

IV. 分析法

i. 金属類の分析法

1 対象物質

ベリリウム、銅、亜鉛

2 目標検出下限値及び定量下限値

本分析法の目標検出下限値及び目標定量下限値を表1に示す。

表1 目標検出下限値及び目標定量下限値

	水質 (µg/L)		底質 (mg/kg)		生物 (mg/kg)	
	目標検出 下限値	目標定量 下限値	目標検出 下限値	目標定量 下限値	目標検出 下限値	目標定量 下限値
ベリリウム	0.1	0.3	0.1	0.3	0.1	0.3
銅	0.5	1.5	0.5	1.5	0.5	1.5
亜鉛	5	15	5	15	5	15

3 分析法の概要

表2のいずれかの方法により単元素測定あるいは多元素同時測定を行う。

表2 分析法の一覧表

	単元素測定	多元素同時測定
ベリリウム	電気加熱原子吸光法	ICP 発光分析法
銅	電気加熱原子吸光法	
亜鉛	電気加熱原子吸光法	ICP 質量分析法

- ・電気加熱炉原子吸光法：試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し各元素による原子吸光を測定して定量する。
- ・ICP 発光分析法：試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、各元素による発光を測定して定量する（注1）。
- ・ICP 質量分析法：試料を前処理した後、内標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、各元素と内標準物質のそれぞれの質量／荷電数におけるイオンの電流を測定し、各元素のイオンの電流と内標準物質のイオンの電流との比を求めて定量する。

4 試薬、器具及び装置

(1) 試薬

- ・ベリリウム：定量分析用標準物質または標準物質標準液
- ・銅：定量分析用標準物質または標準物質標準液
- ・亜鉛：定量分析用標準物質または標準物質標準液
- ・水：定量する元素について空試験を行なって使用に支障のないことを確認しておく。
- ・硝酸：有害金属測定用又は同等品
- ・塩酸：有害金属測定用又は同等品
- ・過塩素酸：有害金属測定用又は同等品
- ・硫酸：有害金属測定用又は同等品

(2) 器具及び装置

電気加熱原子吸光法

- ・電気加熱原子吸光分析装置：電気加熱炉方式でバックグラウンド補正が可能なもの
- ・ベリリウム中空陰極ランプ
- ・銅中空陰極ランプ
- ・亜鉛中空陰極ランプ
- ・プッシュボタン式液体用微量体積計または自動注入装置

ICP 発光分析法

- ・同時多元素分析型 ICP 発光分析装置またはシーケンシャル型 ICP 発光分析装置：バックグラウンド補正が可能なもの

ICP 質量分析法

- ・ICP 質量分析計

5 試料の採取・運搬

(1) 水質試料

水質試料は、予め水洗、硝酸（1+10）または塩酸（1+5）による酸洗浄を行い、精製水で濯いだポリエチレン、ポリカーボネートなどの合成樹脂製容器を用い、氷冷・遮光して、実験室へ持ち帰る。分析操作は可能な限り速やかに行い、試料容器中の全量を分析に供試する。やむを得ず保管が必要な場合は、冷暗所（4℃）に置く。

(2) 底質試料

底質試料は、エクマンバージ型採泥器等によって表層泥（0～10 cm）を採取し、目視で
きる夾雑物を除いて、硬質プラスチック製広口試薬瓶、ポリエチレン製袋または箱等に入
れ、氷冷・遮光状態で実験室へ持ち帰る。この試料は、孔径 2 mm 目の篩に通した後、20
分間の遠心分離（3,000 rpm）で間隙水を除き、均質に混合したものを分析に供する。底質
試料の保存は、調製試料を-20℃で凍結させる。保存する試料は乾燥試料・風乾試料が望ま
しい。

(3) 生物試料

採捕した生物試料は、ポリエチレン製袋に入れ、氷またはドライアイスで保冷したクー
ラーボックスに収納して、実験室に持ち帰る。生物試料の分析部位は、原則として筋肉組
織（可食部）である。生物試料の保存は-20℃での凍結による。保存試料は凍結乾燥試料
が望ましい。

なお、試料採取、運搬、調製にかかわる手順等の詳細は、本マニュアルの「Ⅲ. 試料の
採取、運搬、調製にかかわる一般事項」に従う。

6 試験操作及び同定、定量

(1) 前処理

(ア) 水質試料

河川水

共存物質により妨害を除去するための前処理方法として、工場排水試験公定法には、元
素定量のための前処理方法が記載されている。これらは共存する無機、有機物質の分解が
目的であり、元素によらずほぼ共通の方法である。検水の性状によって以下(a)～(d)の方法
があげられている。なお、溶存状態の成分のみを分析する場合には、採水直後にろ紙（た
とえば 5 種 C）、メンブランフィルターなどで濾過し、最初の約 50 mL を捨て、その後の
濾液を試料として分析する。

(a) 塩酸または硝酸酸性で煮沸

有機物や懸濁物質がきわめて少ない試料に適用する。

①試料 100 mL につき塩酸 5 mL または硝酸 5 mL の割合で加える。

- ②加熱して約 10 分間沸騰させる。
- ③放冷後、必要に応じて蒸留水で一定量にする。

(b)塩酸または硝酸による分解

有機物が少なく、懸濁物質として水酸化物、酸化物、硫化物、リン酸塩などを含む試料に適用する。

- ①試料をよく振り混ぜた後、直ちに分取し、試料 100 mL につき塩酸 5 mL または硝酸 5 mL の割合で加える。
- ②加熱して液量が約 15 mL になるまで濃縮する。
- ③不溶解物が残った場合は濾過し、蒸留水でよく洗浄する。
- ④濾液と洗液を合せて一定量にする。

(c)硝酸と過塩素酸による分解

酸化されにくい有機物を含む試料に適用する。

- ①試料をよく振り混ぜた後、適量をビーカー等にとり、硝酸 5～10 mL を加える。
- ②ホットプレート上で加熱濃縮し、液量が 10 mL 程度になったら放冷し、硝酸 5 mL を加え、過塩素酸（60%）10 mL を少量ずつ加える。
- ③過塩素酸の白煙を生ずるまで加熱を続け、その後時計皿などで覆いをして加熱を続ける。
- ④有機物の分解が完全に終了するまで②、③を繰り返し行う。
- ⑤放冷後、蒸留水を加え、不溶解物が残った場合は濾過後よく洗浄し、濾液と洗液を合せて一定量とする。

(d)硝酸と硫酸による分解

この方法は多種類の試料の前処理として適用できる。

- ①試料をよく振り混ぜた後、適量をビーカー等にとり、硝酸 5～10 mL を加える。
- ②ホットプレート上で加熱濃縮し、液量が 10 mL 程度になったら放冷し、硝酸 5 mL と硫酸（1+1）10 mL を加える。
- ③硫酸の白煙を生ずるまで加熱を続ける。
- ④有機物の分解が完全に終了するまで②、③を繰り返し行う。
- ⑤放冷後、蒸留水を加え、不溶解物が残った場合は濾過後よく洗浄し、濾液と洗液を合わせて一定量とする。

試料に含まれている有機物及び懸濁物の量、その存在状態及び適用しようとする分析法

を考慮して上記(a)～(d)のうち最も適当なものを選択して前処理を行う（注2）。調製した試料をそのまま噴霧する ICP 発光分析法を適用する場合には、特に断らない限り試料は塩酸または硝酸酸性（注3）、電気加熱原子吸光法及び ICP 質量分析法を適用する場合には硝酸酸性とし、適当な濃度に調節する。

海水

硝酸または塩酸で分解した後、ベリリウムは溶媒抽出法、亜鉛、銅は溶媒抽出法またはイオン交換法により分離する。

・ベリリウム

試料 500 mL をビーカーにとり、塩酸または硝酸 10 mL を加え約 10 分間煮沸する。放冷後、エチレンジアミン四酢酸・四ナトリウム (EDTA・4Na) 35 g、アセチルアセトン 3.5 mL を加え、アンモニア水で pH 8 に調製する。この溶液を分液ロートに移し、酢酸ブチル 50 mL で抽出分離した後、さらに水層を酢酸ブチル 30 mL で抽出分離する。有機層をテフロンビーカーへ移し蒸発乾固させ、硝酸 5 mL を加えてさらに 2 mL まで濃縮した後、蒸留水で定容する。

・銅、亜鉛

①溶媒抽出法

試料 500 mL をビーカーにとり、塩酸または硝酸 10 mL を加え、約 5 分間煮沸する。放冷後、分液ロートに移し、クエン酸水素ニアンモニウム溶液 (100 g/L) 10 mL 及び指示薬としてメタクレゾールパープル溶液 (1 g/L) 2、3 滴を加えた後、アンモニア水 (1+1) を色がわずかに紫になるまで加える。ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム溶液 (10 g/L) 5 mL を加えて振り混ぜた後、酢酸ブチル 10 mL で抽出し、さらに水層を酢酸ブチル 5 mL で抽出分離する。有機層をテフロンビーカーへ移し蒸発乾固させ、硝酸 2 mL、過塩素酸 2 mL を加えて加熱し、有機物を分解する。ほとんど乾固させた後、放冷し、残留物を硝酸 (1+15) で定容する（注4）。

②イオン交換法

試料 500 mL を硝酸分解した後、酢酸アンモニウム 3.8 g を加えた後、硝酸で pH 5.6 に調整する。この溶液をメタノール 2 mL、3N 硝酸 20 mL、精製水 50 mL×2 回、0.1 M 酢酸アンモニウム溶液でコンディショニングしたキレートディスクに通す。キレートディスクを精製水 20 mL で洗浄した後、3N 硝酸 10 mL でディスクに捕集された金属を溶出させる。

(イ) 底質試料

乾燥試料約 0.1 g を密閉式のテフロン容器に 1 mg の桁まではかり取る。硝酸 5 mL、塩酸 2 mL を加え、密閉して加熱装置に入れ、加圧分解する（注 5）。放冷後、溶液が淡黄色から白色になっていることを確認した後（注 6）、100 mL のテフロンビーカーに移し入れる。容器及びふたを少量の水で洗い、硝酸 2 mL を加え加熱溶解後、水 50 mL を加えて静かに加熱した後、不溶解物が沈降するのを待って、ろ紙 5 種 B でろ過し、ろ液を全量フラスコ 100 mL に受ける。ビーカー中の不溶解物を少量の水で洗浄し、洗液を先のろ紙上に移し入れる。この操作を 2～3 回繰り返す。ろ液を受けた全量フラスコ 100 mL に水を標線まで加える。

元素の濃度が低い場合、塩類の影響がある場合には、海水の前処理法の項に示された溶媒抽出法、イオン交換法を併用する。

(ウ) 生物試料

試料約 0.1 g を密閉式のテフロン容器に 1 mg の桁まではかり取る。硝酸 3 mL、純水 3 mL を加え、密閉して加熱装置に入れ、加圧分解する（注 5）。分解液を 100 mL のテフロンビーカーに移し入れ、容器及びふたを少量の水で洗い、この洗液もビーカーに入れる。これを蒸発乾固させた後、1%硝酸で定容する。

(2) 電気加熱炉原子吸光分析法

(ア) ベリリウムの電気加熱炉原子吸光分析法

(a) 概要

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、ベリリウムによる原子吸光を波長 234.9 nm で測定して、ベリリウムを定量する。この方法は共存する酸や塩の種類及び濃度の影響を受けやすいので、これらの影響の少ない試料、またはこれらを前処理で分離した試料に適用する。

定量範囲：5～50 $\mu\text{g/L}$

繰り返し分析精度：変動係数で 2～10%（装置、測定条件によって異なる）

(b) 標準液の調製

ベリリウム標準液（1 $\mu\text{g Be/mL}$ ）：ベリリウム標準液（10 $\mu\text{g Be/mL}$ ）10 mL を全量フラ

スコ 100 mL にとり、硝酸 (1+1) 2 mL を加え、水を標線まで加える。

(c)操作

試料を前処理法 (1) に従い処理し、JIS K0121 (原子吸光分析のための通則) の操作方に従い、プッシュボタン式液体用微量体積計または自動注入装置を用いて電気加熱炉に導入し、乾燥、灰化、原子化を行い、波長 234.9 nm の指示値を読む (注 7)。

(d)空試験

試料と同量の精製水を用いて、試料と同様に前処理、測定を行い、試料について得られた指示値を補正する。

(e)検量線

ベリリウム標準液 (1 $\mu\text{g Be/mL}$) 0.5~10 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり試料と同じ条件になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について(c)の測定操作を行い、ベリリウム (Be) の量と指示値との関係線を作成する。

(f)同定・定量

検量線からベリリウムの量を求め、試料中のベリリウムの濃度を算出する。なお、底質の試料量は乾燥試料量とする。

(イ) 銅の電気加熱炉原子吸光分析法

(a)概要

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、銅による原子吸光を波長 324.8 nm で測定して銅を定量する。この方法は共存する酸や塩の種類及び濃度の影響を受けやすいのでこれらの影響の少ない試料、またはこれらを前処理で分離した試料に適用する。

定量範囲 : 5~100 $\mu\text{g/L}$

繰り返し分析精度 : 変動係数で 2~10% (装置、測定条件によって異なる)

(b)標準液の調製

銅標準液 (1 $\mu\text{g Cu/mL}$) : 銅標準液 (0.1 mg Cu/mL) 10 mL を全量フラスコ 1000 mL にとり、硝酸 (1+1) 20 mL を加え、水を標線まで加える。

(c)操作

試料を前処理法 (1) に従い処理し、JIS K 0121 (原子吸光分析のための通則) の操作方に従い、プッシュボタン式液体用微量体積計または自動注入装置を用いて電気加熱炉に導入し、乾燥、灰化、原子化を行い、波長 324.8 nm の指示値を読む (注 7)。

(d)空試験

試料と同量の精製水を用いて、試料と同様に前処理、測定を行い、試料について得られた指示値を補正する。

(e)検量線

銅標準液 (1 μ g Cu/mL) 0.5~10 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり試料と同じ条件になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について(c)の測定操作を行い、銅 (Cu) の量と指示値との関係線を作成する。

(f)同定・定量

検量線から銅の量を求め、試料中の銅の濃度を算出する。なお、底質の試料量は乾燥試料量とする。

(ウ) 亜鉛の電気加熱炉原子吸光分析法

(a)概要

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、亜鉛による原子吸光を波長 213.9nm で測定して亜鉛を定量する。この方法は共存する酸や塩の種類及び濃度の影響を受けやすいのでこれらの影響の少ない試料またはこれらを前処理で分離した試料に適用する。

定量範囲：1~20 μ g/L

繰り返し分析精度：変動係数で2~10% (装置、測定条件によって異なる)

(b)標準液の調製

亜鉛標準液 (10 μ g Zn/mL)：亜鉛標準液 (0.1 mg Zn/mL) 50 mL を全量フラスコ 500 mL にとり、硝酸 (1+1) 10 mL を加え、水を標線まで加える。

亜鉛標準液 (1 μ g Zn/mL)：亜鉛標準液 (10 μ g Zn/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、硝酸 (1+1) 2 mL を加え、水を標線まで加える。使用時に調製する。

(c)操作

試料を前処理法 (1) に従い処理し、JIS K 0121 (原子吸光分析のための通則) の操作方法に従い、プッシュボタン式液体用微量体積計または自動注入装置を用いて電気加熱炉に導入し、乾燥、灰化、原子化を行い、波長 213.9 nm の指示値を読む (注7)。

(d)空試験

試料と同量の精製水を用いて、試料と同様に前処理、測定を行い、試料について得られた指示値を補正する。

(e)検量線

亜鉛標準液（1 μ g Zn/mL）0.1～2 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり試料と同じ条件になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について(c)の測定操作を行い、亜鉛（Zn）の量と指示値との関係線を作成する。

(f)同定・定量

検量線から亜鉛の量を求め、試料中の亜鉛の濃度を算出する。なお、底質の試料量は乾燥試料量とする。

(3) ICP 発光分光分析法を用いた多元素同時分析法

通常使用する装置は、マルチチャンネル型の分光器を使用した ICP 発光分析装置による同時多元素分析法とモノクロメータをコンピュータで制御した ICP 発光分析装置によるシーケンシャル分析法の2種類がある。

以下に、ベリリウム、銅、亜鉛等の元素を含む多元素同時分析法を示す。

(ア) 概要

試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、元素による発光を定量する。

(イ) 標準液の調製

混合標準原液 I [(10 μ g B、10 μ g Be、20 μ g Mo、10 μ g V) /mL]

混合標準原液 II [(5 μ g Cd、20 μ g Ni、50 μ g Pb、20 μ g Zn、20 μ g Cu) /mL]

いずれも使用時に調製する。例えば 100 mL の全量フラスコを用いる場合は、予め水約 20 mL と硝酸 1 mL を全量フラスコに入れておき、そこに各標準液を上記の濃度になるように添加し、水を標線まで加える。

(ウ) 操作

試料を前処理法(1)に従い処理し(注8)、JIS K 0116 の 7.3 (ICP 発光分析)に従って、プラズマ中に噴霧し(注9)、各元素の波長(Cu 324.754 nm、Zn 213.856 nm、Be 313.042 nm、B 249.773 nm (注10)、Pb 220.351 nm、Cd 214.438 nm、Ni 221.647 nm、Mo 202.030 nm、V 309.311 nm)の発光強度を測定する(注11、注12、注13)。

(エ) 空試験

試料と同量の精製水を用いて、試料と同様に前処理、測定を行い、試料について得られた発光強度を補正する。

(オ) 検量線

混合標準液 [(10 µg B、10 µg Be、20 µg Mo、10 µg V) /mL] 0.1~20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。同じように混合標準溶液 II [(5 µg Cd、20 µg Ni、50 µg Pb、20 µg Zn、20 µg Cu) /mL] 0.1~20 mL を各々別の全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。(3)

(ウ) の準備操作を行った試料と同じ条件になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について(3)(ウ)の操作を行う。別に空試験として水について検量線の作成に用いた標準液と同じ条件になるように酸を加えた後、(3)(ウ)の操作を行って、標準液について得た発光強度を補正し、各元素の量と発光強度との関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

(カ) 同定・定量

検量線から各元素の量を求め、試料中の各元素の濃度を算出する。なお、底質の試料量は乾燥試料量とする。

(4) ICP 質量分析法を用いた多元素同時分析法

本法は、試料中の元素を高周波誘導結合プラズマでイオン化した後、質量分析計に導入し、各被測定元素の測定質量でイオンカウント値を測定して、試料中の被測定元素を定量する方法である。ICP 質量分析法の特徴としては、他の一般的な元素分析法と比較し、①検出下限値が 100~1000 倍低い、②スペクトルが単純で定性分析、半定量分析が容易、③同位体の測定が可能、④他元素同時測定が可能、等が挙げられる。

以下に、ベリリウム、銅、亜鉛等の元素を含む多元素同時分析法を示す。

(ア) 概要

試料を前処理した後、内標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、元素と内標準物質のそれぞれの質量/荷電数におけるイオンの電流を測定し、元素イ

オンの電流と内標準物質のイオンの電流との比を求め定量する。

(イ) 標準液の調製

混合標準液 [(1 µg Cd、1 µg Pb、1 µg Cu、1 µg Zn、1 µg Mn、1 µg Ni、1 µg Be) /mL] :
カドミウム標準液 (0.1 mg Cd/mL)、鉛標準液 (0.1 mg Pb/mL)、銅標準液 (0.1 mg Cu/mL)、
亜鉛標準液 (0.1 mg Zn/mL)、マンガン標準液 (0.1 mg Mn/mL)、ニッケル標準液 (0.1 mg
Ni/mL) のそれぞれ 1 mL とベリリウム標準液 (0.1 mg Be/mL) 1 mL をあらかじめ硝酸 (1
+1) 3 mL を入れた全量フラスコ 100 mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製す
る。

(ウ) 操作

試料を前処理法 (1) に従い処理し、試料中の被測定元素の濃度が 0.5 µg/L 以下となる
ように水で希釈する。また試料中のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムな
どの濃度が高い場合には、試料中の全塩濃度が 0.1% 以下になるよう純水で希釈した後定量
操作を行う。この試料をプラズマトーチ中に噴霧し、各元素の質量数 (m/z) (Cd : 111、
114、Pb : 206、207、208、Cu : 63、65、Zn : 64、66、Mn : 55、Ni : 58、60、Be : 9) にお
けるイオンカウント値を測定する (注 1 4、注 1 5、注 1 6、注 1 7)。

(エ) 空試験

試料と同量の精製水を用いて、試料と同様に前処理、測定を行い、試料について得られ
たイオンカウント値を補正する。

(オ) 検量線

混合標準液 [(1 µg Cd、1 µg Pb、1 µg Cu、1 µg Zn、1 µg Mn、1 µg Ni、1 µg Be) /mL]
0.05~5 mL を別の全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。(4) (ウ) の試料と同じ条件に
なるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について (4) (ウ) の操作を行
う。別に空試験として水について検量線の作成に用いた標準液と同じ条件になるように酸
を加えた後、(4) (ウ) の操作を行って、標準液について得たイオンカウント値を補正し、
各元素の量とイオンカウント値との関係線を作成し検量線を作成する。検量線の作成は、
試料測定時に行う。

(カ) 同定・定量

検量線から各元素の量を求め、試料中の試料中の各元素の濃度を算出する。なお、底質の試料量は乾燥試料量とする。

7 分析精度管理

本調査マニュアルの「Ⅱ. 分析精度管理」に従い、標準作業手順を設定し、器具・装置の性能評価と維持管理を徹底し、その結果を記録しなければならない。

8 注意事項

(注1) 亜鉛については、自然界での存在量に対して電気加熱炉原子吸光法の測定感度が高いため、かなり希釈する必要がある場合が多い。希釈する場合には、希釈水にも十分注意し、亜鉛の定量に支障のない水を用いる必要がある。

(注2) ICP 発光分析法に先だって溶媒抽出を適用する場合の前処理は、原則として各項目のとおりとし、妨害する可能性のある有機物その他の妨害物質を十分に分解する。ICP 質量分析法の場合は、酸の種類と濃度によって空試験値が無視できないことがあるので、測定する元素についてあらかじめ酸の種類と濃度の影響について調べておく。

(注3) ICP 発光分析法の場合、硫酸酸性では試料導入量が少なく感度が悪くなることもあるため、(d)の適用はやむを得ない場合のみとする。

(注4) 他に、キレート剤として1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム (APDC)、溶媒としてメチルイソブチルケトン (MIBK) などを用いてもよい。以下に一例を示す。

試料 500 mL をとり、塩酸または硝酸 10 mL を加え、約 5 分間煮沸する。放冷後、pH を 3.5~4.0 に調節し分液ロートに移す。硫酸アンモニウム溶液 (飽和) 20 mL を加える。1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム (ピロリジン-*N*-ジチオカルバミン酸アンモニウム) (APDC) 溶液 (10 g/L) 5 mL を加え、静かに振り混ぜた後、約 3 分間放置する。次にメチルイソブチルケトン (MIBK) 10 mL で抽出した後、さらに水層をメチルイソブチルケトン (MIBK) 5 mL で抽出分離する。有機層をテフロンビーカーへ移し蒸発乾固させ、硝酸 2 mL、過塩素酸 2 mL を加

えて加熱し、有機物を分解する。ほとんど乾固させた後、放冷する。残留物を硝酸（1+15）で定容する。

（注5） 分解条件は機種や試料の採取量により異なる。

（注6） 液がまだ茶褐色を呈していたら、再び分解を継続する。

（注7） 吸光度またはその比例値

（注8） 前処理を行なった試料のナトリウム、カリウム、マグネシウムなどの濃度が高く、測定対象とする元素の濃度が低い場合には、次のように操作する。

試料 500 mL をビーカーにとり、塩酸 5 mL を加え、約 5 分間煮沸する。放冷後、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液（pH 5）（酢酸ナトリウム三水和物 19.2 g と酢酸 3.4 mL を水に溶かして 1 L とする）10 mL を加え、アンモニア水（1+1）または硝酸（1+10）で pH を 5.2 に調節する。この溶液を分液ロートに移し、1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム溶液（20 g/L）2 mL、ヘキサメチレンアンモニウム-ヘキサメチレンカルバモジチオ酸（ヘキサメチレンアンモニウム-ヘキサメチレンカルバミド酸）のメタノール溶液（20 g/L）2 mL を加えて混合した後、キシレンの一定量（5～20 mL）を加えて約 5 分間激しく振り混ぜて静置する。水層を捨てキシレン層を共栓試験管に入れる。なお、この操作に用いる酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液（pH 5）は使用前に 1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム溶液、ヘキサメチレンアンモニウム-ヘキサメチレンカルバモジチオ酸のメタノール溶液及びキシレンを加えて振り混ぜ、精製したものとする。

（注9） 前処理を行った試料のナトリウム、カリウム、カルシウムやマグネシウムなどの濃度の総量が約 1 mg/L を超えることが無い場合は、超音波ネブライザーを使用することができる。その場合、ホウ素はメモリー効果により測定できない。また（注 1 1）に記載する内標準法を用いることが望ましい。

（注 1 0） ホウ酸はろ過のみで測定可能な試料について、多元素分析が適用できる。

（注 1 1） 波長の異なる 2 本以上のスペクトル線の同時またはシーケンシャル測定が可能な装置では、内標準法によることができる。内標準法を用いるときは、前処理した試料の適量を全量フラスコ 100 mL にとり、イットリウム溶液（50 µg Y/mL）[酸化イットリウム（III）0.318 g をとり高純度試薬硝酸 5 mL を加え加熱して溶かし、窒素酸化物を追い出し、冷却後、全量フラスコ 250 mL に移し入れ、水を標線まで加える。この溶液 10 mL を全量フラスコ 200 mL にとり、水を標線まで加える。]

10 mL を加え、(3) (ウ) の試料と同じ条件になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について(3) (ウ) の噴霧操作を行って各元素の波長と同時または逐次に 371.029 nm (イットリウム) の発光強度を測定し、各元素とイットリウムの発光強度の比を求める。

別に混合標準原液 I [(10 µg B、10 µg Be、20 µg Mo、10 µg V) /mL] 0.1~20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。同じように混合標準原液 II [(5 µg Cd、20 µg Ni、50 µg Pb、20 µg Zn、20 µg Cu) /mL] 0.1~20 mL を各々別の全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。イットリウム溶液 (50 µg Y/mL) 10 mL をそれぞれ加えた後、水を標線まで加える。この溶液について(3) (ウ) の噴霧操作を行って各元素の波長と同時または逐次に 371.029 nm の発光強度を測定し、各元素の濃度に対する各元素とイットリウムとの発光強度比の関係線を作成し、検量線とする。この検量線から、試料について得た発光強度比に相当する各元素の量を求め、試料中の各元素の濃度を算出する。

(注 1 2) 塩濃度が高いため、検量線法が適用できない試料の場合には、JIS K 0116 の 5.8.3(2)に規定する標準添加法をもちいるとよい。ただし、この場合は試料の種類によらずバックグラウンド補正を行う必要がある。

(注 1 3) 高次のスペクトル線が使用可能な装置では、高次のスペクトル線を用いて測定してもよい。また、精度、正確さを確認してあれば、他の波長を用いてもよい。

(注 1 4) 亜鉛、銅の測定には硝酸と硫酸による前処理を行わない。

(注 1 5) 内標準法を用いる。前処理した試料の適量を全量フラスコ 100 mL にとり、イットリウム溶液 (5 µg Y/mL) [(注 1 1) のイットリウム溶液 (50 µg Y/mL) 100 mL を全量フラスコ 1000 mL にとり硝酸 (1+1) を 3 mL を加え水を標線まで加える] 1 mL を加え、(4) (ウ) の試料と同じ条件になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について(4) (ウ) の噴霧操作を行って各元素の質量数 (m/z) (Cd : 111、114、Pb : 206、207、208、Cu : 63、65、Zn : 64、66、Mn : 55、Ni : 58、60、Be : 9) と同時に 89 (イットリウム) のイオンカウント値を測定し、各元素とイットリウムのイオンカウント値の比を求める。別に混合標準液混合標準液 [(2 µg Cd、1 µg Pb、1 µg Cu、1 µg Zn、1 µg Mn、1 µg Ni、1 µg Be) /mL] 0.05~5 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。イットリウム溶液 (5 µg Y/mL) 1 mL をそれぞれ加えた後、水を標線まで加える。この溶液について(4)

(ウ) の噴霧操作を行って各元素の質量数 (m/z) (Cd : 111、114、Pb : 206、207、208、Cu : 63、65、Zn : 64、66、Mn : 55、Ni : 58、60、Be : 9) と同時に 89 (イットリウム) のイオンカウント値を測定し、各元素の濃度に対する各元素とイットリウムとのイオンカウント値比の関係線を作成し、検量線とする。この検量線から、試料について得たイオンカウント値比に相当する各元素の量を求め、試料中の各元素の濃度 (mg/L) を算出する。

内部標準元素としてはイットリウムを用いるが、マトリックスによる減感が広い質量範囲で生じる恐れがある場合には、被測定元素に最適な内部標準元素を追加して、複数の内部標準元素を用いる必要がある。

(注 16) 試料中のマトリックスの影響が大きく検量線法が適用できない場合には、JIS K 0133 に規定する標準添加法を用いるとよい。

(注 17) 複数の質量数 (m/z) を用いて測定を行うことにより、その同位体比から分子イオンによる妨害を確認することができる。試料の希釈によっても分子イオンによる影響を無視できない場合には、適当な分離法を用いて妨害となるマトリックスを除去した後、測定を行う必要がある。

(備考 1) ここに示す商品は、このマニュアル使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして例示したが、これを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

9 参考

原子スペクトル分析に関しては、「原子吸光分析通則（JIS K 0121: 1993）」と「発光分光分析通則（JIS K 0116: 1995）」が定められている。

また、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP 質量分析法）については、ICP 質量分析法が広く一般に普及するようになってきたことから、1998年4月に改正された「工業用水試験方法（JIS K 0101: 1998）」、「工業排水試験法（JIS K 0102: 1998）」に、銅、亜鉛、鉛、マンガ、クロムの分析法として ICP 質量分析法が新たに採用された。また、今般、2000年7月に「高周波プラズマ質量分析通則（JIS K 0133: 2000）」が規定された。詳細については、これらの通則を参考にして頂きたい。