

## ．ウラン、マンガンの分析法

### 1 対象物質

ウラン、マンガン

### 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 ( $\mu\text{g/L}$ )		底 質 ( $\text{mg/kg}$ )		生 物 ( $\text{mg/kg}$ )	
	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
ウラン	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05
マンガン	0.05	0.25	0.05	0.25	0.05	0.25

### 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
ウラン	ICP 質量分析法	
マンガン	電気加熱原子吸光法	ICP 発光分析法 ICP 質量分析法

- ・電気加熱原子吸光法：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。
- ・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

- ・ウラン：定量分析用標準物質または標準物質標準液
- ・マンガン：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
- ・マンガン中空陰極ランプ
- ・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「 . 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ろ過し、最初の約50 mLを捨て、その後のろ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。

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。

加熱して約10分間沸騰させる。

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。

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。

加熱して液量が約 15 mL になるまで濃縮する。

不溶解物が残った場合はろ過し、蒸留水でよく洗浄する。

ろ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。

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。

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。

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。

有機物の分解が完全に終了するまで、を繰り返し行う。

放冷後、蒸留水を加え、不溶解物が残った場合はろ過後よく洗浄し、ろ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。

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。

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。

硫酸の白煙を生ずるまで加熱を続ける。

有機物の分解が完全に終了するまで、を繰り返し行う。

放冷後、蒸留水を加え、不溶解物が残った場合はろ過後よく洗浄し、ろ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1)。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2)、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

・ウラン

### 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ウランを溶出させる。海水のマトリックスも同時に濃縮された場合には、適宜希釈する。

### オンラインキレート樹脂分離 - ICP 質量分析法

試料 100 mL をビーカーにとり、硝酸 (1+1) 2 mL を加え、ホットプレート上で、試料量が約 20 mL になるまで、約 85 °C で 85 °C を超えないようにゆるやかに加熱する。このとき、沸騰させてはならない。100 mL の試料を 20 mL にするためには約 2 時間が必要である(注3)。更なる蒸発を防ぐためにビーカーに時計皿を乗せ、30 分間ゆるやかに還流させる。このとき僅かな沸騰は生じてもよいが、激しく沸騰させてはならない。放冷後、全量フラスコ 100mL に移し入れ、水を標線まで加える。不溶物は一晩放置して沈殿させるか、試料が透明になるまで遠心分離する。この操作の後に懸濁物がある場合には、試料の一部を測定前にろ過してもよいが、ろ過に伴う汚染が生じないように十分に注意する。この試料を図 1 に示すようなキレート樹脂分離装置によりウランを分離・濃縮し、オンラインで ICP-MS に導入し測定を行う。希釈された試料の安定性は不明なので、調整後は速やかに測定する。

キレート樹脂分離装置は最初の使用の前に ICP-MS 装置から取り外し、0.2 M シュウ酸で洗浄し、汚染を除去する(注4)。調整した ICP-MS に、キレート樹脂分離装置を再接続し、バルブ A、バルブ B を OFF、バルブ C を ON の位置にし、ポンプ P4 を用い、流速 4 mL/min で 4 分間、試料をサンプルループを通じて廃液へと流す。キャリアーポンプ P3 を稼働し、

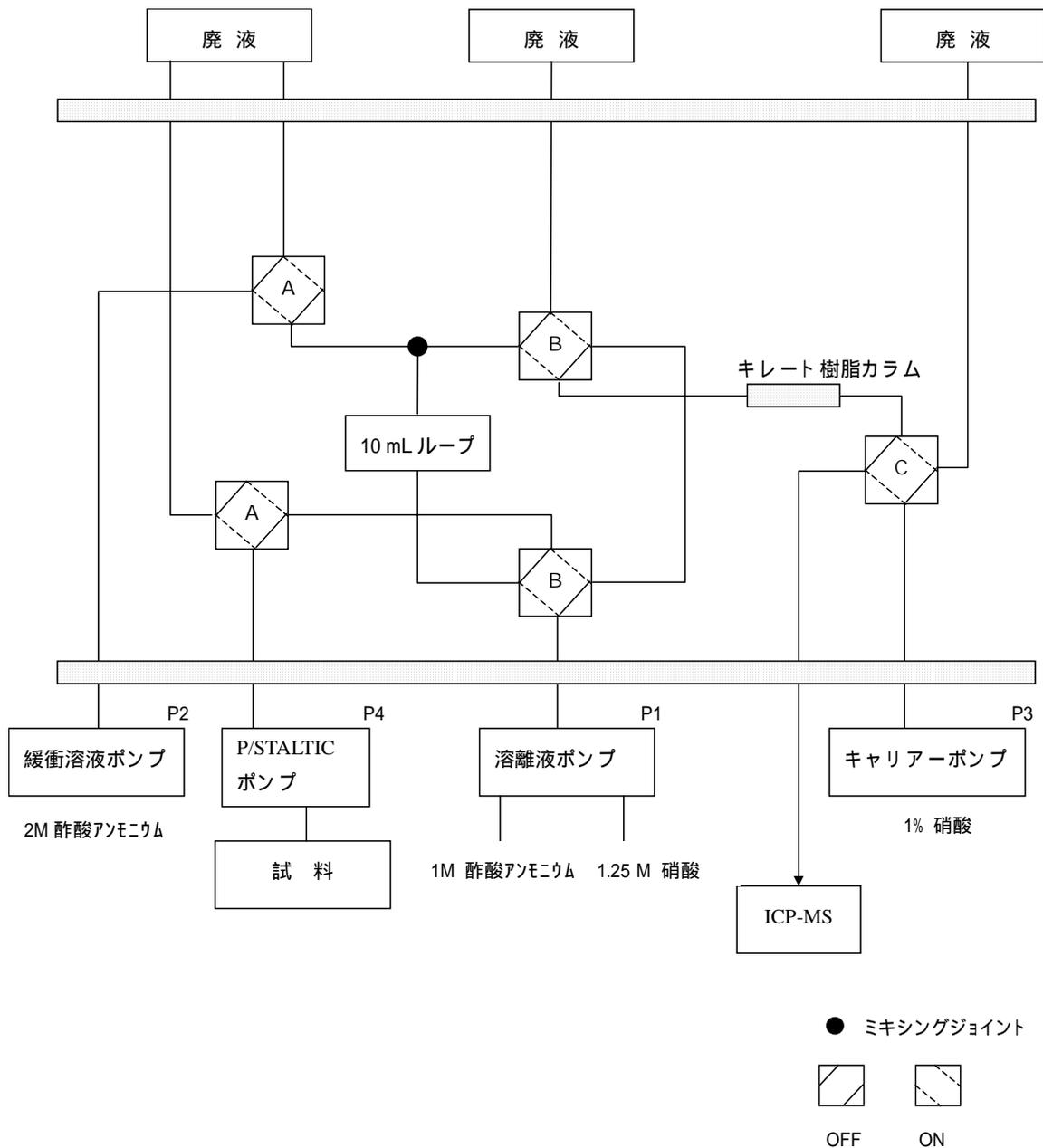


図 1 キレート樹脂分離装置の構成

1%硝酸を流速 0.8-1.0 mL/min で ICP-MS 装置のネブライザーへ流す。緩衝溶液ポンプ P2 を稼働させ、2M 酢酸アンモニウム溶液を流速 1.0 mL/min で流す。試料の分離・濃縮は表 3 のような溶離液ポンプ (P1) プログラムシークエンスにより行われる。シークエンスの時間は、配管の内容積、使用される装置の設定により変更する。バルブ A、B、C を ON の位置にし、1M 酢酸アンモニウム溶液を流速 4.0 mL/min で 4.5 分間流し、ループからカラムへ試料を導入する。次にバルブ A、B を OFF にし、1.25M 硝酸を流速 4.0 mL/min で流しウランの溶出を開始する。バルブ C を OFF にし、流速 1.0 mL/min で、溶出させたウラ

ンを ICP-MS 装置に導入する。カラム流出液が直接廃液に入るようにバルブ C を ON にし、流速 4 mL/min で 1.25M 硝酸、この工程の間に、ポンプ P4 を用い次の試料をサンプルループに導入することができる。測定終了後は、カラムは 1M 酢酸アンモニウム緩衝溶液を満たした状態で保管する。

表 3 溶離液ポンプのプログラムシーケンス

Time (min)	Flow (mL/min)	溶離液	Valve A,B	Valve C
0.0	4.0	1M 酢酸アンモニウム	ON	ON
4.5	4.0	1.25M 硝酸	ON	ON
5.1	1.0	1.25M 硝酸	OFF	ON
5.5	1.0	1.25M 硝酸	OFF	OFF
7.5	4.0	1.25M 硝酸	OFF	ON
8.0	4.0	1M 酢酸アンモニウム	OFF	ON
10.0	4.0	1.25M 硝酸	OFF	ON
11.0	4.0	1M 酢酸アンモニウム	OFF	ON
12.5	0.0		OFF	ON

#### ・マンガン

##### 溶媒抽出法(1)

試料 200 mL をビーカーにとり、塩酸 10 mL を加え、約 5 分間煮沸する。放冷後、pH を 4.5 ~ 5.0 に調節し、分析ロートに移し入れる。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-ジチオカルバミド酸アンモニウム) (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、4-メチル-2-ペンタノン 10 mL を加え、約 3 分間激しく振り混ぜ、静置する。有機層を分離し、テフロンビーカー 100 mL に入れる。水層に 4-メチル-2-ペンタノン 5 mL を加え、抽出操作を繰り返す。抽出した有機層は先のテフロンビーカーに合わせる。加熱して 4-メチル-2-ペンタノンを蒸発乾固させた後、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。ほとんど乾固した後、放冷する。残留物を硝酸 (1+5) 10 mL に定容し、電気加熱原子吸光法、ICP 発光分析法、ICP 質量分析法の測定用試験液とする。

##### 溶媒抽出法(2)

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 とを水に溶

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 1,000 mL 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-ヘキサメチレンジチオカルバミド酸) 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。この溶液を ICP 発光分析法の測定用試験液とする。

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。

#### (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。

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

## (2) 電気加熱原子吸光分析法

### (ア) マンガンの電気加熱原子吸光分析法

#### (a) 概要

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、マンガンによる原子吸光を波長 279.5 nm で測定して、マンガンを定量する。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：1～30 µg/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

マンガン標準液（1 µg Mn/mL）：マンガン標準液（10 µg Mn/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

前処理法（1）に従い処理した試料の一定量を、JIS K0121（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（100～120℃、30～40 秒間）、灰化（500～800℃、30～40 秒間）、原子化（2,000～2,700℃、4～6 秒間）を行い（注7）、波長 279.5 nm の指示値（注8）を読む（注9）。

#### (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

マンガン標準液（1 µg Mn/mL）0.1～3 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり試料と同じ酸の濃度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)の測定操作を行って標準液について得た指示値を補正し、マンガン（Mn）の量と指示値との関

係線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

(f) 同定・定量

検量線からマンガンの量を求め、試料中のマンガンの濃度を算出する。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、マンガン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 [(10 µg B、10 µg Be、20 µg Mo、10 µg V) /mL]

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

混合標準原液 あるいは に 10 µg Mn/mL になるようにマンガンを加える。

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10)、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11)、各元素の波長(Mn:257.610 nm、Cu 324.754 nm、Zn 213.856 nm、Be 313.042 nm、B 249.773 nm(注12)、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13、注14、注15)。

#### (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 0.1 ~ 20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。(3)(ウ)の操作を行った試料と同じ酸の濃度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、検出下限値が 100 ~ 1,000 倍低い、スペクトルが単純で定性分析、半定量分析が容易、同位体の測定が可能、他元素同時測定が可能、等が挙げられる。

以下に、ウラン、マンガン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 各元素 /mL ]: ウラン、マンガン及び他の測定元素を含む市販混合標準液 (注 16) から、あるいはウランを含む市販混合標準液 (注 16) とマンガン標準液、他の測定元素の標準液から混合標準液を調整する。これらの標準液の適量 (0.1 mg/L の場合は 1 mL、10 µg/L の場合は 10 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 ) ( U : 238、Mn : 55、他の測定元素の質量数の例 Cd : 111、114、Pb : 206、207、208、Cu : 63、65、Zn : 64、66、Ni : 58、60、Be : 9 等 ) におけるイオンカウント値を測定する ( 注 17、注 18、注 19、注 20 )。

#### (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 各元素 /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) の試料と同じ酸の濃度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酸の濃度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「 . 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) 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2) 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3) 試料の量が 20 mL 程度になると蒸発速度が急激に速くなる。別のビーカーに水 20 mL を入れたものを量の目安として使用してもよい。
- (注4) キレート樹脂分離装置の洗浄は下記のように行う。約 500 mL の 0.2 M シュウ酸をすべての溶離液・溶液の容器に入れ、試料ポンプ P4 を用いて流速 3-5 mL/min で 0.2 M シュウ酸をサンプルループに満たす。キレート樹脂分離装置を ICP-MS 装置からはずし、表 3 のポンププログラムシーケンスを用いて、シュウ酸ですべての経路を洗い流す。洗い流しの操作は 3 回繰り返す。この一連の洗い流しの操作を 1.25M 硝酸、水で 3 回ずつ行った後、溶離液・溶液の容器を水で完全に濯ぐ。溶離液・溶液の容器を図 1 に示された溶液で満たし、ポンプ及びすべての配管を使用する溶液で満たすために、表 3 のシーケンスで 1 回稼動する。
- (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) 乾燥、灰化、原子化の条件は装置によって異なる。試料の注入量及び共存する塩類の濃度によっても変わることがある。
- (注9) 引き続いて少なくとも(c)の操作を 3 回繰り返し、指示値が合うことを確認する。
- (注10) 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、「(1)前処理(ア)水質試料」の海水の前処理法により試料の前処理を行う。

(注11) 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13)に記載する内標準法を用いることが望ましい。

(注12) 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13) 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( )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 [(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 [(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14) 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用いるとよい。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15) 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 16) 米国スペックス社製混合標準用液、関東化学混合標準液 (EM サイエンス社製) などがある (備考 1)。

(注 17) 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 18) 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  $\mu\text{g Y/mL}$ ) [(注 13) のイットリウム溶液 (50  $\mu\text{g Y/mL}$ ) 100 mL を全量フラスコ 1,000 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 [(2  $\mu\text{g Cd}$ 、1  $\mu\text{g Pb}$ 、1  $\mu\text{g Cu}$ 、1  $\mu\text{g Zn}$ 、1  $\mu\text{g Mn}$ 、1  $\mu\text{g Ni}$ 、1  $\mu\text{g Be}$ ) /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  $\mu\text{g Y/mL}$ ) 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。たとえば、鉛、ウランなど質量数の大きい元素の分析値が重要である場合には、内部標準元素としてイットリウムではなくタリウムやビスマスを用いる。

(注 19) 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 20) 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  
ン、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。