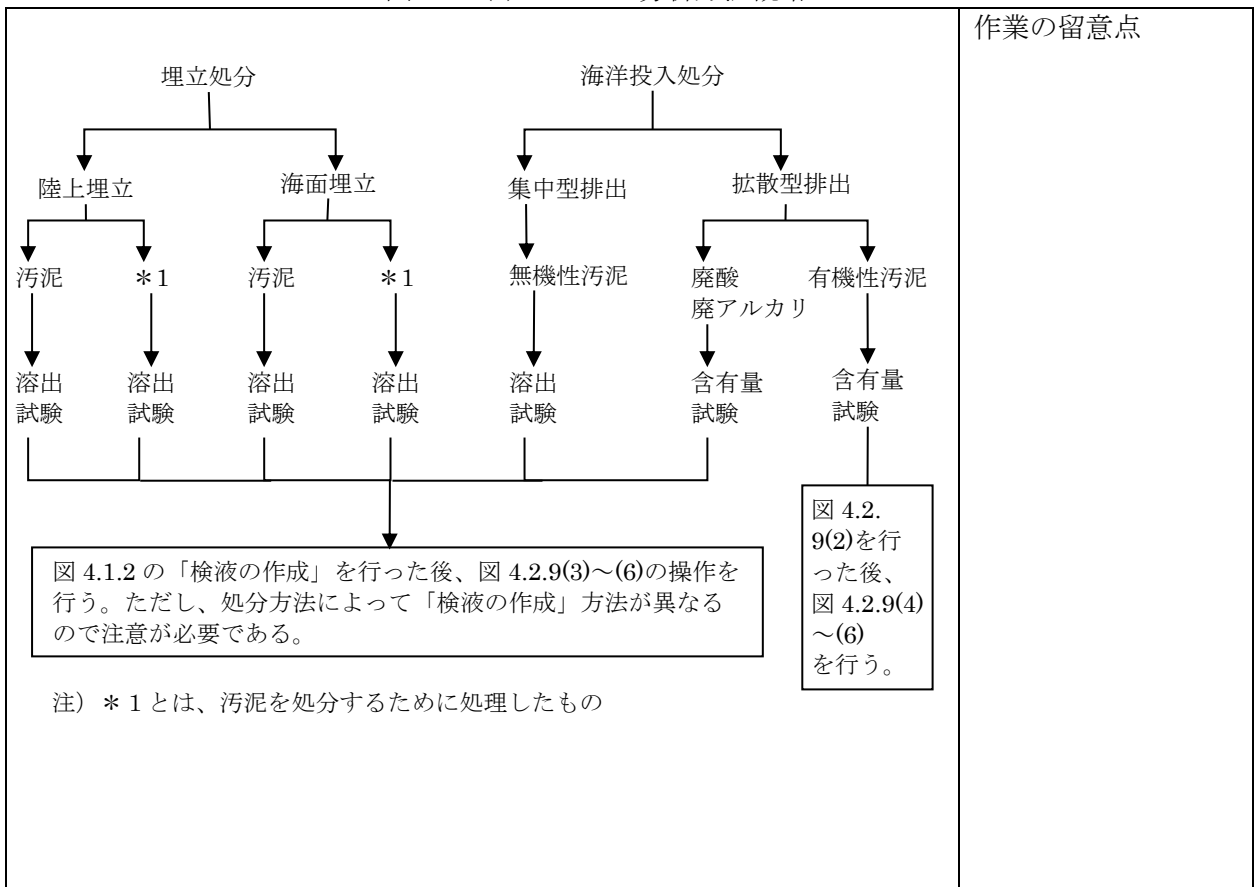


図 4.2.9(2) PCB の抽出及びアルカリ分解 (海洋投入処分に係る有機性汚泥)
(廃棄物告示別表第二)

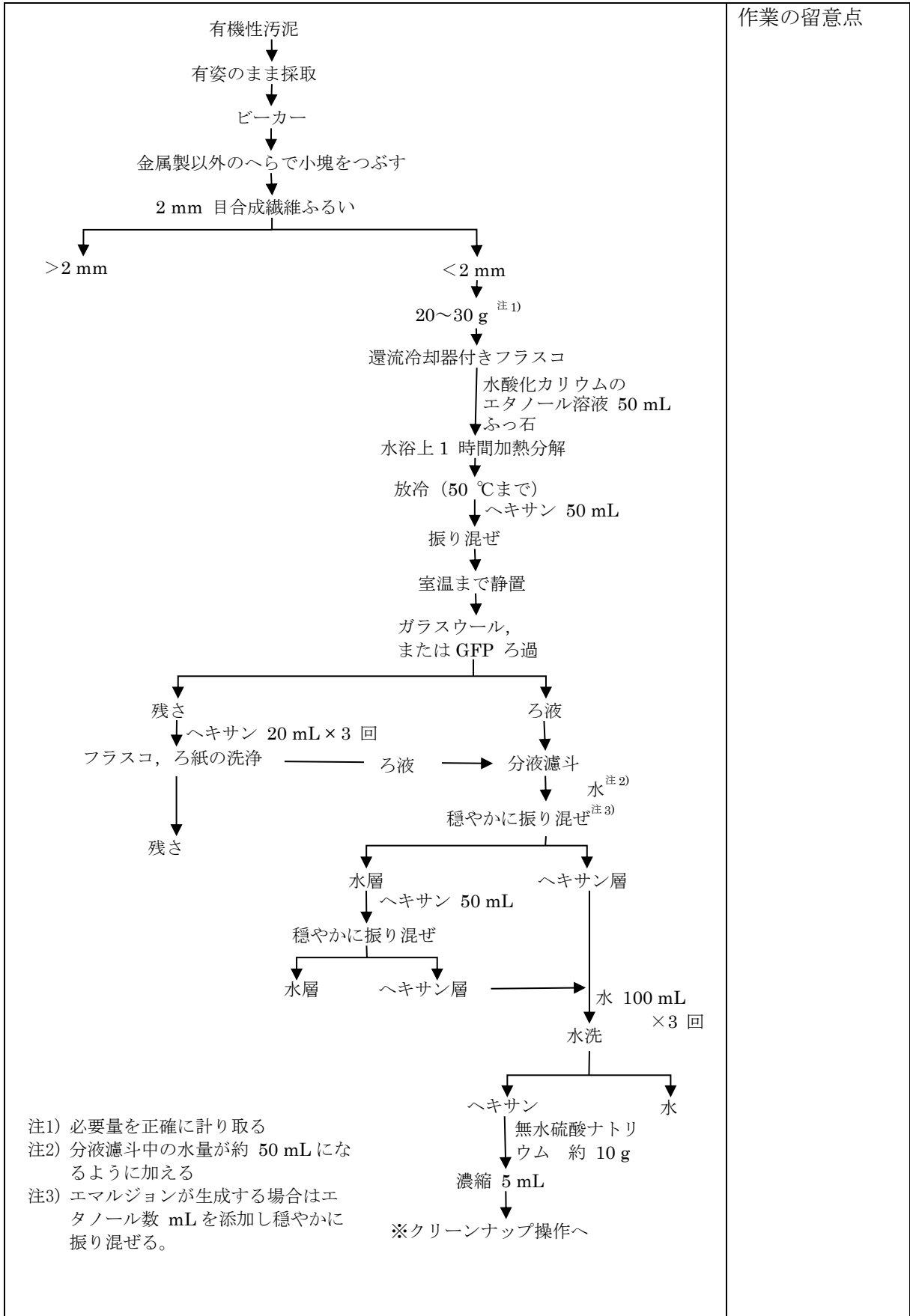


図 4.2.9(3) PCB の抽出及びアルカリ分解 (溶出試験検液及び廃酸・廃アルカリ)
(水質環境基準告示付表 4、JIS K 0093)

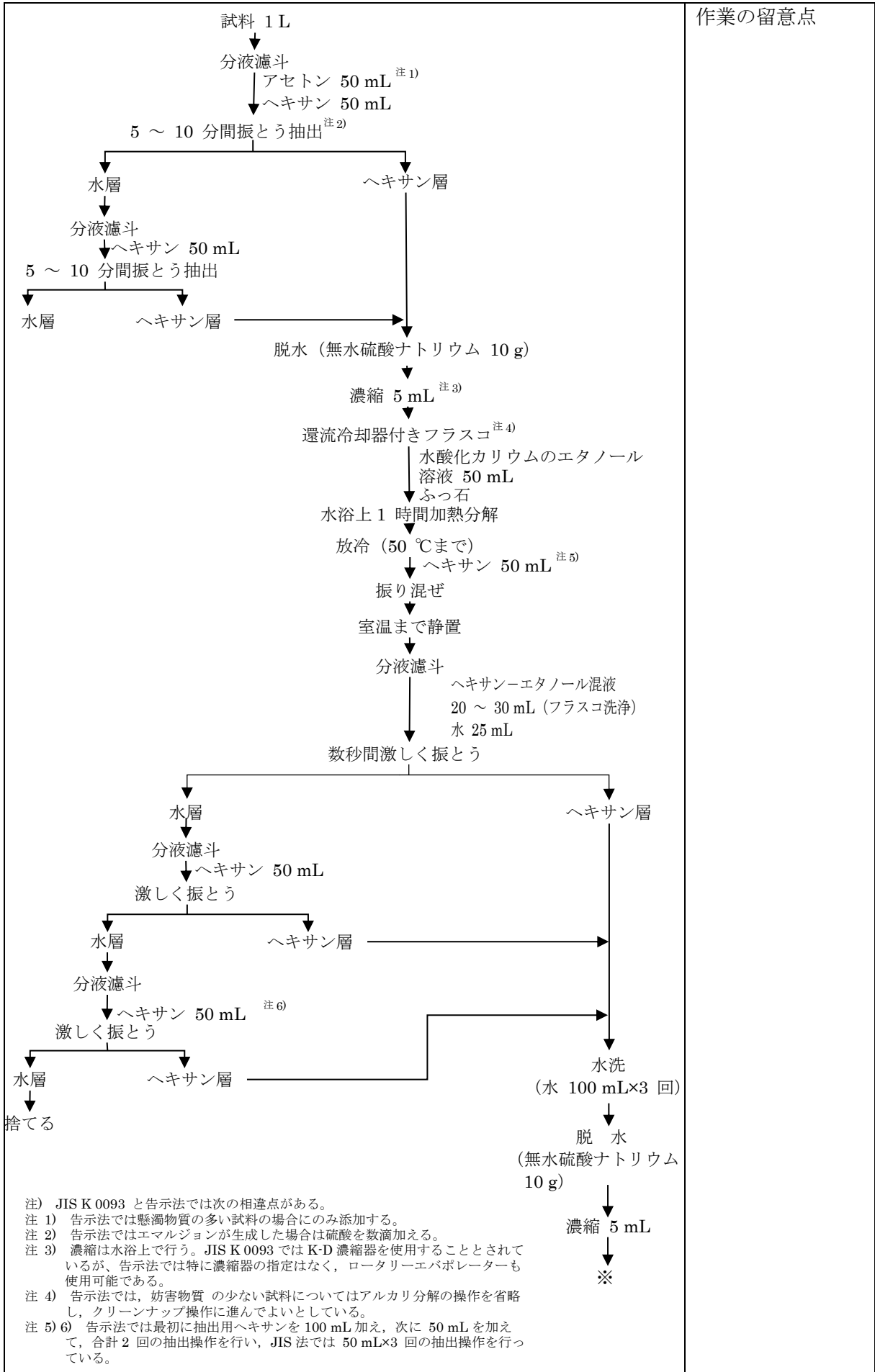


図 4.2.9(4) PCB のクリーンナップ方法
(水質環境基準告示付表 4、JIS K 0093)

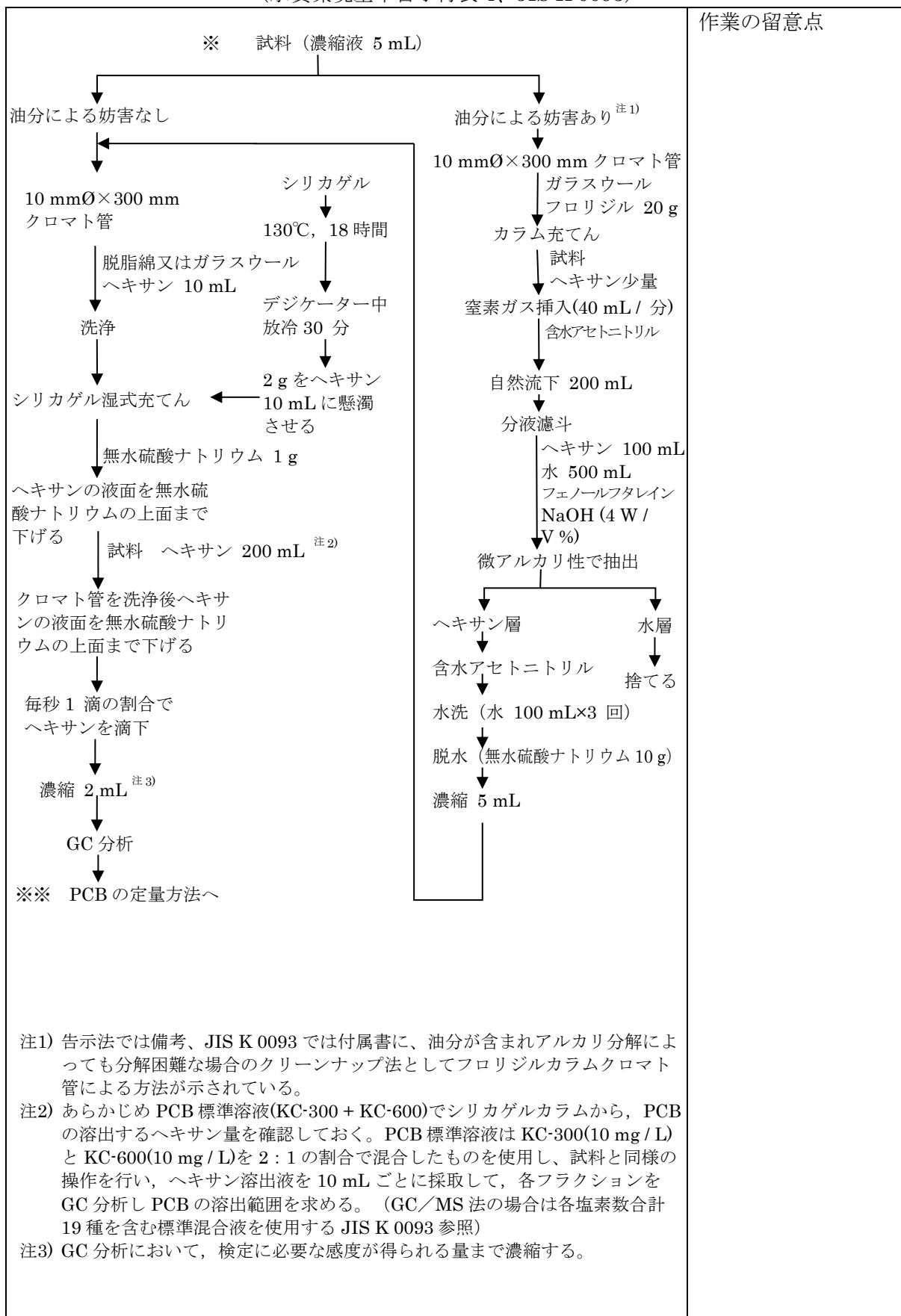


図 4.2.9(5) PCB の抽出及び定量方法 (JIS K0093 GC/MS 法)

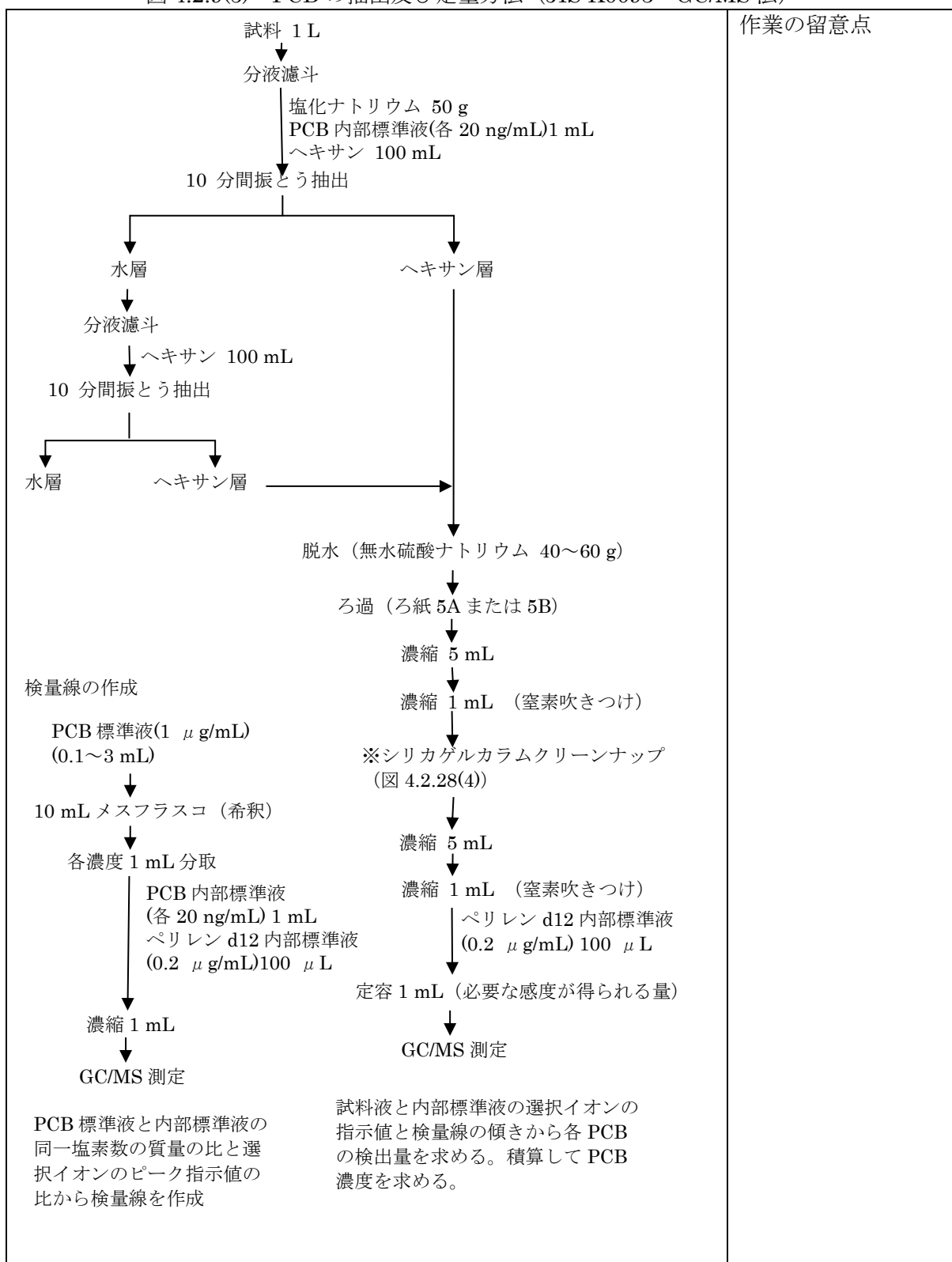
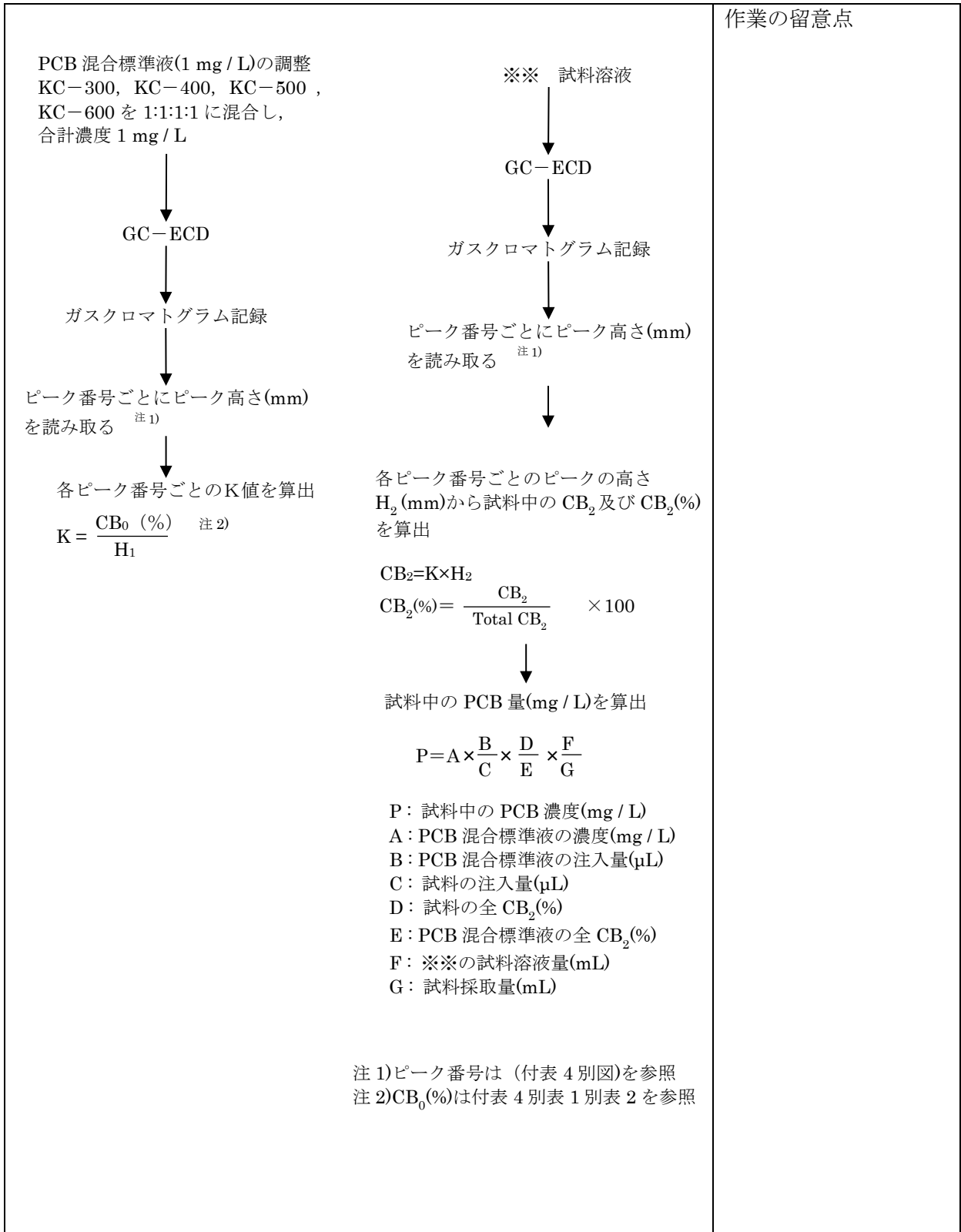
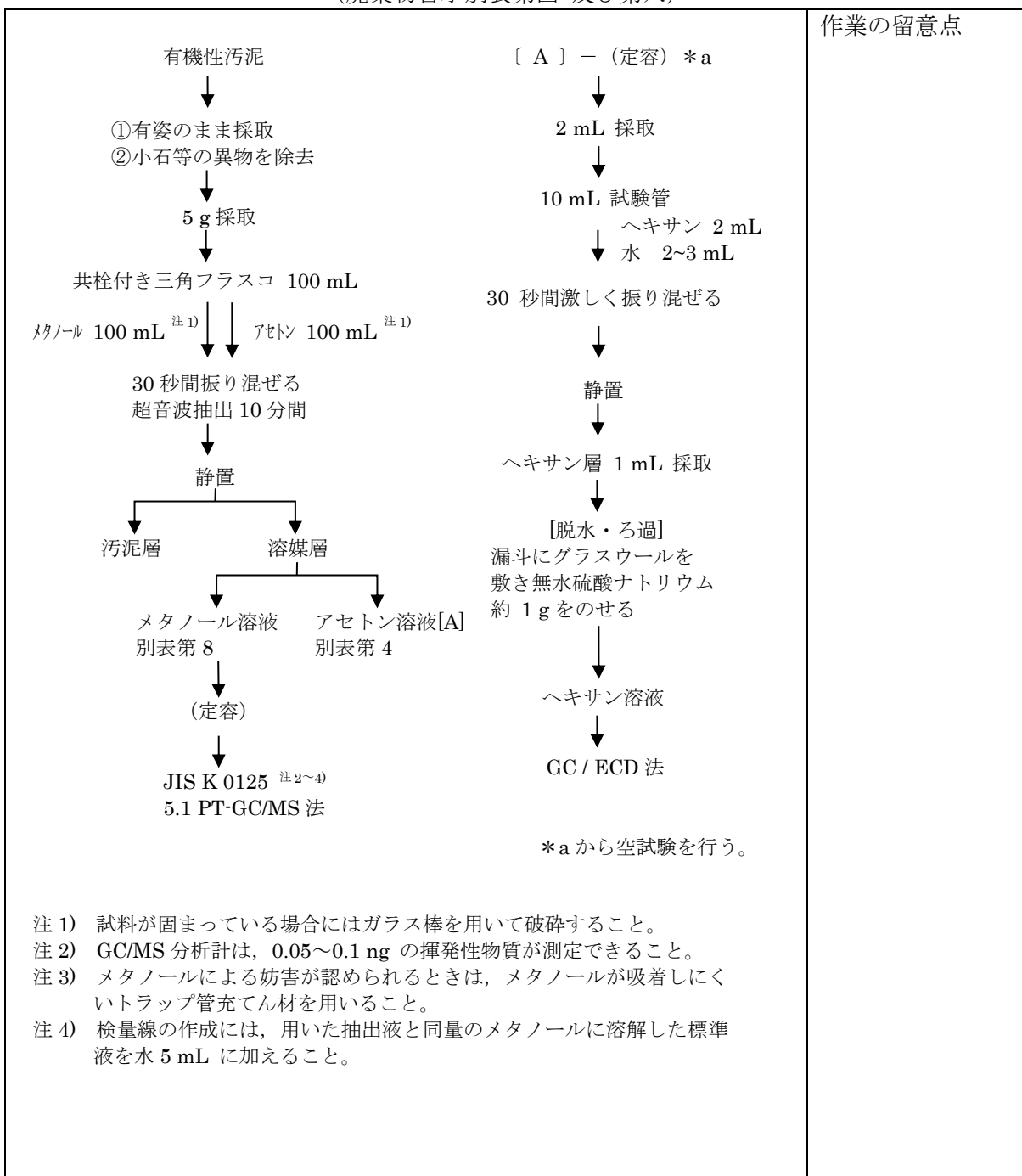


図 4.2.9(6) PCB の定量方法 (係数法 (水質環境基準告示付表 4、JIS K 0093))



(10) VOC

図 4.2.10(1) VOC の前処理方法 (海洋投入処分に係る有機性汚泥)
(廃棄物告示別表第四*及び第八)



* : 別表第三の適用は、トリクロロエチレン (TC)、テトラクロロエチレン、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン及び 1,1,2-トリクロロエタン (以下 TC 等 5 項目) に限る

図 4.2.10(2) VOC のパージ&トラップ-GC/MS 法 (JIS K 0125 5.1)

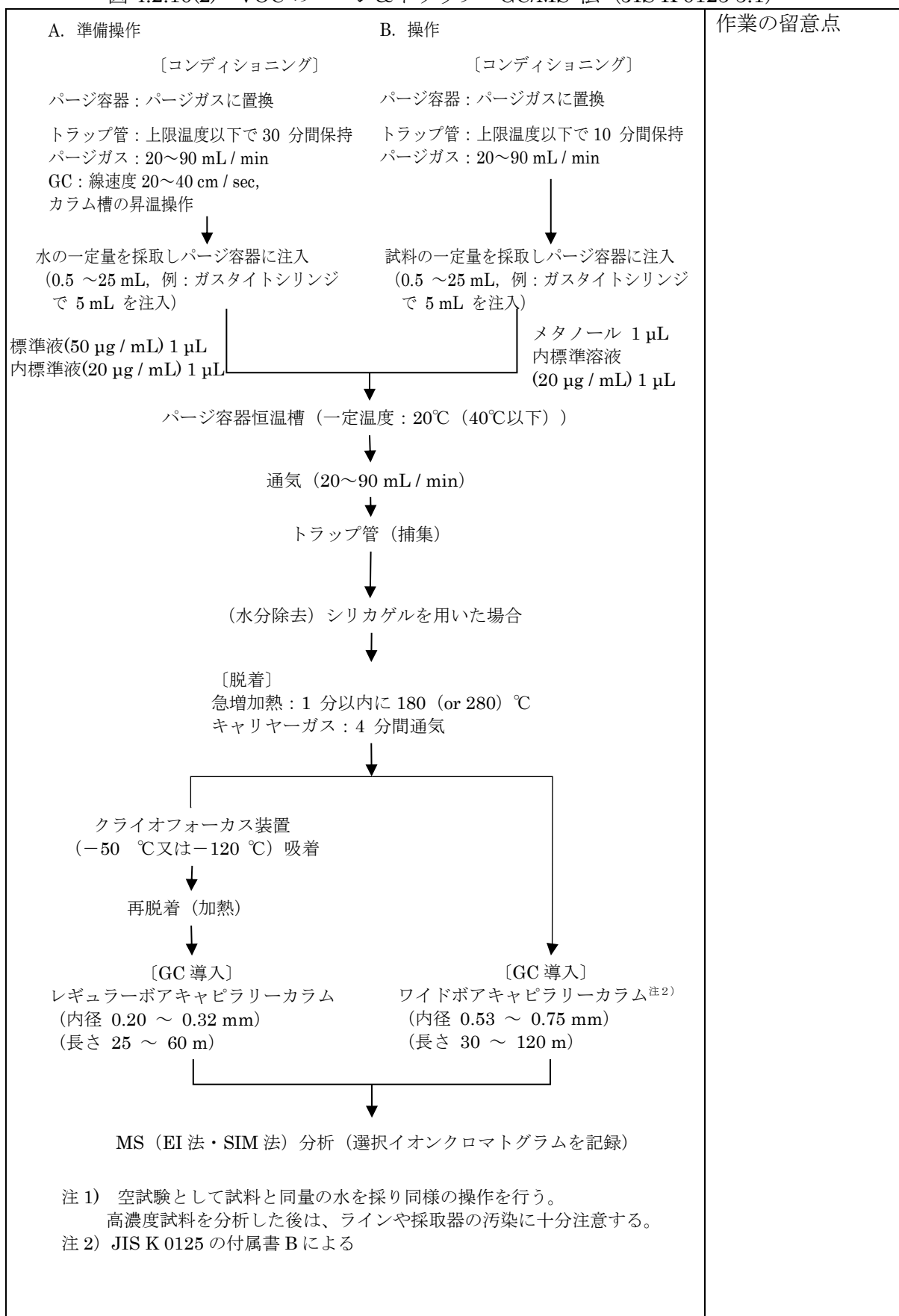
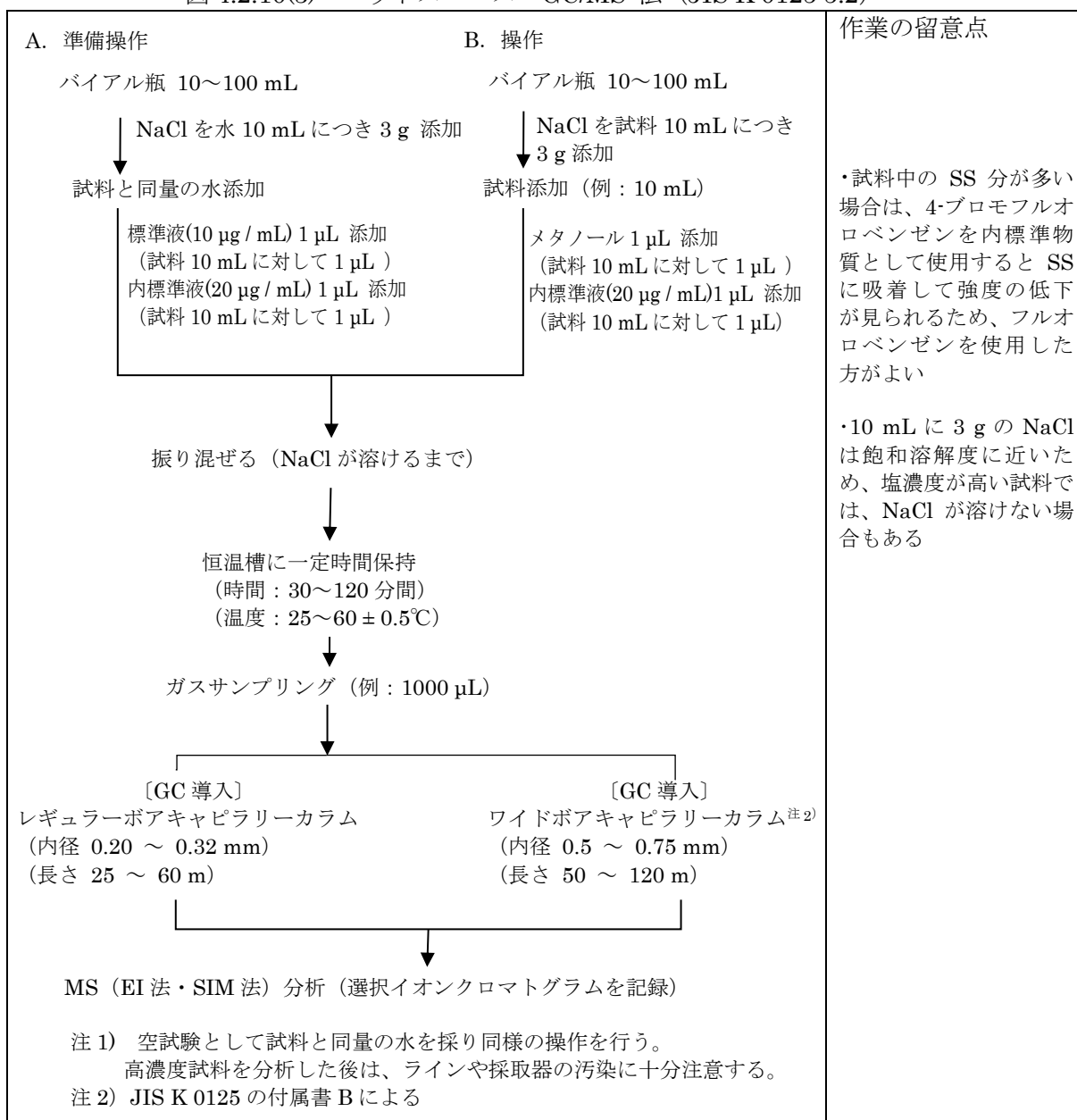


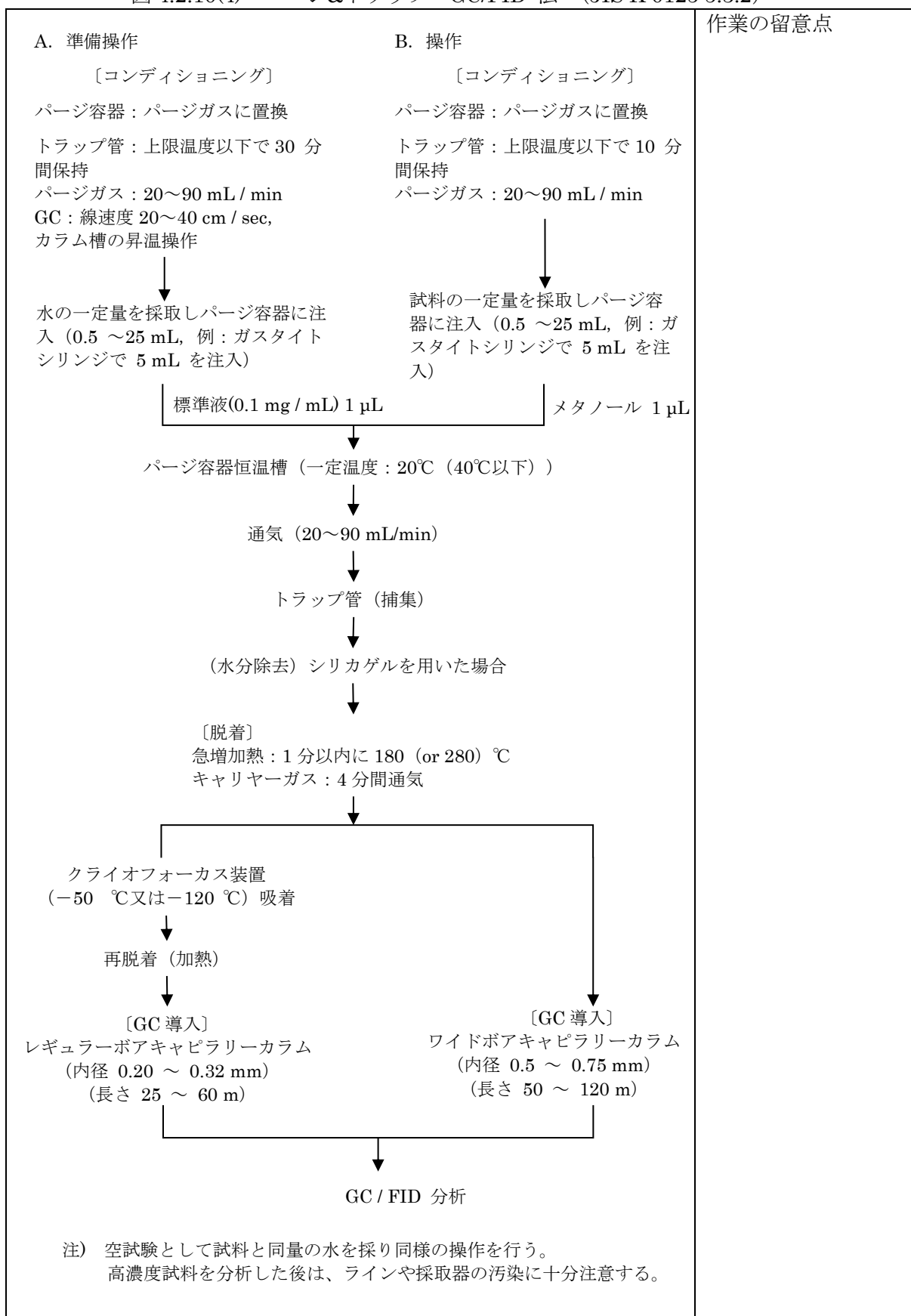
図 4.2.10(3) ヘッドスペース-GC/MS 法 (JIS K 0125 5.2)



・試料中の SS 分が多い場合は、4-プロモフルオロベンゼンを内標準物質として使用すると SS に吸着して強度の低下が見られるため、フルオロベンゼンを使用した方がよい

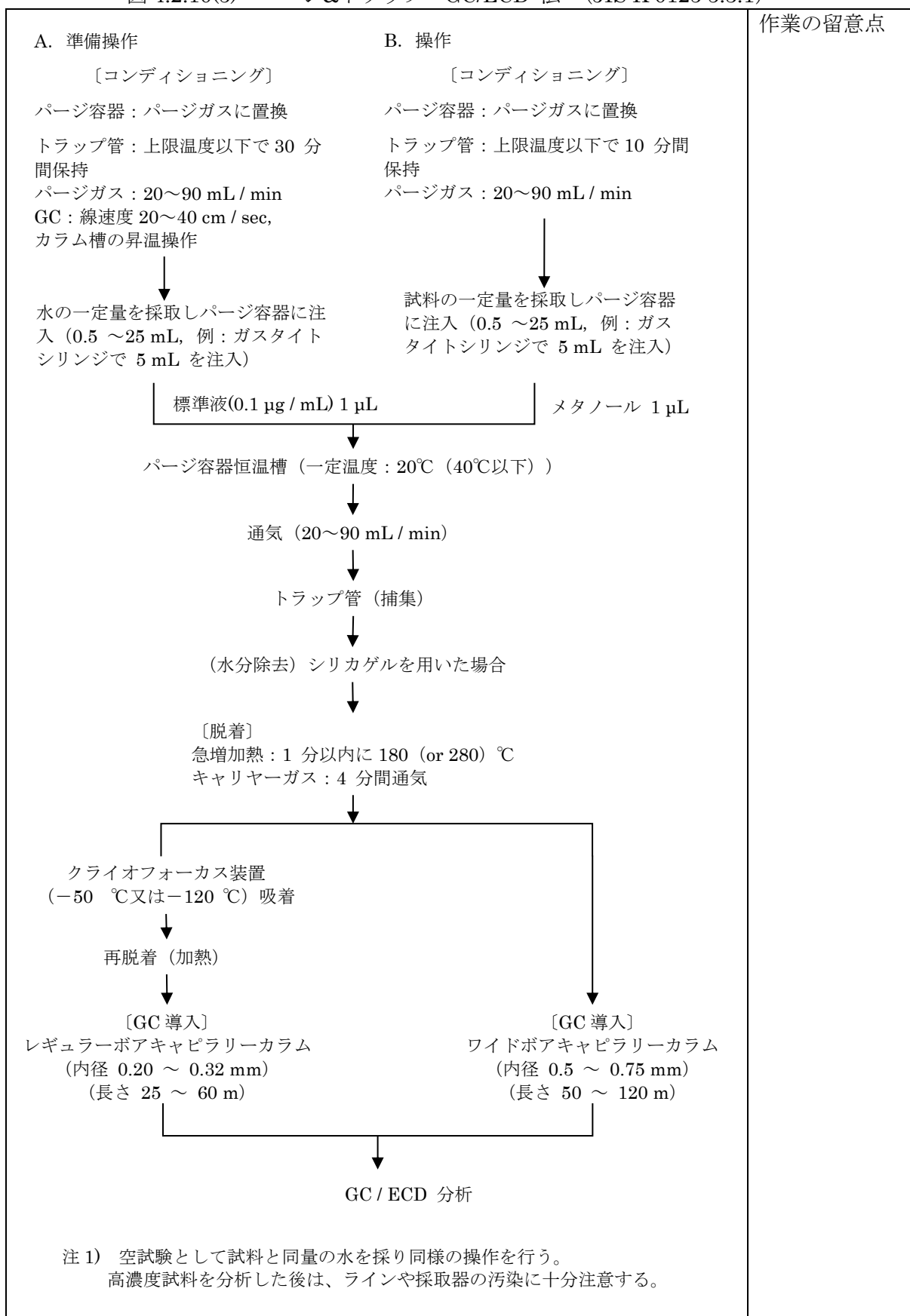
・10 mL に 3 g の NaCl は飽和溶解度に近いため、塩濃度が高い試料では、NaCl が溶けない場合もある

図 4.2.10(4) パージ&トラップーGC/FID 法* (JIS K 0125 5.3.2)



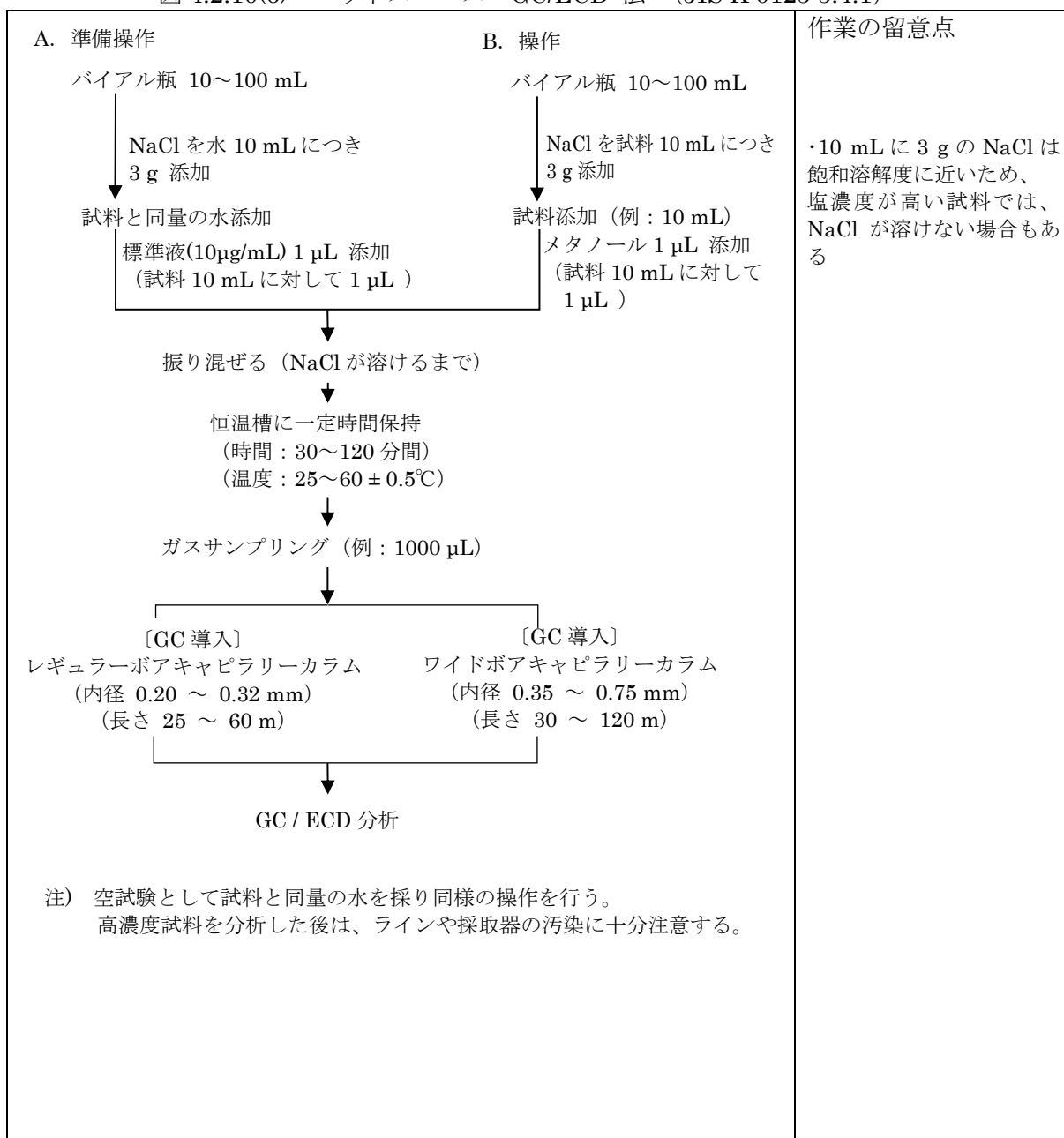
*: 本法の適用は、埋立処分に係る汚泥及びその処理物 (全 11 項目)、廃酸・廃アルカリ (全 11 項目) 及び海洋投入処分に係る無機性汚泥 (TC 等 5 項目と 1,2-ジクロロエタン及び 1,3-ジクロロプロペンを除く) に限る

図 4.2.10(5) パージ&トラップ-GC/ECD 法* (JIS K 0125 5.3.1)



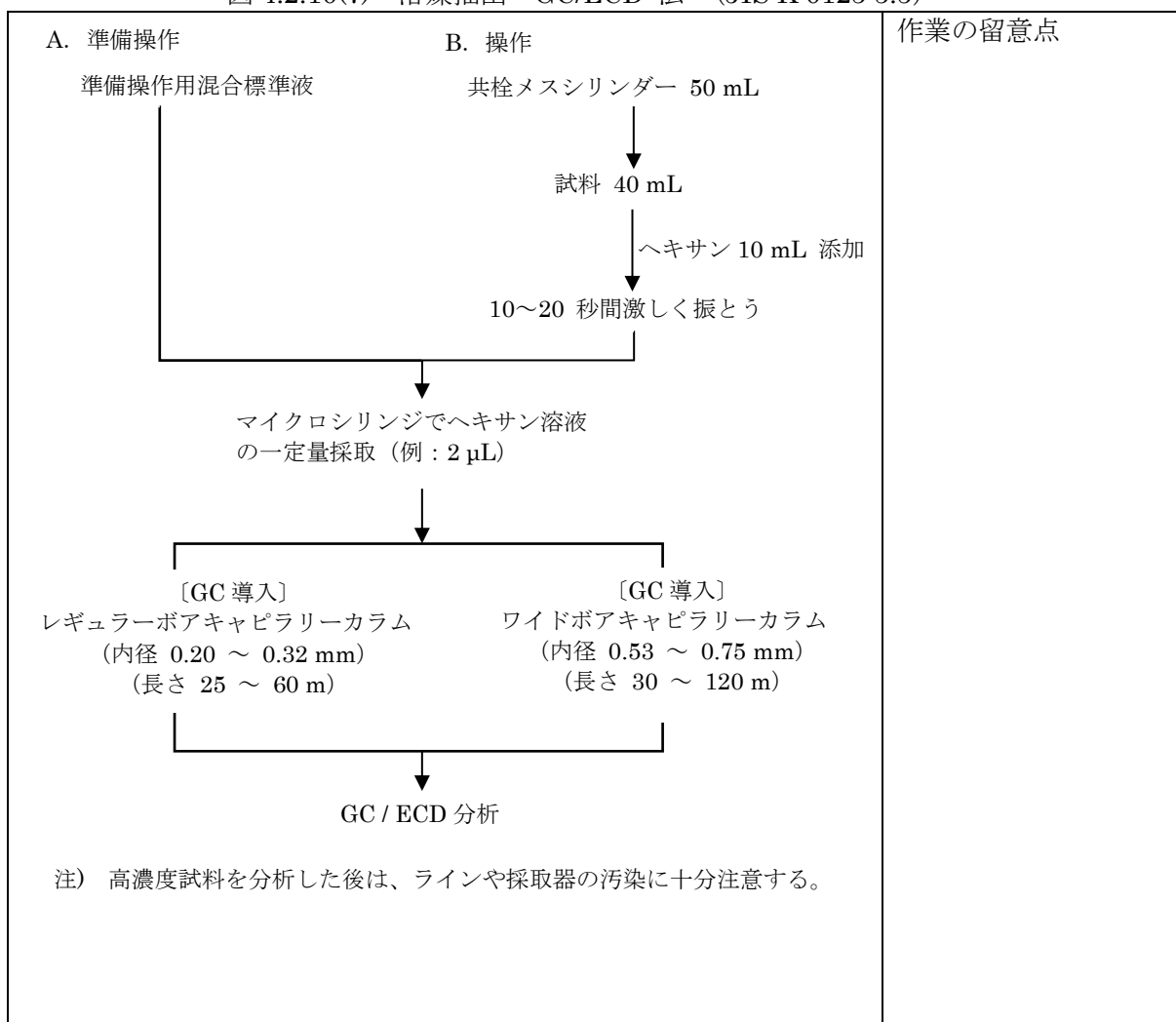
*：本法の適用は、海洋投入処分に係る無機性汚泥（TC 等 5 項目、1,2-ジクロロエタン及び 1,3-ジクロロプロペン）に限る

図 4.2.10(6) ヘッドスペース-GC/ECD 法* (JIS K 0125 5.4.1)



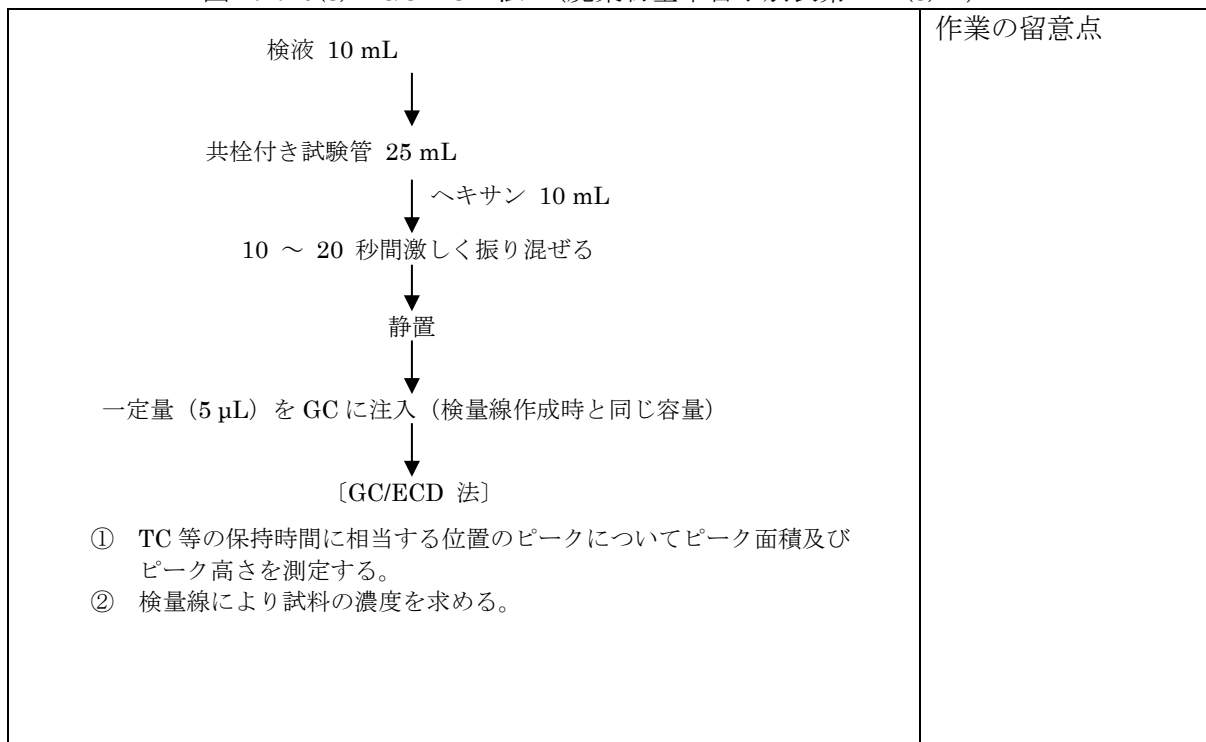
* : 本法の適用は、埋立処分に係る汚泥及びその処理物 (全 11 項目)、廃酸・廃アルカリ (全 11 項目) 及び海洋投入処分に係る無機性汚泥 (TC 等 5 項目) に限る

図 4.2.10(7) 溶媒抽出-GC/ECD 法* (JIS K 0125 5.5)



* : 本法の適用は、廃酸・廃アルカリ (TC 等 5 項目) に限る

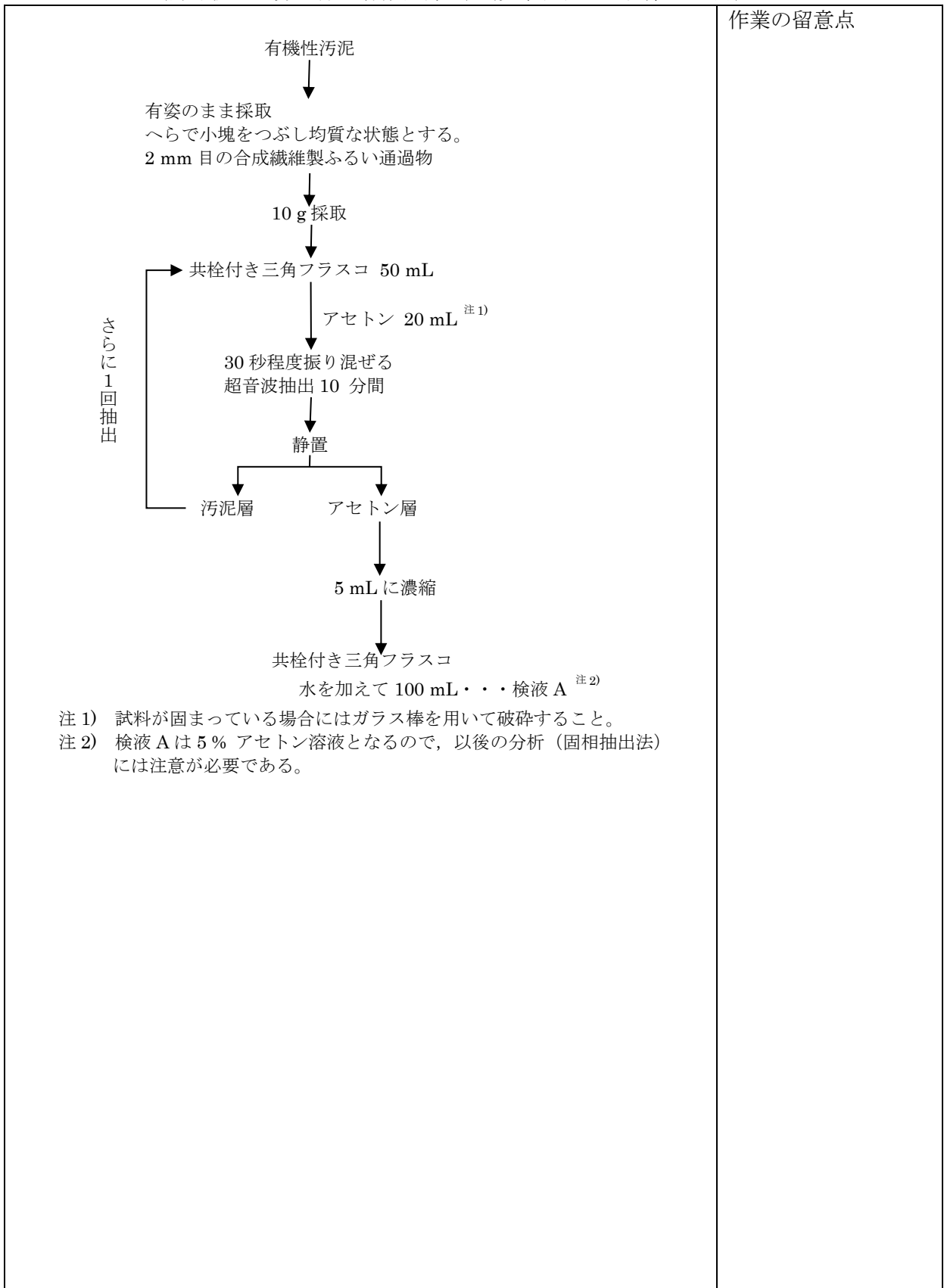
図 4.2.10(8) GC/ECD 法* (廃棄物基準告示別表第二の(3)ニ)



* : 本法の適用は、埋立処分に係る汚泥及びその処理物 (TC 等 5 項目) に限る

(11) 農薬類 (チウラム、シマジン、チオベンカルブ)

図 4.2.11(1) チウラム、シマジン、チオベンカルブの前処理方法
(海洋投入処分に係る有機性汚泥) (廃棄物告示別表第五の(1))



注 1) 試料が固まっている場合にはガラス棒を用いて破砕すること。
注 2) 検液 A は 5% アセトン溶液となるので、以後の分析 (固相抽出法) には注意が必要である。

図 4.2.11(2) チウラムの HPLC-UV 法 (溶出試験検液及び廃酸・廃アルカリ)
(水質環境基準告示付表 5 の (3))

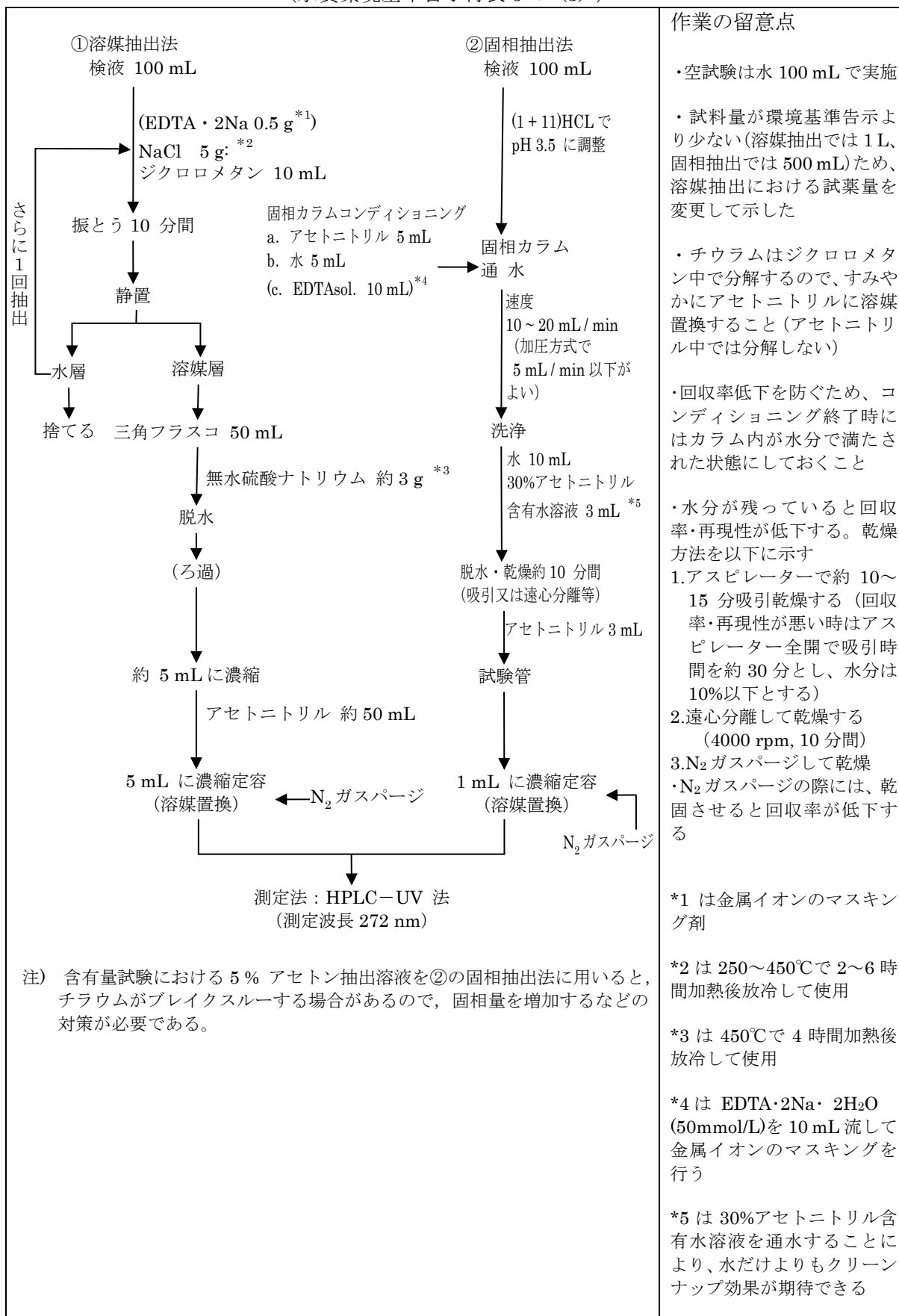


図 4.2.11(3) チウラムの HPLC-UV 法 (海洋投入処分に係る有機性汚泥)
(廃棄物告示別表第五の(2))

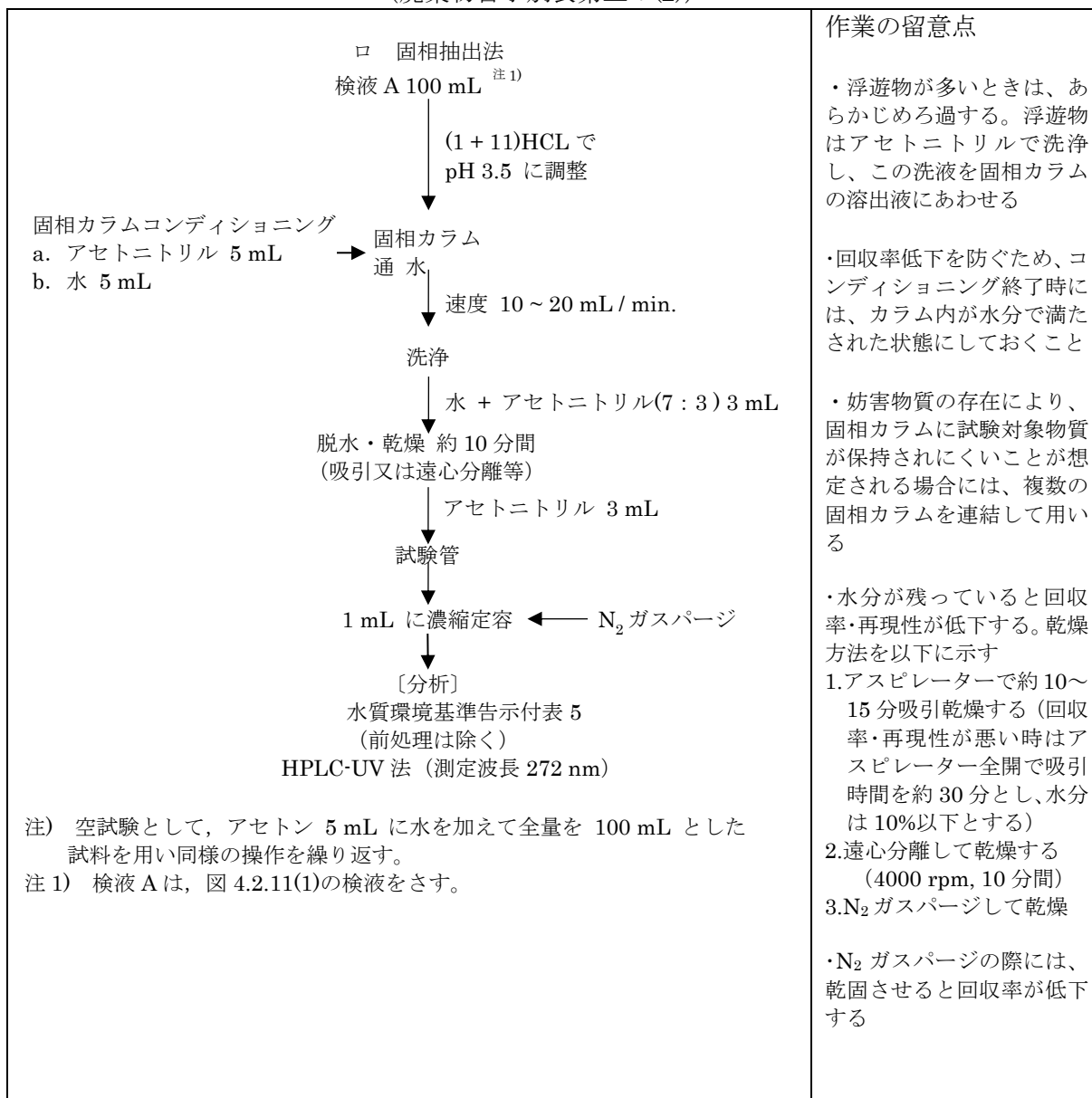


図 4.2.11(4) シマジン・チオベンカルブの GC/MS, GC/FTD, GC/ECD 法
(溶出試験検液及び廃酸・廃アルカリ) (水質環境基準告示付表 6 第 1、第 2)

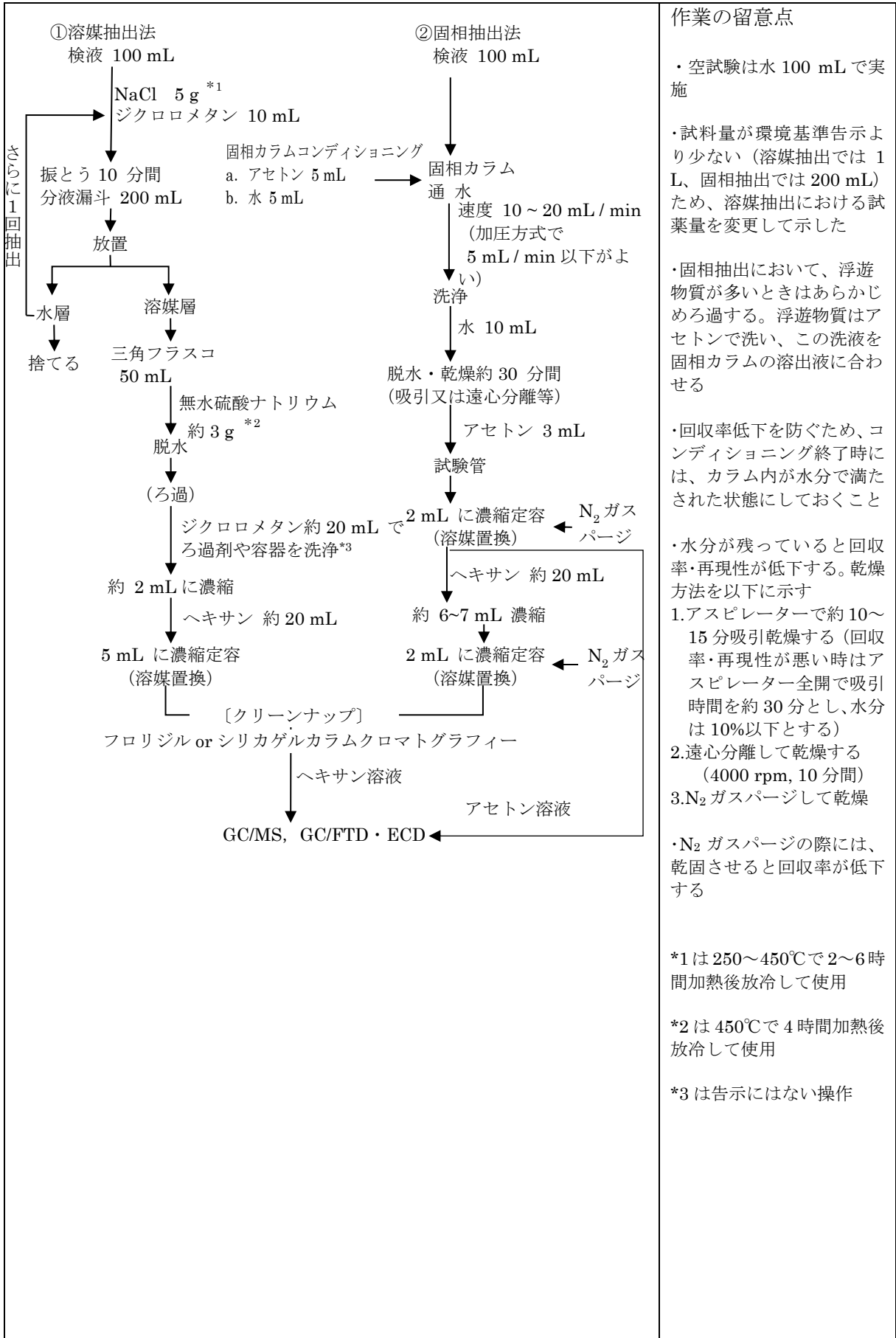


図 4.2.11(5) シマジン・チオベンカルブの GC/MS, GC/FTD, GC/ECD 法
(海洋投入処分に係る有機性汚泥) (廃棄物告示別表第五の(2))

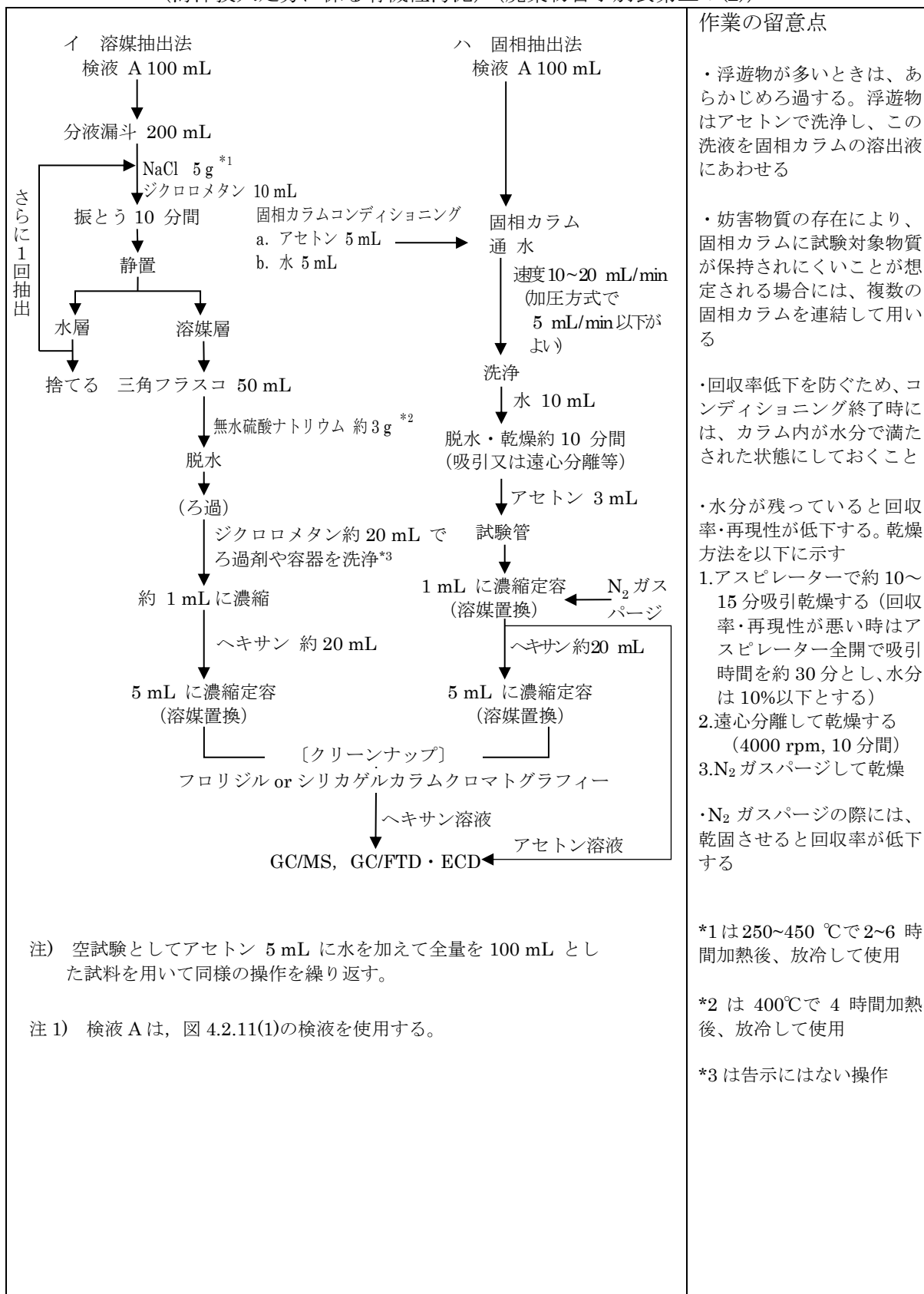


図 4.2.11(6) シマジン・チオベンカルブのクリーンアップ法
 (フロリジルカラムクロマトグラフィー) (水質環境基準告示付表 6)

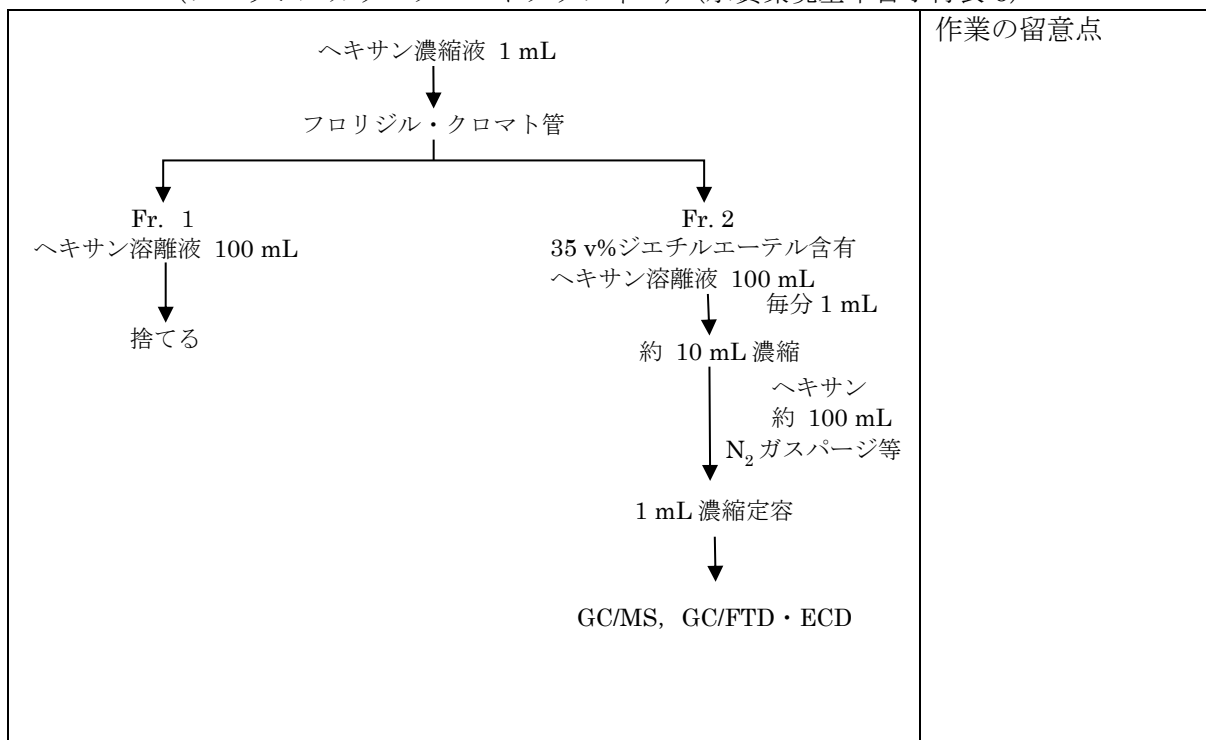
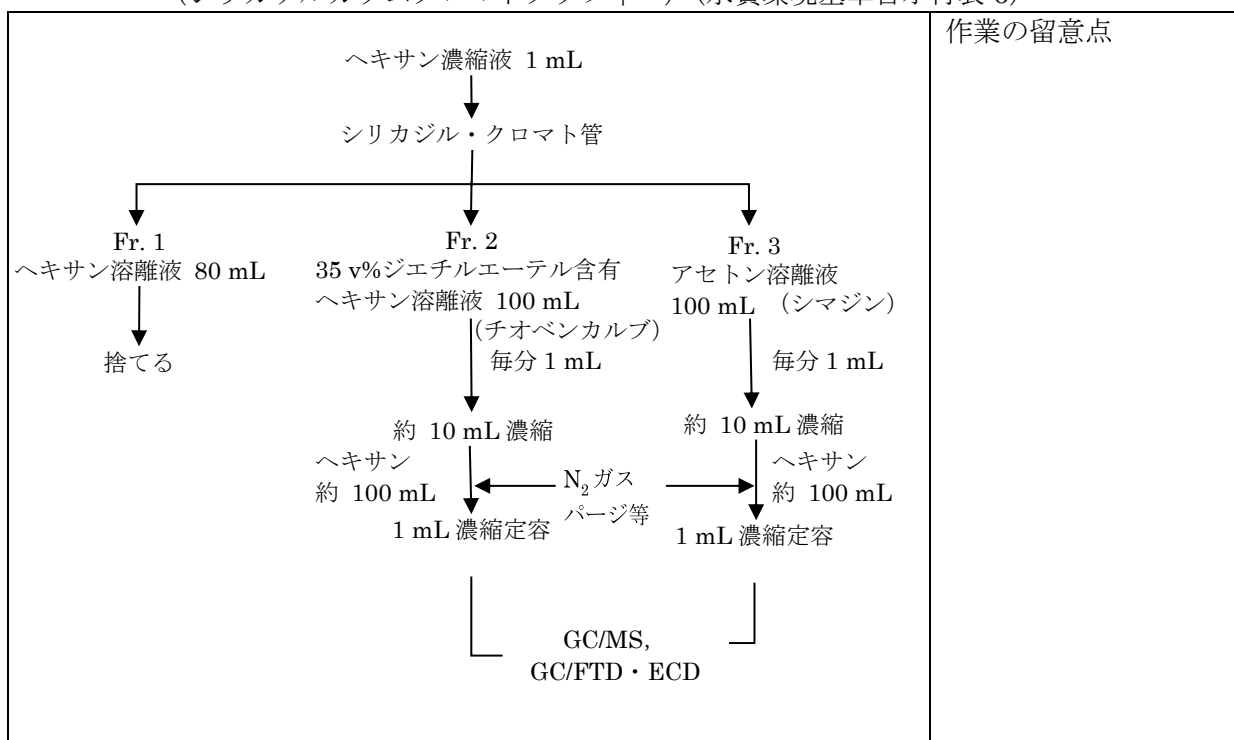


図 4.2.11(7) シマジン・チオベンカルブのクリーンアップ法
 (シリカゲルカラムクロマトグラフィー) (水質環境基準告示付表 6)



(12) セレン又はその化合物

図 4.2.12(1) セレンの吸光光度法
(JIS K 0102 67.1 3,3'-ジアミノベンジジン吸光光度法)

<p>検液採取 検液の適量 (Se として 2~50 µg)</p> <p>↓</p> <p>①塩酸・硝酸分解後濃縮 ②硝酸・硫酸分解 (僅かに硫酸白煙) 水を加えて 100 mL とする</p> <p>↓</p> <p>約 50 °C に加熱する</p> <p>↓</p> <p>臭化カリウム 0.5 g 硫酸アンモニウム鉄 (III) 溶液 2 mL ブロムチモールブルー溶液 (1 g/L) 5~7 滴 アンモニア水 (1+1) (液が青色になるまで)</p> <p>↓</p> <p>煮沸 (液が黄色になるまで (pH 6.0))</p> <p>↓</p> <p>沈澱を沈降させ、ろ紙 5 種 A でろ別し、温水で洗浄する</p> <p>↓</p> <p>沈澱は少量の水で元のビーカーに、ろ紙付着沈澱は 温塩酸 (1+1) 2 mL で溶解、加熱して沈澱溶解、液量を 30 mL とする</p> <p>↓</p> <p>EDTA 溶液 (40 g/L) 10 mL アンモニア水 (1+2) (pH を 1.5~2.0 に調節する) 3,3'-ジアミノベンジジン溶液 (5 g/L) 2 mL</p> <p>↓</p> <p>沸騰水浴で約 10 分間加熱後、流水で冷却する</p> <p>↓</p> <p>アンモニア水 (1+2) (pH を約 6 に調整する)</p> <p>↓</p> <p>分液漏斗に移し入れ、水で約 60 mL とする</p> <p>↓</p> <p>トルエン 10 mL</p> <p>↓</p> <p>抽出 (30 秒間振り混ぜ、放置)</p> <p>↓</p> <p>トルエン層を吸収セルにとり、トルエンを対照液として 波長 420 nm 付近の吸光度を測定する</p> <p>↓</p> <p>空試験として硫酸アンモニウム鉄 (III) 溶液 2 mL を水で 30 mL に したものに、試料と同様の操作を行い、試料の吸光度を補正する</p> <p>↓</p> <p>検量線からセレンの量を求める</p>	<p>作業の留意点</p> <p>・検液中に塩類が多い場合、あるいは Ca が多く硫酸添加により硫酸カルシウムの沈澱が生成する場合は、突沸が起きないように加熱濃縮・酸化分解を行う。硝酸が残ると水素化物発生操作で妨害するので、硫酸白煙がでるまで加熱する (参考 11)</p>
--	---

図 4.2.12(2) セレンの水素化物発生原子吸光法 (JIS K 0102 67.2)

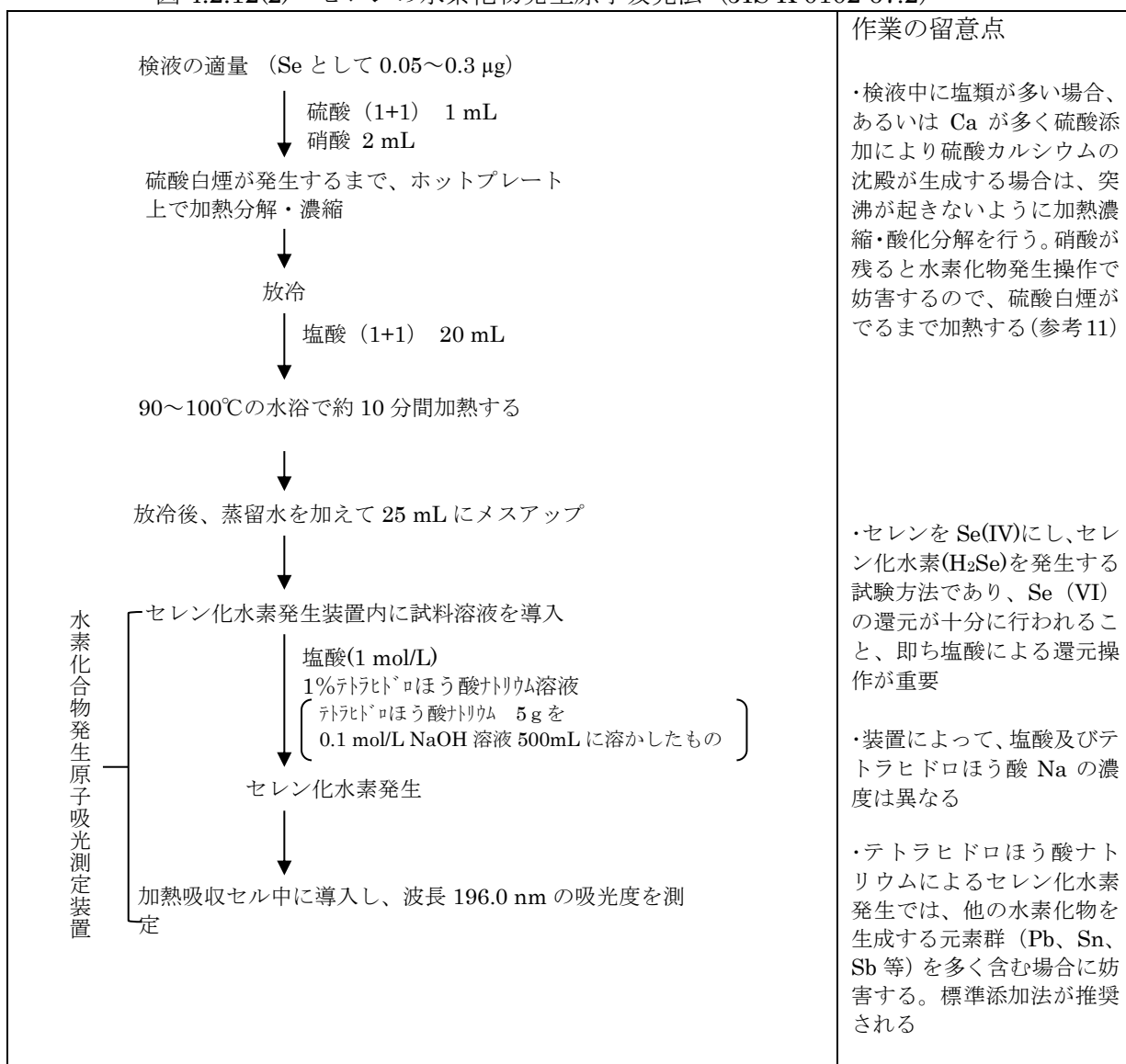


図 4.2.12(3) セレンの水素化物発生 ICP 発光分光分析法 (JIS K 0102 67.3)

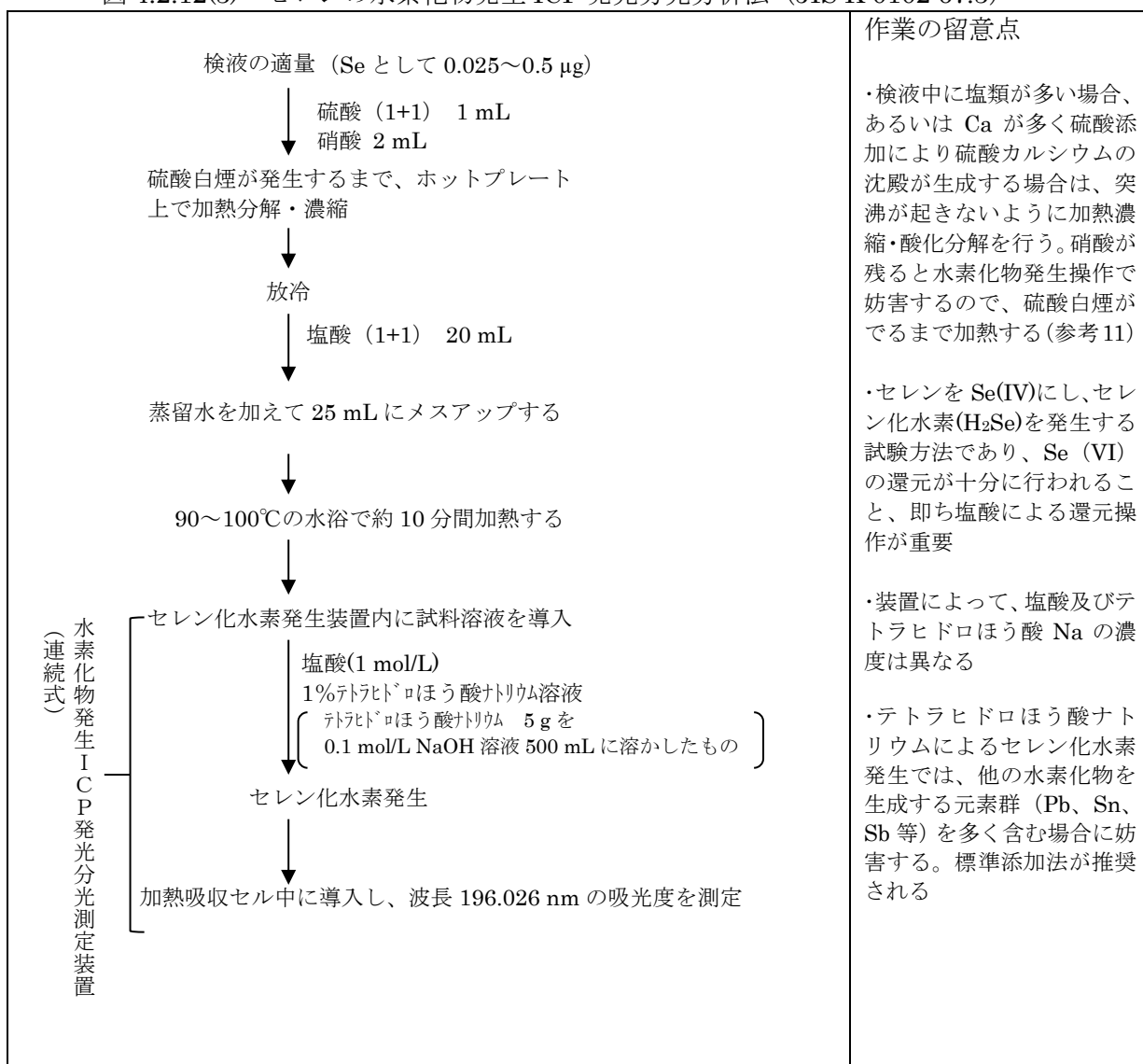
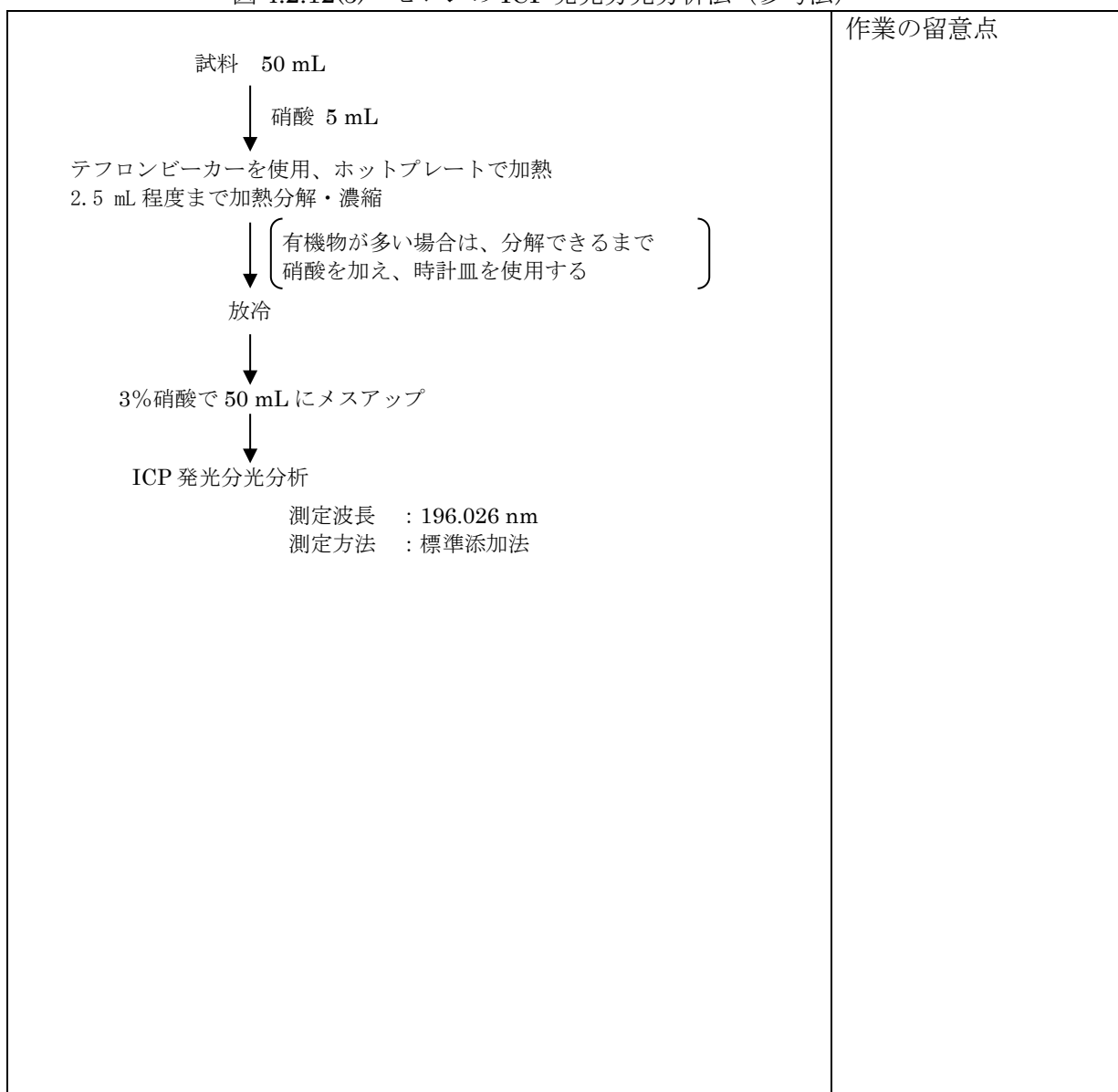


図 4.2.12(4) セレンの ICP 質量分析法 (JIS K 0102 67.4)

<p>検液の適量 (測定対象元素として 0.025~50 µg)</p> <p>↓ 硝酸 2 mL</p> <p>テフロンビーカーを使用、ホットプレートで加熱 2 mL 程度まで加熱分解・濃縮</p> <p>↓ (有機物が多い場合は、分解できるまで硝酸を加え、時計皿を使用する)</p> <p>↓ 放冷</p> <p>↓ 1%硝酸で 20 mL にメスアップ</p> <p>↓ ICP 質量分析</p> <p>質量数 : 78 内標準元素 : Y, Ga, Ge</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 検液中に塩類が多い場合は加熱分解濃縮操作で塩の析出が起こることがある。突沸が起きないように加熱濃縮・酸化分解を行う (参考 11) ・ ICP 質量分析において、内部標準元素の選定については溶液中に高濃度で含まれない元素を選択する ・ Se の測定質量数は、78、77、82 を選択するが、塩素や多く含む場合は 77 を使用しない。78 も 82 もスペクトル干渉があるため、干渉が低減・除去できる装置・条件が望ましい ・ 検液には Ca、Br、S 等の共存物質を多く含むスペクトル干渉があることから、スペクトル干渉除去が確実にできていることを確認した装置及び測定条件で測定する (参考 13) (JIS K 0133 高周波プラズマ質量分析通則参照)
---	---

図 4.2.12(5) セレンの ICP 発光分光分析法 (参考法)



(13) 有機塩素化合物

図 4.2.13(1) 有機塩素化合物のヘキサン抽出法 (廃棄物告示別表第六)

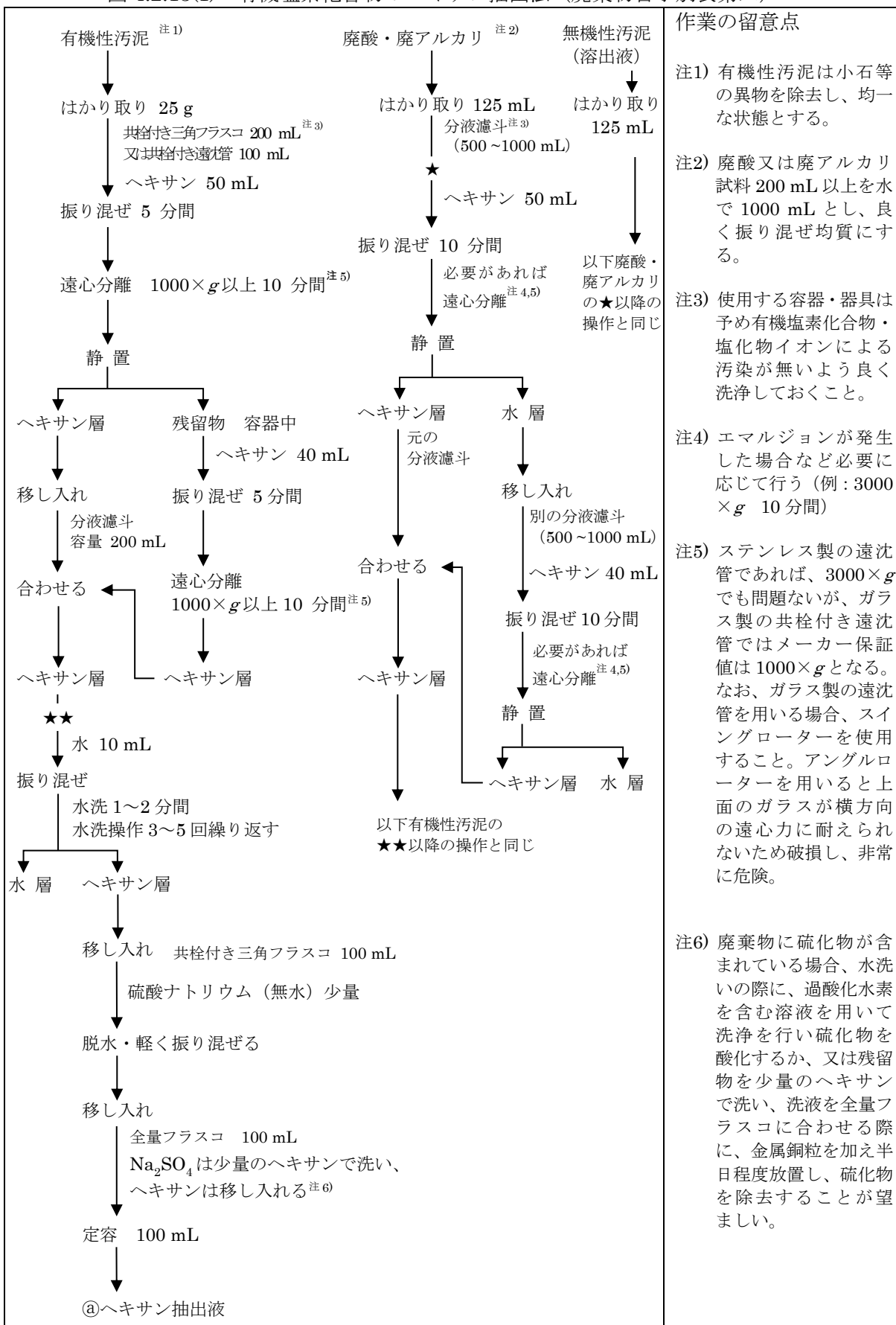
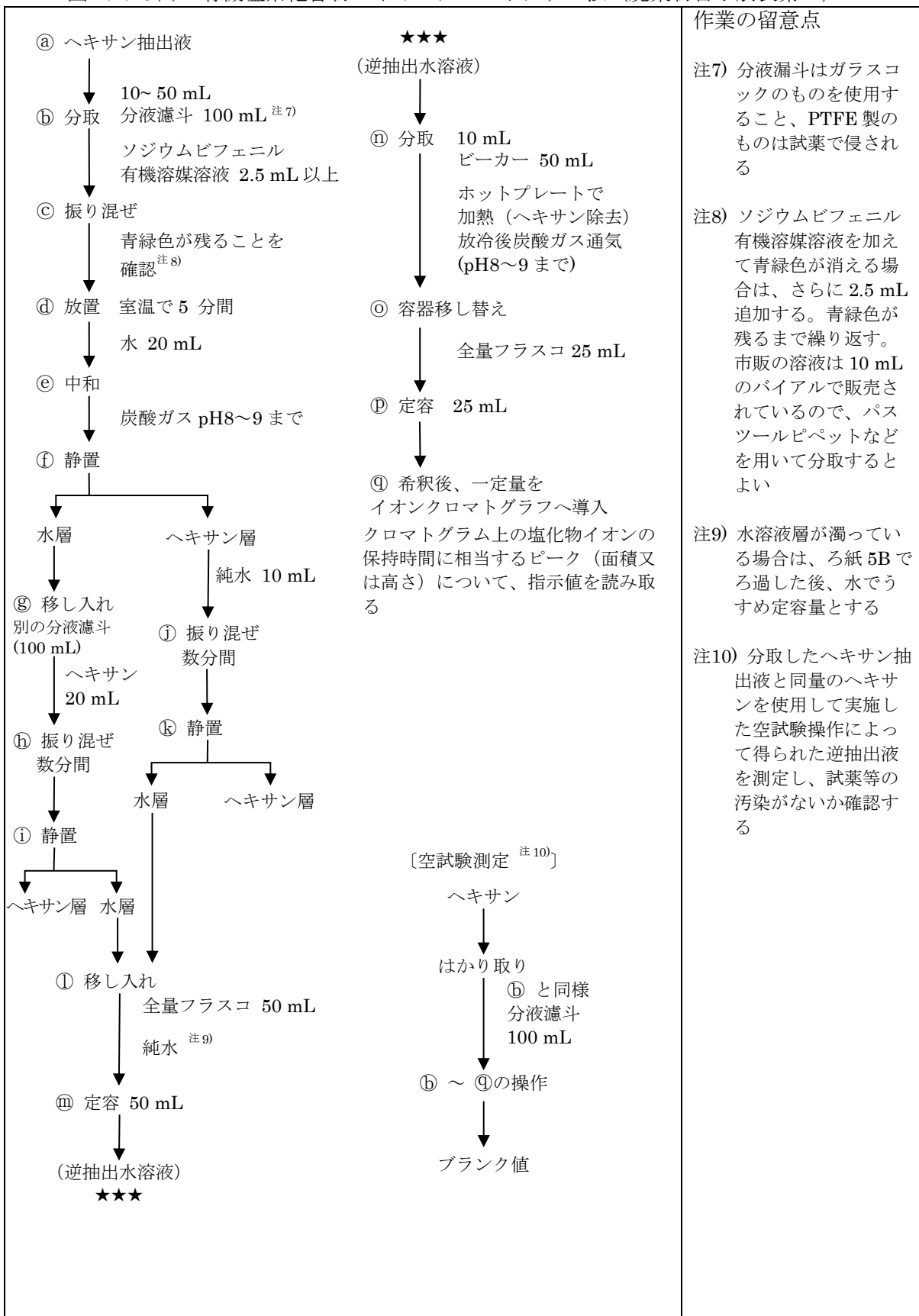


図 4.2.13(2) 有機塩素化合物のイオンクロマトグラフ法 (廃棄物告示別表第六)



(14) 銅又はその化合物

図 4.2.14(1) 銅の吸光度法 (JIS K 0102 52.1 ジエチルジチオカルバミド酸吸光度法) *

<p>検液 (前処理済み)</p> <p>↓</p> <p>定量範囲 (Cu 2~30 µg) くえん酸水素二アンモニウム溶液 (100 g/L) 5 mL EDTA 溶液 (2 g/100 mL) 1 mL アンモニア水 (1+1) で中和 (指示薬 MCP)</p> <p>pH 9 (50 mL とする)</p> <p>↓</p> <p>DDTC 溶液 (1 g/100 mL) 2 mL 酢酸ブチル 10 mL 振り混ぜ 3 分間</p> <p>抽出</p> <p>↓</p> <p>酢酸ブチル層</p> <p>↓</p> <p>無水硫酸ナトリウム 1 g 乾いたろ紙でろ過</p> <p>↓</p> <p>吸光度測定 440 nm</p>	<p>作業の留意点</p>
--	---------------

* : 本法は、海洋投入処分に係る有機性汚泥には適用されない

図 4.2.14(2) 銅のフレイム原子吸光法 (JIS K 0102 52.2)

<p>前処理後の検液</p> <p>↓</p> <p>前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか (硝酸溶液 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>↓</p> <p>原子吸光分析</p> <p style="text-align: center;">波長 : 324.8 nm</p> <p>共存物質からの銅の分離は、カドミウムの原子吸光法 (図 4.2.3(5)) と 同じ溶媒抽出法を用いる。</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・共存物質が多い場合は標準添加法を用いる
---	--

図 4.2.14(3) 銅の電気加熱原子吸光法 (JIS K 0102 52.3)

<p>前処理後の検液</p> <p>↓</p> <p>前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか (硝酸溶液 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>↓</p> <p>電気加熱原子吸光分析</p> <p style="text-align: center;">波長 : 324.8 nm 乾燥温度 100~120°C、灰化温度 600~1000°C、原子 化温度 2200~2700°C) 標準添加法により定量</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・乾燥時の突沸が起こらないよう注意
---	---

図 4.2.14(4) 銅の ICP 発光分光分析法 (JIS K 0102 52.4)

<p>前処理後の検液 ↓ 前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか (硝酸溶液 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>ICP 発光分光分析 波長 : 324.754 nm 低濃度の場合は、キレート-キシレン抽出 (JIS K 0102 52.4 の備考 10) による 内標準法 (Y) を用いてもよい</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・超音波ネブライザーを用いるときは、メモリー効果に注意 ・共存物質によるスペクトル干渉に注意 ・プラズマへの導入が定量的でない場合は内標準法による ・内標準元素は検液に含まれないことを確認 ・共存物質が多い場合は標準添加法により定量する
---	--

図 4.2.14(5) 銅の ICP 質量分析法 (JIS K 0102 52.5)

<p>前処理後の検液 ↓ 前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか (硝酸溶液 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>ICP 質量分析 装置のイオン源は高周波プラズマと同等のもの 測定質量 : 63, 65 内標準元素は、Y、In、Bi 内標準法により定量</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・内標準元素は Cu の測定質量に近い Y が適切 ・内標準元素は検液に含まれないことを確認 ・共存物質のスペクトル干渉に留意 (ArNa など) ・共存物質が多い場合は標準添加法により定量する
--	--

(15) 亜鉛又はその化合物

図 4.2.15(1) 亜鉛のフレイム原子吸光法 (JIS K 0102 53.1)

<p>前処理後の検液 ↓ 前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか (硝酸溶液 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>原子吸光分析 波長 : 213.9 nm</p> <p>共存物質からの亜鉛の分離は、カドミウムの原子吸光法 (図 4.2.3(5)) と同じ溶媒抽出法を用いる。</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・共存物質が多い場合は標準添加法を用いる
---	--

図 4.2.15(2) 亜鉛の電気加熱原子吸光法 (JIS K 0102 53.2)

<p>前処理後の検液 ↓ 前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか (硝酸溶液 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>電気加熱原子吸光分析 波長 : 213.9 nm マトリックスモディファイヤーとして硝酸パラジウムを添加 乾燥温度 100~120°C、灰化温度 600~1000°C、原子化温度 2200~2700°C 標準添加法により定量</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・乾燥時の突沸が起こらないよう注意
---	---

図 4.2.15(3) 亜鉛の ICP 発光分光分析法 (JIS K 0102 53.3)

<p>前処理後の検液 ↓ 前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか (硝酸溶液 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>ICP 発光分光分析 波長 : 213.856 nm 低濃度の場合は、キレートキシレン抽出 (JIS K0102 52.4 の備考 10) による内標準法 (Y) を用いてもよい</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・超音波ネブライザーを用いるときは、メモリー効果に注意 ・共存物質によるスペクトル干渉に注意 ・プラズマへの導入が定量的でない場合は内標準法による ・内標準元素は検液に含まれないことを確認 ・共存物質が多い場合は標準添加法により定量する
--	--

図 4.2.15(4) 亜鉛の ICP 質量分析法 (JIS K 0102 53.4)

<p>前処理後の検液 ↓ 前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか (硝酸溶液 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>ICP 質量分析 ↓ 装置のイオン源は高周波プラズマと同等のもの 測定質量 : 66, 68, 64 内標準元素は、Y、In、Bi 内標準法により定量</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none">・内標準元素は Zn の測定質量に近い Y が適切・内標準元素は検液に含まれないことを確認・共存物質のスペクトル干渉に留意 (SO₂、SS など)・共存物質が多い場合は標準添加法により定量する
--	--

(16) ふっ化物

図 4.2.16(1) ふっ化物の吸光光度法 (JIS K 0102 34.1
ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法)、イオン電極法 (JIS K 0102 34.2)

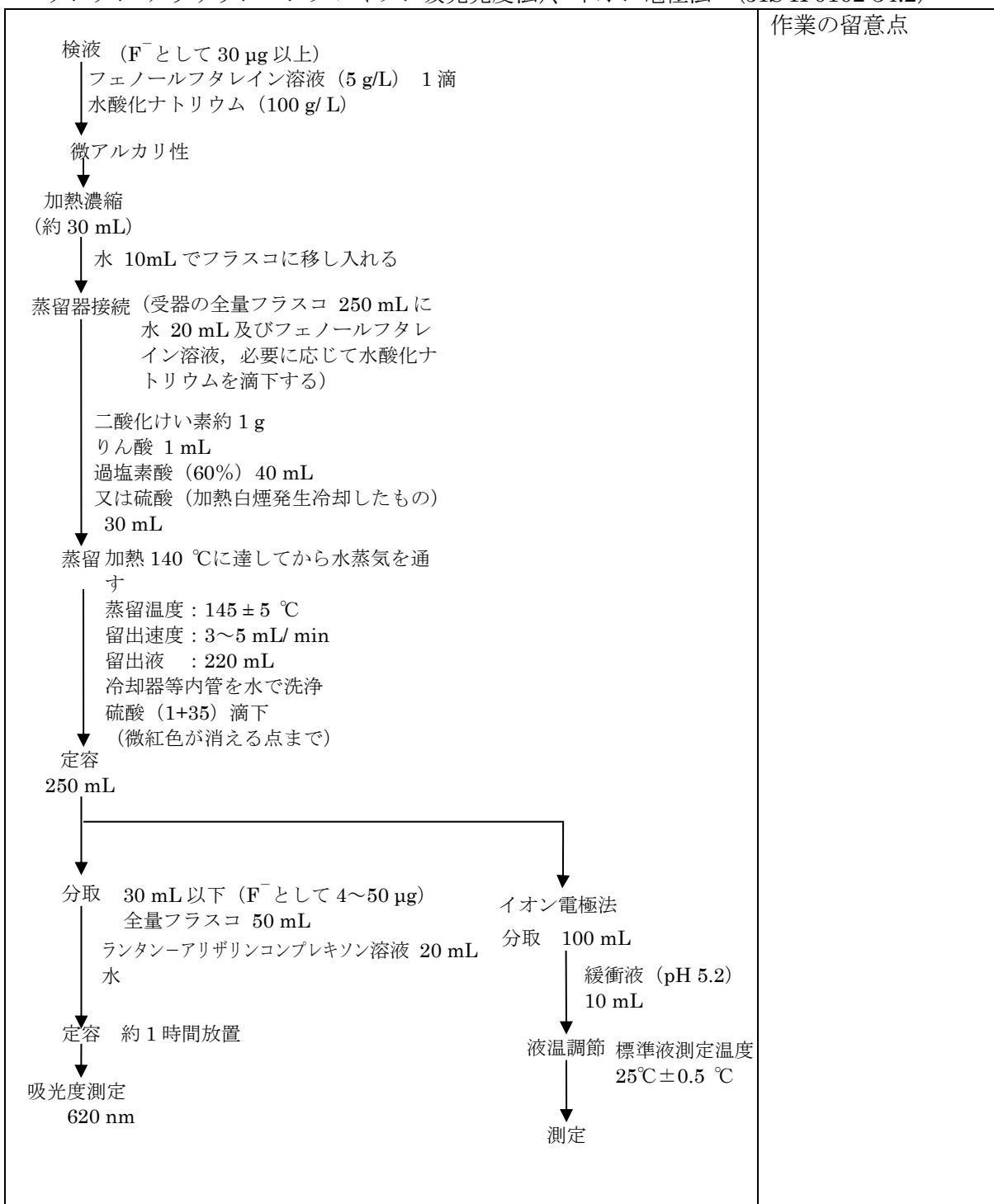
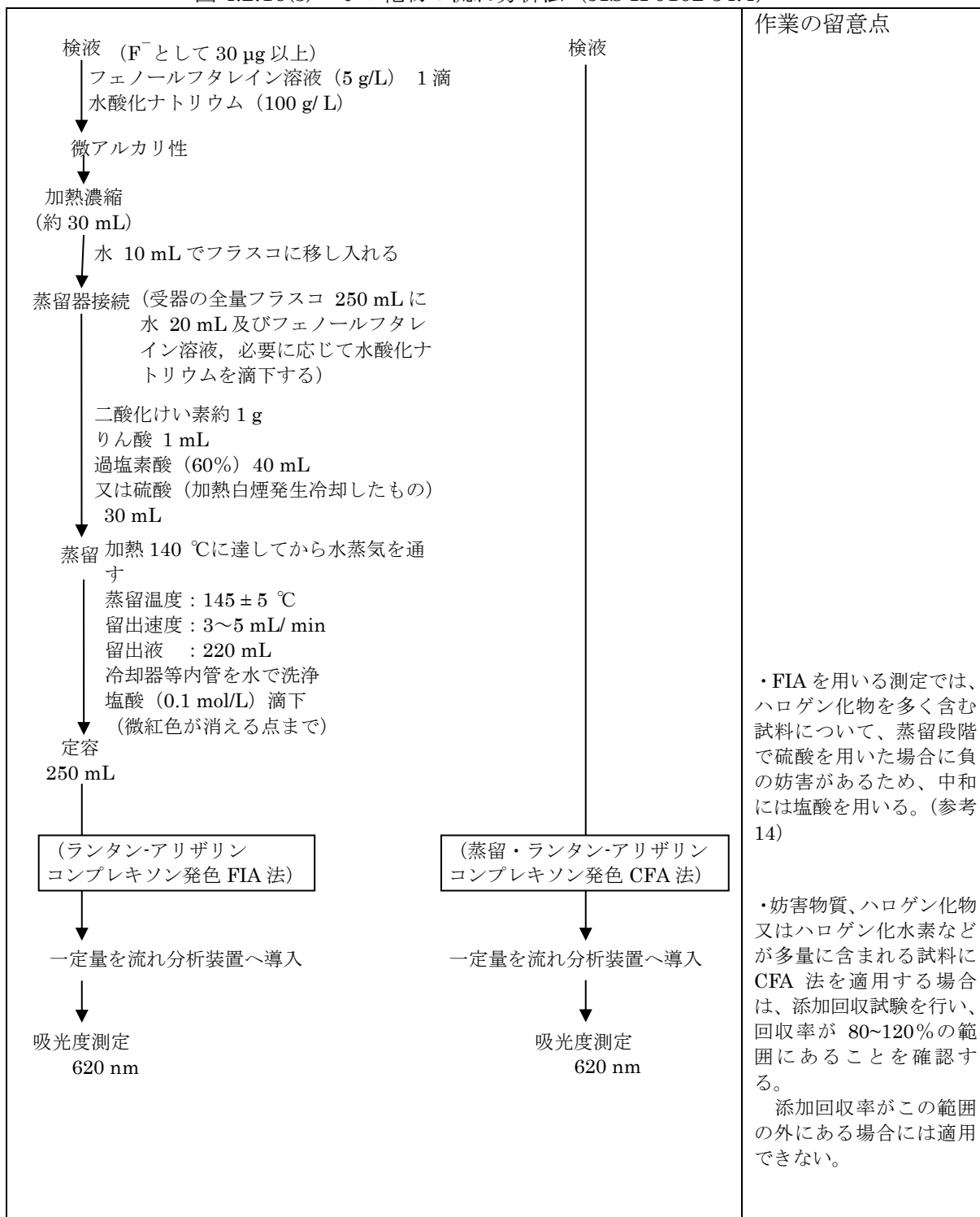


図 4.2.16(2) ふっ化物のイオンクロマトグラフ法
(JIS K 0102 34.3)

<p>検液 (F⁻として 30 µg 以上)</p> <p>↓</p> <p>フェノールフタレイン溶液 (5 g/L) 1 滴 水酸化ナトリウム (100 g/L)</p> <p>↓</p> <p>微アルカリ性</p> <p>↓</p> <p>加熱濃縮 (約 30 mL)</p> <p>↓</p> <p>水 10 mL でフラスコに移し入れる</p> <p>↓</p> <p>蒸留器接続 (受器の全量フラスコ 250 mL に 水 20 mL 及びフェノールフタレ イン溶液, 必要に応じて水酸化ナ トリウムを滴下する)</p> <p>↓</p> <p>二酸化けい素約 1 g りん酸 1 mL 過塩素酸 (60%) 40 mL 又は硫酸 (加熱 白煙発生冷却したもの) 30 mL</p> <p>↓</p> <p>蒸留 加熱 140 °C に達してから水蒸気を通す 蒸留温度 : 145~150 °C 留出速度 : 3~5 mL/ min 留出液 : 220 mL 冷却器等内管を水で洗浄</p> <p>↓</p> <p>定容 250 mL</p> <p>↓</p> <p>一定量をイオンクロマトグラフへ導入</p> <p>クロマトグラム上のふっ化物イオンの保持時間に相 当するピーク (面積又は高さ) について、指示値を 読み取る</p>	<p>作業の留意点</p> <p>・イオンクロマトグ ラフ法は、JIS K 0102 34.1 c) の蒸留操作を 行った後に適用する。</p>
---	--

図 4.2.16(3) ふっ化物の流れ分析法 (JIS K 0102 34.4)



(17) ベリリウム又はその化合物

図 4.2.17(1) ベリリウムのフレイム原子吸光法 (廃棄物告示別表第七)

<p>検液 (Be 5 μg 以上を含む)</p> <p>↓</p> <p>JIS K 0102 5.5 の前処理法</p> <p>↓</p> <p>加熱分解</p> <p>↓</p> <p>加熱濃縮 (乾固近くまで)</p> <p>↓</p> <p>塩酸 水</p> <p>↓</p> <p>定容 50 又は 100 mL (塩酸 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>↓</p> <p>原子吸光分析 フレイム (一酸化二窒素-アセチレン) 波長: 234.9 nm</p>	<p>作業の留意点</p>
---	---------------

図 4.2.17(2) ベリリウムの電気加熱原子吸光法 (廃棄物告示別表第七)

<p>検液 (Be 1 μg 以上)</p> <p>↓</p> <p>JIS K 0102 5.5 の前処理法</p> <p>↓</p> <p>加熱分解</p> <p>↓</p> <p>加熱濃縮 (乾固近くまで)</p> <p>↓</p> <p>硝酸 水</p> <p>↓</p> <p>定容 50 又は 100 mL (硝酸 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>↓</p> <p>電気加熱原子吸光分析 カーボン炉又は金属炉 (乾燥, 灰化, 原子化) 波長: 234.9 nm マトリックスモディファイヤー として硝酸マグネシウムを添加</p>	<p>作業の留意点</p> <p>・測定は JIS K 0102 54.2 に定める操作に従う</p>
---	---

図 4.2.17(3) ベリリウムの ICP 発光分光分析法 (廃棄物告示別表第七)

<p>検液 (Be 2~3 µg 以上を含む)</p> <p>↓ JIS K 0102 5.5 の前処理法</p> <p>加熱分解</p> <p>↓</p> <p>濃縮 (乾固近くまで)</p> <p>↓ 硝酸 内標準液として Y 溶液を添加</p> <p>↓ 水</p> <p>定容 50 又は 100 mL (塩酸 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>↓</p> <p>ICP 発光分光分析</p> <p>波長 : 234.861 nm、313.042 nm、313.107 nm Y : 371.029 nm 内標準法で、Be と Y の比から定量 共存物質が多い場合、標準添加法による</p>	<p>作業の留意点</p>
--	---------------

図 4.2.17(4) ベリリウムの ICP 質量分析法 (廃棄物告示別表第七)

<p>検液 (Be 2~3 µg 以上を含む)</p> <p>↓ JIS K 0102 5.5 の前処理法</p> <p>加熱分解</p> <p>↓</p> <p>濃縮 (乾固近くまで)</p> <p>↓ 硝酸 水</p> <p>定容 50 又は 100 mL (硝酸 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>↓</p> <p>ICP 質量分析</p> <p>測定質量 : 9 内標準法により定量 内標準元素は Y(Ga,Ge) 塩濃度が高い場合は標準添加法により定量</p>	<p>作業の留意点</p> <p>・測定は JIS K 0102 52.5 に定める操作に従う</p>
--	---

(18) クロム又はその化合物

図 4.2.18(1) クロムの吸光光度法 (JIS K 0102 65.1.1 ジフェニルカルバジド吸光光度法)

<p>検液 (前処理済み)</p> <p>↓ 適量 (Cr 2 ~ 50 µg) をビーカーにとる</p> <p>↓ H₂SO₄ (1 + 9) 3 mL</p> <p>加熱, 白煙発生</p> <p>↓ 放冷</p> <p>残留物</p> <p>↓ 水 30 mL</p> <p>加熱溶解</p> <p>↓ KMnO₄ 溶液(3 g/L) 滴下</p> <p>↓ 赤色状で数分間煮沸</p> <p>冷却</p> <p>↓ 尿素溶液 (200 g/L) 10 mL</p> <p>↓ NaNO₂ (20 g/L) 1 滴ずつかきまぜ</p> <p>↓ ながら加え, MnO₄⁻, MnO₂⁻を分解</p> <p>全量フラスコ (50 mL)</p> <p>↓ 液温 (15 °C)</p> <p>↓ ジフェニルカルバジド溶液 (10 g/L) 1 mL</p> <p>↓ 直ちに振り混ぜ、水を標線まで加える</p> <p>5 分間放置</p> <p>↓</p> <p>吸光度測定</p> <p>540 nm 付近</p>	<p>作業の留意点</p> <p>空試験操作</p> <p>水 30 mL</p> <p>↓ H₂SO₄ (1 + 9) 3 mL</p> <p>全量フラスコ (50 mL)</p> <p>↓ 液温 (15 °C)</p> <p>↓ ジフェニルカルバジド溶液 (10 g/L) 1 mL</p> <p>↓ 直ちに振り混ぜ、水を標線まで加える</p> <p>5 分間</p> <p>↓</p> <p>吸光度測定</p> <p>対照液 : 540 nm</p>
--	--

図 4.2.18(2) クロムのフレイム原子吸光法 (JIS K 0102 65.1.2)

<p>前処理後の検液</p> <p>↓ 前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか</p> <p>↓</p> <p>原子吸光分析</p> <p>波長 : 357.9 nm</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・共存物が多い場合は標準添加法により定量
---	--

図 4.2.18(3) クロムの電気加熱原子吸光法 (JIS K 0102 65.1.3)

<p>前処理後の検液</p> <p>↓ 前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか</p> <p>↓</p> <p>電気加熱原子吸光分析</p> <p>波長 : 357.9 nm</p> <p>乾燥温度 100~120°C、灰化温度 500~600°C、原子化温度 2400~2900°C)</p> <p>標準添加法により定量</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・乾燥時の突沸が起こらないよう注意
---	---

図 4.2.18(4) クロムの ICP 発光分光分析法 (JIS K 0102 65.1.4)

<p>前処理後の検液</p> <p>↓</p> <p>前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか</p> <p>↓</p> <p>ICP 発光分光分析</p> <p>波長 : 206.149 nm</p> <p>内標準法 (Y) を用いてもよい</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・超音波ネブライザーを用いるときは、メモリー効果に注意 ・スペクトル干渉がないことを確認 ・プラズマへの導入が定量的でない場合は内標準法による ・内標準元素が検液に含まれないことを確認 ・共存物質が多い場合は標準添加法により定量する
--	--

図 4.2.18(5) クロムの ICP 質量分析法 (JIS K 0102 65.1.5)

<p>前処理後の検液</p> <p>↓</p> <p>前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか (硝酸溶液 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>↓</p> <p>ICP 質量分析</p> <p>装置のイオン源は高周波プラズマと同等のもの</p> <p>測定質量 : 53、52、50</p> <p>内標準元素は、Y、Ga、Ge</p> <p>内標準法により定量</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・内標準元素は Cr の測定質量に近い Y が適切 ・内標準元素が検液に含まれないことを確認 ・共存物質のスペクトル干渉に留意 (ClO, ArC など) ・共存物質が多い場合は標準添加法により定量する
---	--

(19) ニッケル又はその化合物

図 4.2.19(1) ニッケルの吸光度法
(JIS K 0102 59.1 ジメチルグリオキシム吸光度法)

<p>検液 (前処理済み) → 空試験 水 50 mL</p> <p>↓</p> <p>定量範囲 (Ni 2~50 µg) くえん酸水素二アンモニウム溶液 (100 g/L) 5 mL アンモニア水 (1+5) 中和, 2~3 滴過剰に加える (指示薬フェノールフタレイン溶液)</p> <p>↓</p> <p>水を加えて 100 mL (弱アンモニアアルカリ性)</p> <p>↓</p> <p>ジメチルグリオキシム-エタノール溶液 (1 g/100 mL) 2 mL CHCl₃ 10 mL 1 分間激しく振り混ぜて抽出</p> <p>↓</p> <p>水層 CHCl₃ 5 mL 抽出を 2 回繰り返す</p> <p>↓</p> <p>CHCl₃ 層 アンモニア 水 (1+50) 10~20 mL で洗浄</p> <p>↓</p> <p>CHCl₃ 層 HCl (1+20) 10 mL、2 回目は 5 mL で 1 分間 激しく振り混ぜ (逆抽出)</p> <p>↓</p> <p>HCl 層 飽和 Br 水 2 mL</p> <p>↓</p> <p>約 1 分間放置</p> <p>↓</p> <p>アンモニア 水 (1+1) で中和後 2 mL 過剰に添加 室温以下まで冷却 ジメチルグリオキシム-水酸化ナトリウム溶液 (10 g/L) 2 mL</p> <p>↓</p> <p>定容 25 mL</p> <p>↓</p> <p>吸光度測定 450 nm</p>	<p>作業の留意点</p>
--	---------------

図 4.2.19(2) ニッケルのフレイム原子吸光法 (JIS K 0102 59.2)

<p>前処理後の検液</p> <p>↓</p> <p>前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか (硝酸溶液 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>↓</p> <p>原子吸光分析</p> <p style="text-align: center;">波長 : 232.0 nm</p> <p>共存物質からのニッケルの分離は、カドミウムの原子吸光法 (図 4.2.3(5)) と同じ溶媒抽出法を用いる。</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・共存物質が多い場合は標準添加法を用いる
---	--

図 4.2.19(3) ニッケルの ICP 発光分光分析法 (JIS K 0102 59.3)

<p>前処理後の検液 ↓ 前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか (硝酸溶液 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>ICP 発光分光分析 波長 : 221.647 nm 低濃度の場合は、キレートーキシレン抽出 (JIS K 0102 52.4 の備考 10) による 内標準法 (Y) を用いてもよい</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 共存物質によるスペクトル干渉に注意 ・ プラズマへの導入が定量的でない場合は内標準法による ・ 内標準元素は検液に含まれないことを確認 ・ 共存物質が多い場合は標準添加法により定量する
---	---

図 4.2.19(4) ニッケルの ICP 質量分析法 (JIS K 0102 59.4)

<p>前処理後の検液 ↓ 前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか (硝酸溶液 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>ICP 質量分析 装置のイオン源は高周波プラズマと同等のもの 測定質量 : 58, 60 内標準元素は、Y、In、Bi 内標準法により定量</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 超音波ネブライザーを用いるときは、メモリー効果に注意 ・ 内標準元素は Ni の測定質量に近い Y が適切 ・ 内標準元素は検液に含まれないことを確認 ・ 共存物質のスペクトル干渉に留意 (CaO など) ・ 共存物質が多い場合は標準添加法により定量する
--	---

(20) バナジウム又はその化合物

図 4.2.20(1) バナジウムの吸光光度法
(JIS K 0102 70.1 N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン吸光光度法)

<p>検液 (前処理済み)</p> <p>↓</p> <p>定量範囲 (V 2~50 µg) HNO₃ 5 mL HClO₄ 3 mL</p> <p>↓</p> <p>加熱蒸発 白煙発生処理 乾固近くまで</p> <p>↓</p> <p>放冷</p> <p>水 10 mL 銅 (II) 溶液 (10 g/L) 1 mL KMnO₄ 溶液 (3 g/L) 滴下</p> <p>↓</p> <p>赤色で 5 分間放置</p> <p>分液漏斗 (100 mL) に入れる</p> <p>水で 30 mL BPHA-CHCl₃ 溶液 (2 g/L) 10 mL HCl (2+1) 40 mL</p> <p>↓</p> <p>振とう抽出 (30 秒)</p> <p>CHCl₃ 層</p> <p>↓</p> <p>乾いたろ紙 5B でろ過</p> <p>↓</p> <p>吸光度測定 530 nm</p>	<p>作業の留意点</p>
--	---------------

図 4.2.20(2) バナジウムのフレイム原子吸光法 (JIS K 0102 70.2)

<p>前処理後の検液</p> <p>↓</p> <p>前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか (硝酸溶液 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>↓</p> <p>原子吸光分析</p> <p style="text-align: center;">波長 : 318.4 nm</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・共存物質が多い場合は標準添加法を用いる
---	--

図 4.2.20(3) バナジウムの電気加熱原子吸光法 (JIS K 0102 70.3)

<p>前処理後の検液</p> <p>↓</p> <p>前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか (硝酸溶液 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>↓</p> <p>電気加熱原子吸光分析</p> <p style="text-align: center;">波長 : 318.4 nm 乾燥温度 100~120°C、灰化温度 500~600°C、 原子化温度 2400~3000°C)</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・乾燥時の突沸が起こらないよう注意
---	---

図 4.2.20(4) バナジウムの ICP 発光分光分析法 (JIS K 0102 70.4)

<p>前処理後の検液</p> <p>↓</p> <p>前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか (硝酸溶液 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>↓</p> <p>ICP 発光分光分析</p> <p>波長 : 309.311 nm</p> <p>低濃度の場合は、キレートーキシレン抽出 (JIS K 0102 52.4 の備考 10.1) ~3) 及び備考 12.) による 内標準法 (Y、In、Yb) を用いてもよい</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・共存物質によるスペクトル干渉に注意 ・プラズマへの導入が定量的でない場合は内標準法による ・内標準元素は検液に含まれないことを確認 ・共存物質が多い場合は標準添加法により定量する
--	---

図 4.2.20(5) バナジウムの ICP 質量分析法 (JIS K 0102 70.5)

<p>前処理後の検液</p> <p>↓</p> <p>前処理は図 4.2.3(1)~(4)のいずれか (硝酸溶液 0.1~0.5 mol/L)</p> <p>↓</p> <p>ICP 質量分析</p> <p>装置のイオン源は高周波プラズマと同等のもの</p> <p>測定質量 : 51</p> <p>内標準元素は、Y、In、Bi</p> <p>内標準法により定量</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・内標準元素は V の測定質量に近い Y が適切 ・内標準元素は検液に含まれないことを確認 ・共存物質のスペクトル干渉に留意 (ClO など) ・共存物質が多い場合は標準添加法により定量する
---	--

(21) フェノール類

図 4.2.21 (1) フェノール類の吸光光度法
(JIS K 0102 28.1 4-アミノアンチピリン吸光光度法)

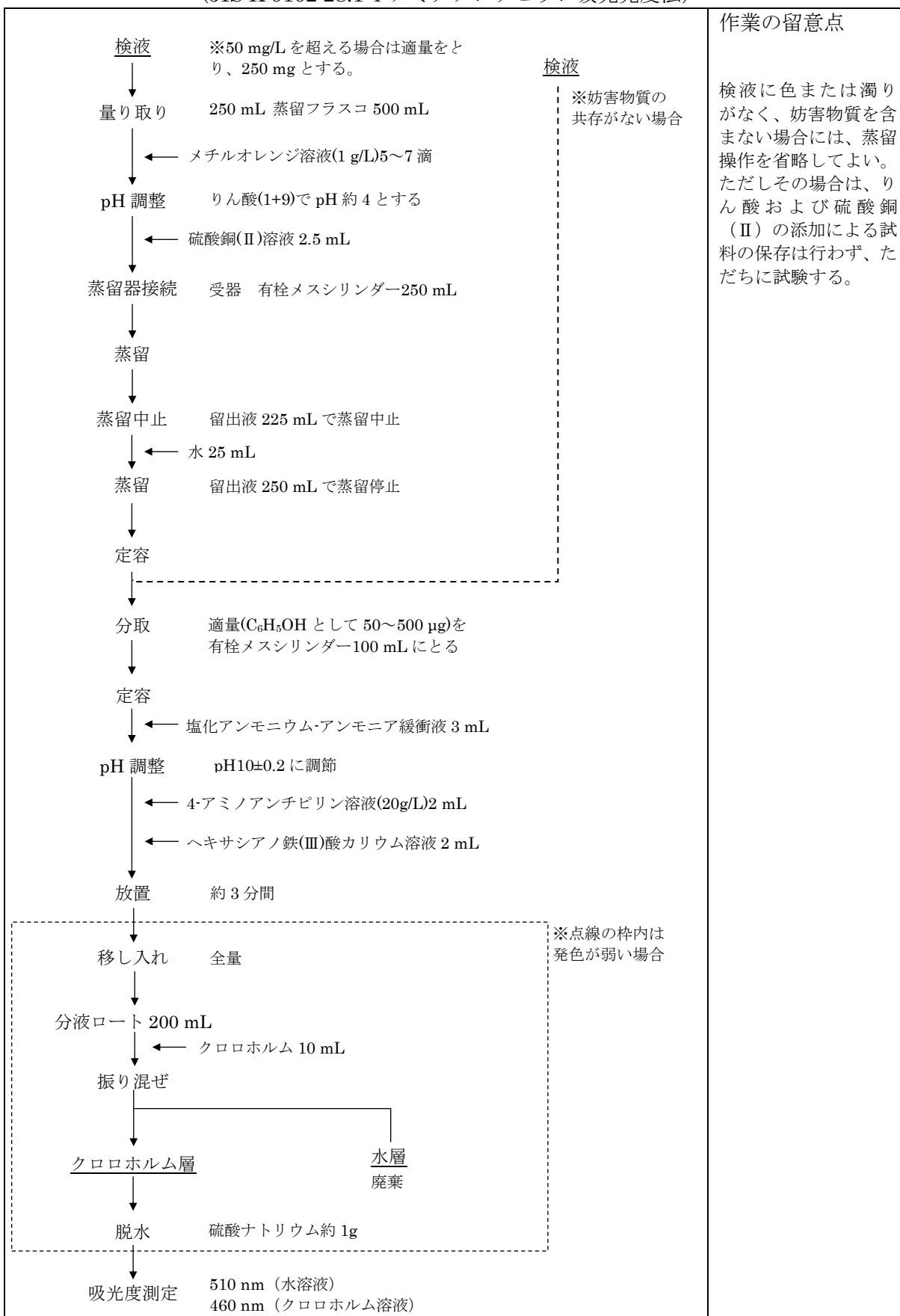
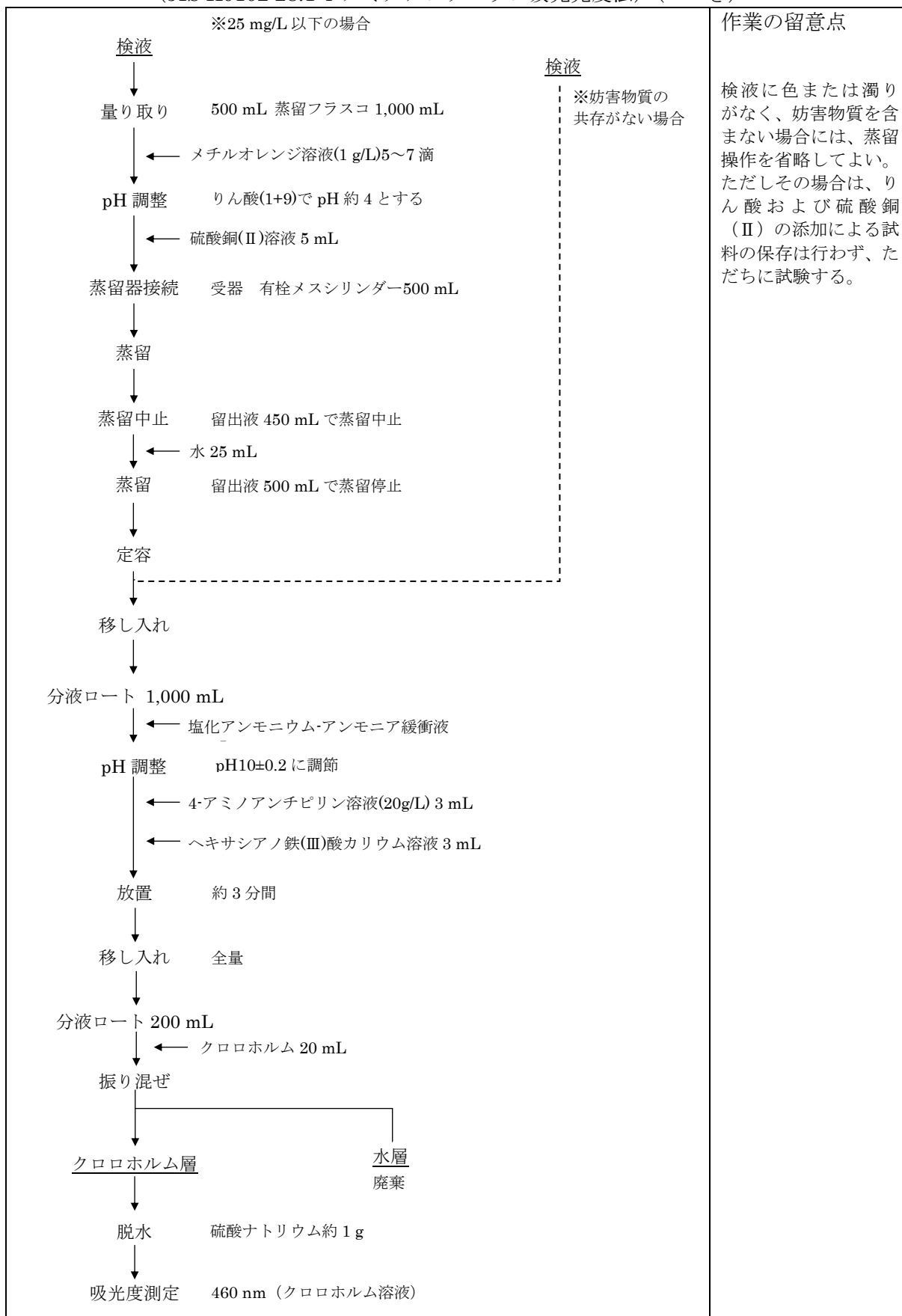


図 4.2.21 (2) フェノール類の吸光度法
(JIS K0102 28.1 4-アミノアンチピリン吸光度法) (つづき)



(22) 1, 4-ジオキサン

図 4.2.22(1) 1,4-ジオキサンの活性炭抽出- (GC/MS) 法 (水質環境基準告示付表 8 第一)

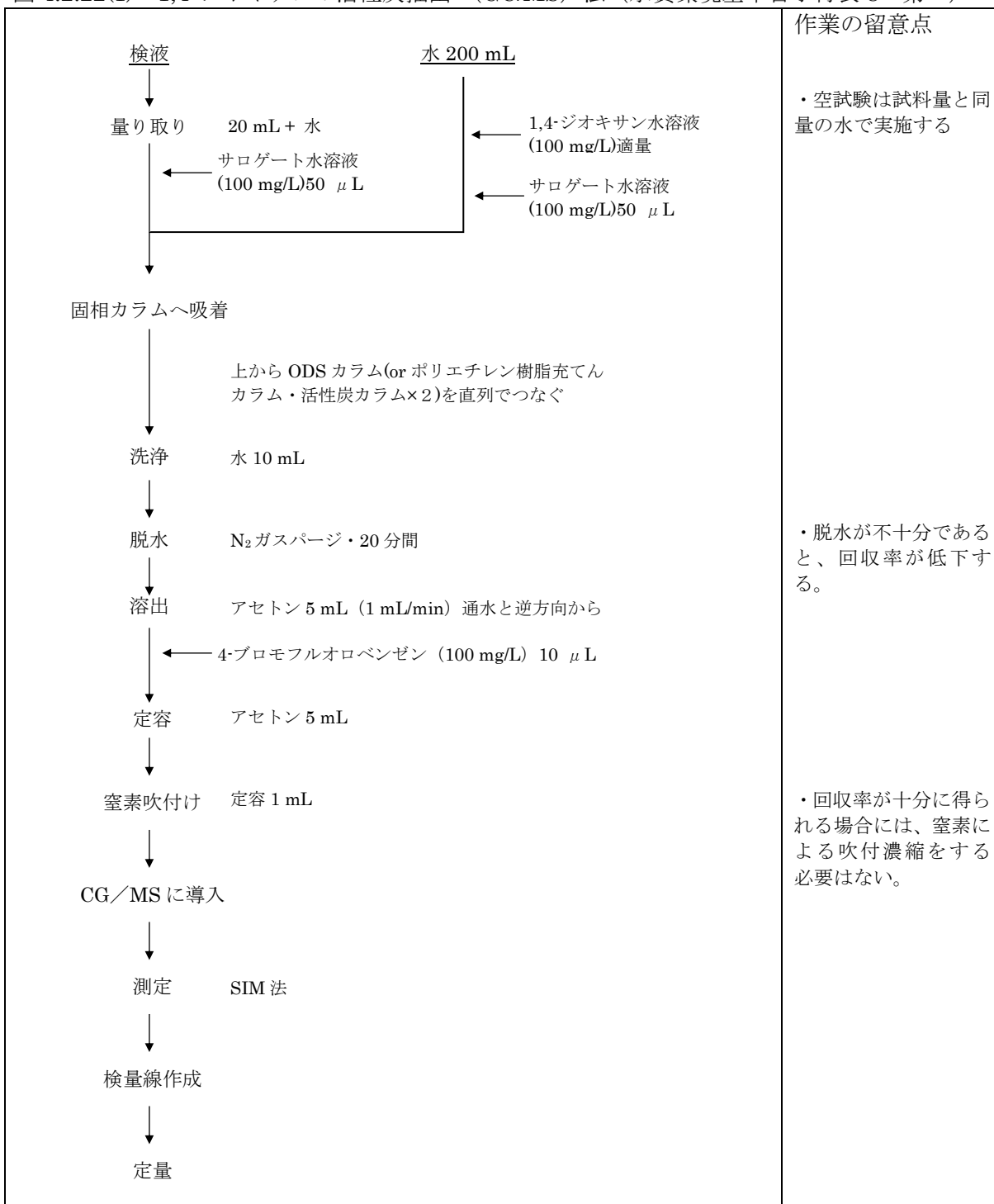


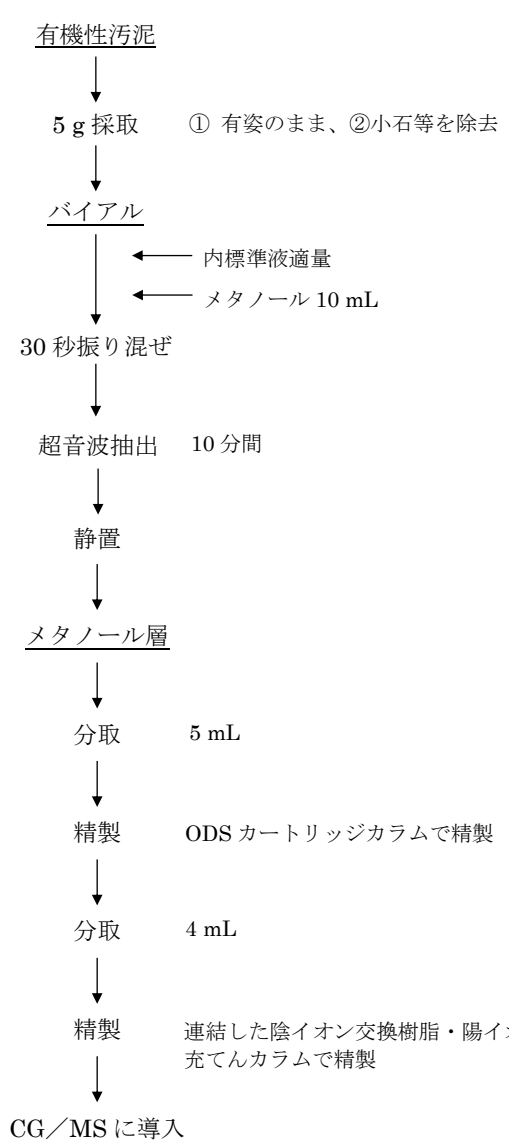
図 4.2.22(2) 1,4-ジオキサンのパージ&トラップ-GC/MS 法（水質環境基準告示付表 8 第二）

<p>VOC の項、図 4.2.10(2)を参照。ただし、試薬、器具および操作は図 4.2.10(2)のとおりであるが、標準液等はメタノールで作成するとよい。この方法により、VOC との同時分析が可能である。</p>	<p>作業の留意点</p>
--	---------------

図 4.2.22(3) 1,4-ジオキサンのヘッドスペース-GC/MS 法（水質環境基準告示付表 8 第三）

<p>VOC の項、図 4.2.10(3)を参照。ただし、試薬、器具および操作は図 4.2.10(3)のとおりであるが、標準液等はメタノールで作成するとよい。この方法により、VOC との同時分析が可能である。</p>	<p>作業の留意点</p>
--	---------------

図 4.2.22(4) 1,4-ジオキサンの超音波抽出-GC/MS 法（廃棄物告示別表第九）

 <pre> graph TD A[有機性汚泥] --> B[5g 採取] B --- C["① 有姿のまま、②小石等を除去"] B --> D[バイアル] E["内標準液適量"] --> D F["メタノール 10 mL"] --> D D --> G[30 秒振り混ぜ] G --> H[超音波抽出 10 分間] H --> I[静置] I --> J[メタノール層] J --> K[分取 5 mL] K --> L[精製 ODS カートリッジカラムで精製] L --> M[分取 4 mL] M --> N["精製 連結した陰イオン交換樹脂・陽イオン交換樹脂充てんカラムで精製"] N --> O[CG/MS に導入] </pre>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 試料が固まっているときには、ガラス棒を用いて粉碎する ・ 所定量のメタノールが得られない場合には、遠心分離を行うことにより上澄み液を得る
---	---

* マニュアルの留意事項の参考一覧

「産業廃棄物の検定方法に係る分析操作マニュアル」留意事項の参考資料

参考 1 溶媒量に対する容器容量

(1) 門木ら、再生材の溶出試験の検討と廃棄物の分析事例、廃棄物資源循環学会研究討論会発表資料(2010)

http://jsmcwm.or.jp/wastest/2010_toronkai_4.pdf

以下のデータから、容器容量は溶媒量の 2 倍程度（空隙率 50%）とすることが望ましい。

● 容器容量 : 480mL

試料量 (g)	20.5	24	33.6	43.2
水 (mL)	205	240	336	432
空隙率 (%)	57	50	30	10

● 振とう時間 : 6時間

● 容器 : 縦置き

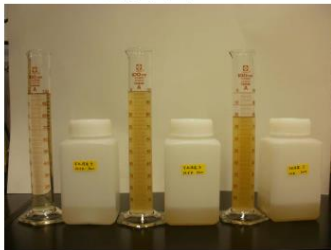
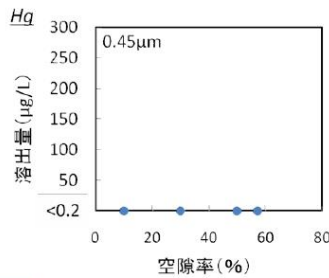
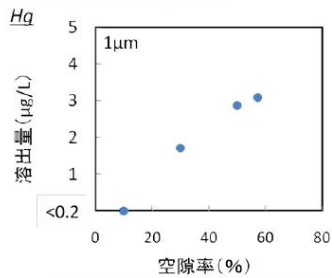
● 振とう方向 : 横方向

● 遠心分離 : 3000rpm、20min

● ろ過 : 吸引ろ過

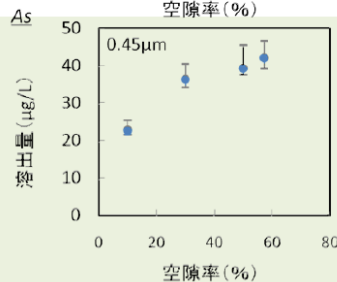
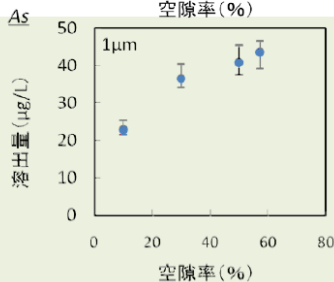
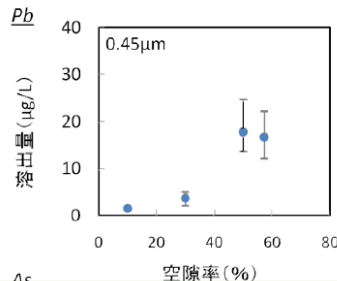
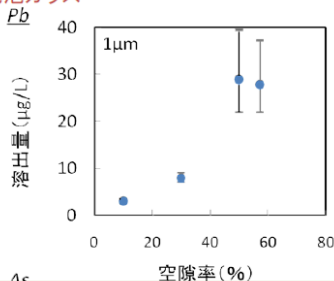
● 1 μm GFP で 200ml ろ過した後、0.45 μm メンブランフィルターで 100ml ろ過

下水終末処理場脱水汚泥



左より、空隙率10%、30%、50%で溶出した時の、ろ液(1 μm GFP)

発泡ガラス



(2) 平成 21 年度産業廃棄物の検定方法等の検討業務報告書

以下のデータによれば、空隙率が 30%と 60%では差がないが、86%では低値になることが示された。60%でもよいと考えられるが、「概ね 50%」が妥当だと判断される。

検討項目	条件	下水汚泥 ①		燃え殻 ①		燃え殻 ③	ばいじん ③
		As	T-Hg	Cr6+	Pb	As	As
環告13号	-	0.16	0.0029	0.10	0.012	0.034	2.2
環告46号	-	0.62	0.0031	0.055	0.012	0.043	2.1
スラグ等の化学試験法(成型体の再生材)	-	-	-	-	-	-	-
振とう容器と溶媒量 (溶媒/容器容積比)	溶媒/容器容積比86% 30g/300mL(350mL)	0.092	0.0014	0.084	0.009	-	1.8
	溶媒/容器容積比60% 30g/300mL(500mL)	0.16	0.0029	0.10	0.012	0.034	2.2
	溶媒/容器容積比30% 30g/300mL-1L容器	0.17	0.0021	0.093	0.016	0.034	2.3
振とう時間	6時間	0.16	0.0029	0.10	0.012	0.034	2.2
	24時間	0.15	0.0014	0.025	<0.001	0.038	2.4
ろ紙の種類	ガラスファイバーろ紙孔径1 μ m	0.18	0.0025	0.094	0.028	-	2.1
	メンブランフィルター孔径0.45 μ m	0.11	0.0016	0.091	0.021	-	2.1
遠心分離(3000rpm)	上澄み分析	0.13	0.0083	0.10	0.098	0.034	2.2
	ろ過作業有り	0.14	0.0026	0.091	0.025	0.033	2.3

単位:mg/L

検討項目	条件	ばいじん ⑤				銻さい ①	溶融スラグ ①
		Cr6+	Pb	T-Hg	Se	Cr6+	Pb
環告13号	-	0.060	390	0.13	0.016	0.10	0.28
環告46号	-	0.051	240	0.12	0.019	0.10	0.26
スラグ等の化学試験法(成型体の再生材)	-	-	-	-	-	-	-
振とう容器と溶媒量 (溶媒/容器容積比)	溶媒/容器容積比86% 30g/300mL(350mL容器)	0.045	290	0.098	0.008	0.086	0.19
	溶媒/容器容積比60% 30g/300mL(500mL容器)	0.060	390	0.13	0.016	0.10	0.28
	溶媒/容器容積比30% 30g/300mL(1L容器)	0.062	440	0.21	0.014	0.12	0.28
振とう時間	6時間	0.060	390	0.13	0.016	0.10	0.28
	24時間	0.044	190	0.0076	0.021	0.091	0.16
ろ紙の種類	ガラスファイバーろ紙孔径1 μ m*	-	-	-	-	(0.10)	-
	メンブランフィルター孔径0.45 μ m*	-	-	-	-	(0.083)	-
	ガラスファイバーろ紙孔径1 μ m	0.076	320	0.16	0.016	0.11	0.26
	メンブランフィルター孔径0.45 μ m	0.074	260	0.14	0.011	0.10	0.21
遠心分離(3000rpm)	上澄み分析	0.062	890	0.47	0.017	0.11	0.45
	ろ過作業有り	0.055	480	0.18	0.017	0.093	0.33

単位:mg/L

検討項目	条件	土壌 ①	土壌 ②
		PCB	PCB
環告13号	-	0.064	0.012
環告46号	-	0.025	0.0008
スラグ等の化学試験法(成型体の再生材)	-	-	-
振とう容器と溶媒量 (溶媒/容器容積比)	溶媒/容器容積比83% 50g/500mL(600mL容器)	0.043	0.012
	溶媒/容器容積比50% 50g/500mL(1L容器)	0.064	0.012
振とう時間	6時間	-	-
	24時間	-	-
ろ紙の種類	ガラスファイバーろ紙孔径1 μ m*	0.071	0.014
	メンブランフィルター孔径0.45 μ m*	-	-
	ガラスファイバーろ紙孔径1 μ m	0.071	0.014
	メンブランフィルター孔径0.45 μ m	0.011	0.0009
遠心分離(3000rpm)	上澄み分析	0.14	0.025
	ろ過作業有り	0.088	0.0091

単位:mg/L

参考2 振とう方向

門木ら、再生材の溶出試験の検討と廃棄物の分析事例、廃棄物資源循環学会研究討論会発表資料(2010)、http://jsmcwm.or.jp/wastest/2010_toronkai_4.pdf

以下のデータから、横振とうより縦振とうの方が、溶出濃度が低くなる。縦振とうは振とうが十分に行われていないことが問題であった。

● **振とう方向** : 横方向、縦振とう

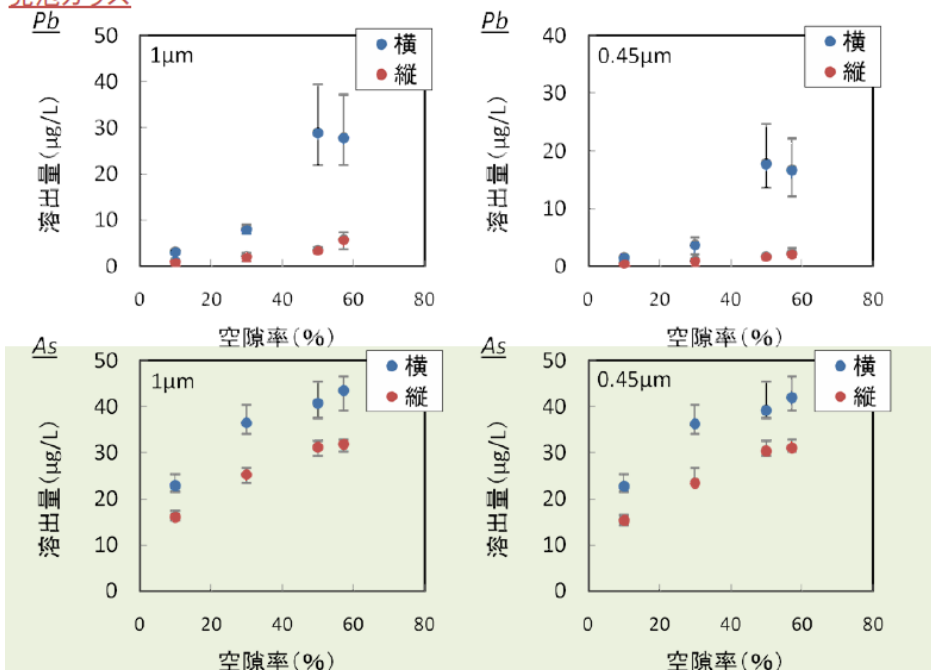
● **容器容量** : 480mL

試料量 (g)	24
水 (mL)	240
空隙率 (%)	50

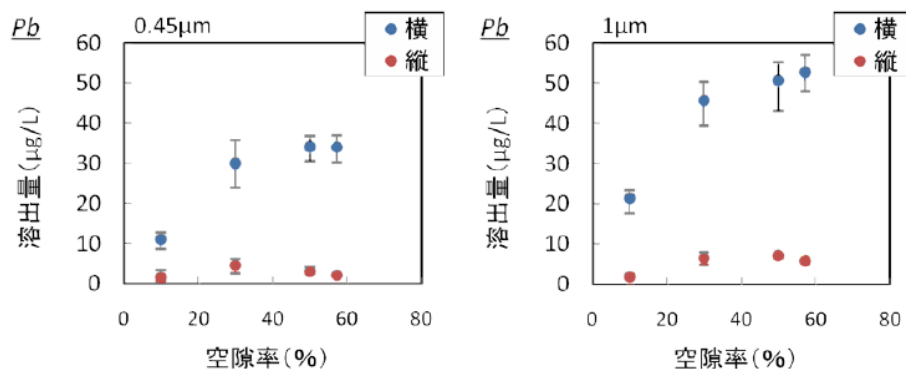
● **振とう時間** : 6時間

● **容器** : 縦置き

発泡ガラス



溶融スラグ



参考3 固液分離方法及び遠心分離の規定

固液分離方法として、従来のろ過のみから、遠心分離方法を採用した理由は以下のとおり。

- ① 従来、ろ過困難な場合に遠心分離を採用することになっていたが、ろ過困難の判断が測定者により異なることから、遠心分離操作を追加した。
- ② 遠心分離操作により、ろ紙への固体の負荷が少なくなり、固液分離操作が分析者の違いによる差が少なくなる。
→室内精度及び室間精度の向上。
- ③ 遠心分離の性能は、装置の回転半径と回転数により決まるため、装置性能を一定にするため、重力加速度を規定する。(3000 G への変更で、3000 rpm に相当する回転半径は 30 cm)
→室間精度の向上

検討委員会では、検定方法の精度向上を重要なポイントと考える意見が大勢であり、回転数から重力加速度へ変更することとなった。溶出液の作成では、500mL 以上を必要とするため、大きい容量の遠心分離容器が望ましい。

参考4 ろ紙の材質（メンブランフィルターの採用）

ガラス繊維ろ紙からメンブランフィルターに変更した理由は以下のとおり。

- ① ガラス繊維ろ紙に比べて、メンブランフィルターの 1 μm 粒子の捕捉性能は一定している。
→室内精度及び室間精度の向上
- ② なお、ろ紙孔径を 0.45 μm とすることも検討されたが、廃棄物と土壌とは特性が異なり、廃棄物は浸出水への影響評価を考えることが重要であること、また安全側での判定基準と考えられることから、0.45 μm のろ紙孔径を採用するための妥当な（合理的な）説明ができないことから、採用されなかった。

参考5 ろ紙の材質（目的成分の吸着がないものを選択）

次の2つの参考資料よりろ紙の材質について規定した。メンブランフィルター（MF）でも農薬類の吸着が起こる可能性があること、PTFEを用いることが推奨される結果が得られたがすべてのろ紙メーカー・ろ紙製品を検討していないこと、目的物質に対して吸着の生じるろ紙材質が異なることから、材質の規定ができず、結果として、「目的成分の吸着が起こらない材質」の記述となった。

- ① 井上豪ら、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法（環境庁告示第13号）」で用いるフィルターの種類が測定結果に及ぼす影響、第22回廃棄物資源循環学会研究発表会、E3-2（2011）
- 有機バインダーを含むガラス繊維ろ紙では有機リンの吸着が起こる
 - MF（セルロース系）でも吸着が起きる可能性がある
 - 特にEPNの吸着が大きく、ガラス繊維ろ紙の方が吸着が少ない。
 - PCBも同様にろ紙吸着が起こる。ガラス繊維ろ紙（GFP）の方が吸着が少ない。

比較試験を行ったガラス繊維ろ紙

	製造会社①			製造会社②	
	A	B	C	D	E
質量(g/m ²)	110	55	70	143	139
厚さ(mm)	0.44	0.21	0.21	0.675	0.73
保留粒子径(μm)	1 ^{※1}	0.6 ^{※1}	0.6 ^{※1}	1 ^{※2}	1.2 ^{※2}
有機バインダー処理	無し	無し	有り	無し	無し

※1 JIS P 3801で規定された硫酸バリウムなどを自然ろ過した時の漏洩粒子径により求めたもの
これが0.6μmの場合、吸引る過時には保留粒子径が1μmになるとのこと(A社担当者より)

※2 Particulate retention rating at 98% efficiency (B社ホームページより：測定条件は不明)

比較試験を行ったメンブランフィルター

	製造会社①	製造会社③	
	F	G	H
材質	セルロース混合エステル	PVDF	PTFE
孔径(μm)	0.45	0.45	0.45
膜厚(μm)	145	125	65
透水量(mL/min/cm ²) ^{※3}	45	29	15

※3 Fは25℃、-0.069MPaの条件下、G、Hは20℃68.94kPaの条件下で透水試験を行っている

測定結果

有機リン系農薬等を含む水試料をろ過した際の回収率(ガラス繊維ろ紙)

	A (n=3)	B (n=3)	C (n=3)	D (n=3)	E (n=3)
メチルジメトン	112%	93%	92%	116%	112%
シマジン	94%	103%	91%	102%	102%
メチルパラチオン	100%	99%	78%	104%	105%
チオベンカルブ	91%	95%	66%	96%	95%
パラチオン	93%	94%	57%	92%	92%
EPN	75%	74%	23%	71%	69%

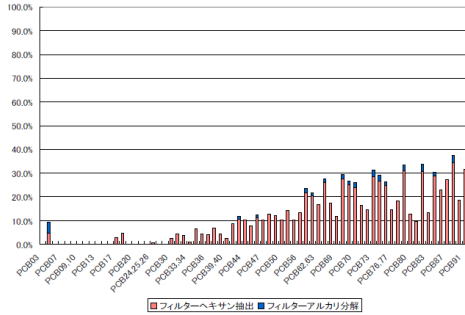
有機リン系農薬等を含む水試料をろ過した際の回収率(メンブランフィルター)

	F (n=3)	G (n=3)	H (n=3)
メチルジメトン	123%	94%	94%
シマジン	111%	102%	102%
メチルパラチオン	57%	97%	95%
チオベンカルブ	41%	93%	87%
パラチオン	33%	98%	94%
EPN	12%	64%	80%

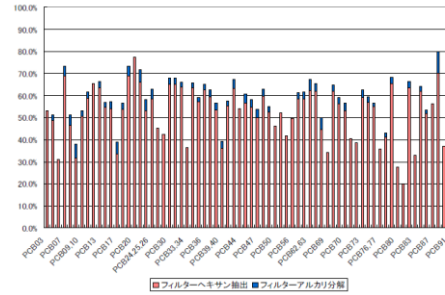
PCBのろ紙吸着

PCBはバインダーのないガラス繊維ろ紙が最も吸着が少なかった。井上らはPCBが溶出してもろ紙や容器に吸着する可能性があることから、含有量試験の検討を促している。しかし、ガラス繊維ろ紙(GFP)では微粒子のろ紙通過がメンブランフィルターより多くなる廃棄物(汚泥)試料もあり、ガラス繊維ろ紙を選択した場合は強い吸引ろ過は望ましくない。一方でメンブランフィルターを選択した場合には、結果の評価において吸着による濃度低下の可能性のあることを認識しておく必要がある。

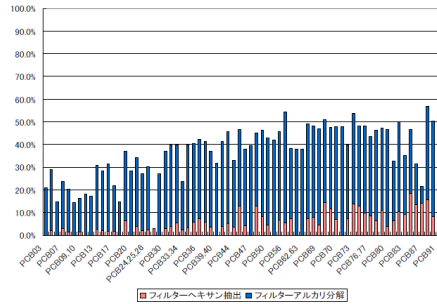
ガラス繊維ろ紙(有機バインダー無し)



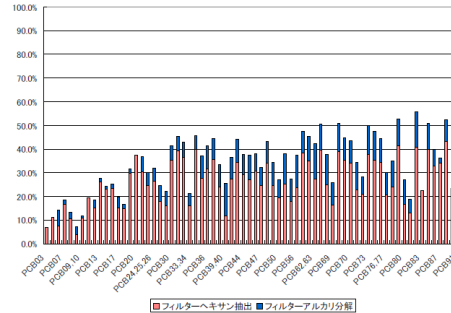
ガラス繊維ろ紙(有機バインダー有り)



メンブランフィルター(セルロース混合エステル製)



メンブランフィルター(PTFE製)



② 平成23年度産業廃棄物の検定方法等検討業務における検討

- チオベンカルブは、バインダーありのガラス繊維ろ紙やセルロース系のメンブランフィルターで60~80%の回収率であり、若干の吸着があった。低濃度になるほど回収率は低下した。
- 有機リンのうち、EPNはろ紙への吸着が著しく多かった。特に、バインダーありのガラス繊維ろ紙やセルロース系のメンブランフィルターでは10%程度の回収率であった。バインダーなしのガラス繊維ろ紙でも50~70%程度、1種のPTFEで50~60%と吸着がみられた。
- 全体として、バインダーなしのガラス繊維ろ紙、PTFEが農薬の吸着が少ないといえる。

濾紙吸着実験結果												
分析項目: マチラハチオン												
定量下限値: 2 μg (濾紙含有) 注)												
濾紙				基準値1/10量添加		基準値1/2量添加		基準値量添加				
				ろ液分析		ろ液分析		ろ液分析		ろ紙分析		
種類	材質等	メーカー	品名	濃度(mg/L)	回収率(%)	濃度(mg/L)	回収率(%)	濃度(mg/L)	回収率(%)	濾紙含有(μg)	濾紙(mg/L)	回収率(%)
-	-	-	濾過前液A	0.023	-	0.111	-	0.187	-	-	-	-
-	-	-	濾過前液B	0.021	-	0.104	-	0.195	-	-	-	-
ガラス繊維	バインダー無し	アドバンテック	GA-55	0.020	89.2	0.107	96.2	0.200	107.0	<2	<0.01	<5.1
	バインダー有り	アドバンテック	GS-25	0.017	76.6	0.080	71.5	0.139	74.2	12	0.06	31.7
メンブラン	セルロース	アドバンテック	A100A	0.015	66.9	0.088	79.2	0.162	86.8	<2	<0.01	<5.1
		ミリオア	AAWP	0.017	73.7	0.095	85.6	0.176	94.0	<2	<0.01	<5.1
		GEヘルスケア	ME27	0.016	74.7	0.094	89.9	0.164	84.2	<2	<0.01	<5.1
	PTFE	アドバンテック	H100A	0.023	108.8	0.100	95.4	0.190	97.4	<2	<0.01	<5.1
		ミリオア	JAWP	0.020	88.2	0.107	95.9	0.198	105.9	<2	<0.01	<5.1

注) 定量下限値は抽出、濃縮操作における濾紙の溶解、成分の析出等により、分析可能な値を設定
 ・回収率は、実験直前の濾過前液濃度を「100%」として算出 濾過前液は、実験日によりAとBに分けた。
 ・GA-55、GS-25、A100A、AAWP、JAWPは、濾過前液Aを、H100A、ME27は濾過前液Bを用いて算出した。

参考6 pH及び電気伝導率の測定

pHと電気伝導率の測定を推奨するのは次の理由による。

- ① 溶出液の濃度が高い場合の評価（例えば強アルカリ性あるいは強酸性ではPbや六価クロムの溶出量が多い等）
- ② 金属類の測定で共存物質の影響を受ける場合の参考（塩類除去や希釈の必要性、また標準添加法で定量する必要性の有無等）

参考7 VOCの溶出操作

VOCの検液作成における溶出操作はヘッドスペースを少なくして溶出液中からVOCを揮発させないようにするが、そのためには、予め容器容量を計り、廃棄物＋溶媒の容積が容器容量になるように廃棄物量を求めて量りとする操作によって、極力ヘッドスペースを少なくできる。

参考8 VOCのろ過操作

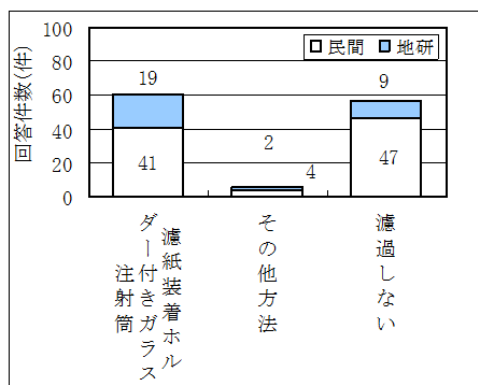
VOCのろ過操作を省略することになった理由は以下のとおり。

- ① 以下の論文で、土壌溶出試験においてVOCの溶出操作後のろ過操作を行う操作によりVOCが揮発し低値になることが示された。
 - ・ 星純也ら、土壌中VOCの簡易迅速測定手法の評価、東京都環境科学研究所年報2007、55-62(2007)
 - ・ 佐々木裕子、東京都における土壌中の重金属やVOC等の簡易迅速分析技術の選定と活用、水環境学会誌、31(8)、415-418(2008)
- ② 平成21年度産業廃棄物の検定方法等検討業務における実験的検討から、ろ過操作の有無による測定値の比較をし、ろ過操作を行わない方が揮発による損失を防げることを確認した。
- ③ 平成21年度産業廃棄物の検定方法等検討業務における分析機関へのアンケート調査の結果、約半数の機関で溶出操作後のろ過操作を行っておらず、その理由として揮発による損失を考慮したためと回答していた。

ろ過しないということは、VOCの揮発が起こる操作を避けるという意味もあり妥当性があること、また操作の簡略化につながることから、ろ過操作なしの採用となった。

検討項目	条件	模擬汚泥 (土壌:砂質)A	模擬汚泥 (土壌:シルト)B	
		トリクロロエチレン	トリクロロエチレン	
環告13号	1回目	0.38	0.16	
	2回目	0.31	0.17	
	3回目	0.24	(0.88)	
	4回目	0.51	0.19	
	5回目	0.45	0.33	
	平均	0.38	0.21(0.35)	
	CV(%)	28.4	37.3(88.5)	
環告46号	1回目	0.28	0.12	
	2回目	0.41	0.11	
	3回目	0.27	0.094	
	4回目	0.29	0.14	
	5回目	0.33	(0.41)	
	平均	0.32	0.17(0.12)	
	CV(%)	18.1	16.6(75.8)	
ろ過無し	1回目	0.33	0.24	
	2回目	0.42	0.31	
	3回目	0.51	0.33	
	4回目	0.46	0.25	
	5回目	0.39	0.19	
	平均	0.42	0.26	
	CV(%)	16.2	21.4	
溶出試験方法の検討項目	-	-	-	
ろ過の有無とろ紙の種類	ろ過有り	ガラスファイバーろ紙孔径1 μ m	0.38	0.21(0.35)
	ろ過無し	メンブランフィルター孔径0.45 μ m	0.34	0.12(0.17)
	ろ過無し	上澄み分析	0.42	0.26

単位:mg/L



参考9 キレート樹脂による分離濃縮法の適用

JIS K 0102 の 2013 年の改正で追加されたキレート樹脂による分離濃縮法は、カドミウム、鉛、銅、亜鉛及びニッケルの準備操作には適用しない。キレート樹脂による分離濃縮法を適用不可としたのは、以下の検討結果による。

藤森英治、水谷 聡「イミノ二酢酸系キレート樹脂を用いる金属類の固相抽出における共存キレート剤による妨害」、第 29 回廃棄物資源循環学会研究発表会、E2-4 (2018)

- 市販のイミノ二酢酸系キレート樹脂を用いて Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Pb を濃縮する際に、ジチオカルバミド酸系キレート薬剤を共存させると、Zn を除く 6 元素で回収率の低下が確認された (図 1)。
- 多元素混合液にキレート試薬としてジエチルジチオカルバミン酸 (DDTC) 1 mM、ニトリロ三酢酸 (NTA) 1 mM、エチドロン酸 (HEDP) 10 mM、及びエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 1 μM を共存させたモデル溶液を用いて添加回収試験を実施したところ、キレート試薬の添加により金属類の回収率低下が認められた (図 2)。
- キレート試薬共存による回収率低下の対策には、検液の前処理として硝酸と過塩素酸とによる分解法を適用すると有効である。

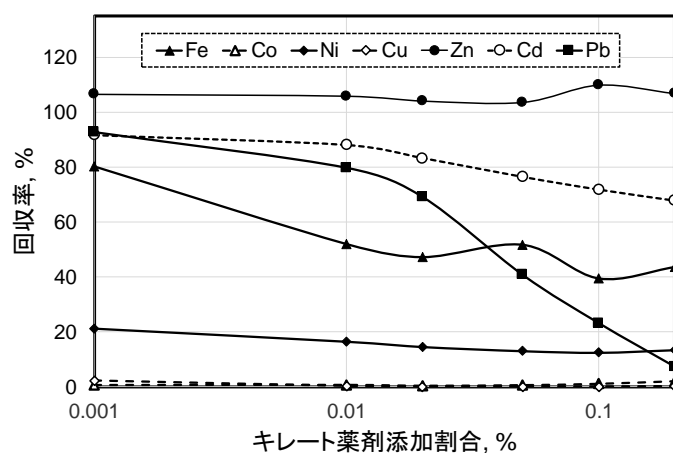


図 1 キレート樹脂濃縮における金属類の回収率のキレート薬剤添加割合による変化

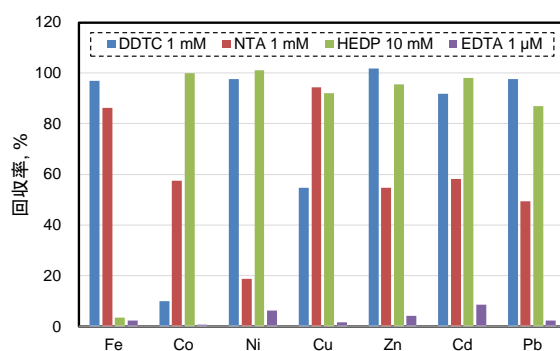


図 2 キレート試薬の共存による金属類の回収率低下

参考10 六価クロムの吸光光度法（逆添加法）

妨害物質を含む試料の六価クロムの分析方法について、平成27~30年度産業廃棄物の検定方法等検討業務で検討した。六価クロムの分析方法の検討として広く採用されているジフェニルカルバジド吸光光度法（以下「標準法」という）による分析で妨害物質の影響が確認された試料に対し、試薬の添加順を変える方法（以下「逆添加法」）が効果的である事例が示された。「標準法」における妨害除去の方法が煩雑で高度な技術を要するのに対し、「逆添加法」では簡便な操作で同等の妨害生物の影響の低減効果が得られた。

表1 各分析法の結果の比較

通し番号	試料名	標準添加 mg/L	全クロム		六価クロム					
			添加前	添加後	逆添加		標準法		鉄共沈	
			mg/L	mg/L	濃度(mg/L)	Cr6+/T-Cr	濃度(mg/L)	Cr6+/T-Cr	濃度(mg/L)	Cr6+/T-Cr
1	ばいじんA	-	2.710	-	2.64	0.97	2.69	0.99	1.94	0.72
2	ばいじんB	-	0.393	-	0.413	1.05	<0.005	0.00	0.095	0.24
3	ばいじんC	-	0.592	-	0.571	0.96	<0.005	0.00	0.137	0.23
4	ばいじんD	-	1.293	-	1.268	0.98	1.23	0.95	0.975	0.75
5	ばいじんE	-	1.307	-	1.280	0.98	0.131	0.10	0.400	0.31
6	ばいじんF	-	0.251	-	0.247	0.98	<0.005	0.00	0.053	0.21
7	ばいじんG	0.6	0.019	0.6215	0.686	1.10	0.629	1.01	0.413	0.66
8	ばいじんH	-	0.376	-	0.317	0.84	<0.005	0.00	0.048	0.13
9	ばいじんI	-	0.388	-	0.287	0.74	0.292	0.75	0.213	0.55
10	ばいじんJ	-	0.663	-	0.580	0.88	<0.005	0.00	0.093	0.14
11	ばいじんK	-	0.440	-	0.430	0.98	<0.005	0.00	0.040	0.09
12	ばいじんL	0.6	0.096	0.7387	0.664	0.90	<0.005	0.03	0.008	0.01
13	ばいじんM	-	0.152	-	0.105	0.69	<0.005	0.01	<0.005	0.00
14	ばいじんO	-	0.254	-	0.256	1.01	0.263	1.03	0.240	0.94
15	ばいじんP	-	0.413	-	0.425	1.03	0.416	1.01	0.256	0.62
16	ばいじんQ	0.06	<0.005	0.0477	0.052	1.08	<0.005	0.00	0.017	0.36
17	ばいじんR	0.06	0.005	0.0640	0.014	0.23	<0.005	0.01	0.021	0.33
18	汚泥A	0.06	0.038	0.0907	0.041	0.46	<0.005	0.00	0.039	0.43
19	汚泥B	0.06	<0.005	0.0596	0.068	1.14	0.081	1.35	0.038	0.64
20	もえがらA	0.06	<0.005	0.0629	0.060	0.95	0.059	0.94	0.026	0.42
21	鉱さいA	0.06	<0.005	0.0668	0.049	0.73	<0.005	0.03	0.020	0.30

定量下限値 全クロム(ICP-MS) 0.005mg/L

定量下限値 六価クロム(吸光光度法) 0.005mg/L

■ Cr6+/T-Crが0.85~1.15の範囲内

■ Cr6+/T-Crが0.85~1.15の範囲内範囲外

赤字 : Cr6+/T-Crが0.5未満

【分析方法】

「逆添加法」:ジフェニルカルバジド吸光光度法(逆添加法)

「標準法」:JIS K 0102 65.2.1 ジフェニルカルバジド吸光光度法

(備考9に記載されている妨害物質の除去操については実施しない。)

「全クロム」:JIS K 0102 65.1.5 ICP 質量分析法

「鉄共沈法」:JIS K 0102 65.2.5 ICP 質量分析法

「標準法」と「逆添加法」とで大きく結果が異なった試料について行った添加回収試験の結果、逆添加法では非常に良好な回収率が得られた。

表2 添加回収試験の結果

通し番号	試料名	標準添加濃度	六価クロム mg/L					
			逆添加			標準法		
			添加後	添加前	添加回収率	添加後	添加前	添加回収率
2	ばいじんB	1.5	1.8294	0.3295	100.0%	0.1345	0.0010	8.9%
3	ばいじんC	1.5	1.9965	0.5713	95.0%	0.0000	0.0020	0.0%
5	ばいじんE	1.5	2.6299	1.2275	93.5%	0.7947	0.1313	44.2%
6	ばいじんF	1.5	1.7816	0.2467	102.3%	0.8506	0.0008	56.7%
8	ばいじんH	1.5	1.7936	0.1827	107.4%	0.0000	0.0010	0.0%
10	ばいじんJ	1.5	2.1158	0.5804	102.4%	0.4090	0.0020	27.1%
11	ばいじんK	1.5	1.8891	0.4304	97.2%	0.0509	0.0016	3.3%
12	ばいじんL	1.5	1.5592	0.0933	97.7%	0.4551	0.0008	30.3%
16	ばいじんQ	1.5	1.3758	0.0157	90.7%	0.0374	0.0037	2.2%

「逆添加法」を行っても分析がうまくいかない試料も散見されるため、原因も含めて更なる検討が必要ではあるが、「逆添加法」が妨害物質の影響を受けにくく、極めて有効な分析方法であることが確認できた。

参考 1 1 As 及び Se の前処理での揮散

As 及び Se の前処理において塩素が共存する際にこれらの元素が揮散する可能性がある。平成 23 年度産業廃棄物の検定方法等検討業務において、検討した結果、NaCl 及び CaCl₂ の 1% 共存下においても、揮散しない結果を得た。ホットプレートでの加熱実験では揮散しないが、直火による加熱・乾固は検討していない。

ICP発光分析	As 188.980	Se 196.026
定量下限 [ppm]	0.05	0.05
希釈 BLK	<0.05	<0.05
ろ過 BLK	<0.05	<0.05
HNO3 BLK	<0.05	<0.05
HNO3+1ppm	1.03	1.05
HNO3(加熱)	1.02	1.03
HNO3(乾固)	1.18	1.05
HCl BLK	<0.05	<0.05
HCl+1ppm	1.05	1.09
HCl(加熱)	1.06	1.07
HCl(乾固)	1.11	0.98
H2SO4 BLK	<0.05	<0.05
H2SO4+1ppm	1.21	1.39
H2SO4(加熱)	1.18	1.38
H2SO4(乾固)	1.17	1.36
NaCl BLK	<0.05	<0.05
NaCl+1ppm	1.03	0.93
NaCl(加熱)	1.03	0.92
NaCl(乾固)	1.03	0.83
CaCl2 BLK	<0.05	<0.05
CaCl2+1ppm	1.01	0.90
CaCl2(加熱)	1.02	0.91
CaCl2(乾固)	1.03	0.92
HCl+H2SO4 BLK	<0.05	<0.05
HCl+H2SO4+1ppm	1.18	1.37
HCl+H2SO4(加熱)	1.18	1.37
HCl+H2SO4(乾固)	1.18	1.38
NaCl+H2SO4 BLK	<0.05	<0.05
NaCl+H2SO4+1ppm	1.03	1.16
NaCl+H2SO4(加熱)	1.05	1.18
NaCl+H2SO4(乾固)	1.06	1.20

参考 1 2 ひ素の前処理

JIS K0102(2013)でひ素の前処理過程にアスコルビン酸を添加することとなった。平成 27~29 年度産業廃棄物の検定方法等検討業務において水素化物発生法で分析する際の留意点について整理することを目的に、廃棄物試料に含まれる可能性がある有機ヒ素に対して、アスコルビン酸の添加量の検討と、湿式分解の温度について検討した。

下図は有機ヒ素標準 (DMA) を添加した試料及び有機物由来の妨害成分が多いと予想される汚泥に対して予備還元試薬の量と湿式分解温度を組み合わせることで試験を行ったものである。

水素化物発生法の前処理操作で、硫酸白煙発生後すぐに分解を終了した場合には、有機ヒ素を含む試料は分解が不十分になる可能性が示唆された。分解時に十分な温度 (本実験では、ホットプレートの表面温度 400℃) で、硫酸白煙発生後の分解時間を十分に保ち、アスコルビン酸添加量が JIS K0102 (2013) の 10 倍量である底質調査法の予備還元条件にすることで、ICP-MS の測定値と近い測定結果が得られた。

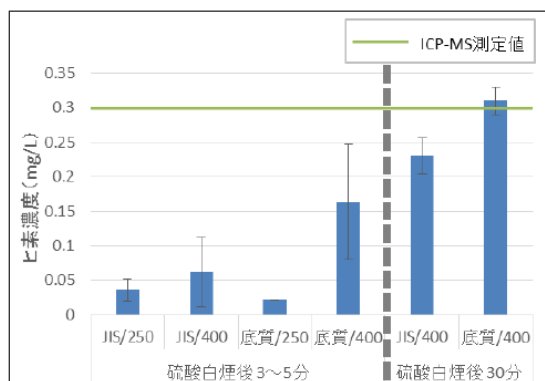
廃棄物試料に対して水素化物発生法を選択する際には、試料性状に十分留意して分析する必要がある。

表 2-4 試験条件

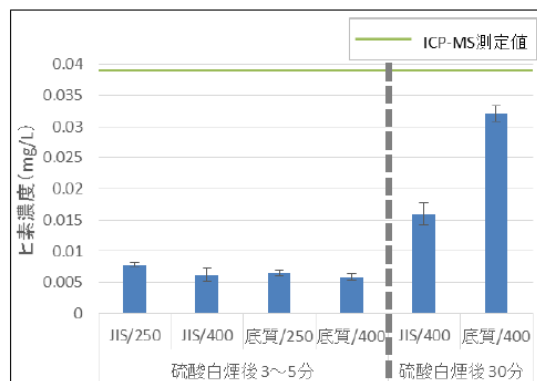
試験条件の略称	分解方法	分解温度℃	予備還元条件
JIS/250	JIS K 0102 61.2	250	JIS K 0102 61.2
JIS/400	JIS K 0102 61.2	400	JIS K 0102 61.2
底質/250	JIS K 0102 61.2	250	底質調査方法 5.9.2
底質/400	JIS K 0102 61.2	400	底質調査方法 5.9.2

表 2-5 水素化物発生-原子吸光法の予備還元試薬

	試薬の種類		JIS K 0102 (2013)	底質調査方法
	予備還元	水	10mL	—
	塩酸	Conc.3mL	(1+1) 6.7mL	
	ヨウ化カリウム溶液 (200g/L)	2mL	4mL 相当*	
	アスコルビン酸溶液 (100g/L)	0.4mL	4mL 相当*	
水素化物発生装置	テトラヒドロほう酸ナトリウム (10g/L)	適量	適量	
	塩酸 (1mol/L)	適量	適量	



標準液



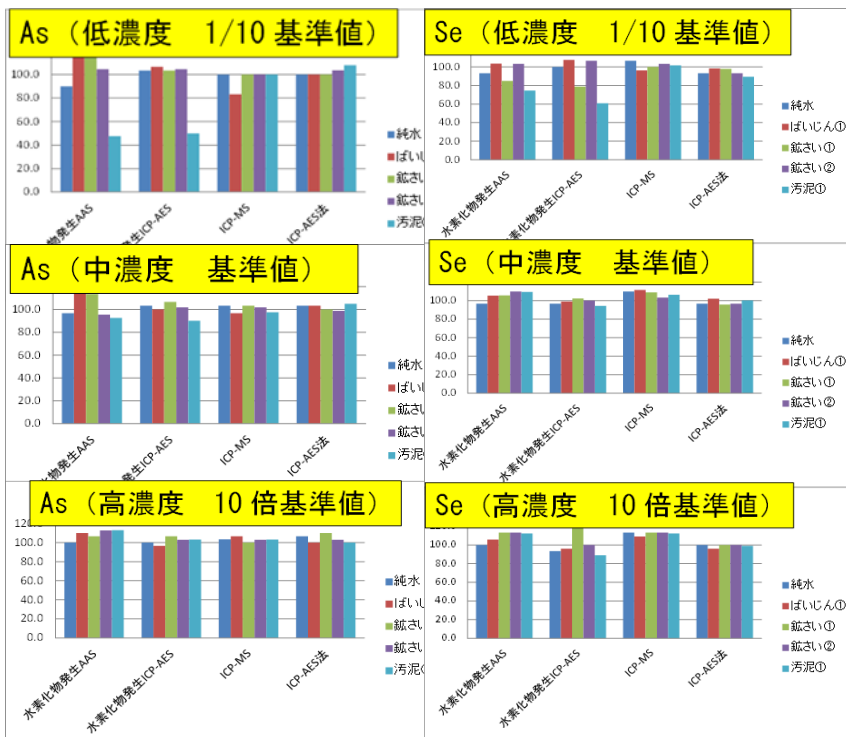
汚泥7

(※横軸、試験条件の略称の詳細は、表 2-4 を参照)

参考 1 3 As 及び Se の ICP 質量分析装置の適用

As 及び Se の測定に
対する ICP 質量分析装
置の適用が可能かどう
か、平成 22 年度及び平
成 23 年度産業廃棄物の
検定方法等検討業務に
おいて検討した。

溶出液に As 及び Se
の標準を添加し、低濃
度～高濃度の濃度範囲
で、公定法（水素化物
発生原子吸光法、水素
化物発生 ICP 発光法）
と ICP 質量分析法、ま
た参考法として ICP 発
光分析直接法を比較し
た結果、低濃度（基準
値 x 1/10）では汚泥の
水素化物発生法（AAS
、AES）が低値であっ
たが、概ね ICP 質量分
析法は水素化物法と一
致した。



上記測定は、コリジョンリアクションガスセル装備で測定したデータである。ICP 質量
分析装置のスペクトル干渉の除去方法は異なるため、各製造メーカーにブラインドサンプ
ルを送付して測定した結果は以下のとおりである。確度の高い結果ではないが、概ねよい
結果となっている。これらの結果を総合すると、As の測定に ICP 質量分析を使用する際
には、各分析機関で Cl や Ca を含む溶液によってスペクトル干渉がないことを確認する必
要がある。

検体	条件	添加濃度 mg/L	想定濃度 mg/L	公定法	分析機関	ECC	Agilent	Perkin Elmer	SII	Thermo Fisher	
					装置	Agilent	Agilent	Perkin Elmer	SII	Thermo Fisher	
						7500ce	7700x	ELAN	ELAN	SPQ 97000	Scientific XSeries2
						コリジョン・リアクションガス 質量数	He	He	He	AsO	H2
汚泥	溶出液	-	0.130	0.130		0.119	0.093	0.112	0.116	0.106	0.112
	条件1	0.001	0.131	0.110		0.143	0.094	0.113	0.114	0.107	0.106
	条件2	0.01	0.140	0.060		0.153	0.103	0.120	0.121	0.115	0.122
	条件3	0.03	0.160	0.080		0.163	0.117	0.141	0.137	0.130	0.140
	条件4	0.1	0.230	0.16		0.253	0.175	0.212	0.203	0.204	0.211
	条件5	0.3	0.430	0.38		0.484	0.342	0.414	0.392	0.390	0.405
	条件6	0.5	0.630	0.58		0.655	0.515	0.616	0.584	0.579	0.607
	条件7	1.0	1.130	0.98		1.309	1.064	1.056	1.021	1.063	1.094
条件8	3.0	3.130	2.7		3.670	2.793	2.918	2.793	2.968	3.039	
ばいじん	13号溶出	-	<0.001	<0.001		0.006	0.000	0.005	0.006	0.000	0.000
	条件1	0.001	0.002	0.001		0.004	0.001	0.005	0.006	0.000	0.000
	条件2	0.01	0.011	0.010		0.012	0.008	0.015	0.015	0.007	0.009
	条件3	0.03	0.031	0.030		0.032	0.026	0.035	0.036	0.027	0.030
	条件4	0.1	0.101	0.10		0.108	0.079	0.111	0.113	0.095	0.099
	条件5	0.3	0.301	0.30		0.324	0.265	0.330	0.336	0.293	0.291
	条件6	0.5	0.501	0.52		0.538	0.450	0.535	0.558	0.492	0.489
	条件7	1.0	1.001	1.0		1.034	0.911	1.060	1.094	0.974	0.963
条件8	3.0	3.001	2.9		3.438	2.889	3.164	3.181	2.907	2.765	
ばいじん	13号溶出	-	<0.001	<0.001		0.008	0.002	0.266	0.035	0.000	0.002
	条件1	0.001	0.001	0.001		0.010	0.001	0.259	0.029	0.000	0.004
	条件2	0.01	0.010	0.010		0.018	0.009	0.248	0.032	0.010	0.012
	条件3	0.03	0.030	0.028		0.039	0.026	0.230	0.051	0.032	0.033
	条件4	0.1	0.100	0.10		0.111	0.083	0.324	0.125	0.107	0.110
	条件5	0.3	0.300	0.23		0.327	0.242	0.499	0.331	0.319	0.321
	条件6	0.5	0.500	0.41		0.483	0.443	0.785	0.533	0.546	0.542
	条件7	1.0	1.000	0.78		1.000	0.817	1.350	1.074	1.108	1.076
条件8	3.0	3.000	2.1		3.170	2.535	3.572	3.208	3.321	3.185	

単位: mg/L

参考 1 4 ふっ化物の流れ分析法の前処理に用いる酸

ハロゲン化物を多く含む試料では、蒸留段階に用いる硫酸の影響で FIA 装置側に負の妨害があり、廃棄物試料への JISK 0102 (2013) の適用にあたり、課題とされていた。平成 29 年度産業廃棄物の検定方法等検討業務等において、蒸留段階に用いる酸を塩酸に変更することで、従来法と比較して良好な結果が得られたことから、JISK0102 (2013) の適用は、蒸留段階に用いる酸の変更により可能であると考えられる。

- 平成 29 年度産業廃棄物の検定方法等検討業務

下図は、蒸留段階で中和の操作に用いる酸を硫酸から塩酸に変更した場合の測定結果である。従来法と比較して良好な結果が得られている。

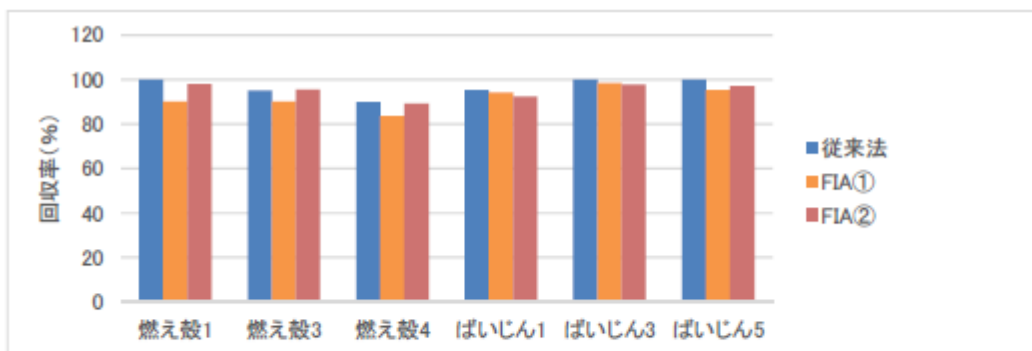


図 2-1 フッ素の流れ分析の結果(回収率)①

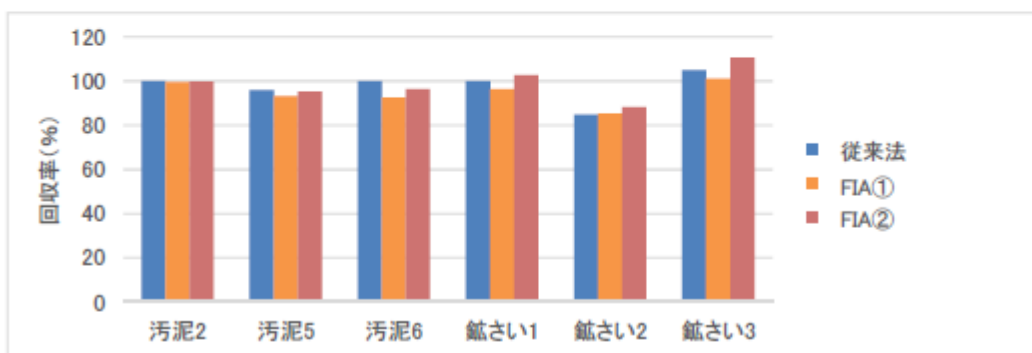


図 2-2 フッ素の流れ分析の結果(回収率)②

- 酒井ら、ふっ化物イオンの FIA 分析における共存イオンの影響

下図は、フッ化物イオン標準液に塩化物イオン及び硫酸イオンが添加された溶液の FIA のチャートである。硫酸イオンが存在する場合、負の妨害があることが明らかである。

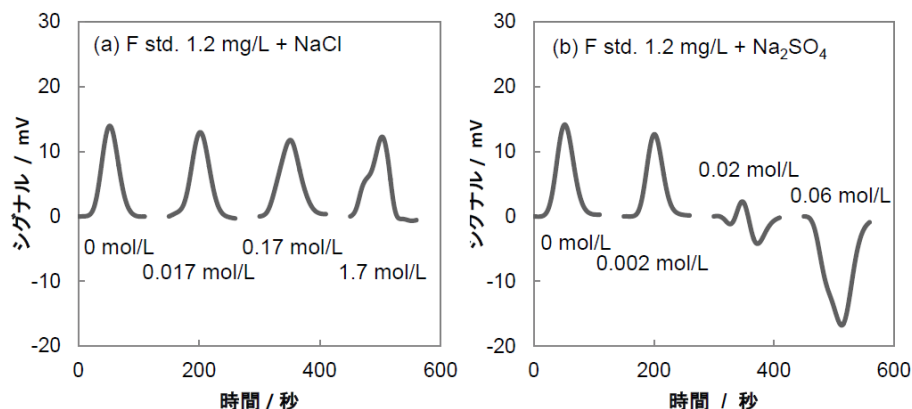


図 2 1.2 mg/L ふっ化物イオン標準液に、塩化イオン(a)及び硫酸イオン(b)を添加した場合の FIA チャート