

．三価クロムの分析法

1 対象物質

クロム（ ）

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 (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
クロム ()	1	5	0.1	0.5	0.01	0.05
総クロム	1	5	0.1	0.5	0.01	0.05

3 分析法の概要

表 2 のいずれかの方法によりクロム（ ）と総クロムの測定を行い、両者の差をクロム（ ）とする。

表 2 分析法の一覧表

	測 定 法
クロム ()	吸光光度法 フレーム原子吸光法 電気加熱原子吸光法
総クロム	ICP 発光分析法 ICP 質量分析法

- ・ジフェニルカルバジドとクロム（ ）との反応により生じる 1,5-ジフェニルカルバゾンの吸光度を測定する。
- ・フレーム原子吸光法：試料を前処理した後、空気 - アセチレンフレームにより原子化し、クロムによる原子吸光を測定して定量する。
- ・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クロム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、クロム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、クロム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

- ・エタノール (95)
- ・ジフェニルカルバジド溶液 (10 g/L)
- ・過マンガン酸カリウム溶液 (3 g/L)
- ・亜硝酸ナトリウム溶液 (20 g/L)
- ・尿素溶液 (200 g/L)
- ・クロム () 標準液 (2 µg Cr()/mL)
- ・クロム標準液 (10 µg Cr/mL)
- ・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
- ・硫酸：有害金属測定用又は同等品
- ・フッ化水素酸：有害金属測定用又は同等品
- ・アンモニア水：有害金属測定用又は同等品
- ・炭酸ナトリウム
- ・硝酸ナトリウム
- ・過酸化ナトリウム
- ・トリオクチルアミン - 酢酸ブチル溶液 (30 g/L)
- ・ジフェニルカルバジド (10 g/L)
- ・硫酸アンモニウム鉄 () 溶液 (50 g/L)

(2) 器具及び装置

分光光度計または分電光度計

フレイム原子吸光法

- ・フレイム原子吸光分析装置：空気 - アセチレンフレイム方式でバックグラウンド補正が可能なもの

- ・クロム中空陰極ランプ

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
- ・クロム中空陰極ランプ
- ・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う。クロム()測定用試料の保存は望ましくない。

(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できる限り速やかに分析に供する。クロム()測定用試料の保存は望ましくない。

(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。できる限り速やかに分析に供する。クロム()測定用試料の保存は望ましくない。

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

クロム() 定量のための前処理は特に必要としない。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。

総クロム定量のためには、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記載されている方法を用いる。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4つの方法があげられているが、総クロムの分析のための前処理としては過塩素酸を用いた方法はクロムの揮散を招くおそれがあるので、以下の3つの方法の中から選択する。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。

ろ液と洗液を合わせて一定量にする。

(c)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)～(c)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。

(イ) 底質試料

(a) クロム()分析用前処理

乾燥固形分と水の重量体積比が 3/100 になり、かつ、混合液量が 500 mL 以上になるように、5(2)の試料を取り、水を加えて混合液を調製し、室温において4時間連続して振り混ぜる。

30分放置した後、ろ紙5種Bを用いてろ過し、これを試験溶液とする。

(b) 総クロム分析用前処理

炭酸ナトリウム融解

(i) 乾燥底質試料をめのう製乳鉢を用いて細かくすりつぶし、その 10 g を 10 mg の桁まで磁器製のろつぼにはかり取り、電気炉で徐々に温度を上げ 550 で 2 時

間灰化する。

- (ii) るつぼの内容物を白金るつぼ(内容量 20~30 mL)に移し入れ、硫酸(1+2)数滴とフッ化水素酸 20 mL を加え、ドラフト内において熱板上で硫酸白煙が発生するまで加熱する。
- (iii) 放冷後、フッ化水素酸 5 mL を加え、硫酸白煙の発生がほとんどなくなるまで加熱する。
- (iv) 白金るつぼに炭酸ナトリウム 5 g 及び硝酸ナトリウム 0.3 g を加えよく混合し、ふたをした後、直火で徐々に温度を上げ、約 900 °C で時々るつぼをゆり動かし、内容物をよく混ぜ合わせ、約 20 分間加熱融解する。
- (v) 放冷後、白金るつぼに温水を加え融解物をビーカー 200 mL に移し入れ、ビーカーを水浴上で加熱してクロム酸塩を浸出する。これをろ紙 5 種 B を用いてろ過し、ろ紙上の沈殿物を温水で洗浄する。
- (vi) ろ液と洗液を合わせ、硫酸(1+2)を加えて中和する。これを蒸発し、冷却後、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。
- (vii) 別に分析試料を入れない白金るつぼ等を用いて(ii)~(vi)の操作を行い空試験液とする。

過酸化ナトリウム融解

- (i) 乾燥底質試料をめのう製乳鉢を用いて細かくすりつぶし、その 0.5 g をニッケル製のるつぼに入れ、電気炉で徐々に温度を上げ 550 °C で 2 時間灰化する。
- (ii) 放冷後、過酸化ナトリウム約 5 g を入れて混合し、さらに少量の過酸化ナトリウムで表面をおおい、バーナー直火で初めは徐々に加熱し、内容物が融解状となってから温度を高め、約 3 分間赤熱状として融解後放冷する。
- (iii) るつぼを 50 mL の水を入れたビーカー 300 mL に入れる。温水 50 mL を注意しながら少しずつ加え、加熱してるつぼの内容物を浸出する。
- (iv) るつぼを水で洗って取り出す。浸出液をかき混ぜながら過酸化ナトリウムを少量ずつ加えて加熱煮沸して、クロムを完全にクロム(Ⅵ)まで酸化するとともに、過剰の過酸化ナトリウムを分解する。
- (v) 室温まで冷却後、全量フラスコ 250 mL に沈殿物ごと移し入れ、水を標線まで加えてよく振り混ぜた後静置する。

- (vi) 上澄み液をろ紙 5 種 B でろ過し、初めのろ液 10 mL は捨て、次のろ液を試験溶液とする。
- (vii) 別に試料を入れないニッケルろつぼ等を用いて(ii)～(vi)の操作を行い、空試験液とする。

溶媒抽出

- (i) 試験溶液の適量 (Cr として 0.01～0.1 mg を含む) をビーカー 100 mL にとり、硫酸(1+2) 2 mL を加え数分間煮沸した後、過マンガン酸カリウム溶液(30 g/L) を液の色が赤紫色になるまで滴下し、更に 2～3 滴を加えた後数分間煮沸してクロムを完全に酸化する。加熱中に液の赤紫色が消えそうになったら過マンガン酸カリウム溶液を滴下し、つねに液の色を赤紫色に保っておく。
- (ii) 室温まで冷却した後、分液ロート 200 mL に移し、水を加えて 100 mL とする。
- (iii) 分液ロートにトリオクチルアミン - 酢酸ブチル溶液(30 g/L) 10 mL を加えて 10 分間振り混ぜる。
- (iv) 酢酸ブチル層を乾燥ろ紙でろ過するなどして水分を取り除き、試験液とする。

(ウ) 生物試料

(a) クロム() 分析用前処理

試料 20 g を遠心管にとり、水 10 mL を加え、3 分間ホモジナイズする。

3,000rpm で 10 分間遠心分離し、液相をろ紙 5 種 B を用いてろ過し、これを試験溶液とする。

(b) 総クロム分析用前処理

試料約 0.1 g (注 3) を密閉式のテフロン容器に 1 mg の桁まではかりとる。

硝酸 3 mL、水 3 mL を加え、密閉して加熱容器に入れ、加圧分解する。

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) 吸光光度法

(ア) クロム() の吸光光度法分析

試験溶液中のクロム()とジフェニルカルバジドとの反応により生じる赤紫色の錯体 1,5-ジフェニルカルバゾンの吸光度を測定する。

定量範囲：2~50 µg Cr (VI)

クロム()測定用試験溶液の適量 (Cr(VI)として 2~50 µg を含む) を 2 個のビーカー(A)、(B)にとり、試料が酸性の場合には、水酸化ナトリウム溶液 (40 g/L) で、また、アルカリ性のときは硫酸 (1+35) で中和する。

ビーカー(A)の溶液は全量フラスコ 50 mL (A) に移し入れ、硫酸 (1+9) 2.5 mL を加える。

ビーカー(B)の溶液に硫酸 (1+9) 2.5 mL を加え、次にエタノール (95) を少量加え、煮沸してクロム()をクロム()に還元し、過剰のエタノールを追い出す。放冷後、全量フラスコ(B)に移し入れる。

全量フラスコ(A)、(B)を約 15 に保ち、それぞれにジフェニルカルバジド溶液 (10 g/L) 1 mL ずつを加え、直ちに振り混ぜ、水を標線まで加え、約 5 分間放置する。

全量フラスコ(A)の一部を吸収セルに移し、全量フラスコ(B)の溶液を対照液として波長 540 nm 付近の吸光度を測定する。

クロム()標準液 (2 µg Cr(VI)/mL) 1~25 mL を段階的にとり、 ~ の操作における全量フラスコ (A) に対するのと同じ操作を行う。この溶液の一部を吸収セルにとり、水約 30 mL について、 ~ の操作における全量フラスコ (B) に対するのと同じ操作を行った溶液を対照液とし、波長 540 nm 付近の吸光度を測定し、検量線を作製する。

検量線からクロム()の量を求め、試料中のクロム()濃度を算出する。

(イ) 総クロムの吸光度法分析

試験溶液中のクロム()を過マンガン酸カリウムで酸化してクロム()とした後、ジフェニルカルバジドを加え、生成する赤紫の錯体 1,5-ジフェニルカルバゾンの吸光度を測定する。

定量範囲：2~50 µg Cr (VI)

6 (1)(ア) (a) ~ (c) の前処理を行った水試料、あるいは 6 (1)(イ) (b) あるいは の前処理を行った底質試料、あるいは 6 (1)(イ) (b) の前処理を行った生物試料の適量 (Cr として 2~50 µg を含む) をビーカーにとり、硫酸 (1+9) 3 mL を加

え、加熱して硫酸の白煙を軽く生じさせる。放冷後、水約 30 mL を加え、残留物を加熱して溶かす。

溶液を静かに加熱し、過マンガン酸カリウム溶液 (3 g/L) を 1 滴ずつ加え、着色させる。引き続き加熱し、溶液の赤い色が消えそうになったら、さらに過マンガン酸カリウム溶液 (3 g/L) を滴下し、常に赤い色を保つようにして数分間煮沸を続ける。流水で冷却し、尿素溶液 (200 g/L) 10 mL を加え、激しくかき混ぜながら亜硝酸ナトリウム溶液 (20 g/L) 1 mL を 1 滴ずつ加えて溶液の赤い色を消し、過剰の過マンガン酸及び酸化マンガン () を分解する。

全量フラスコ 50 mL に移し入れ、液温を約 15 °C に保ち、ジフェニルカルバジド溶液 (10 g/L) 1 mL を加え、直ちに振り混ぜる。水を標線まで加えて振り混ぜ、約 5 分間放置する。

溶液の一部を吸収セルに移し、波長 540 nm 付近の吸光度を測定する。

空試験として空試験溶液あるいは水約 30 mL をとり、硫酸 (1+9) 3 mL を加えた後、

及び の操作を行って吸光度を測定し、試料について得た吸光度を補正する。

クロム標準液 (2 µg Cr/mL) 1 ~ 25 mL を段階的にビーカーにとり、それぞれに硫酸 (1+9) 3 mL を加え、水を加えて液量を約 30 mL とした後、 ~ の操作を行ってクロムの量と吸光度の検量線を作成する

検量線からクロムの量を求め、試験溶液中の総クロム濃度を算出する。

(3) フレーム原子吸光分析法

(ア) クロム () のフレーム原子吸光分析法

試験溶液中のクロム () を水酸化クロムとして沈殿・ろ別し、ろ液をアセチレン - 空気フレームなどのフレーム中に噴霧し、クロム () による原子吸光を波長 357.9 nm で測定する (注 4)。

定量範囲 : 0.2 ~ 5 mg/L

500 mL 以下の水試料、あるいは 6 (1)(イ)(a)により前処理した底質試料、あるいは 6 (1)(ウ)(a)により前処理した生物試料をとり、硫酸アンモニウム鉄 () 溶液 (硫酸アンモニウム鉄 () · 12 水 5 g を硫酸 (1+1) 1 mL に溶かし、水で 100 mL にする) 1 mL を加えてかき混ぜる。

アンモニア水 (1+4) を加えて微アルカリ性とした後、アンモニア臭がほとんどな

くなるまで静かに煮沸する。

沸騰近くの温度に保って沈殿を熟成させた後、ろ紙 5 種 A でろ過し、温硝酸アンモニウム溶液 (10 g/L) で洗浄する。ろ液と洗液をあわせ、塩酸または硝酸を加えて 0.1 ~ 1 mol/L の酸性溶液とする。

クロム標準液 (10 mg/L) 2 ~ 50 mL を段階的に全量フラスコ 100 mL にとり、硝酸または塩酸を適量加えて、水を標線まで加えて標準液とする (0.1 ~ 1 mol/L、の試料溶液と同じ濃度)。

アセチレン - 空気フレームなどに を噴霧して検量線を作製し、 の試料のクロム量を測定する。

(イ) 総クロムのフレーム原子吸光分析

試料を前処理した後、アセチレン - 空気フレームなどの中に噴霧し、クロムによる原子吸光を波長 357.9 nm で測定して総クロムを定量する。

6 (1)(ア)(a) ~ (c) の前処理を行った水試料あるいは 6 (1)(イ)(b) あるいは および の前処理を行った底質試料、あるいは 6 (1)(ウ)(b) の前処理を行った生物試料を、アセチレン - 空気フレームなどに噴霧して波長 357.9 nm における原子吸光を測定する。

クロム標準液 (10 mg/L) 2 ~ 50 mL を段階的に全量フラスコ 100 mL にとり、硝酸または塩酸を適量加えて、水を標線まで加えて標準液とし (0.1 ~ 1 mol/L、の試料溶液と同じ濃度) と同様に波長 357.9 nm における原子吸光を測定して検量線を作製する。なお 6 (1)(イ)(b) によって溶媒抽出を行った試料の検量線は、上記標準液を 6 (1)(イ)(b) によって前処理したものをを用いて作製する。

空試験として試料と同量の水に 6 (1)(ア)(a) ~ (c) の前処理を行ったものをを用いる。

検量線から試料中の総クロム量を算出する。

(4) 電気加熱原子吸光法

電気加熱炉で原子化し、クロムによる原子吸光を波長 357.9 nm で測定して、クロムを定量する。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：5～100 µg/L

(ア) クロム()の電気加熱原子吸光分析

6(3)(ア)～によって前処理した試料溶液の一部を、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(500～600℃、30～40秒間)、原子化(2,400～2,900℃、5～10秒間)を行い、波長357.9 nmの指示値を読む。(注5)(注6)

試料と同量の水を用いて、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。

クロム標準液(1 µg Cr(VI)/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 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、クロム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。

検量線からクロムの量を求め、試料中のクロム()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) 総クロムの電気加熱原子吸光分析

6(1)(ア)(a)～(c)の前処理法に従い処理した水試料、あるいは6(1)(イ)(b)あるいは の前処理を行った底質試料(注7)、あるいは6(1)(ウ)(b)の前処理を行った生物試料の一定量を、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(500～600℃、30～40秒間)、原子化(2,400～2,900℃、5～10秒間)を行い、波長357.9 nmの指示値を読む。(注5)(注6)

試料と同量の水を用いて、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。

クロム標準液(1 µg Cr/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 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、クロム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。

検量線からクロムの量を求め、試料中のクロ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。

(5) ICP 発光分光分析法

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。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。

(ア) ICP 発光分光分析法によるクロム()の分析

6(3)(ア) ~ によって前処理した試料を、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 8)、クロムの波長(359.349 nm)の発光強度を測定する。

試料と同量の水を用いて試料と同様に前処理をしたもの、あるいは空試験溶液の測定を行い、試料について得られた発光強度を補正する。

Cr 標準液(10 µg/mL)0.1~20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。6(3)(ア) 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 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、 の操作を行って、標準液について得た発光強度を補正し、クロム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。

検量線からクロムの量を求め、試料中のクロム()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) ICP 発光分光分析法による総クロムの分析(注 9)

6(1)(ア)(a)~(c)の前処理法に従い処理した水試料、あるいは6(1)(イ)(b)あるいは の前処理を行った底質試料(注 10)、あるいは6(1)(ウ)(b)の前処理を行った生物試料を、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 8)、クロムの波長(359.349 nm)の発光強度を測定する。

試料と同量の水を用いて試料と同様の前処理を行ったもの、あるいは空試験溶液の

測定を行い、試料について得られた発光強度を補正する。

Cr 標準液 (10 µg/mL) 0.1 ~ 20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。試料と同じ酸濃度になるよう酸を加えた後、水を標線まで加える (注 11)。この溶液について 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、 の操作を行って、標準液について得た発光強度を補正し、クロム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。

検量線からクロムの量を求め、試料中の総クロム濃度を算出する。なお底質の試料量は乾燥試料量とする。

(6) ICP 質量分析法を用いた分析法

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、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、多元素同時測定が可能、等が挙げられる。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。

(ア) ICP 質量分析法によるクロム () の分析

6 (3)(ア) ~ によって前処理した試料を、JIS K 0133 に従って、プラズマ中に噴霧し、クロムの質量数 ($m/z=52$) (注 14) のイオンカウントを測定する (注 15)。試料と同量の水を用いて試料と同様に前処理をしたもの、あるいは空試験溶液の測定を行い、試料について得られたイオンカウントを補正する。

Cr 標準液 (1 µg/mL) 0.05 ~ 5 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。6 (3) (ア) 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 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、 の操作を行って、標準液について得たイオンカウントを補正し、クロムの量とイオンカウントとの関

係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

検量線からクロムの量を求め、試料中のクロム()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) ICP 質量分析法による総クロムの分析

6(1)(ア)(a)~(c)の前処理法に従い処理した水試料、あるいは6(1)(イ)(b)あるいは の前処理を行った底質試料(注16)(注17)(注18) あるいは6(1)(ウ)(b)の前処理を行った生物試料を、JIS K 0133 に従って、プラズマ中に噴霧し、クロムの質量数 ($m/z=52$)(注14) のイオンカウントを測定する。(注15)

試料と同量の水を用いて試料と同様の前処理を行ったもの、あるいは空試験溶液の測定を行い、試料について得られたイオンカウントを補正する。

Cr 標準液(1 $\mu\text{g/mL}$)0.05~5 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。試料と同じ酸濃度になるよう酸を加えた後、水を標線まで加える(注11)。この溶液について 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、 の操作を行って、標準液について得たイオンカウントを補正し、クロムの量とイオンカウント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。

検量線からクロムの量を求め、試料中の総クロム濃度を算出する。なお底質の試料量は乾燥試料量とする。

7 クロム()濃度の算出

6に挙げた方法の中から適切なものを選び、クロム()および総クロムを定量した後、(総クロム)-(クロム())〔単位:水質(mg/L)、底質(mg/kg 乾燥重量)、生物(mg/kg)〕によって算出する。

8 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。

9 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、(c)の適用はやむを得ない場合のみとする。
- (注3) 分解条件は機種や試料の採取量により異なる。
- (注4) この沈殿分離法が適用できるのは比較的単純な組成を持つ試料のみである。
- (注5) 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6) 引き続いて少なくとも(c)の操作を3回繰り返す、指示値が合うことを確認する。
- (注7) アルカリ融解を行った試料溶液にはナトリウムなどが高濃度で含まれるので、なるべく希釈して電気加熱炉に注入する。
- (注8) 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。また(注12)に記載する内標準法を用いることが望ましい。
- (注9) クロム以外の元素の同時(逐次)定量も可能である。その際は多元素混合標準液を用いる。
- (注10) アルカリ融解を行った試料溶液にはナトリウムなどが高濃度で含まれる。これが 0.1%以上になる場合は、6(1)(イ)(b)により溶媒抽出を行い、酢酸ブチル層を直接プラズマに導入する。その際標準液も同様に抽出したものをを用いる。
- (注11) アルカリ融解試料の場合、ナトリウム等共存元素の濃度が 0.1%未満であっても 300 µg/mL を超える場合は、標準液に試料と同じ元素を同じ濃度で共存させて、試料と標準液の分光学的・物理的特性を類似させる(マトリックスマッチング)か(注12)に記載する標準添加法あるいは(注13)に記載する内標準法を使用することが望ましい。
- (注12) 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。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 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、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。この溶液についてクロム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、クロムとイットリウムの発光強度の比を求める。

別にクロム標準液 (10 µg/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。この溶液についてクロムの波長と同時または逐次に 371.029 nm の発光強度を測定し、クロム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クロムの量を求め、試料中のクロムの濃度を算出する。

(注 14) 試料に含まれる炭素からの干渉がある場合には質量数 53 を使用する。

(注 15) 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。

(注 16) アルカリ融解を行った試料溶液にはナトリウムなどが高濃度で含まれるので、ナトリウム濃度が 500 µg/mL 未満になるようになるべく希釈してプラズマに噴霧し、(注 16) 標準添加法あるいは(注 17) 内部標準法を併用して定量する。

(注 17) 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。

(注 18) 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 13) のイットリウム溶液 (50 µg 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、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

てクロムの質量数 ($m/z = 52$ あるいは 53) と同時に 89 (イットリウム) のイオンカウント値を測定し、クロムとイットリウムのイオンカウント値の比を求める。別にクロム標準液 ($1 \mu\text{g/mL}$) $0.05 \sim 5 \text{ mL}$ 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。この溶液についてクロムの質量数 ($m/z = 52$ あるいは 53) と同時に 89 (イットリウム) のイオンカウント値を測定し、クロム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クロムの量を求め、試料中のクロム濃度を算出する。

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。

(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。

10 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。