

4. 一般項目

4.1 乾燥減量

(1) 器具及び装置

- a) 乾燥器：105～110℃に調節できるもの。
- b) 天秤：0.001g まではかれるもの
- c) 共栓はかりびん<sup>(1)</sup>：105～110℃の乾燥器で加熱乾燥した後、デシケーター中で約 40 分間放冷し、質量を 0.001g の桁まで測定しておく。

注(1) 共栓はかりびんに代えて磁器製のるつぼを用いた場合は、乾燥減量を測定した後、強熱減量の測定を行うことができる。この場合るつぼは、4.2(1)c)に準じて質量を測定しておく。このとき試料は、厚さが 10mm 以下になるように取る。

(2) 試験操作

- ① II 3.1 で調製した湿試料から 5g 以上を共栓はかりびんに取り、厚さが 10mm 以下になるように広げ、0.001g の桁まで質量を測定する。
- ② 105～110℃の乾燥器中で約 2 時間乾燥した後、デシケーター中で約 40 分間放冷し、0.001g の桁まで質量を測定する。
- ③ 次式により乾燥減量 (%) を算出する。

$$\text{乾燥減量 (\%)} = \frac{a-b}{a} \times 100$$

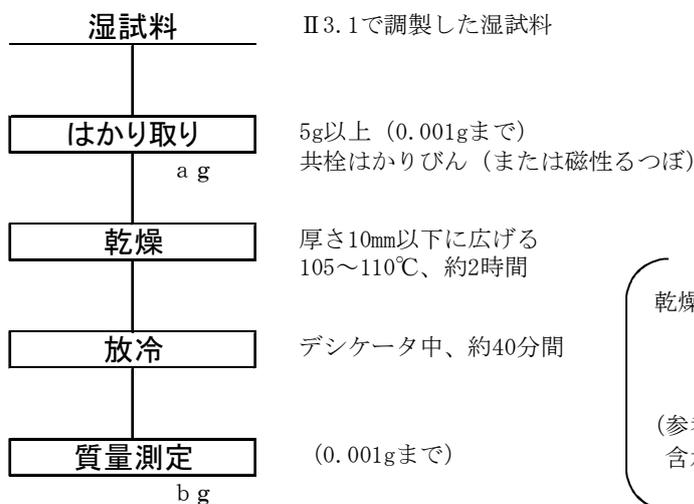
a：分取した湿試料の質量(g)

b：乾燥後の試料の質量(g)

また、含水比を算出する場合は次式による。

$$\text{含水比 (\%)} = \frac{a-b}{b} \times 100$$

(3) 分析フローシート



$$\text{乾燥減量 (\%)} = (a - b) / a \times 100$$

a：分取した湿試料の質量 (g)

b：乾燥後の試料の質量 (g)

(参考)

$$\text{含水比 (\%)} = (a - b) / b \times 100$$

## 4.2 強熱減量

### (1) 器具及び装置

- a) 電気炉：600±25℃に調節できるもの。
- b) 天秤：0.001g まではかれるもの
- c) るつぼ：磁器製のもの。600±25℃で約 1 時間強熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 0.001g の桁まで測定しておく。

### (2) 試験操作

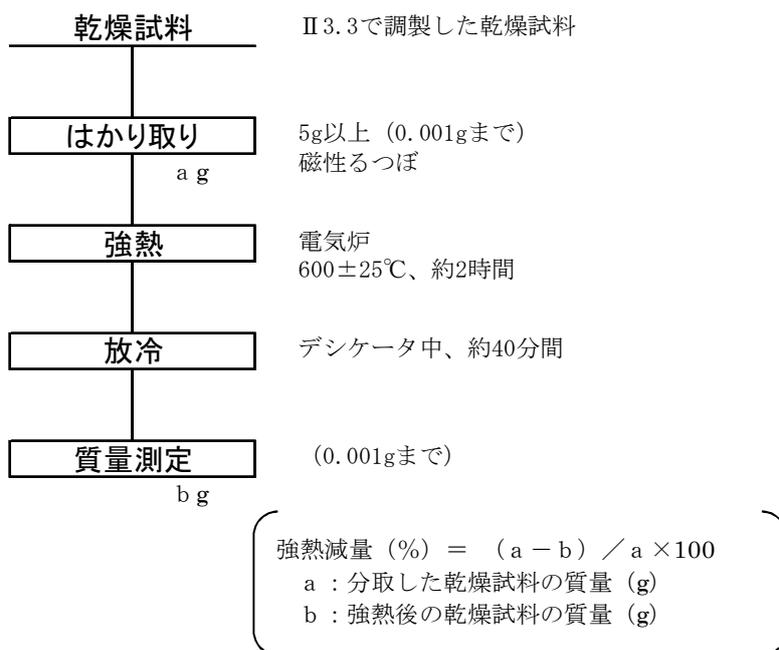
- ① II 3.3 で調製した乾燥試料 5g 以上を磁器製のるつぼに 0.001g の桁まではかり取る。
- ② 電気炉を用い 600±25℃で約 2 時間強熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 0.001g の桁まで測定する。
- ③ 次式により強熱減量 (%) を算出する。

$$\text{強熱減量 (\%)} = \frac{a - b}{a} \times 100$$

a : 分取した乾燥試料の質量(g)

b : 強熱後の試料の質量(g)

### (3) 分析フローシート



### 4.3 泥分率

#### (1) 測定方法の概要

底質を目開き 75 $\mu$ m のふるいで砂分（ふるい残留分）とシルト・粘土分（ふるい通過分）にふるい分けし、砂分の質量を測定し、シルト・粘土分の割合を求めるものである。

**備考 1** II 3.1 の湿試料及び II 3.2 の風乾試料においては使用する試料を 2mm のふるいを通させたものとしており、これは試料中のれき（礫）分を除いて、砂分以下の粒径にそろえたものに相当する。ここでいう泥分率とは底質中の砂分以下の粒径当たりのシルト・粘土分の割合である。れきを含む底質の粒度組成が必要な場合には、現場から持ち帰った採泥試料をそのまま JIS A 1204「土の粒度試験方法」により試験すること。

なお、シルト・粘土分等の細粒分の分布を確認するには、レーザーを用いた粒度計等が用いられることもある。

#### (2) 器具及び装置

- a) **乾燥器**：105～110℃に調節できるもの。
- b) **天秤**：ふるいごと 0.01g の桁まではかれるもの
- c) **ふるい**：JIS Z 8801-1 に規定する金属製網ふるいで、目開きが 425 $\mu$ m 及び 75 $\mu$ m のもの。  
あらかじめ 105～110℃で乾燥し、0.01g の桁まで質量をはかしておく。

#### (3) 操作

- ① II 3.1 で調製した湿試料 200g<sup>(1)</sup>程度をビーカーに 0.01g まではかり取る。
- ② 試料を完全に水に浸漬し、2 時間以上放置する。
- ③ 425 $\mu$ m 及び 75 $\mu$ m のふるいを重ねた組ふるい<sup>(2)</sup>を準備する。
- ④ 水に浸漬した試料を十分に攪拌し直ちに組ふるいに注ぐ
- ⑤ ふるい残留分は、通過する洗液が無色透明となるまでふるい上でよく水洗いする。
- ⑥ ふるい上の残留分をふるいごと乾燥器にいれ 105～110℃で乾燥する
- ⑦ ふるい上の残留分の質量を測定し、次式により泥分率（%）を計算する。

$$\text{泥分率（\%）} = (a - b) / a \times 100$$

a：分取した試料の乾燥試料に換算した質量(g)

b：組ふるい上の残留分の試料の乾燥質量(g)

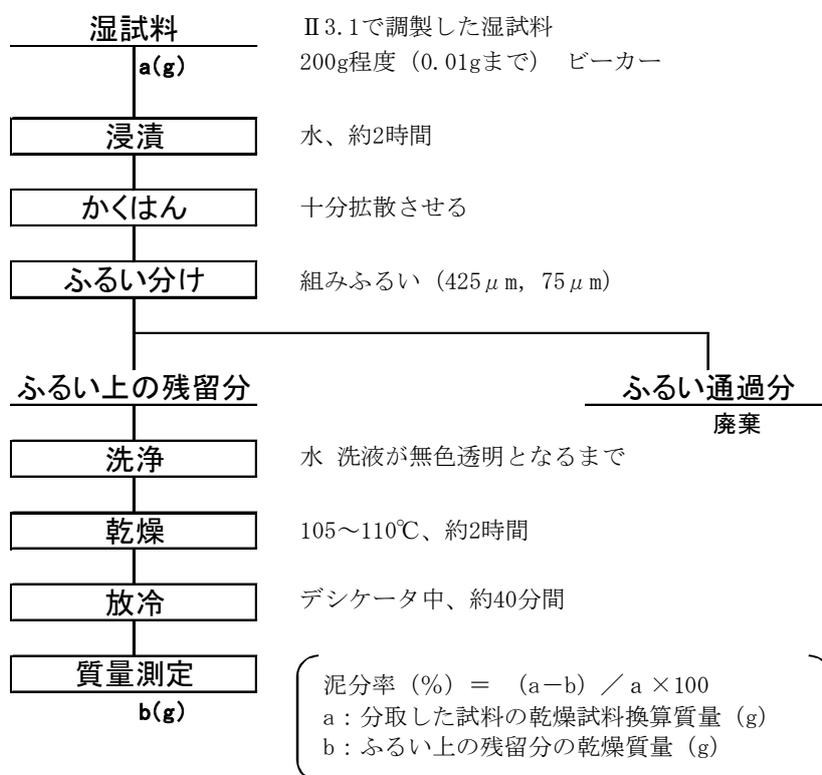
**注(1)** II 3.2 で調製した風乾試料を用いてもよい。その際は風乾試料について II 4.1 の操作を行い、乾燥減量も求めておくこと。試料採取量は試料が均一で小さいふるいを使用する等、質量測定の誤差が小さいと考えられる場合は乾燥試料換算で 20g 程度で行ってもよい。

**注(2)** 本分析は 75 $\mu$ m を通過しなかったふるい残留分の質量からシルト・粘土分を測定するものだが、75 $\mu$ m ふるいのみで水洗い操作を行うのは難しいため 425 $\mu$ m ふるいを併用することとしている。参考として、JIS A 1204 に使用される金属性網ふるいの目開きと土粒子径の範囲と成分の対応を表 II 4.3-1 に示す。組みふるいの構成として 425 $\mu$ m 以外の 850 $\mu$ m、250 $\mu$ m、106 $\mu$ m の目開きのふるいを適宜組み合わせ使用してもよい。また、その際に個々のふるいの残留分の質量から、砂分の成分（粗砂、中砂、細砂）を求めてもよい。

表 II 4. 3-1 金属性網ふるいの目開きと土粒子径の範囲と成分の対応

金属製網ふるいの目開き	JIS A 1204(2009)に示される土粒子径の範囲と成分		本分析方法で採用しているふるい目開き
75mm	19mm～75mm	粗れき分	
53mm			
37.5mm			
26.5mm			
19mm			
9.5mm	4.75mm～19mm	中れき分	
4.75mm			
2mm	2mm～4.75mm	細れき分	II 3.1～4 の試料調製に使用可
850μm	0.850mm～2mm	粗砂分	
425μm	0.250mm～0.850mm	中砂分	○
250μm			
106μm	0.075mm～0.250mm	細砂分	
75μm			○
(75μm を通過したものは沈降分析)	0.005mm～0.075mm	シルト分	
	0.005mm以下	粘土分	

(4) 分析フローシート



#### 4.4 水素イオン濃度 (pH)

##### (1) 測定方法の概要

底質から遠心分離機を用いて間隙水を抜き取り、その間隙水の pH を pH メータで測定する。

##### (2) 試薬

- a) pH 標準液 (4.01) フタル酸塩標準液：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルなもの
- b) pH 標準液 (6.86) 中性りん酸塩標準液：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルなもの
- c) pH 標準液 (9.18) ほう酸塩標準液：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルなもの

##### (3) 器具及び装置

- a) pH メーター
- b) 遠心分離機

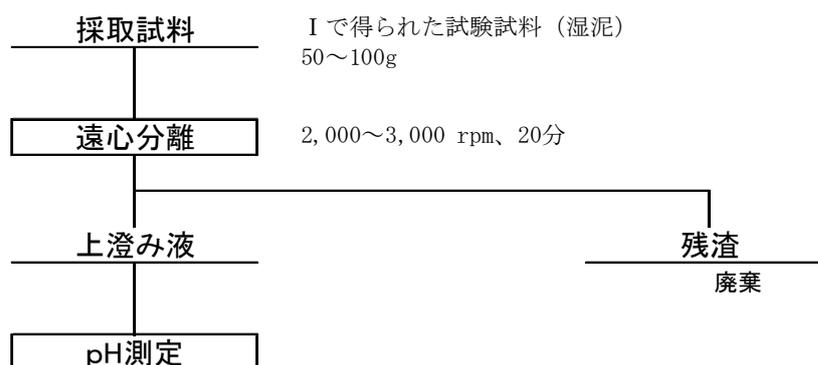
##### (4) 操作

- ① I 3～7 で得られた試験試料（湿泥）50～100g を遠沈管に採り、2000～3000rpm で 30 分間遠心分離を行なう。
- ② 得られた上澄み液をビーカーに移し、JIS K 0102 12 に従い pH の測定を行う。

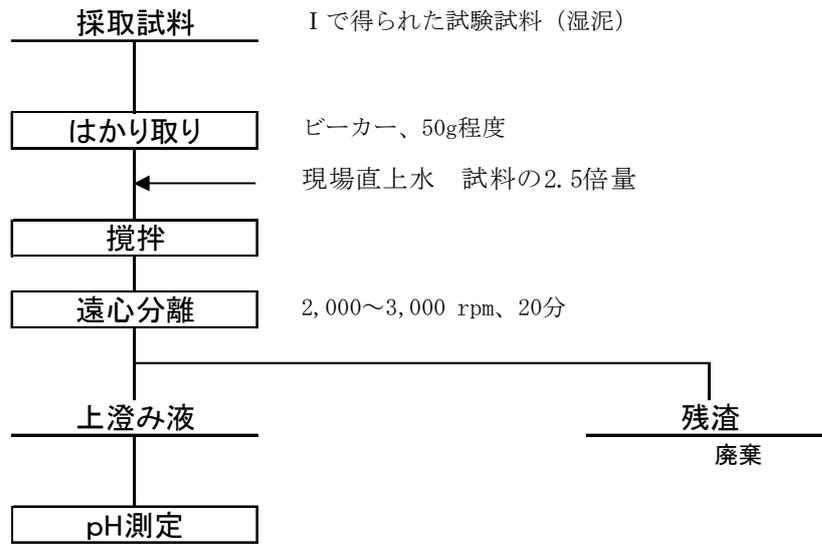
**備考 1** 砂質等で遠心分離により上澄み液が得られない場合は、試料の 2.5 倍量（重量）の現場の直上水を加えて攪拌した後、2000～3000rpm で遠心分離を行った上澄み液を用いる。

##### (5) 分析フローシート

###### a) 遠心分離により上澄み液が得られる場合



b) 遠心分離により上澄み液が得られない場合



## 4.5 酸化還元電位 (ORP)

### (1) 測定方法の概要

採取試料に電極を差し込み、酸化還元電位を読み取る。

### (2) 試薬

- a) pH 標準液 (4.01) フタル酸塩標準液：計量法第 134 条に基づく特定標準物質 (国家計量標準) にトレーサブルな pH 標準液(4.01)を用いる。
- b) 酸化還元電位確認液 (キンヒドロロン溶液)：市販のキンヒドロロンを pH 標準液 (4.01) に飽和量 (3.44g/100mL) 溶かしたもの。使用時調製する。

### (3) 器具及び装置

- a) 酸化還元電位計：電位差計、または pH メータで酸化還元電位が測定可能なもの
- b) 酸化還元電位用電極：白金電極

**酸化還元電位計の確認**：酸化還元電位を測定する前に電極を酸化還元電位確認液 (キンヒドロロン溶液) に浸し、正常な指示値<sup>(1)</sup>が得られるか確認する<sup>(2)</sup>。

**注(1)** 正常な指示値については使用する酸化還元電位計の取扱説明書等で確認のこと。

(例えば比較電極に塩化銀電極を用い、3.3mol/L 塩化カリウムを内部液とした白金電極では、15℃で 264±10mV 以内、30℃で 251±10mV 以内等の関係表がある。)

**注(2)** 正常な指示値が得られない場合は、白金電極を洗浄 (約 5%の硝酸溶液に約 10 分間浸漬したあと精製水ですすぐ) や内部液の交換等が必要な場合がある。詳細は酸化還元電位電極の取扱説明書等で確認のこと。

### (4) 操作

- ① 採取試料<sup>(3)</sup>に正常と確認された酸化還元電位計の電極を空気に触れないように差し込み、指示値 (mV) が安定したらその指示値を読み取る。その際、測定時の泥温も同時に記録しておく。
- ② 使用した酸化還元電位計の取扱説明書等にしたいがい、読み取った電位を標準水素電極を基準とした電位 (Eh) に換算したものを酸化還元電位の測定値とする。

**注(3)** 底質の酸化還元電位は、空気に晒されると酸化を受け変化しやすいため、できるだけ現場において測定することが望ましい。

### (5) 分析フローシート



## 4.6 硫化物

## (1) 測定方法の概要

亜鉛アンミン溶液で硫化亜鉛アンミン錯塩として現地固定<sup>(a)</sup>した後、水蒸気蒸留により硫化水素を分離し、よう素滴定法により定量する。

**注(1)** 固定方法は次のとおりとする。試料採取に先立って、ポリエチレンびん 300mL に亜鉛アンミン溶液を満たしておく。採取した試料を均一に混ぜ、約 50g をポリエチレンびんに取り、亜鉛アンミン溶液をあふれさせ、容器中に空隙が残らないように密栓してよく混和した後、4℃以下に保存する。

**備考 1** 遊離の硫化物を測定する場合は、固定は行わない。採取した試料容器内の表層の水を捨て、表層部分をかき取った下層部分で、小石、貝殻、動植物片など目視できる異物を含まないものを分析に供する。固定をせずに中性で蒸留すれば、その測定時の遊離の硫化物を測定することができる。

**備考 2** 亜鉛アンミン溶液は高濃度の亜鉛を含んでおり、廃棄処理時には十分注意する。

## (2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。
- b) 亜鉛アンミン溶液：JIS K 8953 に規定する硫酸亜鉛七水和物 5g を水約 500mL に溶かし、これに JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 6g を水約 300mL に溶かした溶液を加える。次いで JIS K 8960 に規定する硫酸アンモニウム 70g をかき混ぜながら加え、水酸化亜鉛の沈殿を完全に溶かし、水を加え 1L とする。
- c) 酢酸亜鉛溶液 (100g/L)：JIS K 8356 に規定する酢酸亜鉛二水和物 12g を水に溶かして 100mL とする。
- d) よう素溶液 (10mmol/L)：JIS K 8920 に規定するよう素 1.27g を JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 5g とともに、約 50mL の水に溶かし、水を加えて 1L とする。
- e) チオ硫酸ナトリウム溶液 (0.1mol/L)：JIS K 8637 に規定するチオ硫酸ナトリウム五水和物 26g 及び JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.2g を水に溶かして 1L とし、気密容器に入れて少なくとも 2 日間放置する。標定は使用時に行う。

**標定**：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のよう素酸カリウムを 130℃で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷する。その約 0.72g を 0.001g の桁まではかり取り、少量の水に溶かし、全量フラスコ 200mL に移し入れ、水を標線まで加える。この 20mL を共栓三角フラスコ 300mL に入れ、JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 2g 及び硫酸(1+5)5mL を加え、直ちに密栓して静かに混ぜ、暗所に約 5 分間放置する。

水約 100mL を加えた後、遊離したよう素をこのチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶液の黄色が薄くなってから、指示薬としてでんぷん溶液(10g/L)1mL を加え、生じたよう素でんぷんの青い色が消えるまで滴定する。

別に、水について同一条件で操作ブランク試験を行って補正した mL 数から、次の式によって 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター(f)を算出する。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.003567}$$

ここで、a：よう素酸カリウムの量(g)

b：よう素酸カリウムの純度(%)

x：滴定に要した 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(補正した値)(mL)

0.003567：0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL のよう素酸カリウム相当量(g)

- f) **チオ硫酸ナトリウム溶液 (10mmol/L)** : 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 20mL を全量フラスコ 200mL に取り、水を標線まで加える。この溶液は使用時に調製し、12 時間経過したものは使用しない。ファクターは、0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のものを用いる。
- g) **でんぷん溶液(10g/L)** : JIS K 8659 に規定するでんぷん (溶性) 1g を水約 10mL に混ぜ、熱水 100mL 中にかき混ぜながら加え、約 1 分間煮沸した後、放冷する。使用時に調製する。

(3) 器具及び装置

- a) **蒸留装置** : 図 II 4.6-1 に示すような蒸留装置を用いる。冷却器の管の先端には、先を細長く引いたガラス管をゴム管で連結し、交換できるようにする。水蒸気発生フラスコは丸底フラスコ 1L、蒸留フラスコは丸底フラスコ 300~500mL、受器は三角フラスコ 200mL を用いる。

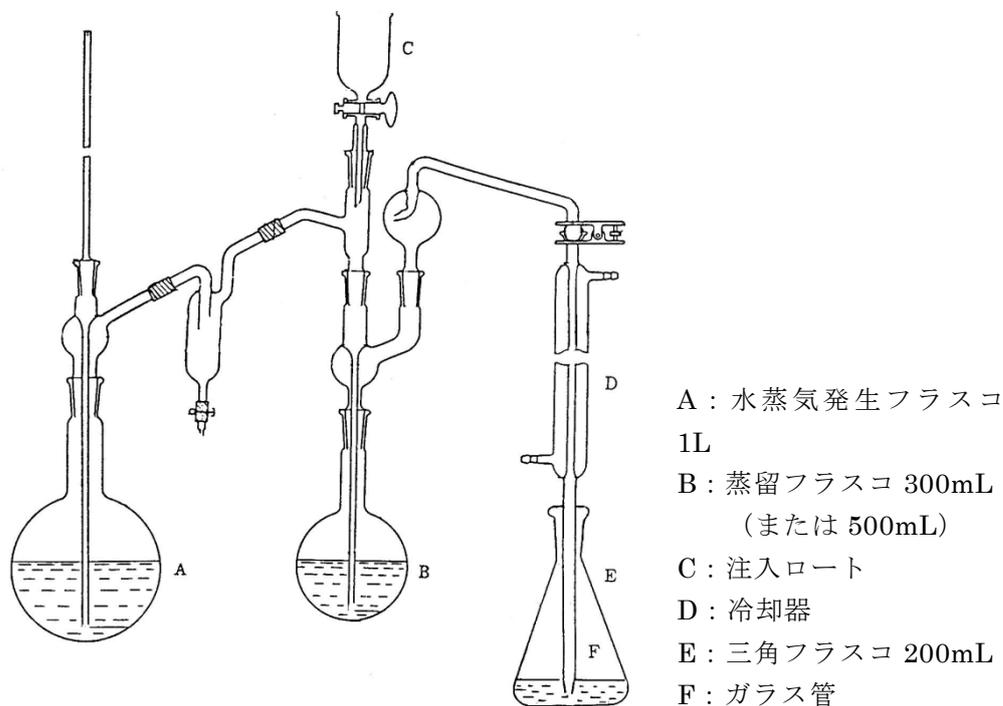


図 II 4.6-1 蒸留装置 (一例)

(4) 前処理操作及び測定

a) 試験溶液の調製

- ① (1)により現地固定した試料をよく混和した後、その一部を孔径約 1 $\mu$ m のガラス繊維ろ紙 (2)を用いて手早く吸引ろ過したものを試験試料とする。試験試料の適量を (3)0.01g の桁まで蒸留フラスコ 300~500mL にはかり取る (4)(5)。
- ② 別にとった試験試料で II 4.1 乾燥減量により乾燥減量(%)を測定する。
- ③ ①の蒸留フラスコ 300~500mL に水 20~30mL を加えて混和する。
- ④ 受器に酢酸亜鉛溶液(100g/L)20mL を入れ、ガラス管の先端を受液中に浸す。
- ⑤ 注入ロートから硫酸(1+5)5mL を加えた後、蒸留フラスコを加熱し、沸騰し始めたら水蒸気を蒸留フラスコに送って水蒸気蒸留を行う。
- ⑥ 受器の内容液が約 100mL になったら、ガラス管の先端を内容液から離して蒸留を止める (6)。

- ⑦ ガラス管をはずして受器に入れる<sup>(7)</sup>。これを試験溶液とする。  
 ⑧ 別に水 30mL を用いて③～⑦の操作を行う。これを操作ブランク試験溶液とする。

**注(2)** ろ過は分離型ろ過器を用いて行い、ろ紙はあらかじめ水でよく洗浄しておく。

**注(3)** 湿泥で 2～5g を目途に採取する。

**注(4)** ろ過により空気にさらされるので、手早く操作して硫化物の消失を防ぐ。

**注(5)** 試料が砂質の場合は突沸することがあるので、フラスコ容量の大きいものを用いる。

**注(6)** 留出速度 2.5～3mL/min で蒸留を行う。留出速度が速すぎると硫化水素が完全に吸収されない。特に蒸留開始時は留出速度を遅くして損失を防ぐ。

**注(7)** ガラス管は 1 回ごとに交換する。留出過程でガラス管に付着した硫化物は、滴定操作において塩酸酸性にすれば溶解するので、いっしょに滴定する。

#### b) 滴定

- ① (4)a)で調製した試験溶液による素溶液(10mmol/L)25mL、塩酸(1+1)2mL を加えてよく振り混ぜる<sup>(8)</sup>。  
 ② 残ったよう素を 10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、よう素の黄色が薄くなったら、指示薬としてでんぷん溶液約 1mL を加え、よう素でんぷんの青色が消えたときを終点とする<sup>(9)</sup>。  
 ③ 操作ブランク試験は(4)⑧で調製した操作ブランク試験溶液について①～②の操作を行う<sup>(10)</sup>。

**注(8)** よう素溶液を加えてから塩酸を加える。逆に行うと硫化水素として損失するおそれがある。

**注(9)** 硫化物が多量に含まれる場合は、よう素溶液(0.1mol/L)及びチオ硫酸ナトリウム溶液(0.1mol/L)を用いる。

**注(10)** 操作ブランク試験は蒸留操作を省き、滴定のみでもよい。

#### c) 定量及び計算

(4)b)で求めた試験溶液と操作ブランク試験の滴定値、分析に供した試料量及び(4)a)②乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの硫化物の濃度(mgS/g)を算出する。

$$S = (b-a) \times f \times 0.1603 \times \frac{1}{W}$$

ここで、S：硫化物態硫黄(mgS/g)

a：試料の滴定に要した 10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)

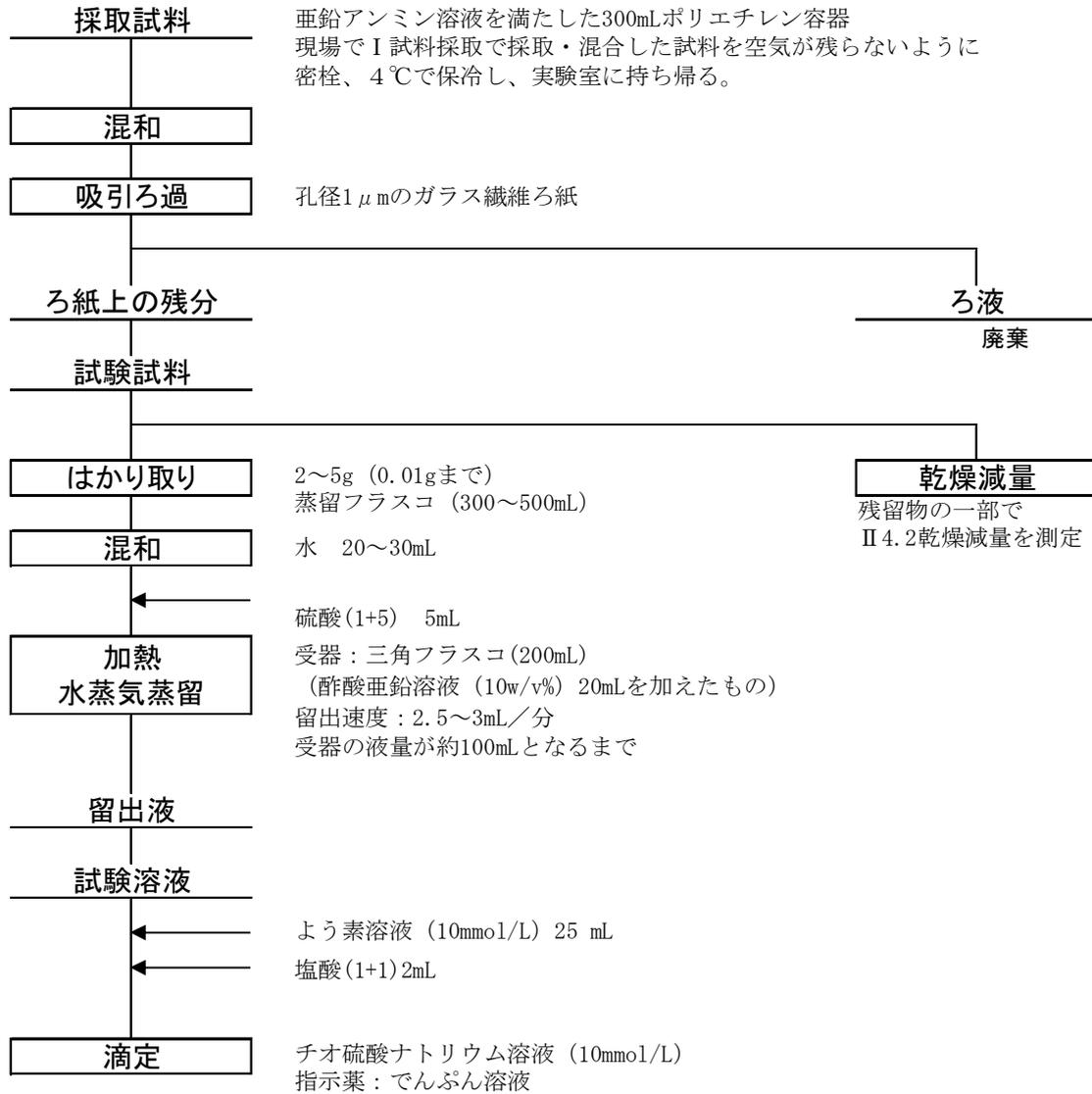
b：操作ブランク試験の滴定に要した 10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)

f：10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

W：(4)a)ではかり取った試料量（乾燥試料に換算した量）(g)

0.1603：10mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL の硫化物態硫黄相当量(mg)

(5) 分析フローシート



4.7 過マンガン酸カリウムによる酸素消費量 (COD<sub>sed</sub>)

## (1) 測定方法の概要

試料をはかり取り、アルカリ性溶液とし、沸騰水浴中で 30 分間加熱により消費される過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)の量から、COD<sub>sed</sub> 値を求める。

## (2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)：JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム 3.2g を平底フラスコに取り、水 1,0501050～1,1001100mL を加えて溶かす。これを 1～2 時間静かに煮沸した後、16 時間以上放置する。上澄液をガラスろ過器 G4 を用いてろ過する(ろ過前後に水洗いしない)。ろ液は約 30 分間蒸気洗浄した着色びんに入れて保存する。
- c) 水酸化ナトリウム溶液(300g/L)：JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 300g を水に溶かし 1L とする。
- d) しゅう酸ナトリウム溶液(50mmol/L)：JIS K 8528 に規定するしゅう酸ナトリウム 6.7g を水に溶かして 1L とする。
- e) でんぷん溶液(10g/L)：JIS K 8659 に規定するでんぷん(溶性) 1g を水約 10mL に混ぜ、熱水 100mL 中にかき混ぜながら加え、約 1 分間煮沸した後、放冷する。使用時に調製する。
- f) よう化カリウム溶液(100g/L)：JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 10g を水に溶かして 100mL とする。使用時に調製する。
- g) 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液：JIS K 8637 に規定するチオ硫酸ナトリウム五水和物 26g 及び JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.2g を水に溶かして 1L とし、気密容器に入れて少なくとも 2 日間放置する。標定は使用時に行う。

**標定：**JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のよう素酸カリウムを 130℃で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷する。その約 0.72g を 0.001g の桁まではかり取り、少量の水に溶かし、全量フラスコ 200mL に移し入れ、水を標線まで加える。この 20mL を共栓三角フラスコ 300mL に入れ、JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 2g 及び硫酸(1+5)5mL を加え、直ちに密栓して静かに混ぜ、暗所に約 5 分間放置する。

水約 100mL を加え、遊離したよう素をこのチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶液の黄色が薄くなってから、指示薬としてでんぷん溶液(10g/L)1mL を加え、生じたよう素でんぷんの青い色が消えるまで滴定する。

別に、水について同一条件で操作ブランク試験を行って補正した滴定値から、次の式によって 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター(f)を算出する。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.003567}$$

ここで、a：よう素酸カリウムの量(g)

b：よう素酸カリウムの純度(%)

x：滴定に要した 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(補正した値)(mL)

0.003567：0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL のよう素酸カリウム相当量(g)

## (3) 器具及び装置

- a) 水浴：試料を入れたとき、引き続いて沸騰状態を保てるような、熱容量及び加熱能力が大きなもの。三角フラスコ 300mL が水浴の底に直接接触しないように、そこから離して金網などを設ける。

(4) 前処理操作及び測定

a) 試験溶液の調製

- ① II 3.1 の湿試料<sup>(1)</sup>の適量<sup>(2)</sup>を三角フラスコ 300mL<sup>(3)</sup>に 0.01g の桁まではかり取り、過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)を正確に 100mL、水酸化ナトリウム溶液(300g/L)5mL を加え、よく振り混ぜる。
- ② 沸騰水浴中に入れ、30 分間加熱する<sup>(4)</sup>。
- ③ 加熱終了後、直ちにしゅう酸ナトリウム溶液(50mmol/L)<sup>(5)</sup>を正確に 100mL、硫酸(3+7)10mL を加えて過マンガン酸カリウムの色を退色させ、室温まで冷却する。
- ④ 三角フラスコの内容物を共栓付メスシリンダー500mL に水で洗い流し、水を標線まで加え、よく振り混ぜたものを試験溶液とする。
- ⑤ 別に試料を加えずに①～④の操作を行う。これを操作ブランク試験溶液とする。

b) 滴定

- ① 乾燥ろ紙を用いてろ過し、ろ液 100mL を三角フラスコ 300mL に取り、過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)を正確に 10mL 加え、かき混ぜながら数分間放置する<sup>(6)</sup>。
- ② よう化カリウム溶液(100g/L)5mL を加えて振り混ぜる。
- ③ 遊離したよう素を 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶液の色が薄い黄色になったら、指示薬としてでんぷん溶液 1mL を加え、よう素でんぷんの青い色が消えるまで滴定を続ける。
- ④ (3)a)⑤で調製した操作ブランク試験溶液について①～③の操作を行う。

c) 定量及び計算

(4)b)で求めた試験溶液と操作ブランク試験の滴定値、分析に供した試料量及びII 4.1 の乾燥減量 (%) を用いて、乾燥試料 1g 当たりの COD<sub>sed</sub> の濃度 (mgO/g) を算出する。

$$\text{COD}_{\text{sed}} = (b - a) \times f \times 0.800 \times \frac{500}{100} \times \frac{1}{W}$$

ここで、COD<sub>sed</sub> : 過マンガン酸カリウムによる酸素消費量(mgO/g)

a : 試料の滴定に要した 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)

b : 操作ブランク試験の滴定に要した 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)

f : 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

W : 試料採取量 (乾燥試料に換算した量) (g)

0.800 : 0.1mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL の酸素相当量(mg)

**注(1)** 乾燥により COD<sub>sed</sub> 値が変化するおそれのない試料では、3.2 風乾試料を用いてもよい。

**注(2)** 試料の採取量によって分析値が大きく変動するため、試料は最初に加えた過マンガン酸カリウムの 40～60%が加熱中に消費されるように採取する。このため、あらかじめ試料を段階的に取り、予備試験を実施する。被酸化性物質の量が少ない場合の採取量は最大 10g でよい。また、試料が塊状である場合は、少量の水を加えガラス棒でよく解きほぐし、均一に分散させる。

**注(3)** 三角フラスコの容量、形状により分析値が変化するので、注意する。

**注(4)** 試料加熱時の水浴は常に沸騰状態を維持し、試料の液面は沸騰水浴の水面下で、かつ、三角フラスコが水浴の底に直接接しないように保つ。

**注(5)** 過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)よりしゅう酸ナトリウム溶液(50mmol/L)の濃度を、やや濃くしておく。

**注(6)** 過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)10mL を加えても全部消費されて、過マンガン酸カリウムの色が消失した場合には、さらに 10mL 追加する。この場合、操作ブラ

## II 4.7 過マンガン酸カリウムによる酸素消費量 (CODsed)

ンク試験においても過マンガン酸カリウム溶液(20mmol/L)20mLを用いる。

**備考 1.** (4)a③以下の操作を次のように行ってもよい。ただし、滴定の終点が不鮮明な場合は、この方法は用いない。

**操作** (4)a②で得られた加熱終了後の溶液に、直ちによく化カリウム溶液(100g/L)25mLを加えて振り混ぜた後、室温まで冷却する。次に、硫酸(3+7)10mLを加えて振り混ぜた後、遊離したよう素を 0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。滴定操作は、溶液の茶褐色が薄くなったら指示薬としてでんぷん溶液を 2mL 加え、よう素でんぷんの青色が消え、灰色となった点を終点とする。操作ブランク試験は試薬だけを用いて同様に操作をする。別に、4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの CODsed の濃度(mgO/g)を算出する。

$$\text{CODsed} = (b - a) \times f \times 2.00 \times \frac{1}{W}$$

ここで、 a : 試料の滴定に要した 0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)

b : 操作ブランク試験の滴定に要した 0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液  
(mL)

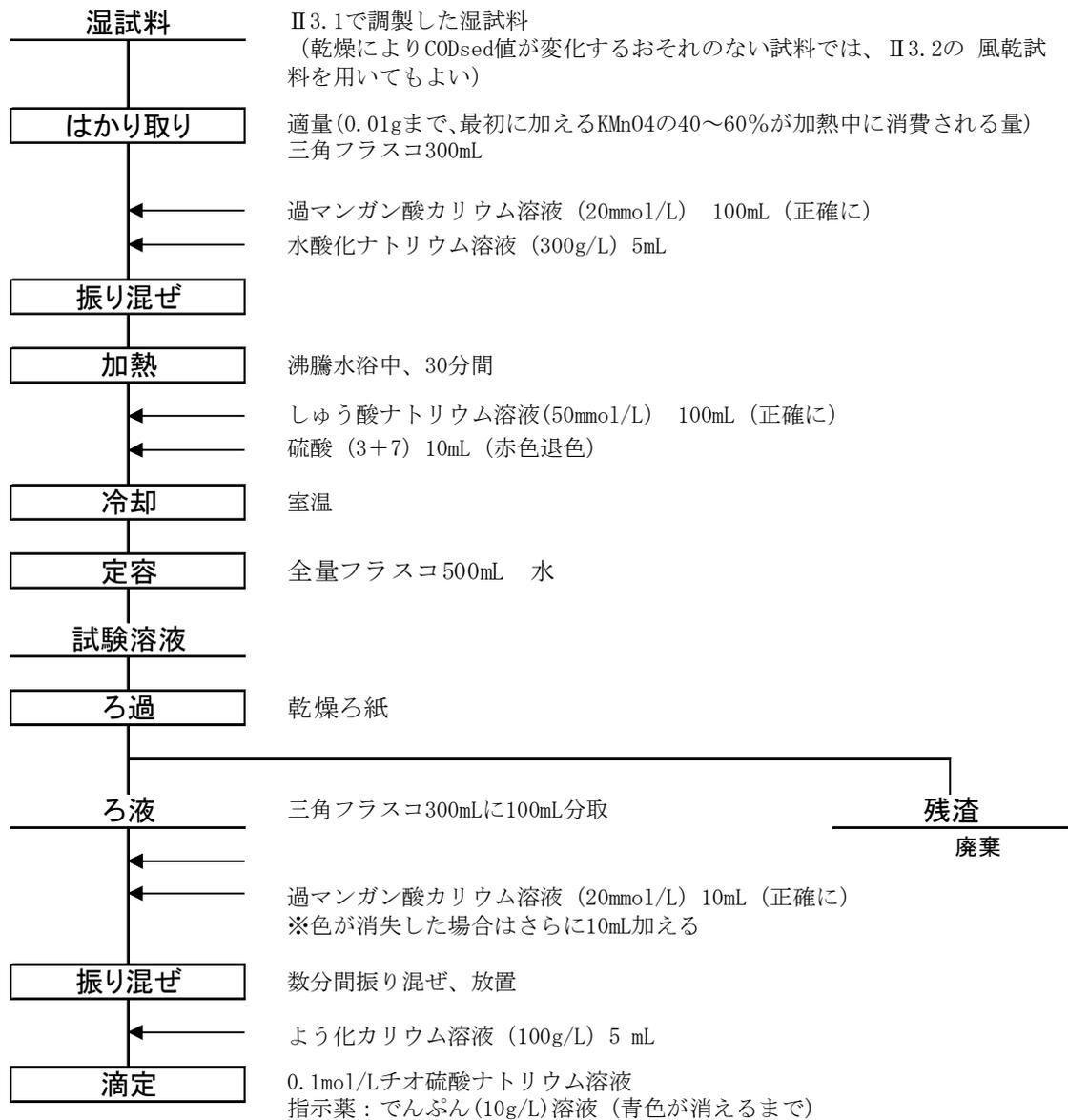
f : 0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

W : 試料採取量 (乾燥試料に換算した量) (g)

2.00 : 0.25mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL の酸素相当量(mg)

**備考 2.** CODsed 試験は反応条件により分析値が変動するので注(2)~(4)を守らなければならない。その場合でも、一定した分析値が得にくい試料もある。

(5) 分析フローシート



## 4.8 窒素

### 4.8.1 全窒素

全窒素の測定には以下の 4.8.1.1 中和滴定法、4.8.1.2 インドフェノール青吸光光度法を適用する。なお、II 4.10 全有機炭素の備考 1 に示すとおり、全窒素及び全有機窒素 (TON) を元素分析計により測定してもよい。

#### 4.8.1.1 中和滴定法

##### (1) 測定方法の概要

試料に硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅 (II) 五水和物を添加し、ケルダール分解法で前処理し、窒素をアンモニウムイオンにし、蒸留分離した後、中和滴定法でアンモニウムイオンを定量し、全窒素を求める。

##### (2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。
- b) 25mmol/L 硫酸：JIS K 8951 に規定する硫酸約 1.4mL をあらかじめ水 100mL を入れたビーカーに加えてよくかき混ぜ、水で 1L とする。

**標定：**JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の炭酸ナトリウムを 600℃で約 1 時間加熱した後、デシケーター中で放冷する。その 0.53g を 0.001g の桁まではかり取り、水に溶かして全量フラスコ 200mL に移し入れ、水を標線まで加える。この 20mL をビーカーに取り、指示薬としてメチルレッド-プロモクレゾールグリーン混合溶液 3~5 滴を加えた後、この硫酸 (25mmol/L) で滴定する。溶液の色が灰紫になったら、煮沸して二酸化炭素を追い出し、冷却後、溶液の色が灰紫になるまで滴定する。次の式によって 25mmol/L 硫酸のファクター(f)を算出する。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.002650}$$

ここで、

- a：炭酸ナトリウムの量(g)
- b：炭酸ナトリウムの純度(%)
- x：滴定に要した硫酸(25mmol/L)(mL)
- 0.002650：25mmol/L 硫酸 1mL の炭酸ナトリウム相当量(g)

- c) 硫酸カリウム：JIS K 8962 に規定するもの
- d) 硫酸銅 (II) 五水和物：JIS K 8983 に規定するものを粉末にしたもの
- e) ほう酸溶液 (飽和)：JIS K 8863 に規定するほう酸 50g に水 1L を加えて振り混ぜ、その上澄液を用いる。
- f) メチルレッド-プロモクレゾールグリーン混合溶液：JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.02g と JIS K 8840 に規定するプロモクレゾールグリーン 0.10g とを JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100mL に溶かす。
- g) 水酸化ナトリウム溶液 (500g/L)：JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 250g を水に溶かして 500mL とする。使用時に調製する。

##### (3) 器具及び装置

- a) ケルダールフラスコ
- b) 蒸留装置：図 II 4.8-1 に一例を示す。ガラス器具類は、使用前に水でよく洗う。

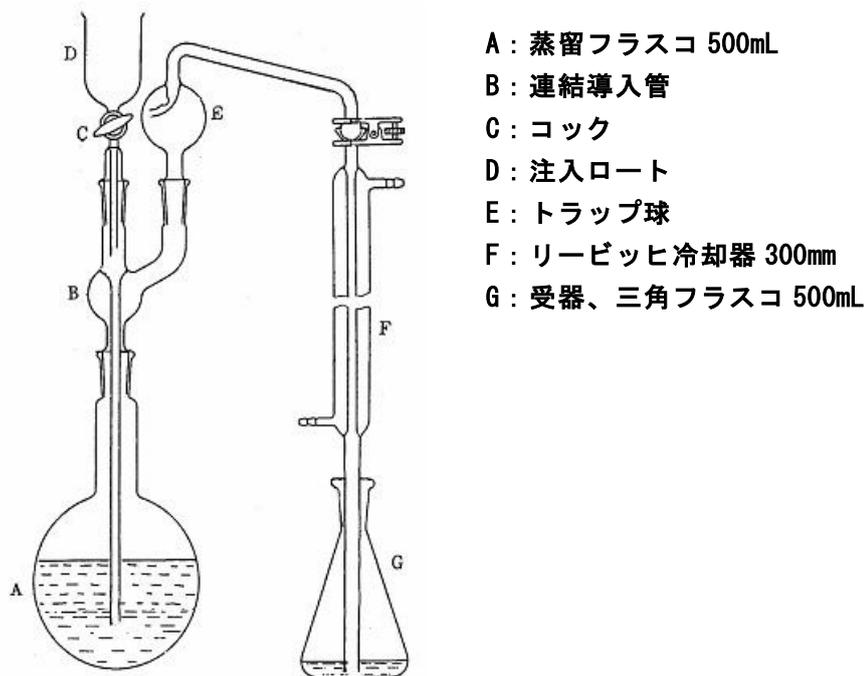


図 II 4.8-1 蒸留装置 (一例)

#### (4) 前処理操作及び測定

##### a) 分解溶液の調製

- ① II 3.1 の湿試料の適量<sup>(1)</sup>を 0.01g の桁まではかり取り、少量の水でケルダールフラスコ 200mL に移す。
- ② これに硫酸 10mL、硫酸カリウム 5g 及び硫酸銅 (II) 五水和物 2g を加え、加熱して硫酸の白煙を発生させ、引き続き 30 分間強熱して有機物を分解する。
- ③ 放冷後、少量の水を加えてよく振り混ぜる。不溶解物が沈降するのを待ってデカンテーションにより上澄液を全量フラスコ 200mL に移す。ケルダールフラスコの内壁及び不溶解物を水で洗浄し、再びデカンテーションにより上澄液を全量フラスコ中に合わせる。この操作を繰り返した後、水を標線まで加える。

##### b) 試験溶液の調製

- ① a) で調製した分解溶液の適量を蒸留フラスコに移し、沸騰石数個及び水を加えて液量を約 300mL とする。
- ② 蒸留フラスコを図 II 4.8-1 の例のように連結し、受器には三角フラスコ 500mL を用い、ほう酸溶液 (飽和) 50mL と指示薬としてメチルレッド-プロモクレゾールグリーン混合溶液 5~7 滴を加えておく。
- ③ 蒸留フラスコ上部のロートから水酸化ナトリウム (500g/L) を適量<sup>(2)</sup>加えた後、蒸留フラスコを加熱し、留出速度 5~7mL/min で蒸留を行う<sup>(3)</sup>。
- ④ 約 140mL が留出したら蒸留を止め、冷却器とトラップ球を取り外し、冷却器の内管及びトラップ球の内外を少量の水で洗う。洗液は受器の三角フラスコ 500mL に合わせる。これを試験溶液とする。
- ⑤ 別に水 30mL を取り、a) 及び b) ①~④ の操作を行い、操作ブランク試験溶液とする。

##### c) 滴定

- ① 試験溶液の全量を用い、25mmol/L 硫酸溶液で溶液の色が灰紫になるまで滴定する。
- ② b) ⑤ で調製した操作ブランク試験溶液について①の操作を行う。

## d) 定量及び計算

c)で求めた試験溶液と操作ブランク試験の滴定値、分析に供した試料量及びII 4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

$$N = (a-b) \times f \times \frac{200}{v} \times 0.700 \times \frac{1}{W}$$

ここで、

- N : 試料中の窒素濃度(mgN/g)
- a : 滴定に要した 25mmol/L 硫酸溶液(mL)
- b : 操作ブランク試験に要した 25mmol/L 硫酸溶液(mL)
- f : 25mmol/L 硫酸溶液のファクター
- v : 蒸留に用いた分解液の分取量(mL)
- W : 試料採取量 (乾燥試料に換算した量) (g)
- 0.700 : 25mmol/L 硫酸 1mL の窒素相当量(mg)

**注(1)** 窒素として 0.00023~0.03g を含むように取る。乾燥により窒素の値が変化する場合、乾燥しない試料ではII 3.2 風乾試料を用いてもよい。

**注(2)** d)での分取量 100mL 当たり水酸化ナトリウム(500g/L)を 20mL の割合で加える。

**注(3)** 冷却器の管の先端は、常に液面下 15mm 以上保つようにする。

**備考 1.** 蒸留法として水蒸気蒸留法を用いてもよい。その場合は、図II 4.8-1 の蒸留フラスコに水蒸気を送るような装置を組み立て、蒸留フラスコを加熱し、沸騰し始めたら水蒸気を蒸留フラスコに送り、留出速度 3~5mL/min で蒸留し、約 140mL が留出したら水蒸気を止める。

**備考 2.** 中和滴定法において、試験溶液中のアンモニウムイオンの濃度が低い場合は、25mmol/L 硫酸の代わりに 10mmol/L 硫酸溶液<sup>(4)</sup>を用いてもよい。この場合、別に、II 4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

$$N = (a-b) \times f \times \frac{200}{v} \times 0.280 \times \frac{1}{W}$$

ここで、

- N : 試料中の窒素濃度(mgN/g)
- a : 滴定に要した 10mmol/L 硫酸溶液(mL)
- b : 操作ブランク試験に要した 10mmol/L 硫酸溶液(mL)
- f : 10mmol/L 硫酸溶液のファクター<sup>(5)</sup>
- v : 蒸留に用いた分解液の分取量(mL)
- W : 試料採取量 (乾燥試料に換算した量) (g)
- 0.280 : 10mmol/L 硫酸 1mL の窒素相当量(mg)

**注(4)** (2b) 25mmol/L 硫酸 100mL を全量フラスコ 250mL に取り、水を標線まで加える。この溶液は使用時に調製する。

**注(5)** (2b) 25mmol/L 硫酸溶液のファクターを用いる。

**備考 3.** 蒸留の捕集溶液を(2e)のほう酸溶液 (飽和) の代わりに硫酸(25mmol/L)を用いてもよい。この場合は次のように操作する。

**操作** 三角フラスコ 500mL に硫酸(25mmol/L)<sup>(6)</sup>50mL を正しく加え、指示薬としてメ

## II 4.8.1 全窒素

チルレッド-ブロモクレゾールグリーン混合溶液 5~7 滴を加え、(4b)③~⑤の操作を行う。

次に、50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液(7)で溶液の色が灰紫になるまで滴定する。別に操作ブランク試験として、操作ブランク試験溶液についてこの操作を行う。さらにこれとは別に硫酸(25mmol/L)50mL を正しく三角フラスコに取り、水 150mL を加え、指示薬としてメチルレッド-ブロモクレゾールグリーン混合溶液 5~7 滴を加え、以下試験溶液の場合と同様に滴定を行い、硫酸(25mmol/L)に相当する 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液の mL 数を求める。

別に、II 4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

$$N = (b - a) \times f \times \frac{200}{v} \times 0.700 \times \frac{1}{W}$$

ここで、

N : 試料中の窒素濃度(mgN/g)

b : 硫酸(25mmol/L)50mL に相当する 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液(mL)

a : 滴定に要した 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液(mL)

f : 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

v : 蒸留に用いた分解液の分取量(mL)

W : 試料採取量 (乾燥試料に換算した量) (g)

0.700 : 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液 1mL の窒素相当量(mg)

**注(6)** (2b) 25mmol/L 硫酸の標定は行わずに用いる。

**注(7)** 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液：水約 30mL をポリエチレンびんに取り、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4~5 日間放置する。その上澄液 2.5mL を取り、全量フラスコ 1000mL に入れ、炭酸を含まない水を標線まで加える。

**標定**：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥する。その 1g を 0.001g の桁まではかり取り、少量の水に溶かして全量フラスコ 200mL に移し入れ、水を標線まで加える。その 20mL を三角フラスコ 300mL に取り、指示薬としてブロモチモールブルー溶液(1g/L) [JIS K 8842 に規定するブロモチモールブルー0.1g をエタノール(95)に溶かし、水で 100mL とする。] 3~5 滴を加え、この 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液で滴定し、溶液の色が緑になったときを終点とする。次の式によって 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター(f)を算出する。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.004855}$$

ここで、

a : アミド硫酸の量(g)

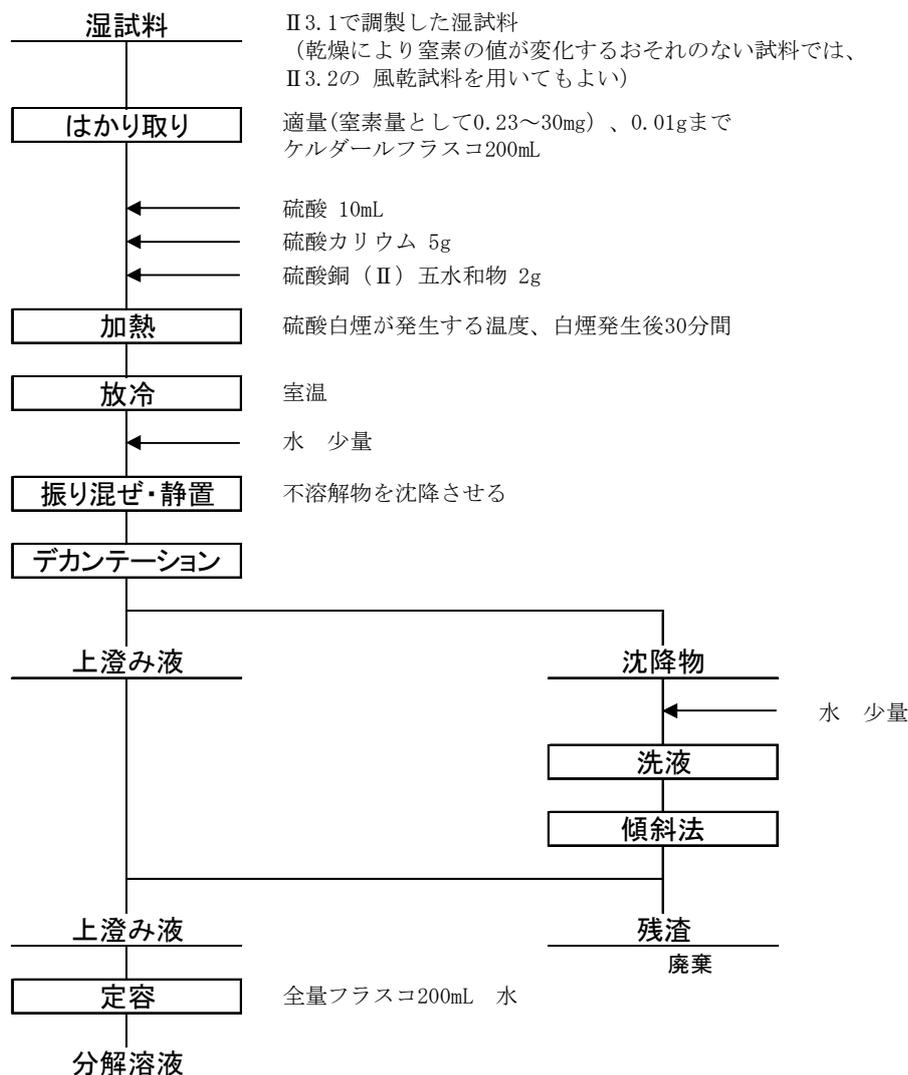
b : アミド硫酸の純度(%)

x : 滴定に要した 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液(mL)

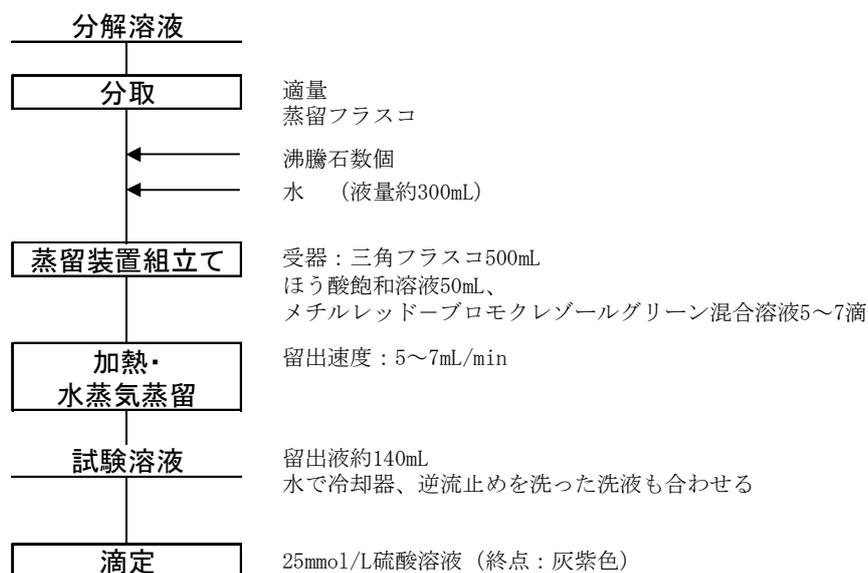
0.004855 : 50mmol/L 水酸化ナトリウム溶液 1mL のアミド硫酸相当量(g)

(5) 分析フローシート

a) 分解溶液調製



b) 蒸留操作及び測定



## 4.8.1.2 インドフェノール青吸光光度法

## (1) 測定方法の概要

試料に硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅（Ⅱ）五水和物を添加し、ケルダール分解法で前処理し、窒素をアンモニウムイオンにし、蒸留分離した後、インドフェノール青吸光光度法でアンモニウムイオンを定量し、全窒素を求める。

## (2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 硫酸カリウム：4.8.1.1(2)c)による。
- c) 硫酸銅（Ⅱ）五水和物：4.8.1.1(2)d)による。
- d) ほう酸溶液（飽和）：4.8.1.1(2)e)による。
- e) 水酸化ナトリウム溶液(500g/L)：4.8.1.1(2)g)による。
- f) 水酸化ナトリウム溶液(200g/L)：JISK8576 に規定する水酸化ナトリウム 20g を水に溶かして 100mL とする。この溶液は使用時に調製する。
- g) ナトリウムフェノキシド溶液：水酸化ナトリウム溶液(200g/L)55mL をビーカーに取り、冷水中で冷却しながら JIS K 8798 に規定するフェノール 25g を少量ずつ加えて溶かす。放冷後、JIS K 8034 に規定するアセトン 6mL を加え、水で 200mL とする。10℃以下の暗所に保存し、5 日間以上経過したものは使用しない。
- h) 次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素 10g/L）：次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素 7～12%）の有効塩素の濃度を求め<sup>(8)</sup>、有効塩素が約 10g/L になるように水で薄める。使用時に調製する。
- i) 窒素標準液(1mgN/mL)：JIS K 8116 に規定する塩化アンモニウムをデシケーター [JIS K 8228 に規定する過塩素酸マグネシウム(乾燥用)を入れたもの] 中に 16 時間以上放置し、その 3.82g を取り、水に溶かして全量フラスコ 1000mL に移し入れ、水を標線まで加える。0～10℃の暗所に保存する。
- j) 窒素標準液(0.01mgN/mL)：窒素標準液(1mgN/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、水を標線まで加える。使用時に調製する。

注(8) 次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素 7～12%）10mL を全量フラスコ 200mL に取り、水を標線まで加える。この 10mL を共栓三角フラスコ 300mL に取り、水を加えて約 100mL とする。よう化カリウム 1～2g 及び酢酸(1+1)6mL を加えて密栓し、よく振り混ぜて暗所に約 5 分間放置した後、50mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。溶液の黄色が薄くなったら、指示薬としてでんぷん溶液(10g/L)1mL を加え、生じたよう素でんぷんの青い色が消えるまで滴定する。別に操作ブランク試験として水 10mL を取り、同じ操作を行って滴定値を補正する。次の式によって有効塩素量を算出する。

$$N = a \times f \times \frac{200}{10} \times \frac{1000}{V} \times 0.001773$$

ここで、

N：有効塩素量(g/L)

a：滴定に要した 50mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液(mL)

f：50mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

0.001773：50mmol/L チオ硫酸ナトリウム溶液 1mL の塩素相当量(g)

V：次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素 7～12%）(mL)

(3) 器具及び装置

- a) 蒸留装置：4.8.1.1(3)による。
- b) 分光光度計

(4) 前処理操作

a) 分解溶液の調製

4.8.1.1(4)a)による分解操作を行い、分解液を調製する。

b) 試験溶液の調製

- ① a)の分解溶液の適量<sup>(9)</sup>を蒸留フラスコに移し、沸騰石数個及び水を加えて液量を約300mLとする。
- ② 蒸留フラスコを図II 4.8-1の例のように連結し、受器には共栓付メスシリンダー200mLを用い、ほう酸溶液（飽和）50mL<sup>(10)</sup>を入れる。
- ③ 4.8.1.1(4)b)③～④の操作を行う。ただし、留出液及び洗液は受器の共栓付メスシリンダー200mLに合わせ、水を200mLの標線まで加えたものを試験溶液とする。
- ④ 別に水30mLを取り、a)及びb)①～③の操作を行い、操作ブランク試験溶液とする。

注(9) 窒素として0.032mg以上を含むように試料を取る。

注(10) ほう酸溶液の代わりに硫酸(25mmol/L)50mLを用いてもよい。

(5) 測定

a) 測定条件

分析波長：630nm

b) 検量線

窒素標準液を段階的に（窒素として0.004～0.08mg）全量フラスコ50mLに取り、水を加えて約25mLとし、(5)c)②～⑤の操作を行って吸光度を測定し、窒素の量と吸光度との関係線を作成する。

c) 試料の測定

- ① 試験溶液の適量（窒素として0.004～0.08mgを含む。）を全量フラスコ50mLに取り、水を加えて約25mLとする。
- ② ナトリウムフェノキシド溶液10mLを加え振り混ぜる。
- ③ 次亜塩素ナトリウム溶液（有効塩素10g/L）5mLを加え、水を標線まで加え、栓をして振り混ぜる。
- ④ 液温を20～25℃に保って約30分間放置する<sup>(11)</sup>。
- ⑤ この溶液の一部を吸収セルに移し、波長630nm付近の吸光度を測定する。
- ⑥ 操作ブランク試験溶液について①～⑤の操作を行って吸光度を求め、試験溶液について得た吸光度を補正する。

d) 定量及び計算

検量線から窒素の量を求め、別に、II 4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料1g当たりの窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

注(11) 液温が20～25℃のとき約30分間で発色は最高となり、その後30分間は安定である。



## 4.8.2 アンモニア態窒素

## 4.8.2.1 中和滴定法

## (1) 測定方法の概要

試料に塩化カリウム溶液(2mol/L)を加え、振り混ぜによりアンモニア態窒素を抽出する。抽出溶液を分取し、蒸留後、滴定法を用いて測定する。

## (2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 塩化カリウム溶液(2mol/L)：JIS K 8121 に規定する塩化カリウム 149g を水 1L に溶解する。
- c) 酸化マグネシウム：重質酸化マグネシウムを 600～700℃で強熱する。
- d) ほう酸溶液(飽和)：4.8.1.1(2)e)による。
- e) 25mmol/L 硫酸：4.8.1.1(2)b)による。
- f) メチルレッド-プロモクレゾールグリーン混合溶液：4.8.1.1(2)f)による。

## (3) 器具及び装置

- a) 蒸留装置：4.8.1.1(3)による。
- b) 振り混ぜびん

## (4) 前処理操作

## a) 抽出溶液の調製

- ① II 3.1 で調製した湿試料 10g を振り混ぜびんに取り、塩化カリウム溶液(2mol/L)100mL を正確に加えて、1 時間振り混ぜる。
- ② 静置後、上澄液をデカンテーションにより採取したものを抽出溶液とする(1)。

## b) 試験溶液の調製

- ① a)で調製した抽出溶液の一定量を蒸留フラスコに取り、酸化マグネシウム約 1g を加え、沸騰石数個及び水を加えて液量を約 300mL とする。4.8.1.1(4b)②～④により蒸留を行い、試験溶液とする。
- ② 別に水 100mL を蒸留フラスコに取って①の操作を行い、操作ブランク試験溶液とする。

注(1) 抽出溶液に濁りがある場合にはガラス繊維ろ紙(450℃、2 時間加熱処理したもの)でろ過する。

## c) 滴定

- ① 試験溶液の全量を用い、25mmol/L 硫酸溶液で溶液の色が灰紫になるまで滴定する。
- ② 別に操作ブランク試験として、(4d)の溶液について a)の操作を行い、抽出溶液について得た滴定値を補正する。

## d) 定量及び計算

II 4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのアンモニア態窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

$$\text{NH}_4\text{-N} = (a-b) \times f \times \frac{200}{v} \times 0.700 \times \frac{100}{W}$$

ここで、NH<sub>4</sub>-N：試料中のアンモニア態窒素濃度(mgN/g)

a：滴定に要した 25mmol/L 硫酸溶液(mL)

b：操作ブランク試験に要した 25mmol/L 硫酸溶液(mL)

W：試料採取量(乾燥試料に換算した量)(g)

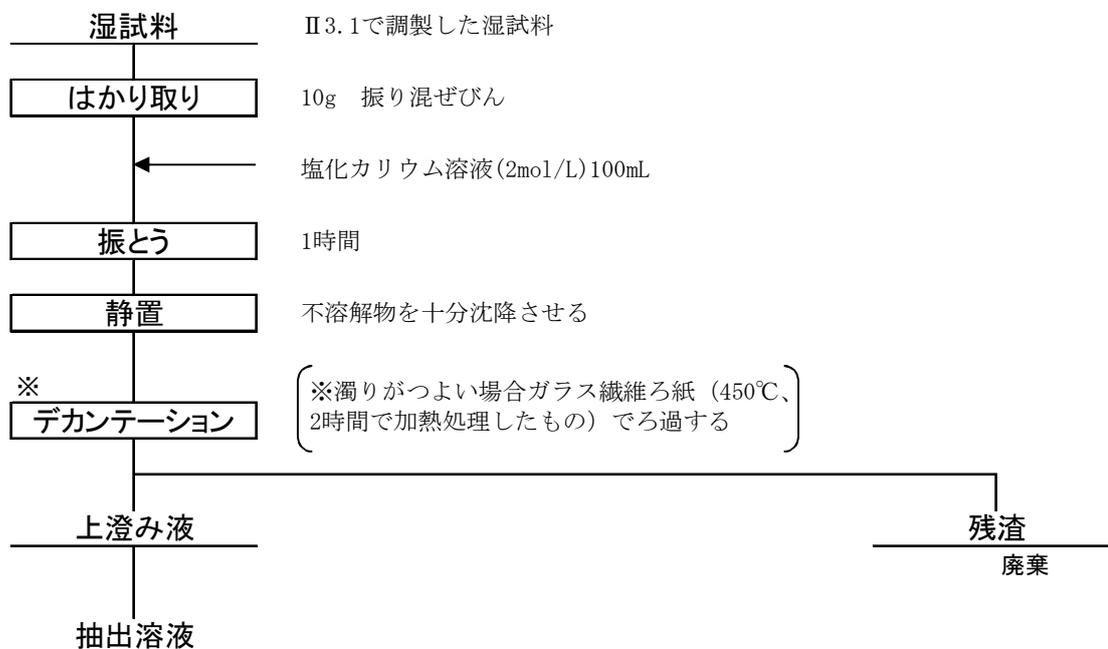
v : 蒸留に用いたろ液の分取量(mL)

f : 25mmol/L 硫酸溶液のファクター

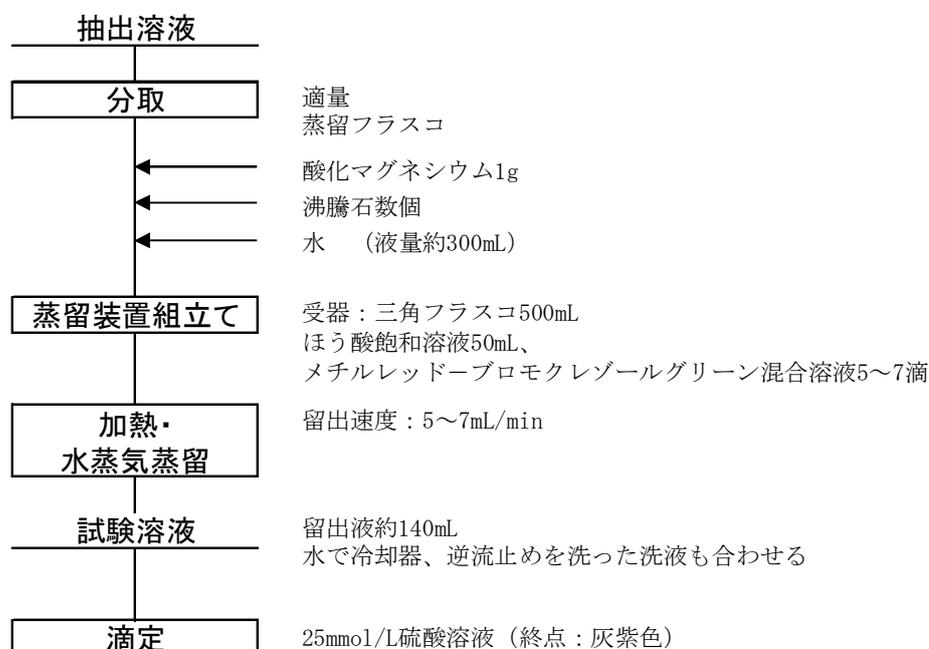
0.700 : 25mmol/L 硫酸 1mL の窒素相当量(mg)

(6) 分析フローシート

a) 抽出溶液の調製



b) 蒸留及び滴定



### 4.8.2.2 インドフェノール青法

#### (1) 測定方法の概要

試料に塩化カリウム溶液(2mol/L)を加え、振り混ぜによりアンモニア態窒素を抽出する。ろ過した上澄液を分取し、蒸留後、吸光光度法を用いて測定する。

#### (2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 塩化カリウム溶液(2mol/L)：4.8.2.1(2)b)による。
- c) 酸化マグネシウム：4.8.2.1(2)c)による。
- d) ほう酸溶液(飽和)：4.8.1.1(2)e)による。
- e) 水酸化ナトリウム溶液(200g/L)：4.8.1.2(2)f)による。
- f) ナトリウムフェノキシド溶液：4.8.1.2(2)g)による。
- g) 次亜塩素酸ナトリウム溶液(有効塩素 10g/L)：4.8.1.2(2)h)による。
- h) 窒素標準液(0.01mgN/mL)：4.8.1.2(2)j)による。

#### (3) 器具及び装置

- a) 振り混ぜびん
- b) 蒸留装置：4.8.1.1(3)による
- c) 分光光度計

#### (4) 前処理操作

##### a) 抽出溶液の調製

4.8.2.1(4)a)により抽出溶液を調製する。

##### b) 試験溶液の調製

- ① a)で調製した抽出溶液の一定量を蒸留フラスコに取り、酸化マグネシウム約 1g を加え、沸騰石数個及び水を加えて液量を約 300mL とする。
- ② 4.8.1.2(4)b)②～③により蒸留を行い、試験溶液とする。
- ③ 別に水 100mL を蒸留フラスコに取って①～②の操作を行い、操作ブランク試験溶液とする。

#### (5) 測定

##### a) 測定条件

分析波長：630nm 付近

##### b) 検量線

4.8.1.2(5)b)により、アンモニア態窒素の量と吸光度との関係線を作成する。

##### c) 試料の測定

4.8.1.2(5)c)①～⑥により試験溶液及び操作ブランク試験溶液の吸光度を求め、試験溶液について得た吸光度を補正する。

##### d) 定量及び計算

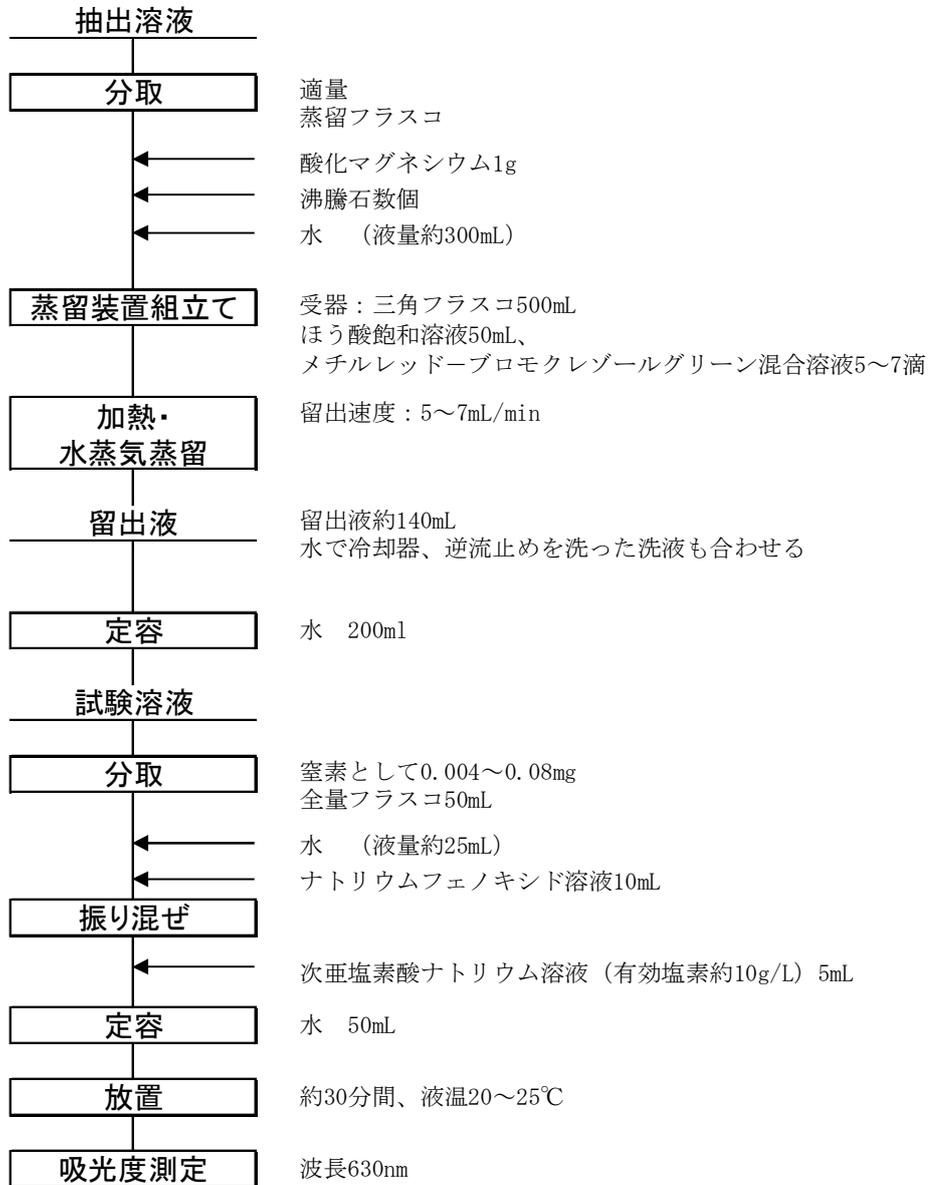
検量線からアンモニア態窒素の量を求め、別に、II 4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのアンモニア態窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 抽出溶液の調製

4.8.2.1(6)a)による。

b) 蒸留及び測定



### 4.8.3 亜硝酸態窒素及び硝酸態窒素

#### 4.8.3.1 亜硝酸態窒素

##### (1) 測定方法の概要

試料に塩化カリウム溶液(2mol/L)を加え、振り混ぜにより亜硝酸態窒素を抽出する。ろ過した上澄液を分取し、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法により測定を行う。亜硝酸イオンは変化しやすいので、測定は抽出後直ちに行う。直ちに行えない場合には、短い日数であれば、0～10℃の暗所に保存してもよい。

##### (2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 塩化カリウム(2mol/L)：4.8.2.1(2)b)による。
- c) 4-アミノベンゼンスルホンアミド溶液(10g/L)：JIS K 9066 に規定するスルファニルアミド(4-アミノベンゼンスルホンアミド) 2g を JIS K 8180 に規定する塩酸 60mL と水約 80mL に溶かし、さらに水を加えて 200mL とする。
- d) 二塩化 N-1-ナフチルエチレンジアンモニウム(1g/L)：JIS K 8197 に規定する N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩(二塩化 N-1-ナフチルエチレンジアンモニウム) 0.2g を水に溶かして 200mL とする。褐色ガラスびん中に保存し、1 週間以上経過したものは使用しない。
- e) 亜硝酸態窒素標準原液(1mgN/mL)<sup>(1)</sup>：JIS K 8019 に規定する亜硝酸ナトリウムを 105～110℃で約 4 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、亜硝酸ナトリウム 100%に対して 4.93g に相当する亜硝酸ナトリウムを全量フラスコ 1L に取り、水を標線まで加える。本溶液は、褐色ガラスびんに入れ冷蔵庫で保存する。
- f) 亜硝酸態窒素標準液(0.2 μgN/mL)：亜硝酸態窒素標準原液(1mgN/mL)10mL を全量フラスコ 1L に取り、水を標線まで加える。さらにその 10mL を全量フラスコ 500mL に取り水を標線まで加える。使用時に調製する。

注(1) 標準原液は市販のものを使用してもよい

##### (3) 器具及び装置

- a) 振り混ぜびん
- b) 分光光度計

##### (4) 前処理操作

4.8.2.1(4)a)により抽出溶液を調製する。

##### (5) 測定

###### a) 測定条件

分析波長：540nm 付近

###### b) 検量線

亜硝酸態窒素標準液(0.2μgN/mL)1～10mL を段階的に目盛付試験管 10mL に取り、水を加えて 10mL とした標準列を調製する。4.8.3.1(5)c)①～③の操作を行い、亜硝酸態窒素量(mgN)と吸光度との関係線を作成する。検量線の作成は試料の測定時に行う。

c) 試料の測定

- ① 抽出溶液の適量（窒素として 0.2～2 $\mu$ g）を分取し、10mL 目盛り付試験管に入れ、水を加えて 10mL とする。
- ② これに 4-アミノベンゼンスルホンアミド溶液 1mL を加え振り混ぜ、5 分間放置する。次いで、二塩化 N-1-ナフチルエチレンジアンモニウム溶液 1mL を加えて振り混ぜ、室温で 20 分間放置する。
- ③ 溶液の一部を吸収セルに移し、波長 540nm 付近の吸光度を測定する。
- ④ 別に操作ブランク試験として①で用いた抽出溶液の塩化カリウム(2mol/L)10mL を用い、①～③の操作をして吸光度を求め、抽出溶液について得た吸光度を補正する。

d) 定量及び計算

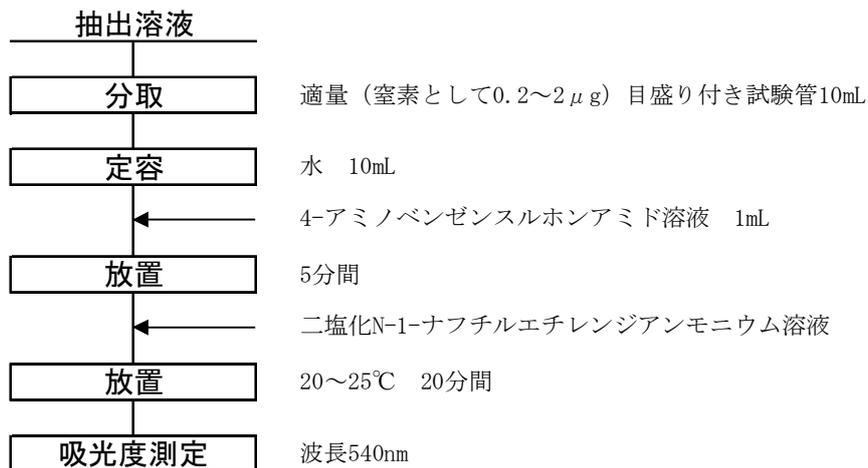
検量線から亜硝酸態窒素の量を求め、別に、II 4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの亜硝酸態窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 抽出溶液の調製

4.8.2.1(6)による。

b) 測定



## 4.8.3.2 硝酸態窒素

## (1) 試験方法の概要

試料に塩化カリウム溶液(2mol/L)を加え、振り混ぜにより硝酸態窒素を抽出する。ろ過した上澄液を分取し、銅・カドミウムカラムによって還元して亜硝酸態窒素とし、ナフチルエチレンジアミン吸光光度法により測定を行う。

## (2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 塩化カリウム(2mol/L)：4.8.2.1(2)b)による。
- c) 塩酸(1+5)：JIS K 8180 に規定する塩酸を用いて調製する。
- d) 塩化アンモニウム-アンモニア溶液：JIS K 8116 に規定する塩化アンモニウム 100g を水約 700mL に溶かした後、JIS K 8085 に規定するアンモニア水 50mL を加え、さらに水を加えて 1L とする。
- e) カラム充てん液：塩化アンモニウム-アンモニア溶液を水で 10 倍に希釈する。
- f) 硝酸(1+39)：JIS K 8541 に規定する硝酸を用いて調製する 5
- g) カラム活性化液：水 約 700mL に水酸化ナトリウム溶液(80g/L)70mL を加えたものに、JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 38g 及び JIS K 8983 に規定する硫酸銅(II)五水和物 12.5g を溶かし、さらに水酸化ナトリウム溶液(80g/L)を滴加して溶液の pH を 7 とした後、水を加えて 1L とする。
- h) 4-アミノベンゼンスルホンアミド溶液(1g/L)：4.8.3.1(2)c)による。
- i) 二塩化 N-1-ナフチルエチレンジアミンアンモニウム溶液(1g/L)：4.8.3.1(2)d)による。
- j) 硝酸態窒素標準液(0.1mgN/mL)<sup>(2)</sup>：JIS K 8548 に規定する硝酸カリウムをあらかじめ 105～110℃で約 3 時間乾燥し、デシケーターで放冷後、硝酸カリウム 100%に対して 0.722g を全量フラスコ 1L に取り水を標線まで加える。0～10℃の暗所に保存する。
- k) 硝酸態窒素標準液(2μg/mL)：硝酸態窒素標準原液(0.1mgN/mL) 20mL を全量フラスコ 1L に取り水を標線まで加える。使用時に調製する。
- l) 銅・カドミウムカラム充てん剤：粒状カドミウム(粒径 0.5～2mm のもの)約 40g を三角フラスコ 300mL に取り、塩酸(1+5)約 50mL を加えて振り混ぜて、カドミウムの表面を洗浄し、洗液を捨て、水約 100mL ずつで 5 回洗浄する。次に、硝酸(1+39)約 50mL を加えて振り混ぜてカドミウムの表面を洗浄し、洗液を捨てる<sup>(3)</sup>。この操作を 2 回行った後、水約 100mL ずつで 5 回洗浄する。次に、カラム活性化液 200mL を加えて約 24 時間放置し、カドミウムの表面に銅の皮膜を形成させる。この銅・カドミウムカラム充てん剤は、このまま密栓して保存することができる。なお、この方法で調製したものに代え、市販の銅・カドミウムカラム充てん剤を用いてもよい。しかし、メーカーによって粒径が異なるので使用説明書のとおり使用する。

注(2) 標準原液は市販のものを使用してもよい

注(3) この廃液にはカドミウムが含まれているので処理に注意する

## (3) 器具及び装置

- a) 振り混ぜびん
- b) 分光光度計

**(4) 前処理操作**

4.8.2.1(4)a)～b)により抽出溶液を調製する。別に水 100mL を取り、4.8.2.1(4)a)～b)の操作を行い、操作ブランク試験溶液とする。

**(5) 測定**

**a) 測定条件**

分析波長：540nm 付近

**b) 検量線**

硝酸態窒素標準液(2 μgN/mL)1～10mL を段階的に全量フラスコ 100mL に取り、水を標線まで加えた標準列を調製する。c)②～④の操作を行い、硝酸態窒素量(mgN)と吸光度との関係線を作成する。検量線の作成は試料の測定時に行う。

**c) 試料の測定**

- ① 抽出溶液の適量(窒素として 0.2～2 μg)を分取し、100mL 全量フラスコに入れ、塩化アンモニウム-アンモニア溶液 10mL を加え、水を標線まで加える。
- ② この溶液を、銅・カドミウムカラムに通し、約 10mL/min で流下させ、最初の流出液約 30mL を捨て、次の流出液 30mL を測定溶液とする。
- ③ この測定溶液 10mL を比色管に取り、4-アミノベンゼンスルホンアミド溶液 1mL を加え振り混ぜ、5 分間放置した後、二塩化 N-1-ナフチルエチレンジアンモニウム溶液 1mL を加えて振り混ぜ、室温で 20 分間放置する。
- ④ 溶液の一部を吸収セルに移し、波長 540nm 付近の吸光度を測定する。
- ⑤ 別に操作ブランク試験溶液 100mL を用い、①～④の操作をして吸光度を求め、測定溶液について得た吸光度を補正する。

**d) 定量及び計算**

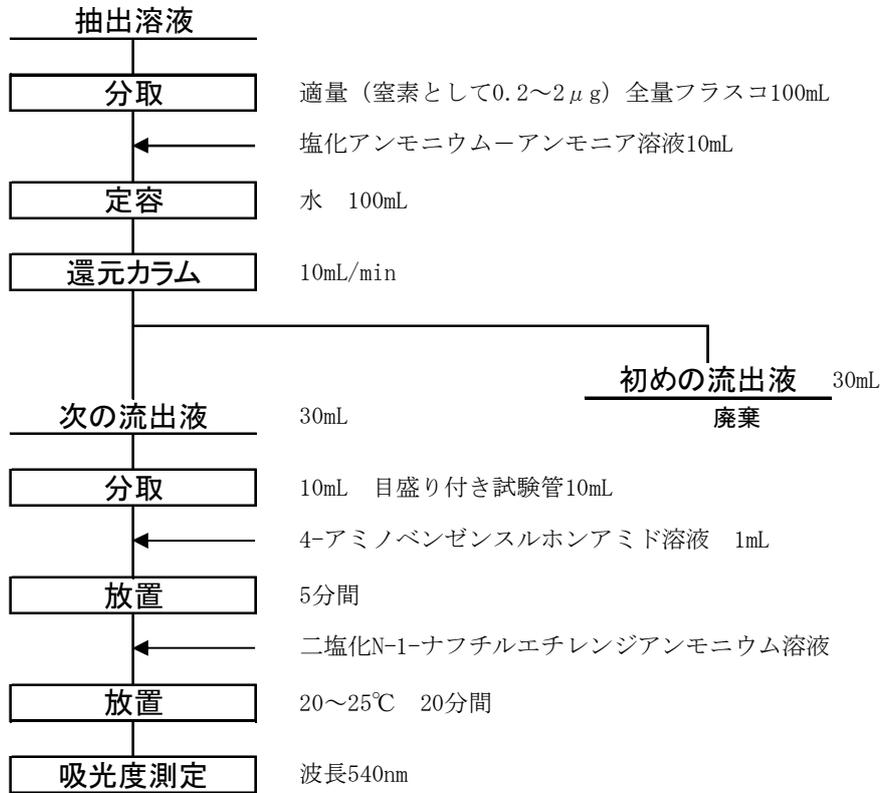
検量線から硝酸態窒素の量を求め、別に、II 4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりの硝酸態窒素の濃度(mgN/g)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 抽出溶液の調製

4.8.2.1(6)による。

b) 測定



## 4.9 りん

## 4.9.1 全りん

## (1) 測定方法の概要

試料の前処理法として、硝酸－過塩素酸分解法と硝酸－硫酸分解法がある。いずれかの分解法で前処理分解した試料を、モリブデン青（アスコルビン酸）吸光光度法で測定してりんを定量する。

## (2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。
- b) 硫酸(2+1)：水 1 容をビーカーにとり、これをかき混ぜながら JIS K 8951 に規定する硫酸 2 容を徐々に加えて調製する
- c) モリブデン酸アンモニウム溶液：JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 6g と JIS K 8533 に規定するビス [(+)-タルトラト] ニアンチモン(Ⅲ)酸二カリウム三水和物 0.24g を水約 300mL に溶かし、これに硫酸(2+1)120mL を加え、次に JIS K 8588 に規定するアミド硫酸アンモニウム 5g を溶かした後、水を加えて 500mL とする。
- d) アスコルビン酸溶液(72g/L)：JIS K 9502 に規定する L(+)-アスコルビン酸 7.2g を水に溶かして 100mL とする。0～10℃の暗所に保存すれば約 1 週間安定である。着色した溶液は使用しない。
- e) モリブデン酸アンモニウム－アスコルビン酸混合溶液：モリブデン酸アンモニウム溶液及びアスコルビン酸溶液を 5 対 1 の体積比で混合する。使用時に調製する。
- f) りん標準液(50 μgP/mL)：JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105±2℃で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、その 0.2197g をはかり取り、適量の水に溶かして全量フラスコ 1000mL に入れ、水を標線まで加える。0～10℃の暗所に保存する。
- g) りん標準液(5 μgP/mL)：りん標準原液(50 μgP/mL)20mL を全量フラスコ 200mL に入れ、水を標線まで加える。使用時に調製する。
- h) p-ニトロフェノール溶液(1g/L)：JIS K 8721 に規定する p-ニトロフェノール 0.1g を水に溶かし 100mL とする。
- i) 水酸化ナトリウム溶液(200g/L)：JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 200g を水に溶かし 1L とする。
- j) 水酸化ナトリウム溶液(40g/L)：JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 40g を水に溶かし 1L とする。
- k) 硫酸(1+35)：JIS K 8951 に規定する硫酸を用いて調製する

## (3) 装置

- a) 分光光度計

## (4) 前処理操作

以下の a) または b) により試験溶液を調製する。

## a) 試験溶液の調製（硝酸－過塩素酸分解法）

- ① II 3.1 の湿試料の適量<sup>(1)</sup>を 0.01g の桁までビーカーにはかり取る。
- ② 硝酸 10mL を加えて熱板上で静かに加熱して、約 5mL に濃縮する。
- ③ これに硝酸 10mL を加えて再び加熱し、約 5mL になるまで濃縮する。分解の状況に応じてこの操作を繰り返す。
- ④ 過塩素酸(60%)5mL を少量ずつ加える。熱板上で加熱を続け、過塩素酸の白煙が発生し始めたならビーカーを時計皿で覆い、過塩素酸の白煙がビーカーの内壁を還流する状態に保つ<sup>(2)</sup>。
- ⑤ 放冷後、ビーカーの内壁を少量の水で洗浄し、水約 30mL を加えて静かに加熱する。

- ⑥ 不溶解物が沈降するのを待って、ろ紙 5 種 B でろ過する。ビーカーの中の不溶解物及びろ紙を温水で洗浄する。ろ液と洗液を合わせて室温まで放冷し、全量フラスコ 100mL に移し入れ、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

**b) 試験溶液の調製（硝酸－硫酸分解法）**

- ① (4) a)①及び②の操作を行う。  
 ② ①の操作後の溶液に硫酸 5mL 及び硝酸 5mL を加え、加熱して硫酸の白煙が発生するまで濃縮し、さらに加熱して硫酸の白煙を短時間強く発生した後、放冷する。  
 ③ この溶液に硝酸 5mL を加え、再び硫酸の白煙が発生するまで加熱する(2)。  
 ④ 放冷後水約 30mL を加え、約 10 分間穏やかに加熱する。  
 ⑤ 以下(4)a)⑥の操作を行う。これを試験溶液とする。

**注(1)** II 3.2 風乾試料または II 3.3 乾燥試料を用いてもよい。試料量は乾燥試料として約 1g をはかり取るとよい。

**注(2)** この操作によって有機物が分解されず、溶液に色が残った場合には、硝酸 5mL を加えて加熱する操作を繰り返す。

**(5) 測定**

**a) 測定条件**

分析波長：880nm または 710nm

**b) 検量線**

りん標準液(5 μg/mL)1～8 mL を段階的に全量フラスコ 50mL に取り、(5)c)①～④の操作を行って吸光度を測定し、りんの量と吸光度との関係線を作成する。

**c) 試料の測定**

- ① 試験溶液の適量（りんとして 5～40μg を含む）を全量フラスコ 50mL に取る。  
 ② この溶液を以下の方法で pH を中性に調節し、水を加えて約 40mL とする。まず水酸化ナトリウム溶液(200g/L)を用い、次に水酸化ナトリウム(40g/L)で pH が中性になるように調節する。水酸化ナトリウム(40g/L)の添加は、溶液に金属水酸化物の沈殿が生じる直前にとどめる。必要に応じて硫酸(1+35)を用いて pH を中性に調節する(3)。  
 ③ 次に、モリブデン酸アンモニウム－アスコルビン酸混合溶液 3.5mL を加えて振り混ぜる。水を標線まで加え、20～40℃で 15 分間放置する(4)。  
 ④ 溶液の一部を吸収セルに移し、波長 880nm または 710nm の吸光度を測定する。  
 ⑤ 全操作にわたって操作ブランク試験を行い、試験溶液について得た吸光度を補正する。

**注(3)** 金属水酸化物の沈殿が少なく pH 調節が困難なときは、p-ニトロフェノール溶液（1 g/L)数滴を加え、溶液がわずかに黄色を示すまで中和する。

**注(4)** 検量線作成時と同じ発色温度となるようにする。

**備考 1** 試料中にひ素（V）が含まれると、りん酸イオンと同様に発色して妨害し、ひ素 1μg はりん約 0.35μg に相当する。このときは、別にひ素の量を定量し、補正する。

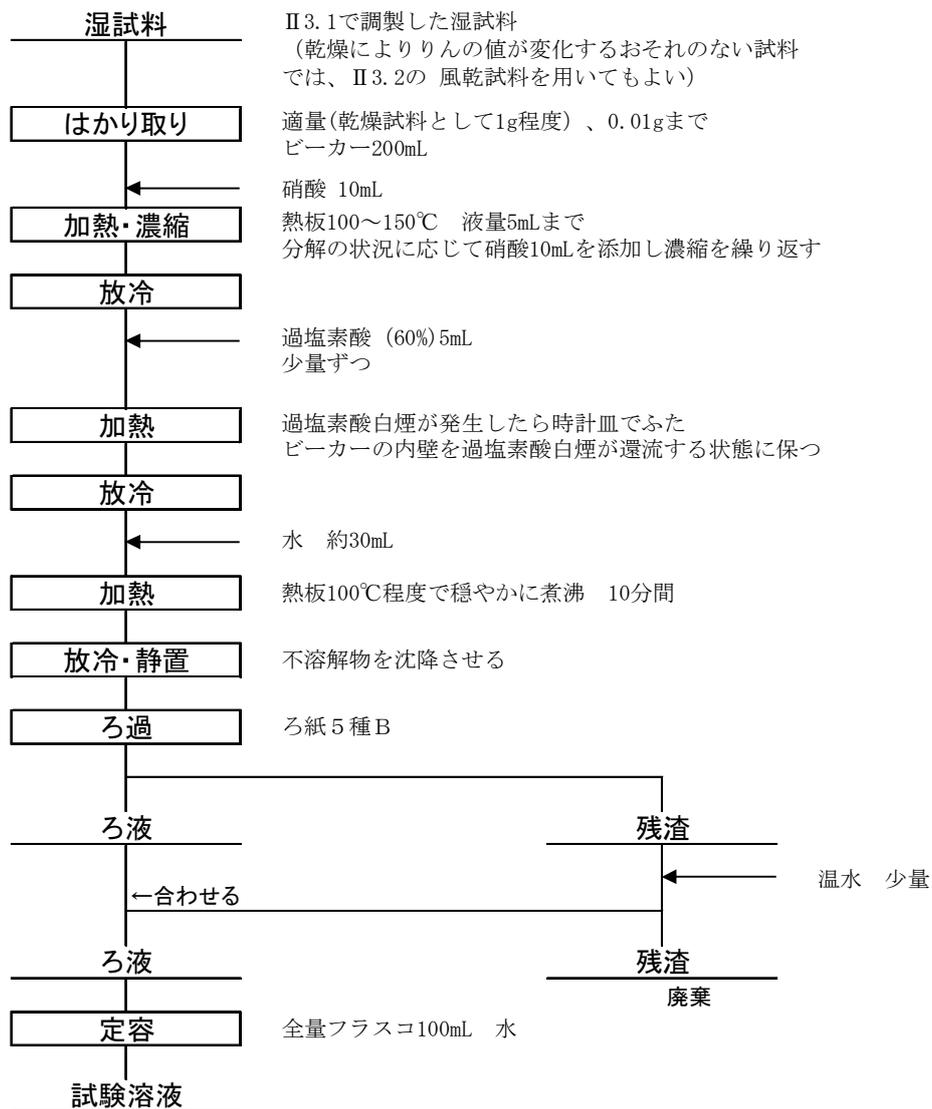
**備考 2** 鉄（III）0.03g 以上は、モリブデン青を退色させる。アスコルビン酸溶液の添加量を増せば妨害を抑制できる。

**d) 定量及び計算**

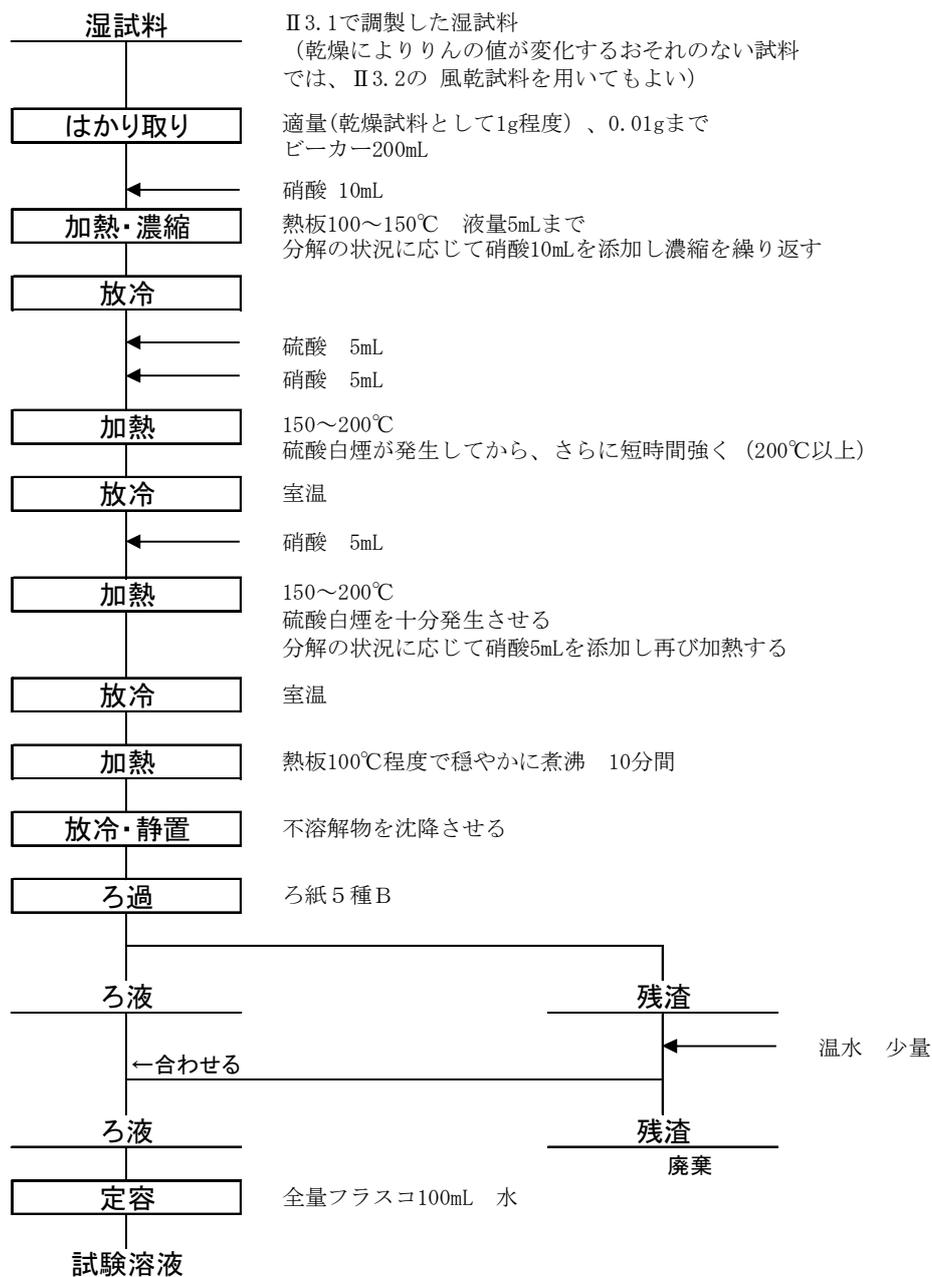
検量線からりんの量を求め、別に、II 4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのりんの濃度(mgP/g)を算出する。

(6) 分析フローシート

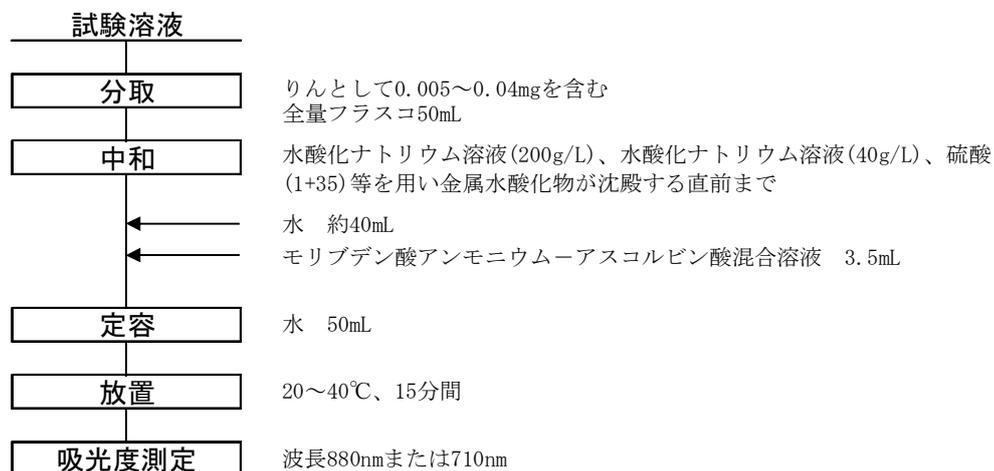
a) 硝酸－過塩素酸分解法



b) 硝酸-硫酸分解法 [モリブデン青吸光光度法]



c) 測定



## 4.9.2 りん酸態りん

### (1) 測定方法の概要

試料をくえん酸三ナトリウム-炭酸水素ナトリウム-亜ジチオン酸ナトリウムにより抽出した CDB-P 画分、水酸化ナトリウム溶液により抽出した NaOH-P 画分、塩酸で抽出した HCl-P 画分に分画し、モリブデン青（アスコルビン酸還元）吸光光度法でそれぞれ定量する。CDB-P 画分の濃度が低い場合には溶媒抽出-モリブデン青（塩化第二すず還元）吸光光度法で定量する。

CDB とは、Citrate（くえん酸塩）、Dithionite（亜ジチオン酸塩）、Bicarbonate（炭酸水素塩）の頭文字をとったもの。本分画定量法により CDB-P 画分では鉄結合型りん酸とアルミニウム結合型りん酸の一部、NaOH-P 画分では CDB-P 画分で抽出されなかった残りのアルミニウム結合型りん酸、HCl-P 画分はカルシウム結合型りん酸が定量される。

りん酸態りんは様々な方法で測定されているが、本分析方法においては CDB-P をりん酸態りんとして定義する。これは閉鎖性水域において底層水が貧酸素となった際に底質から溶出するりん酸態りんは主として鉄結合型りん酸であると考えられるためである。NaOH-P、HCl-P は調査の必要性に応じて測定するものとする。

### (2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) くえん酸三ナトリウム溶液 (0.22mol/L)：JIS K 8288 に規定するくえん酸三ナトリウム二水和物 31.8g を水に溶かして 500mL としたもの
- c) 炭酸水素ナトリウム溶液 (0.11mol/L)：JIS K 8622 に規定する炭酸水素ナトリウム 4.62g を水に溶かして 500mL としたもの
- d) 亜ジチオン酸ナトリウム：操作ブランク試験においてりんの発色が起こらないもの
- e) 塩化ナトリウム溶液 (1mol/L)：JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム 58.44g を水に溶かして 1L としたもの
- f) 水酸化ナトリウム溶液 (200g/L)：JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 200g を水に溶かし 1L としたもの
- g) 水酸化ナトリウム溶液 (40g/L)：JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 40g を水に溶かし 1L としたもの
- h) 塩酸 (1+1)：JIS K 8180 に規定する塩酸を用いて調製する
- i) *p*-ニトロフェノール溶液 (1g/L)：JIS K 8721 に規定する *p*-ニトロフェノール 0.1g を水に溶かし 100mL としたもの
- j) 硫酸 (1+35)：JIS K 8951 に規定する硫酸を用いて調製する
- k) 硫酸 (2+1)：水 1 容をビーカーにとり、これをかき混ぜながら JIS K 8951 に規定する硫酸 2 容を徐々に加えて調製する
- l) モリブデン酸アンモニウム (A) 溶液：JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 6g と JIS K 8533 に規定するビス [(+)-タルトラト] ニアンチモン(III)酸二カリウム三水和物 0.24g を水約 300mL に溶かし、これに硫酸(2+1)120mL を加え、次に JIS K 8588 に規定するアミド硫酸アンモニウム（スルファミン酸アンモニウム）5g を溶かした後、水を加えて 500mL とする。
- m) アスコルビン酸溶液 (72g/L)：JIS K 9502 に規定する L(+)-アスコルビン酸 7.2g を水に溶かして 100mL とする。0~10°C の暗所に保存すれば約 1 週間安定である。着色した溶液は使用しない。
- n) モリブデン酸アンモニウム (A) -アスコルビン酸混合溶液：モリブデン酸アンモニウム (A) 溶液及びアスコルビン酸溶液を 5 対 1 の体積比で混合する。使用時に調製する。
- o) りん標準液 (50 μgP/mL)：JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105±2°C で約 2

時間加熱し、デシケータ中で放冷した後、その 0.2197g をはかり取り、適量の水に溶かして全量フラスコ 1000mL に入れ、水を標線まで加える。0～10℃の暗所に保存する<sup>(1)</sup>。

- p) **りん標準液 (5 μgP/mL)** : りん標準原液(50μgP/mL)20mL を全量フラスコ 200mL に入れ、水を標線まで加える。使用時に調製する

注(1) 市販のりん標準液を使用してもよい

### (3) 器具及び装置

- a) ガラス器具 (遠沈管、100mL 全量フラスコ、25mL 全量フラスコ、100mL 分液ロート)
- b) 水浴
- c) 遠心分離機
- d) 振とう機
- e) 分光光度計

### (4) 前処理 (分画操作)

#### a) CDB-P画分

- ① II 3.2 の風乾試料 0.5～2g を遠沈管にはかり取り、くえん酸三ナトリウム溶液 (0.22mol/L) 25mL、及び炭酸水素ナトリウム溶液 (0.11mol/L) 25mL を加えてガラス棒で軽く混ぜ、85℃の水浴中で 15 分間静置する。
- ② ①の遠沈管に亜ジチオン酸ナトリウム 1g を加えてガラス棒で軽く混ぜ、さらに 85℃の水浴中で 15 分間静置する。室温まで放冷する。
- ③ ②の遠沈管に塩化ナトリウム溶液 (1mol/L) 10mL を加えてよく混合し、3000rpm で 10 分間遠心分離を行う。上澄み液を 100mL 全量フラスコに移し、水で定容する。これを CDB-P 画分とする。

#### b) NaOH-P画分

- ① (4a)③の遠心分離後の残渣を水酸化ナトリウム溶液 (40g/L) 50mL で洗いこみながら 100mL 容器 A (ポリエチレン製)<sup>(2)</sup>に移して密栓し、振とう機で振とう (水平振とう ; 150rpm、16 時間) する。
- ② ①の 100mL 容器 A の中身を遠沈管に移し、100mL 容器 A を塩化ナトリウム溶液 (1mol/L) 10mL で洗った洗液と合わせてよく混合し、3000rpm で 10 分間遠心分離を行う。上澄み液を 100mL 全量フラスコに移し、水で定容する。これを NaOH-P 画分とする<sup>(2)</sup>。

注(2) アルカリ性の溶液はガラス容器を傷めるので長時間の保存に適さない。速やかにポリエチレン製等、アルカリ性溶液に比較的耐性のある材質の容器に移すこと。

#### c) HCl-P画分

- ① (4b)②の遠心分離後の残渣に水 20mL を加えてガラス棒で残渣をほぐし、これに塩酸 (1+1) 10mL を加えて沸騰水浴中で 30 分加熱する。
- ② ①の遠沈管に塩化ナトリウム溶液 (1mol/L) 10mL を加えてよく混合し、3000rpm で 10 分間遠心分離を行う。上澄み液を 100mL メスフラスコに移し、水で定容する。これを HCl-P 画分とする。

### (5) 測定

#### a) 測定条件

- ① 測定波長 880nm

② 測定波長 720nm (注(3)により CDB-P を測定する場合)

b) 検量線

① **CDB-P 画分**：りん標準液(5 $\mu$ g/mL)0.5~4 mL を段階的に 100mL 分液ロートに取り、(5)c)①~④または(5)c)注(3)の操作を行って吸光度を測定し、りん酸態りんの量と吸光度との関係線を作成する。

② **NaOH-P 画分及び HCl-P 画分**：りん標準液(5 $\mu$ g/mL)0.5~4 mL を段階的に全量フラスコ 25mL に取り、(5)d)③~④の操作を行って吸光度を測定し、りん酸態りんの量と吸光度との関係線を作成する。

c) 試料の測定 (CDB-P画分<sup>(3)</sup>、NaOH-P画分、HCl-P画分共通)

① 測定する各画分の適量 (りんとして 2.5~20 $\mu$ g を含む。ただし、CDB-P 画分については最大 0.5mL までとする。) をビーカー 50mL に正確に分取する。

② この溶液に硫酸(1+35)<sup>(4)</sup>を滴下し、中性付近で生成する金属水酸化物の沈殿がなくなるまで pH を微酸性側に調整する<sup>(5)</sup>。必要に応じて水酸化ナトリウム(40g/L)を用いてもよい。

③ モリブデン酸アンモニウム-アスコルビン酸混合溶液 2mL を加えて振り混ぜる。水を標線まで加え、20~40 $^{\circ}$ C で 15 分間放置する<sup>(6)</sup>。

④ 溶液の一部を吸収セルに移し、波長 880nm の吸光度を測定する。

⑤ 全操作にわたって操作ブランク試験を行い、試験溶液について得た吸光度を補正する<sup>(7)</sup>。

**注(3)** CDB-P 画分中のりん酸態りん濃度が低く、CDB-P 溶液使用量で 0.5mL 以上分取する場合は以下の方法で測定する。

1) 試験溶液の適量 (りんとして 2.5~20 $\mu$ g を含む。ただし、最大 15mL までとする。) を水で 15mL とし、100mL 分液ロートにとる。

2) これにモリブデン酸アンモニウム (B) 溶液 5mL を加え、振り混ぜる。

**モリブデン酸アンモニウム (B) 溶液**：JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物 25g を水約 250mL に溶かし、これに硫酸(2+1)83mL を加え、水を加えて 500mL としたもの。

3) JIS K 8810 に規定する 1-ブタノール 10mL を加え、振とう機で 2 分間振とうして 5 分間静置し、水層は捨てる。

4) 溶媒層に硫酸 (1+35) 10mL を加えてよく振り混ぜて溶媒層を洗浄し、水層は捨てる。

5) 溶媒層に塩化すず (II) 溶液 15mL を加え、振とう機で 1 分間振とうして 5 分間静置し、水層は捨てる。この際、できる限り水層を分離すること。

**塩化すず (II) 溶液 (保存原液)**：JIS K 8136 に規定する塩化すず (II) 二水和物 7.58g を JIS K 8180 に規定する塩酸 25mL で溶かしたもの。必要に応じて加熱してもよい。調製後はポリエチレン容器に移し、冷蔵保存する。

**塩化すず (II) 溶液**：塩化すず (II) (保存原液) 1ml を硫酸 (1+35) 200mL に加えたもの。使用時調製する

6) 溶媒層を全量フラスコ 25mL に移す。分液ロートは JIS K 8101 に規定するエタノール (99.5) で洗い、その洗液も全量フラスコに移す。エタノールを標線まで加え、20~40 $^{\circ}$ C で 30 分間放置する。

7) 溶液の一部を吸収セルに移し、波長 720nm の吸光度を測定する。

8) 全操作にわたって操作ブランク試験を行い、試験溶液について得た吸光度を補正する。

**注(4)** 試験溶液の分取量が多く硫酸(1+35)あるいは水酸化ナトリウム(40g/L)での中和が困難な場合は、初めに硫酸 (2+1) あるいは水酸化ナトリウム(200g/L)を滴下して、概ね

中性付近としてから、硫酸(1+35)あるいは水酸化ナトリウム(40g/L)を使用してもよい。

**注(5)** 金属水酸化物の沈殿が少なく pH 調節が困難なときは、p-ニトロフェノール溶液(1g/L)数滴を加え、溶液が黄色からほぼ無色を示すまで中和する。

**注(6)** 検量線作成時と同じ発色温度となるようにする。

**注(7)** 試料に濁りまたは色がある場合は c)①と同量の試料を C)②と同様に pH 調整し、モリブデン酸アンモニウム (A) -アスコルビン酸混合溶液 2mL に代えてモリブデン酸アンモニウム (A) 溶液 2mL を用いて③の操作を行ってこの溶液を対照液として吸光度を測定するか、この溶液の吸光度を測定して試料について得た吸光度を補正する。ただし、これらの場合は、試料に対しての⑤による操作ブランク試験の補正は行わない。

**備考 1.** 試料中にひ素 (V) が含まれると、りん酸イオンと同様に発色して妨害し、ひ素 1 $\mu$ g はりん約 0.35 $\mu$ g に相当する。このときは、別にひ素の量を定量し、補正する。

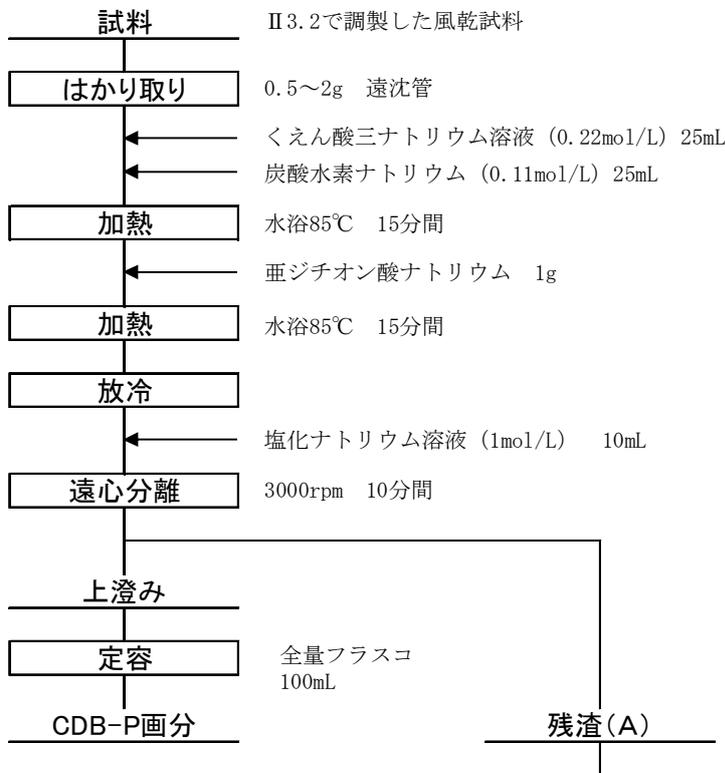
**備考 2.** 鉄 (III) 0.03g 以上は、モリブデン青を退色させる。アスコルビン酸溶液の添加量を増せば妨害を抑制できる。

**d) 定量及び計算**

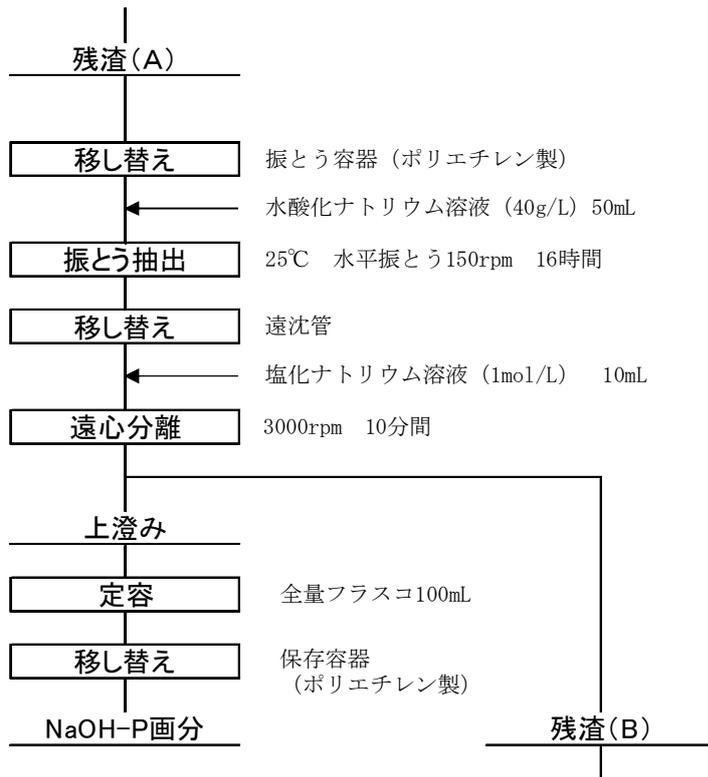
検量線から各画分のりんの量を求め、別に、II 4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのりんの濃度(mgP/g)を算出する。

**(6) 分析フローシート**

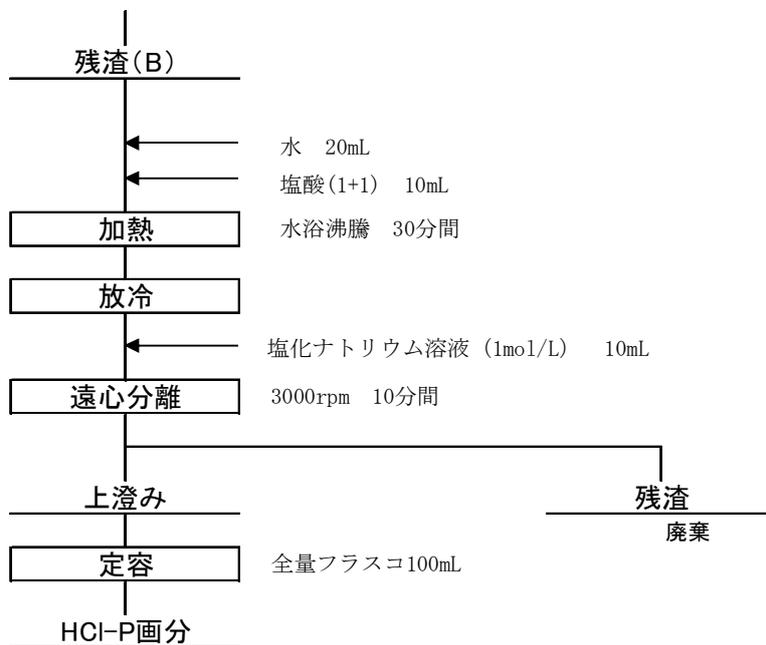
**a) 前処理 (CDB-P分画操作)**



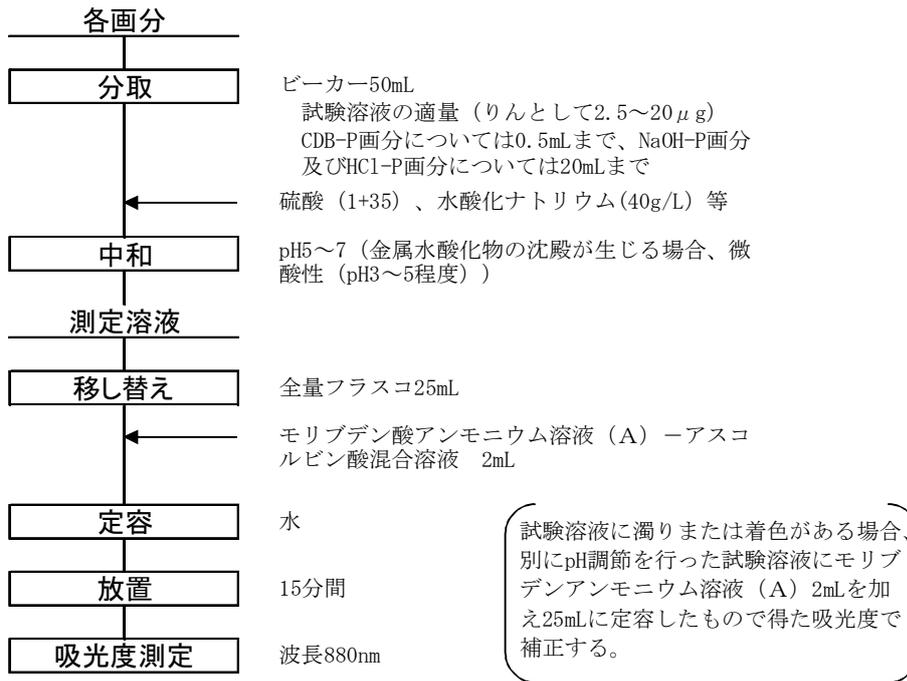
b) 前処理つづき (NaOH-P分画操作)



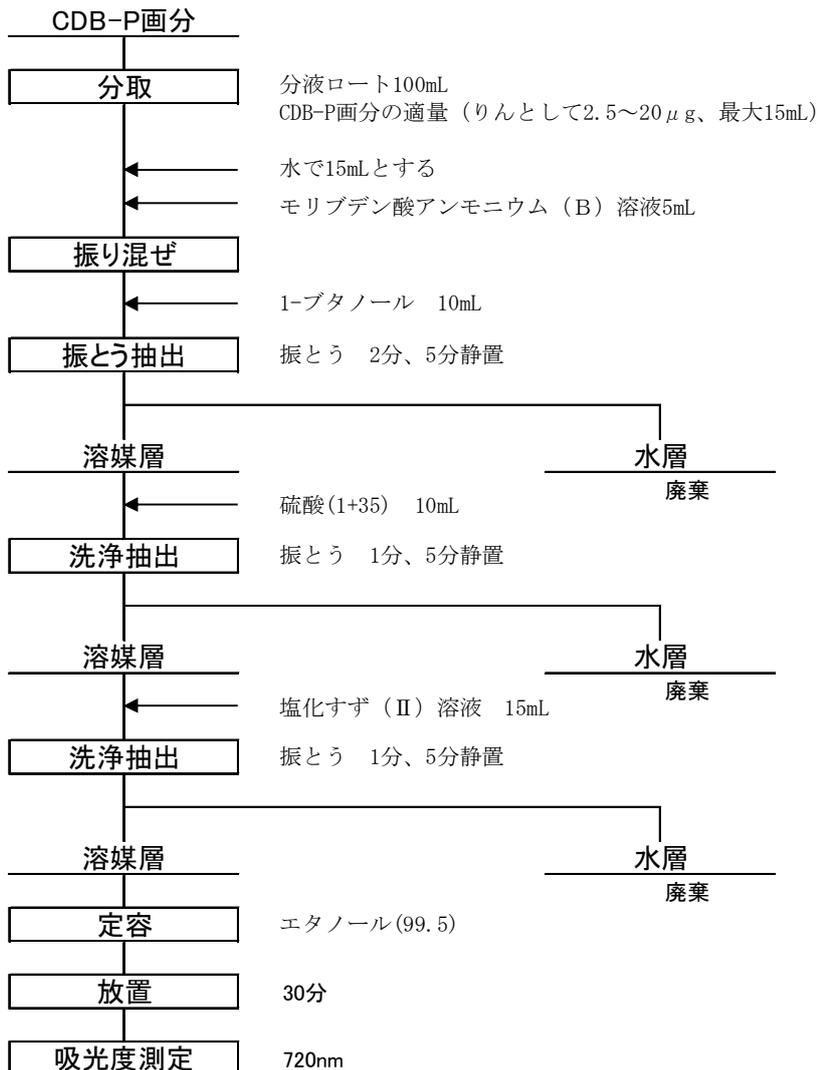
c) 前処理続き (HCl-P分画操作)



d) 測定



e) 測定（CDB-P画分中のりん酸態りんの濃度が低い場合（(5)c)注(3)）



## 4.10 全有機炭素 (TOC)

### (1) 測定方法の概要

試料の前処理は、塩酸(1+11)を添加し、無機の炭酸塩と炭酸水素塩を二酸化炭素に換えて除去した後、全有機炭素を元素分析計(1)で測定する。なお、本分析方法により全窒素及び全有機窒素 (TON) も同時に測定可能である (備考 1)。

**注(1)** 試料を熱分解により、有機物を構成する主要元素である水素、炭素、窒素をそれぞれ水、二酸化炭素、窒素のガスに変換し、これらを熱伝導度検出器等によって検出する。これらのガスの分離・検出方法として水、二酸化炭素を吸接管により除去して検出するものやガスクロマトグラフィーにより分離して検出するものが市販されている。

**備考 1** 底質中の窒素を元素分析計で測定する場合には、全窒素は(4)a)で調製した試料を、全有機窒素 (TON) は(4)b)の前処理を行った測定試料を用い、炭素と同時に出力される窒素の値を、標準物質の窒素の値を用いた検量線で計算する。

### (2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 塩酸(1+11)：JIS K 8180 に規定する塩酸を用いて調製する。
- c) アセトアニリド(C:71.09%、N:10.36%)：元素分析用
- d) *p*-ニトロアニリン(C:52.17%、N:20.28%)：元素分析用
- e) スルファニル酸(C:41.6%、N:8.1%)：元素分析用
- f) 酸化銅 (ワイヤー)：元素分析用
- g) 還元銅 (ワイヤー)：元素分析用
- h) ヘリウム：高純度ヘリウム(99.999%以上)
- i) 酸素：高純度酸素(99.999%以上)
- j) 水素：高純度水素(99.999%以上)

### (3) 器具及び装置

- a) 乾燥器
- b) 磁製乳鉢、めのう乳鉢
- c) ミル：有機物の汚染がないよう清浄にしたもの
- d) ふるい：JIS Z 8801-1 に規定する金属製網ふるいで、目開きが 250 $\mu$ m のもの
- e) デシケーター
- f) 精密天秤：0.001mg の桁まで秤量できる天秤
- g) 遠心分離機
- h) 元素分析計：試料中の有機物質を、酸素あるいは空気気流中の燃焼炉で完全に二酸化炭素と水に分解でき、炭素相当、窒素相当の指示値が得られるもので、乾燥重量当たりの有機炭素として 0.1mg/g を測定できるもの。なお、窒素含有量も測定する場合、乾燥重量当たりの窒素として 0.2mg/g を測定できること。

### (4) 前処理操作

- a) 試料の調製
  - ① II 3.3 で調整した乾燥試料を、磁製の乳鉢を使いよく粉砕し、さらにミルを用いて細かく粉砕する。
  - ② 目開き 250 $\mu$ m の金属製網ふるいでふるいがけをおこなう。なお、250 $\mu$ m でふるうのは、

均質な試料として、試料採取誤差を少なくすることが目的である。ふるいがけした試料はガラスねじ口びんやスチロール棒びんに保管する。

#### b) 試料の前処理 (炭酸塩除去) <sup>(2)</sup>

- ① (4a)で調製した乾燥試料約 1g を磁製乳鉢、次にめのう乳鉢でよくすりつぶして、あらかじめ質量を測定した共栓付遠沈管 10mL に入れ、100~105℃で乾燥させた後、0.01mg の桁まで共栓付遠沈管ごと秤量する。
- ② 塩酸(1+11)5mL を試料に数滴ずつ<sup>(3)</sup>加えていく。超音波洗浄器などを利用してよく混合する。フィルムシートでふたをして一晩放置する。このとき無機態のものが気体として揮散する (例: 貝中の炭酸カルシウムが二酸化炭素となる)。
- ③ 放置後、塩酸(1+11)を数滴加え、新たな発泡がみられないことを確認する<sup>(4)</sup>。2500rpm で 10 分間遠心分離を行い、上澄水を捨てる。3mL の水を加え、振り混ぜて、再度遠心分離を行い、上澄水を捨てる。この操作を 2~3 回を行い、塩酸を除去する。
- ④ 残渣を共栓付遠沈管ごと 100~105℃で乾燥した後、秤量し、塩酸処理による重量の減少量を求める。乾燥した試料をよく混合し、測定に供する。

**注(2)** 炭酸カルシウムは 825℃で分解して二酸化炭素を発生する。内湾・外洋などの底質試料の場合は試料をあらかじめ希塩酸またはりん酸処理をして、無機性の炭酸塩を除去しておく必要がある。

**注(3)** 急激な発泡がみられる場合には一旦加えるのをやめ、発泡が治まるのを待ってから加えること。

**注(4)** 発泡がみられる場合は 2500rpm で 10 分間遠心分離を行い、上澄水を捨てて②の操作を繰り返す。

### (5) 測定

#### a) 測定条件

元素分析計は複数の方式があり、操作方法はそれぞれ異なっているので、それぞれの機種についての構造をよく理解したうえで、添付されている使用説明書に従って、測定前の諸調整及び十分なウォーミングアップを行った上で測定を行うこと。

特に、本分析方法では装置の各流路でのガス漏れは直ちに測定に異常をもたらす。絶えず、ガス漏れに留意し、特に燃焼管、還元管または吸尿管等を備えた装置にあつては、それらを交換した際に必ずガス漏れテストを行う。

#### b) 検量線

装置の取扱説明書に従って、検量線 (ブランクと標準物質) を作成する。例えば、アセトアニリド 0.1~6.0mg を 0.001mg の桁まで正確にはかり取り、測定を行って炭素量と指示値との関係線を作成する。底質の炭素量と窒素量の比率に近い標準物質を使用する。

#### c) 試料の測定

- ① (4b)の前処理試料の適量 (10~100mg 程度) を 0.001mg の桁まで、サンプルポートまたはカプセルにはかり取る。カプセルを用いる装置では、試料をはかり取ったのち、ピンセット等を用いて、なるべく空隙に窒素が残らないように試料を包み込む。
- ② サンプルポートまたはカプセルを、オートサンプラーに設置、あるいは手動で元素分析計に導入し、測定を行い試料中の炭素量相当の指示値を得る。
- ③ 操作ブランク試験として、サンプルポートまたはカプセルに試料を入れない状態で①~②の操作を行い、②の試料の指示値を補正する。
- ④ 一定数の試料の測定ごとに感度変化チェックサンプルとして、サンプルポートまたはカプセルに検量線の範囲内となるよう標準物質をはかり取り、②の操作により標準物質質量あ

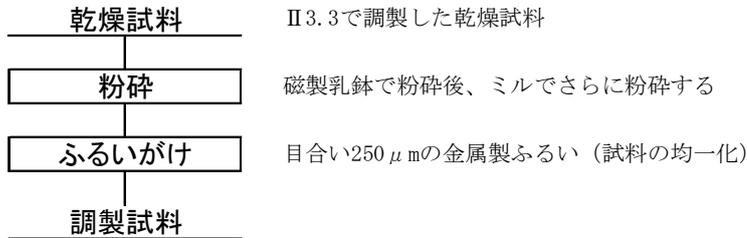
たりの炭素量相当の指示値の変動が 20%以内であることを確認する。

d) 定量及び計算

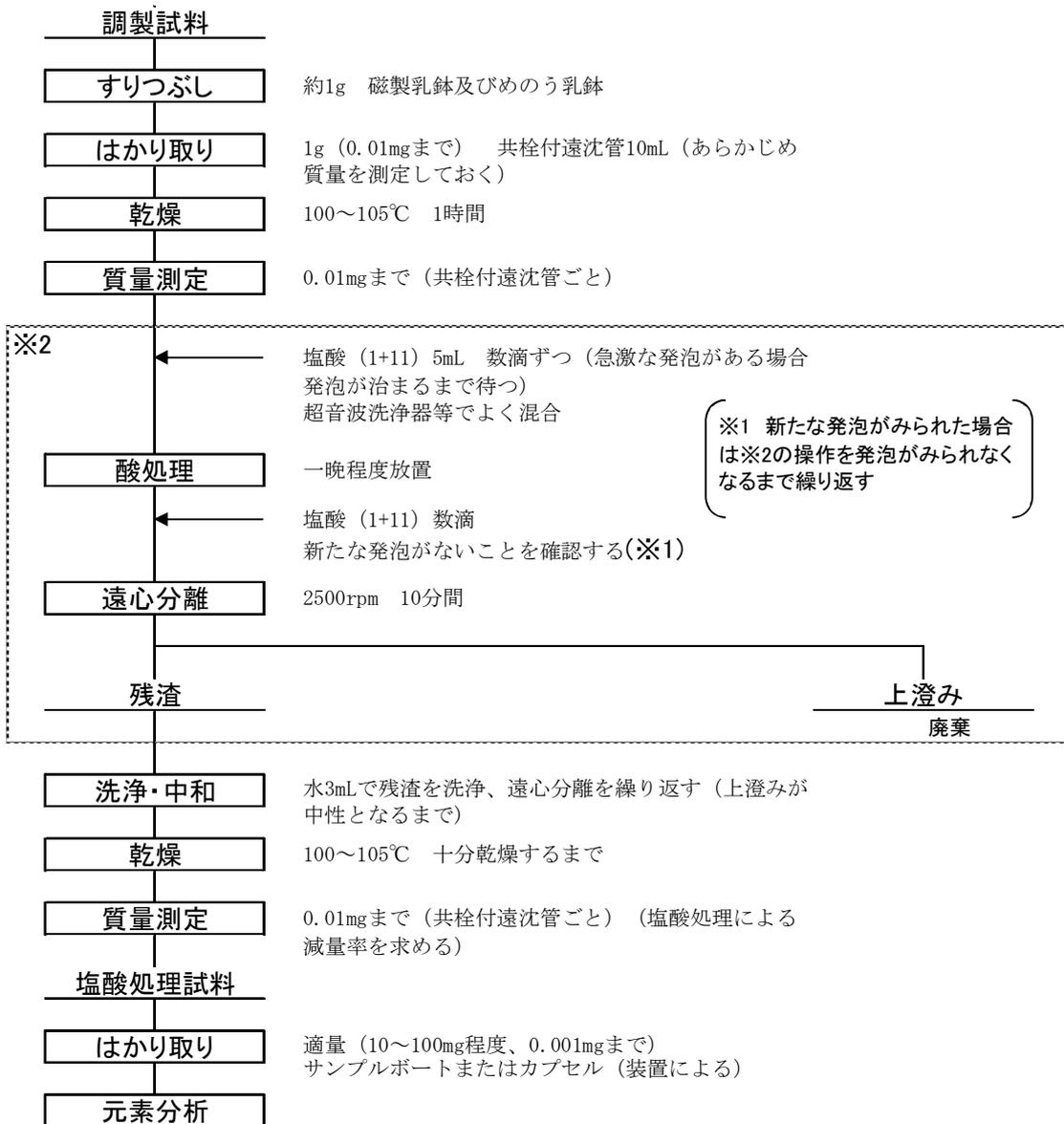
検量線から試料の炭素量(mg)を算出し、(4b)①の乾燥試料量(g)を(4b)④の塩酸処理後の減量分で補正して、乾燥試料 1g 当たりの全有機炭素の濃度(mg/g)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試料の調製



b) 調製試料の前処理・測定



## 4.11 シアン化合物

## 4.11.1 4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法

## (1) 測定方法の概要

試料に水 250mL を加え、りん酸で中和後、アミド硫酸アンモニウム溶液を添加し、りん酸及び EDTA 溶液を加えて加熱蒸留し、発生したシアン化水素を水酸化ナトリウム溶液に捕集する。その一部を取り、酢酸で中和した後、クロラミン T 溶液を加えて塩化シアンとし、4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法で測定する。

## (2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) フェノールフタレイン溶液 (5g/L)：JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 0.5g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)50mL に溶かし、水を加えて 100mL とする。
- c) アミド硫酸アンモニウム溶液 (100g/L)：JIS K 8588 に規定するアミド硫酸アンモニウム (スルファミン酸アンモニウム) 10g を水に溶かして 100mL とする。
- d) EDTA 溶液：JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 10g を水に溶かし、水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)を数滴加えて微アルカリ性とし、水を加えて 100mL とする。
- e) りん酸：JIS K 9005 に規定するもの
- f) 酢酸亜鉛アンモニア溶液 (100g/L)：JIS K 8356 に規定する酢酸亜鉛二水和物 12g を水 50mL に溶かし、JIS K 8085 に規定するアンモニア水 35mL を加え、水で 100mL とする。
- g) りん酸塩緩衝液 (pH7.2)：JIS K 9020 に規定するりん酸水素二ナトリウム 17.8g を水約 300mL に溶かし、りん酸二水素カリウム溶液(200g/L)を pH7.2 になるまで加え、水で 500mL とする。
- h) クロラミン T 溶液 (10g/L)：JIS K 8318 に規定する p-トルエンスルホンクロロアミドナトリウム三水和物 (クロラミン T) 0.62g を水に溶かして 50mL とする。使用時に調製する。
- i) 4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン溶液：JIS K 9548 に規定する 3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロン 0.3g を JIS K 8500 に規定する N,N-ジメチルホルムアミド 20mL に溶かす。別に 4-ピリジンカルボン酸 1.5g を水酸化ナトリウム溶液(40g/L)約 20mL に溶かし、塩酸(1+10)を滴加して pH を約 7 とする。両液を合わせ、水を加えて 100mL とする。この溶液は 10℃以下の暗所に保存し、20 日間以上経過したものは使用しない。
- j) 0.1mol/L 硝酸銀溶液：JIS K 8550 に規定する硝酸銀 17g を水に溶かして褐色の全量フラスコ 1000mL に取り、水を標線まで加える。

**標定：**JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の塩化ナトリウムを 600℃で約 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷する。NaCl100%に対してその 1.169g を取り、少量の水に溶かして全量フラスコ 200mL に移し入れ、水を標線まで加える。この 20mL を取り、水を加えて液量を約 50ml とし、デキストリン溶液 [JIS K 8646 に規定するデキストリン水和物 2g を水に溶かして 100mL とする。使用時に調製する] 5mL 及び指示薬としてフルオレセインナトリウム溶液(2g/L) [JIS K 8830 に規定するウラニン (フルオレセインナトリウム) 0.2g を水に溶かして 100mL とする] 3、4 滴を加え、この 0.1mol/L 硝酸銀溶液で滴定し、黄緑色の蛍光が消え、わずかに赤くなるときを終点とする。次の式によって 0.1mol/L 硝酸銀溶液のファクター(f)を算出する。

$$f = a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{200} \times \frac{1}{x \times 0.005844}$$

ここで、a：塩化ナトリウムの量(g)

b：塩化ナトリウムの純度(%)

x : 滴定に要した 0.1mol/L 硝酸銀溶液(mL)  
 0.005844 : 0.1mol/L 硝酸銀溶液 1mL の塩化ナトリウム相当量(g)

k) シアン化物イオン標準液(1mgCN<sup>-</sup>/mL) : JIS K 8443 に規定するシアン化カリウム 0.63g を少量の水に溶かし、水酸化ナトリウム溶液(20g/L)2.5mL を加え、水で 250mL とする。この溶液は使用時に調製し、その濃度は次の方法で求める。

この溶液 100mL を取り、指示薬として *p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニンのアセトン溶液(0.2g/L) [JIS K 8495 に規定する *p*-ジメチルアミノベンジリデンローダニン (5-(4-ジメチルアミノベンジリデン)-2-チオキソ-4-チアゾリジノン) 20mg を JIS K 8034 に規定するアセトン 100mL に溶かす。] 0.5mL を加え、0.1mol/L 硝酸銀溶液で滴定し、溶液の色が黄から赤になったときを終点とする。次の式によってシアン化物イオン標準液の濃度(mgCN<sup>-</sup>/mL) を算出する。

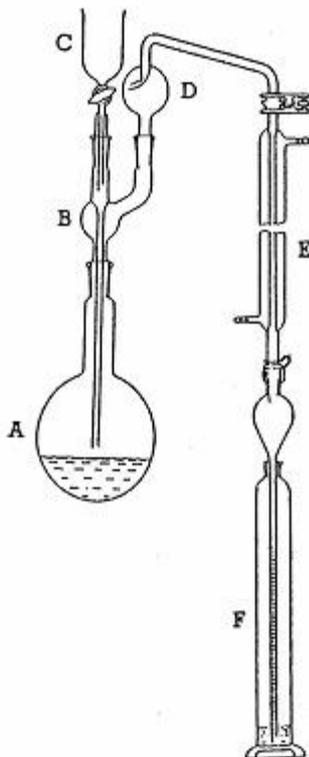
$$C = a \times f \times 5.204 \times \frac{1}{100}$$

ここで、C : シアン化物イオン標準液(mgCN<sup>-</sup>/mL)  
 a : 滴定に要した 0.1mol/L 硝酸銀溶液(mL)  
 f : 0.1mol/L 硝酸銀溶液のファクター  
 5.204 : 0.1mol/L 硝酸銀溶液 1mL のシアン化物イオン相当量(mg)

l) シアン化物イオン標準液(1μgCN<sup>-</sup>/mL) : シアン化物イオン標準液(1mgCN<sup>-</sup>/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に入れ、水酸化ナトリウム溶液(20g/L)100mL を加えた後、水を標線まで加える。その 10mL を全量フラスコ 100mL に取り、水を標線まで加える。使用時に調製する。この溶液の濃度は、シアン化物イオン標準液(1mgCN<sup>-</sup>/mL)の濃度から算出する。

### (3) 装置

- a) 蒸留装置 : 図 II 4.11-1 に示す。  
 b) 分光光度計



- A : 蒸留フラスコ 500mL  
 B : 連結導入管  
 C : 注入ルート  
 D : トラップ球  
 E : 冷却器  
 F : 共栓メスシリンダー200mL (または 100mL)

図 II 4.11-1 蒸留装置 (一例)

**(4) 前処理操作****a) 1次蒸留**

- ① II 3.1 の湿試料<sup>(4)</sup>5~10g を 0.01g の桁まで蒸留フラスコ 500mL にはかり取り、水 250mL を加える。
- ② 指示薬としてフェノールフタレイン溶液(5g/L)数滴を加える。この溶液がアルカリ性の場合、赤い色が消えるまでりん酸で中和する。
- ③ アミド硫酸アンモニウム溶液(100g/L)1mL を加える<sup>(2)</sup>。
- ④ 蒸留フラスコを接続し、受器には共栓メスシリンダー200mL を用い、これに水酸化ナトリウム溶液(20g/L)20mL を入れ、冷却管の先端を受液中に浸す。
- ⑤ 蒸留フラスコにりん酸 10mL を加え、次に EDTA 溶液 20mL<sup>(3)</sup>を加える。
- ⑥ 数分間放置した後、蒸留フラスコを加熱し、留出速度 2~3mL/min で蒸留する<sup>(4)(5)</sup>。受器の液量が約 150mL になったら、冷却管の先端を内溶液から離して蒸留を止める。冷却管の内外を少量の水で洗い、洗液は留出液と合わせる。

**b) 2次蒸留（試験溶液の調製）**

- ① 酢酸亜鉛アンモニア溶液(100g/L)10mL<sup>(6)</sup>を留出液に加え、よく振り混ぜた後、水を標線まで加えて振り混ぜ、約 30 分間放置する<sup>(7)</sup>。
- ② ろ紙 5 種 C でろ過を行い、ろ液 100mL を蒸留フラスコ 500mL に取り、水 150mL を加える。
- ③ 指示薬としてフェノールフタレイン溶液(5g/L)数滴を加え、りん酸で中和する。
- ④ a)④~⑥と同様に操作する。ただし、受器として共栓メスシリンダー100mL を用い、受器の留出液が約 90mL になったら蒸留を止める。
- ⑤ 水を標線まで加えて振り混ぜ、これを試験溶液とする。

**注(1)** 水質試験では、採取後直ちにアルカリ性としてシアン化合物を固定するが、底質試料に同様の処理を行うと、シアン化合物が液相に移行し損失するおそれがあるので、現地処理をせず、試料は 0~10°C の冷蔵庫に保存し、できるだけ速やかに試験する。

**注(2)** 亜硝酸イオンが共存すると、EDTA と反応してシアン化合物が生成する。アミド硫酸アンモニウム溶液は亜硝酸イオンの妨害を除くために添加する。100g/L 溶液 1mL は亜硝酸イオン約 35mg に対応する。

**注(3)** 底質中のシアン化合物は多くの金属イオンと反応して金属錯体として存在している場合が多い。EDTA はこのような金属イオンをマスクングする。金属イオンが多い場合は EDTA 溶液の添加量を増やす。

**注(4)** 留出速度が早いとシアン化水素が完全に留出しないので、3mL/min 以下に保つようにする。

**注(5)** 蒸留中、冷却管の先端は常に液面下 15mm に保つようにする。

**注(6)** 留出液中に硫化物イオンが共存すると、ピリジン-ピラロゾン法等の吸光光度法で負の誤差を生じるので、酢酸亜鉛アンモニア溶液を加えて沈殿除去する。この溶液(100g/L)1mL は硫化物イオン約 14mg に相当する。

**注(7)** 硫化亜鉛の白色沈殿とともに、水酸化亜鉛の白色沈殿が生じる。水酸化亜鉛の沈殿生成により溶液の pH が低下し、さらに沈殿が生成するので、しばらく放置する。

(5) 測定

a) 測定条件

分析波長：638nm

b) 検量線

シアン化物イオン標準液(1 μgCN<sup>-</sup>/mL) 0.5~9mL を全量フラスコ 50mL に段階的に取り、水を加えて約 10mL とし、(5)c)②~⑤の操作を行って吸光度を測定し、シアン化物イオンの量と吸光度の関係線を作成する。

c) 測定

- ① (4b)で調製した試験溶液の適量 (25mL 以下、CN<sup>-</sup>として 0.5~9 μg を含む) を全量フラスコ 50mL に取る。
- ② 指示薬としてフェノールフタレイン溶液(5g/L)1 滴を加え、静かに振り混ぜながら酢酸(1+8)を滴加して中和した後、りん酸塩緩衝液(pH7.2)10mL<sup>(8)</sup>を加え、密栓して静かに振り混ぜる。
- ③ クロラミン T 溶液(10g/L)0.5mL を加え、直ちに密栓して静かに振り混ぜ、約 5 分間放置する。
- ④ 4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン溶液 10mL を加え、さらに水を標線まで加え、密栓して静かに振り混ぜた後 25±2℃の水浴中に 30 分間放置する<sup>(9)</sup>。
- ⑤ 溶液の一部を吸収セルに移し、波長 638nm 付近の吸光度を測定する。
- ⑥ 操作ブランク試験として水 10mL を全量フラスコ 50mL に取り、りん酸塩緩衝液(pH7.2)10mL を加えた後、③~⑤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。

d) 定量及び計算

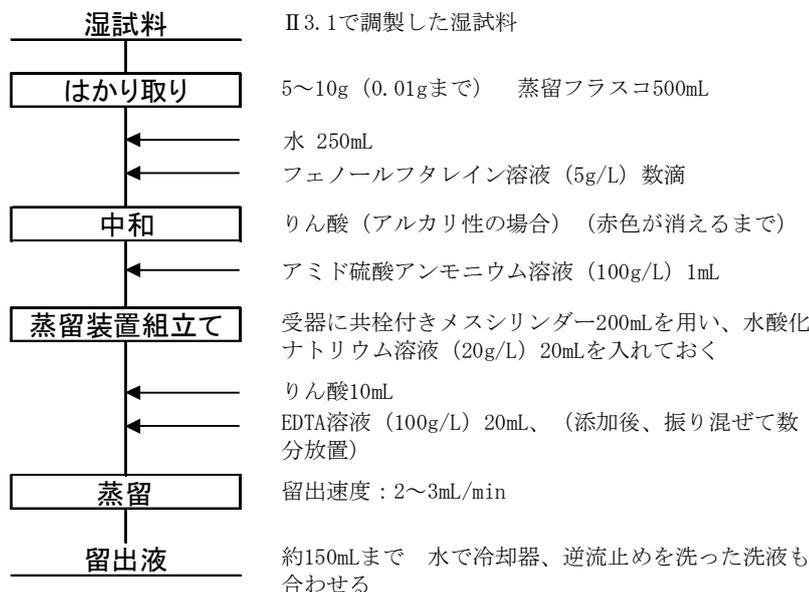
検量線からシアン化物イオンの量を求め、別に、II 4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのシアン化合物の濃度(mgCN<sup>-</sup>/kg)を算出する。

注(8) 発色時の pH は 7~8 の範囲に入らなければならない。

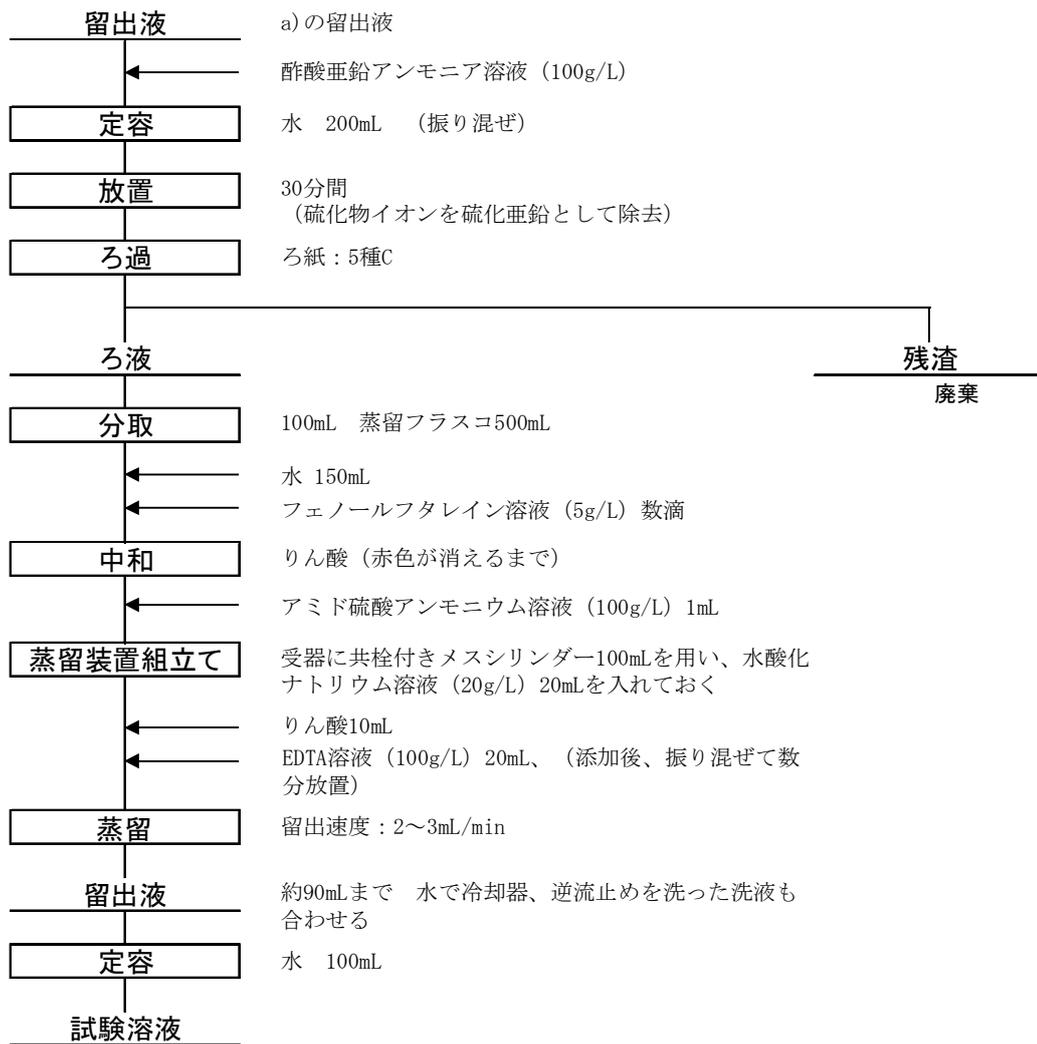
注(9) 20℃以下では十分に発色せず、また 30℃以上では発色も早い退色も早くなる。

(6) 分析フローシート

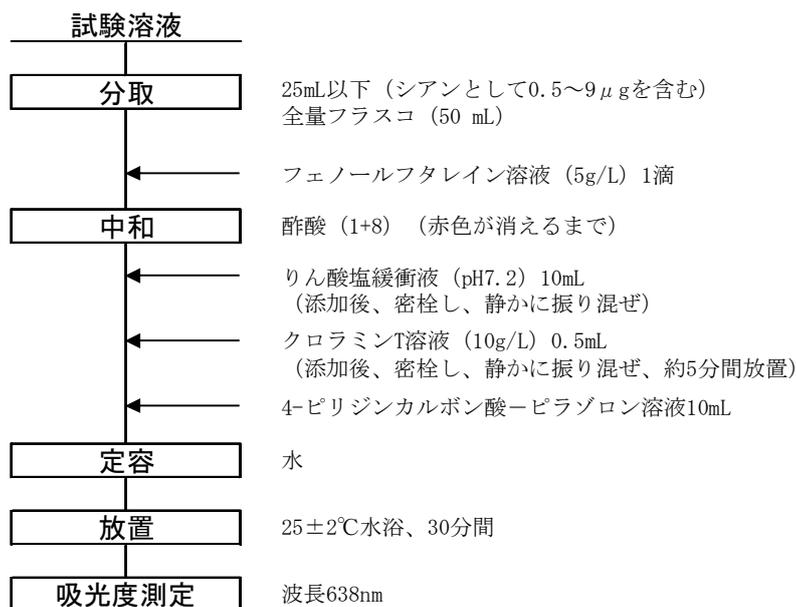
a) 1次蒸留



b) 2次蒸留（試験溶液の調製）



c) 測定



## 4.11.2 ピリジノーピラゾロン吸光光度法

## (1) 測定方法の概要

試料に水 250mL を加え、りん酸で中和後、アミド硫酸アンモニウム溶液を添加し、りん酸及び EDTA 溶液を加えて加熱蒸留し、発生したシアン化水素を水酸化ナトリウム溶液に捕集する。その一部を取り、酢酸で中和した後、クロラミン T 溶液を加えて塩化シアンとし、ピリジノーピラゾロン吸光光度法で測定する。

## (2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) フェノールフタレイン溶液(5g/L)：4.11.1(2)b)と同じ。
- c) アミド硫酸アンモニウム溶液(100g/L)：4.11.1(2)c)と同じ。
- d) EDTA 溶液：4.11.1(2)d)と同じ。
- e) りん酸：4.11.1(2)e)と同じ。
- f) 酢酸亜鉛アンモニア溶液(100g/L)：4.11.1(2)f)と同じ。
- g) りん酸塩緩衝液(pH6.8)：JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウム 17.0g と JIS K 9020 に規定するりん酸水素二ナトリウム(無水) 17.8g を水に溶かして 500mL とする。
- h) クロラミン T 溶液(10g/L)：4.11.1(2)h)と同じ。
- i) ピリジノーピラゾロン溶液：JIS K 9548 に規定する 3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロン 0.25g を 75℃の温水 100mL に溶かして室温まで冷却する(完全に溶けなくても差し支えない)。これにビス(3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロン)0.02g をピリジン 20mL に溶かした液を加えて混ぜる。使用時に調製する。
- j) シアン化物イオン標準液(1  $\mu$ gCN<sup>-</sup>/mL)：4.11.1(2)l)と同じ。

## (3) 装置

- a) 蒸留装置：4.11.1(3)a)と同じ。
- b) 分光光度計

## (4) 前処理操作

4.11.1(4)a)及び b)の操作を行い、試験溶液を調製する。

## (5) 測定

## a) 測定条件

分析波長：620nm

## b) 検量線

シアン化物イオン標準液(1 $\mu$ gCN<sup>-</sup>/mL)0.5～9mL を全量フラスコ 50mL に段階的に取り、水を加えて約 10mL とし、(5)c)②～⑦の操作を行って、シアン化物イオンの量と吸光度の関係線を作成する。

## c) 測定

- ① (4)で調製した試験溶液の適量(25mL 以下、CN<sup>-</sup>として 0.5～9 $\mu$ g を含む)を全量フラスコ 50mL に取る。
- ② 指示薬としてフェノールフタレイン溶液(5g/L)を 1 滴加え、静かに振り混ぜながら溶液の赤い色が消えるまで酢酸(1+8)を滴下する。
- ③ りん酸塩緩衝液(pH6.8) 10mL を加え<sup>(10)</sup>、密栓して静かに振り混ぜる。
- ④ これにクロラミン T 溶液(10g/L)0.25mL を加え、直ちに密栓して静かに振り混ぜ、約 5 分間放置する。

- ⑤ ピリジン-ピラズロン溶液 15mL を加え、さらに水を標線まで加え、密栓して静かに振り混ぜる。
- ⑥ 25±2℃の水浴中に約 30 分間(11)浸し、溶液の色が薄い紅から紫を経て安定な青になるまで発色(12)させる。
- ⑦ 溶液の一部を吸収セルに移し、波長 620nm 付近の吸光度を測定する。
- ⑧ 操作ブランク試験として水 10mL を全量フラスコ 50mL に取り、③～⑦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。

**注(10)** 前処理して得られたシアン化物イオン溶液の pH は約 13 になっており、この溶液 10mL を中和するのに必要な酢酸(1+8)は約 0.5mL で、これにりん酸塩緩衝液 (pH6.8) 10mL を加えると pH6.8 になる。発色時の pH は 5～8 の範囲に入らなければならない。

**注(11)** 20℃以下では十分に発色せず、また 30℃以上では発色も早い退色も早くなる。

**注(12)** この条件で発色した場合は、発色後約 1 時間は安定である。

**d) 定量及び計算**

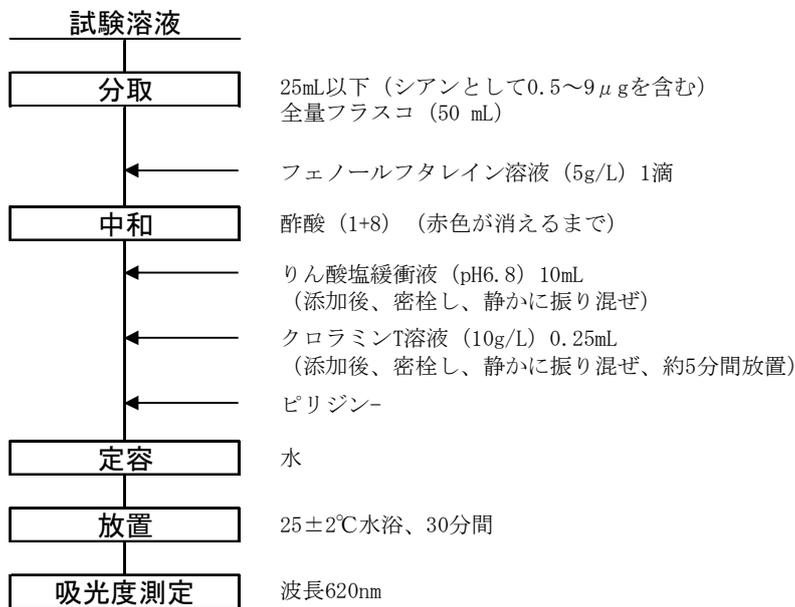
検量線からシアン化物イオンの量を求め、別に、II 4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1kg 当たりのシアン化合物の濃度(mgCN<sup>-</sup>/kg)を算出する。

**(6) 分析フローシート**

**a) 試験溶液の調製**

試験溶液の調製は 4.11.1(6)a)及び b)による。

**b) 測定**



## 4.12 ふっ素

## 4.12.1 ふっ素化合物

## 4.12.1.1 ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法

## (1) 測定方法の概要

試料を過塩素酸酸性で水蒸気蒸留し、試料中のふっ素化合物をけいふっ化水素( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ )として留出させて、試験溶液とし、これをランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法で測定する。

## (2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 過塩素酸<sup>(1)</sup>：JIS K 8223 に規定する過塩素酸をビーカーに入れ、加熱して白煙を発生させた後、放冷したもの
- c) 水酸化ナトリウム溶液 (40g/L)：JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 4g を水に溶かして 100mL とする。
- d) 硫酸(1+35)：JIS K 8951 に規定する硫酸を用いて調製する
- e) フェノールフタレイン (5g/L)：JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 0.5g を JIS K 8102 に規定するエタノール (95) 50mL に溶かし、水を加えて 100mL としたもの。
- f) リン酸：JIS K 9005 に規定するもの
- g) 二酸化けい素：JIS K 8885 に規定する二酸化けい素で粒径 100~150 $\mu\text{m}$  のもの<sup>(2)</sup>
- h) ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液：アリザリンコンプレキソン (1,2-ジヒドロキシアントラキノン-3-イルメチルアミン-N,N-二酢酸二水和物) 0.192g を、アンモニア水 (1+10)4mL と酢酸アンモニウム溶液(200g/L)4mL に溶かし、これを酢酸ナトリウム溶液 [JIS K 8371 に規定する酢酸ナトリウム三水和物 41g を水 400mL に溶かし、JIS K 8355 に規定する酢酸 24mL を加えたもの] 中にかき混ぜながら加える。この溶液をかき混ぜながら JIS K 8034 に規定するアセトン 400mL を徐々に加え、さらにランタン溶液 [酸化ランタン (III) 0.163g を塩酸(1+5)10mL に加熱溶解したもの] を加えてかき混ぜる。放冷後、酢酸または JIS K 8085 に規定するアンモニア水で pH を約 4.7 に調節し、水を加えて 1L とする。この溶液は保存できないため、使用時に上記を参考に必要量を調製する。  
なお、市販のアルフッソン (商品名) を用いてもよい。その場合は、2.5g を水に溶かし 50mL とする。使用時に調製する。
- i) ふっ化物イオン標準液 (100  $\mu\text{gF}^-/\text{mL}$ )：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のふっ化ナトリウムを白金皿または白金るつぼに取り、500°C で約 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷する。ふっ化ナトリウム 100%純度に対し、その 0.221g をはかり取り、少量の水に溶かし、全量フラスコ 1L に入れ、水を標線まで加える。ポリエチレンびんに入れて保存する。または JIS K 0030 に規定するふっ化物イオン標準液の F-100 を用いる。
- j) ふっ化物イオン標準液 (2  $\mu\text{gF}^-/\text{mL}$ )：ふっ化物イオン標準液(100 $\mu\text{mgF}^-/\text{mL}$ )10mL を全量フラスコ 500mL に取り、水を標線まで加える。
- k) アセトン：特級試薬

注(1) 過塩素酸の代わりに硫酸を用いてもよい。その場合、JIS K 8951 に規定する硫酸をビーカーに入れ、加熱して盛んに白煙を発生させた後、放冷したものを使用する。

注(2) 結晶質のものを用いる。品質がわからない場合には、白金るつぼ中で 1,150~1150°C 以上で約 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷したものを用いる。この場合ふっ化物イオン標準液(2  $\mu\text{g F}^-/\text{mL}$ )10mL を取り蒸留操作を行って回収率を確認する。

(3) 器具及び装置

- a) 水蒸気蒸留装置：JIS K 0102 34.1 の図 34.1 参照
- b) 分光光度計

(4) 前処理操作

a) 水蒸気蒸留（試験溶液の調製）

- ① II 3.1 で調製した湿試料 2~5g を 0.01g の桁まで蒸留フラスコ 500mL にはかり取り、水 40mL、りん酸 1mL、二酸化けい素 1g 及び過塩素酸<sup>(9)</sup>40mL を加える。
- ② 受器には全量フラスコ 250mL を用い、これに水 20mL を入れ、水酸化ナトリウム溶液 (40g/L)4~5 滴とフェノールフタレイン溶液(5g/L)2~3 滴とを加えておく。冷却管の先端を受液中に浸す。これを蒸留フラスコと接続し、蒸留フラスコを直接加熱する。
- ③ 蒸留フラスコの液温が約 140°C になってから水蒸気を通じ始め、蒸留温度 145±5°C を保つように炎を調節する<sup>(4)</sup>。
- ④ 留出速度を 3~5mL/min に調整し、受器の液量が約 220mL となったところで蒸留を止める。受器中の溶液は蒸留が終わるまで微紅色を保つように、必要に応じて水酸化ナトリウム溶液(40g/L)を滴下する。
- ⑤ 蒸留後の留出液に硫酸(1+35)を微紅色が消えるまで滴下する。
- ⑥ 水を加え 250mL とし、よく混ぜ、これを試験溶液とする。

注(3) 水蒸気蒸留において使用する酸としては、硫酸あるいは過塩素酸が用いられているがカルシウムの多い試料のときは過塩素酸のほうが回収率が良いとされている。

注(4) アルミニウム塩類が多い場合は、ふっ素の留出が困難になるためりん酸を加えておく。底質中にはアルミニウムが多量に含まれており、また、アルミニウムはふっ素の測定において影響の大きい妨害イオンであるので、りん酸添加水蒸気蒸留により分離する必要がある。

(5) 測定

a) 測定条件

分析波長：620nm 付近

b) 検量線

ふっ化物イオン標準液(2µgF/mL)を 2~25mL の範囲で段階的に (F<sup>-</sup>として 4~50µg) 取り、(5)c)②~④の操作を行って吸光度を測定し、ふっ化物イオンの量と吸光度との関係線を作成する。

c) 試料の測定

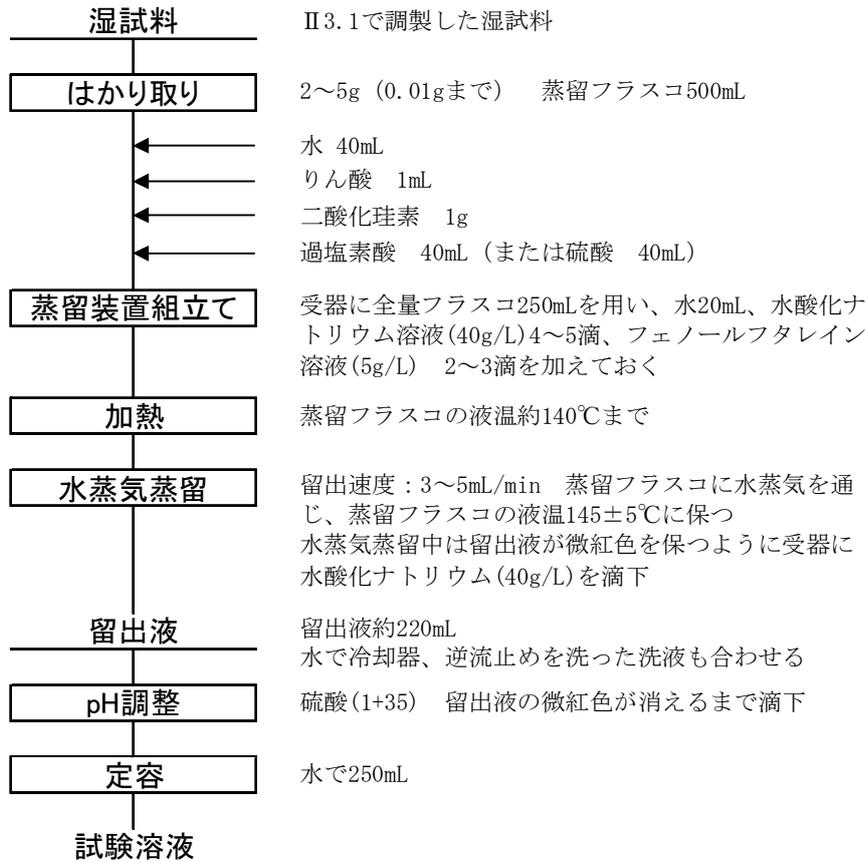
- ① 試験溶液 30mL 以下の適量 (F<sup>-</sup>として 4~50µg を含む) を全量フラスコ 50mL に取る。
- ② ランタン-アリザリンコンプレキソン溶液 20mL を加え、さらに水を標線まで加えて振り混ぜ、1 時間放置する。または、アルフッソン溶液 5mL とアセトン 10mL を加え、さらに水を標線まで加えて振り混ぜ、1 時間放置する。
- ③ 別に、水 30mL を全量フラスコに取り、②の操作を行う。
- ④ 試料について②で得た溶液の一部を吸収セルに移し、③の溶液を対照液として波長 620nm 付近の吸光度を測定する。

d) 定量及び計算

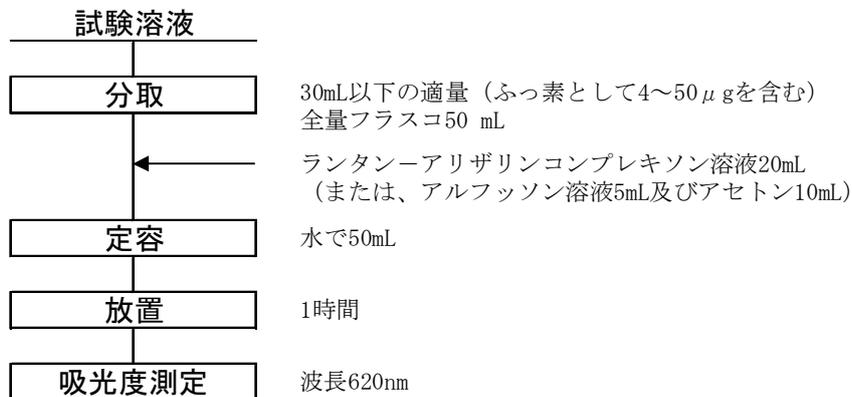
検量線から試料中のふっ化物イオンの量を求め、別に、II 4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのふっ素化合物の濃度(mgF/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製



b) 測定



4.12.1.2 イオン電極法

(1) 測定方法の概要

試料を過塩素酸酸性で水蒸気蒸留し、試料中のふっ素をけいふっ化水素( $H_2SiF_6$ )として留出させて、留出液のふっ化物イオンをイオン電極法で測定する。

## (2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 過塩素酸：4.12.1.1(2)b)による。
- c) リン酸：4.12.1.1(2)c)による。
- d) 二酸化けい素：4.12.1.1(2)d)による。
- e) 水酸化ナトリウム溶液(200g/L)：JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 20g を水に溶かして 100mL とする。
- f) 緩衝液 (pH5.2) <sup>(5)</sup>：JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム 58g と JIS K 8284 に規定するくえん酸水素二アンモニウム 1g とを水 500mL に加えて溶かし、JIS K 8355 に規定する酢酸 50mL を加え、水酸化ナトリウム溶液(200g/L)を滴加して、pH 計で pH5.2 に調節した後、水を加えて 1L とする。
- g) ふっ化物イオン標準液(100  $\mu$ gF<sup>-</sup>/mL)：4.12.1.1(2)f)による。
- h) ふっ化物イオン標準液(10  $\mu$ gF<sup>-</sup>/mL)：ふっ化物イオン標準液(100 $\mu$ gF<sup>-</sup>/mL)20mL を全量フラスコ 200mL に取り、水を標線まで加える。使用時に調製する。
- i) ふっ化物イオン標準液(1  $\mu$ gF<sup>-</sup>/mL)：ふっ化物イオン標準液(10 $\mu$ gF<sup>-</sup>/mL)20mL を全量フラスコ 200mL に取り、水を標線まで加える。使用時に調製する。
- j) ふっ化物イオン標準液(0.1  $\mu$ gF<sup>-</sup>/mL)：ふっ化物イオン標準液(1 $\mu$ gF<sup>-</sup>/mL)20mL を全量フラスコ 100mL に取り、水を標線まで加える。使用時に調製する。

注(5) 緩衝液として、次の組成のものを使用してもよい。

- ・水 500mL に JIS K 8355 に規定する酢酸 57mL、JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム 58g、1,2-シクロヘキサジアン四酢酸一水和物 4g を加えて溶かし、水酸化ナトリウム溶液(200g/L)を滴加し、pH 計を用いて pH を 5.0~5.5 に調節した後、水を加えて 1L とする。
- ・水 500mL に JIS K 8355 に規定する酢酸 57mL、JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム 58g、JIS K 8288 に規定するくえん酸三ナトリウム二水和物 0.3g を加えて溶かし、水酸化ナトリウム溶液(200g/L)を加え、pH 計を用いて pH を 5.0~5.5 に調節した後、水を加えて 1L とする。

## (3) 器具及び装置

- a) 水蒸気蒸留装置：4.12.1.1(3)a)による。
- b) イオン濃度計または電位差計：目盛り 0.1mV の高入力抵抗電位差計あるいは電位差の読み取れる pH 計も使用可能。
- c) ふっ化物イオン電極（固体膜電極）
- d) 参照電極：二重液絡形（または塩橋）参照電極（ダブルジャンクションのスリーブ形参照電極またはセラミックス形参照電極で抵抗の小さいもの。）内筒液には塩化カリウム溶液（3mol/L~飽和）を入れる。外筒液には塩化カリウム溶液（3mol/L~飽和）または硝酸カリウム溶液（100g/L）を入れる。
- e) 測定容器：試料 100mL で扱えるもの。
- f) 恒温槽：試験溶液を 25±0.5℃に保てるもの。
- g) マグネチックスターラー：回転による発熱で液温に変化を与えないもの。温度変化を避けるため、外套部に例えば、25℃の恒温水を流せる二重ビーカーを使用すると便利である。

## (4) 前処理操作

4.12.1(4)a)及び b)の操作を行い、試験溶液を調製する。

## (5) 測定

## a) 検量線

- ① ふっ化物イオン標準液( $0.1\mu\text{gF}^-/\text{mL}$ )100mL をビーカー200mL に取り、緩衝液 (pH5.2) 10mL を加え(6)、溶液を  $25\pm 0.5^\circ\text{C}$  に保つ。
- ② これに、ふっ化物イオン電極(7)(8)と参照電極(9)(10)とを浸し、マグネチックスターラー(11)を用いて、泡が電極に触れない程度に強くかき混ぜる(12)。
- ③ 液温をはかり、電位差計で電位を測定する(13)。
- ④ ふっ化物イオン標準液( $1\mu\text{gF}^-/\text{mL}$ )100mL、ふっ化物イオン標準液( $10\mu\text{gF}^-/\text{mL}$ )100mL、ふっ化物イオン標準液( $100\mu\text{gF}^-/\text{mL}$ )100mL をそれぞれビーカー200mL に取り、緩衝液 (pH5.2)10mL を加える。それぞれのふっ化物イオン標準液(1~100 $\mu\text{gF}^-/\text{mL}$ )の液温を③での液温の $\pm 1^\circ\text{C}$ に調節し(13)、②及び③の操作を行って電位を測定する(14)。
- ⑤ 片対数方眼紙の対数軸にふっ化物イオン濃度を、均等軸に電位を取り、ふっ化物イオン濃度と電位の関係線を作成する(14)。

**注(6)** 酢酸緩衝液(pH5.2)は、測定時において  $\text{pH}5.2\pm 0.2$  に調節し、イオン強度を一定にするためのものである。

**注(7)** ふっ化物イオン電極は、使用時にふっ化物イオン標準液( $0.1\mu\text{gF}^-/\text{mL}$ )に浸し、指示値が安定してから電位を測定する。

**注(8)** ふっ化物イオン電極の感応膜に傷がつくと、検量線のこう配(電位こう配)が小さくなり、応答速度も遅くなるので注意する。また、ふっ化物イオン電極の感応膜が汚れると、応答速度が遅くなるので、エタノール(95)を含ませた脱脂綿または柔らかい紙で汚れをふき取り、水で洗浄する。

**注(9)** 参照電極は抵抗の小さいものを選ぶ。一般にスリーブ形、セラミックス形を用いる。スリーブ形は、抵抗も小さく最適であるが、スリーブを締め過ぎると抵抗が大きくなり、緩すぎると外筒液の流出が多くなるので、適度の締付けが必要である。セラミックス形は抵抗の大きい製品もあるので、イオン電極用を用いる。セラミックス形は乾燥したり、汚れると抵抗が大きくなるので注意する。参照電極は、いずれの場合も外筒液と同じ溶液中に浸しておく。スリーブ形は使用時にスリーブの締付けを調節する。

**注(10)** 内筒液及び外筒液に塩化カリウム飽和溶液を使用する場合には、液温が低下すると塩化カリウムの結晶が析出し、固着して抵抗が大きくなることがあるので注意する。

**注(11)** マグネチックスターラーを長時間使用すると、発熱して液温に変化を与えることがあるので、液温の変化に注意する。

**注(12)** かき混ぜ速度で電位差計の指示が不安定になる場合には、参照電極の抵抗が大きくなっていることが多い。かき混ぜ速度は約 180~200 回/分程度に調節するとよい。

**注(13)** ふっ化物イオン電極の応答時間は、液温  $10\sim 30^\circ\text{C}$  の場合には、ふっ化物イオンの濃度が  $0.1\mu\text{gF}^-/\text{mL}$  で約 1 分間、 $1\mu\text{gF}^-/\text{mL}$  以上では約 30 秒間である。

**注(14)** ふっ化物イオン標準液( $1\mu\text{gF}^-/\text{mL}$ )とふっ化物イオン標準液( $100\mu\text{gF}^-/\text{mL}$ )との電位の差は、 $110\sim 120\text{mV}(25^\circ\text{C})$  の範囲に入り、ふっ化物イオンの濃度  $0.2\sim 100\mu\text{gF}^-/\text{mL}$  の間の検量線は直線になる。

## b) 試料の測定

試験溶液 100mL をビーカー200mL に取り、緩衝液 (pH5.2) 10mL を加え、液温を検量線作成時の液温の $\pm 1^\circ\text{C}$ に調節し、b)②~③の操作を行う。



規定する炭酸水素ナトリウム 0.143g と JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.191g を水に溶かして 1L とする。

**[炭酸水素ナトリウム溶液 (0.3mmol/L)－炭酸ナトリウム溶液 (2.7mmol/L)]** : JIS K 8622 に規定する炭酸水素ナトリウム 0.025g と JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.286g を水に溶かして 1L とする。

② サプレッサを用いない場合の例

**[グルコン酸カリウム溶液 (1.3mmol/L)－四ほう酸ナトリウム溶液 (1.3mmol/L)－ほう酸溶液 (30mmol)－アセトニトリル溶液 (100g/L)－グリセリン溶液 (5g/L)]** : グルコン酸カリウム 0.31g、JIS K 8866 に規定する四ほう酸ナトリウム十水和物 0.50g、JIS K 8863 に規定するほう酸 1.86g、JIS K 8032 に規定するアセトニトリル 100g(128mL)、JIS K 8295 に規定するグリセリン 5g(4mL)を水に溶かして 1L とする。

**[フタル酸溶液 (2.5mmol/L)－2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール溶液 (2.4mmol/L)]** : フタル酸 0.415g、JIS K 9704 に規定する 2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール[トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン] 0.291g を水に溶かして 1L とする。

g) **再生液** : 再生液はサプレッサを用いる場合に使用するが、あらかじめ分離カラムと組み合わせて溶離液同様、事前に操作を行い、適切な再生液を選択する。標準的な再生液の調製方法を示す。

① **[硫酸 (15mmol/L)]** : 硫酸(0.5mol/L)<sup>(15)</sup>30mL を水で 1L とする。

② **[硫酸 (25mmol/L)]** : 硫酸(0.5mol/L) 50mL を 1L とする。

h) **ふっ化物イオン標準液 (0.1mgF<sup>-</sup>/mL)** : 4.12.1.1(2)f)による。

i) **ふっ化物イオン標準液 (25 μgF<sup>-</sup>/mL)** : ふっ化物イオン標準液(0.1mgF<sup>-</sup>/mL)25mL をメスフラスコ 100mL に取り、水を標線まで加える。

注(15) 硫酸 30mL を少量ずつ水 500mL 中に加え、冷却後水で 1L とする。

(3) 器具及び装置

a) 蒸留装置

b) ろ過装置

c) シリンジ : 容量 1～2mL

d) **イオンクロマトグラフ** : イオンクロマトグラフには、分離カラムとサプレッサ<sup>(16)</sup>を組み合わせた方式のものと、分離カラム単独の方式のものがある。以下の条件をみたすもので、ふっ化物イオンが分離定量できるもの。

① **分離カラム** : ステンレス鋼製または合成樹脂製<sup>(17)</sup>のものに強塩基性陰イオン交換体 (表層被覆形または全多孔性シリカ形) を充てんしたもの。

② **検出器** : 電気伝導度検出器

注(16) 溶離液中の陽イオンを水素イオンに交換するためのもので、溶離液中の陽イオンの濃度に対して十分なイオン交換容量をもつ陽イオン交換膜 (膜形、電気透析形がある) または同様な性能をもった陽イオン交換体を充てんしたもの。再生液と組み合わせて用いる。ただし、電気透析形の場合は、再生液として検出器からの流出液 (検出器から排出される溶液) を用いる。

注(17) 例えば、四ふっ化エチレン樹脂製、ポリエーテルエーテルケトン製などがある。

(4) 前処理操作

4.12.1(4)a)~f)の操作を行い、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 検量線

- ① ふっ化物イオン標準液(25 $\mu\text{gF}^-/\text{mL}$ )0、0.2~60mL を段階的に全量フラスコ 100mL に取り、水を標線まで加える。この溶液について c)①~③の操作を行ってそれぞれのふっ化物イオンに相当するピークについて、指示値（ピーク高さまたはピーク面積）を読み取る。
- ② 別に、操作ブランク試験として水について c)①~③の操作を行ってそれぞれのふっ化物イオンに相当する指示値を補正した後、ふっ化物イオン(F<sup>-</sup>)の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試料の測定時に行う。

b) 試料の測定

- ① イオンクロマトグラフを作動できる状態にし、分離カラムに溶離液を一定の流量（例えば、1~2mL/min）で流しておく。サプレッサを必要とする装置では再生液を一定の流量で流しておく。
- ② 前処理を行った試料の一定量（例えば、50~200 $\mu\text{L}$  の一定量）をイオンクロマトグラフに注入してクロマトグラムを記録する。
- ③ クロマトグラム上のふっ化物イオンに相当するピークについて指示値を読み取る。
- ④ 試料を薄めた場合には、操作ブランク試験として試料と同量の水について、①~③の操作を行って試料について得た指示値を補正する。

c) 定量及び計算

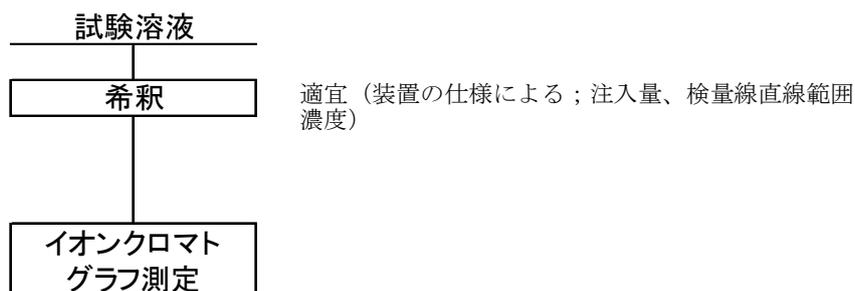
検量線から試験溶液中のふっ化物イオンの量を求め、別に、II 4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのふっ素化合物の濃度(mgF<sup>-</sup>/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

試験溶液の調製は 4.12.1(6)a)による。

b) 測定



## 4.12.2 ふっ素（全分解）（炭酸ナトリウム融解法）

## (1) 測定方法の概要

II 3.3 の乾燥試料を白金るつぼに入れ、炭酸ナトリウムを加え加熱、融解を行う。放冷後、温水を加えて溶解し、pH を調製した後、硫酸酸性で水蒸気蒸留し、試料中のふっ素をけいふっ化水素 ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) として留出させて、留出液のふっ化物イオンを測定する。本分析方法の炭酸ナトリウムによる融解で底質中の鉍物中に含まれるふっ素も測定される。

## (2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水
- b) 炭酸ナトリウム：JIS K 8625 に規定するもの

## (3) 器具及び装置

- a) めのう乳鉢
- b) 磁製るつぼ
- c) 電気炉
- d) 白金るつぼ

## (4) 前処理操作

## a) アルカリ融解

- ① II 3.3 の乾燥試料をめのう乳鉢を用いて細かくすりつぶし、その 1.0g を 0.001g の桁まで磁製るつぼにはかり取り、電気炉で徐々に温度を上げ、550°C で 2 時間灰化する<sup>(18)</sup>。
- ② るつぼの内容物を白金るつぼ（内容量 20~30mL）に移し入れる。
- ③ 白金るつぼに炭酸ナトリウム 5g を加えよく混合する。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て内容物をよく混ぜ合わせ、約 20 分間加熱融解する。
- ④ 放冷後、白金るつぼに温水を加え融解物<sup>(19)</sup>をビーカー 200mL に移し入れる。
- ⑤ ビーカーを水浴上で加温して融解物中のふっ素を浸出する。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<sup>(20)</sup>。
- ⑥ ろ液と洗液を合わせ、約 50mL になるまで加熱<sup>(21)</sup>し、硝酸(1+1)15mL を加えて、全量フラスコ 100mL に移し入れ、水を標線まで加えたものを前処理溶液<sup>(22)</sup>とする。
- ⑦ 別に分析試料を入れない白金るつぼを用いて c)~f) の操作<sup>(23)</sup>を行い、操作ブランク試験用前処理溶液とする。

**注(18)** 分析試料の灰化操作は、試料中の有機物の灰化を目的としたもので、本操作により、アルカリ融解に際し、有機物分解による激しい反応によって生ずる融解物の損失を防ぐとともに白金るつぼの損傷を避けることができる。

**注(19)** アルカリ融解物を温水を用いて白金るつぼから取り出すのが困難な場合は、白金るつぼとふたを温水約 50mL を加えたビーカー 200mL に入れ、⑤の操作を行う。ろ過に先立ちるつぼとふたは水洗して取り出しておく。洗液はビーカーに加える。

**注(20)** 不溶解物中にふっ素分が残存する恐れのあるときには、不溶解物をろ紙ごと乾燥した後再灰化処理を行い、この灰分について融解操作を繰り返す。

**注(21)** 液量が 100mL を越える場合には濃縮操作が必要であるが、ろ液と洗液を合わせても 80mL 以下であれば、この操作を行う必要はない。

**注(22)** 試験溶液が中性でない場合、硝酸(1+1)または水酸化ナトリウム溶液（40g/L）で中

II 4.12.2 ふっ素（全分解）（炭酸ナトリウム融解法）

和する。

**注(23)** このとき③の加熱融解は、るつぼの内容物が融解状態となったところまででよい。

**b) 試験溶液の調製**

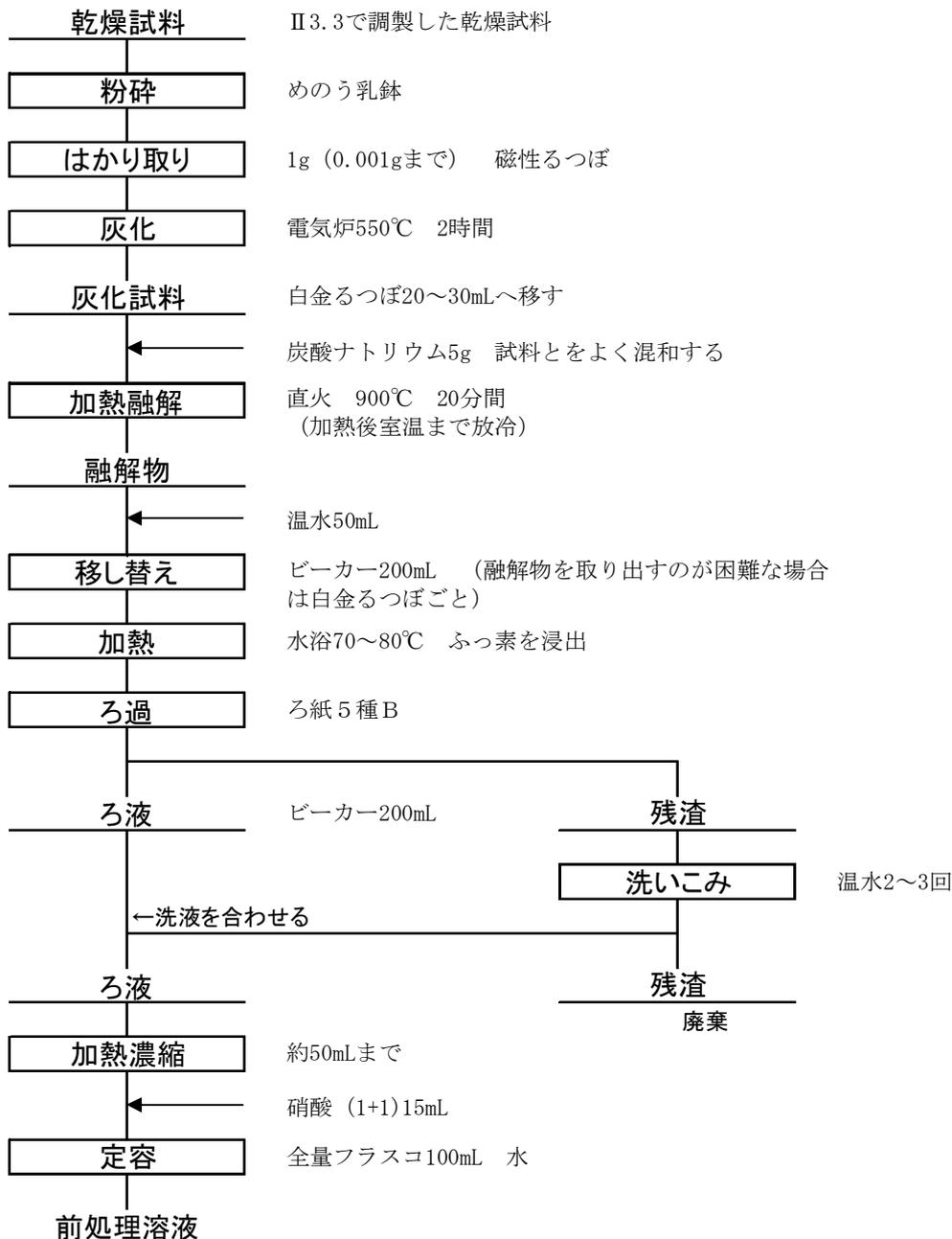
- ① 前処理溶液の全量または適当量をはかり取って蒸留フラスコ 500mL に移し、りん酸 1mL、二酸化けい素 1g 及び過塩素酸 40mL を加える。
- ② 4.12.1.1(4)a)②～⑥の操作を行い、試験溶液を調製する。

**(5) 測定**

(4)b)で調製した試験溶液について 4.12.1.1(5)、4.12.1.2(5)、4.12.1.3(5)のいずれかの方法で測定する。

**(6) 分析フロー**

**a) アルカリ融解**



**b) 試験溶液の調製及び測定**

試験溶液の調製は 4.12.1.1(6)a)による。測定は 4.12.1 を参照。

## 4.13 ヘキサン抽出物質

## 4.13.1 ヘキサン抽出物質（重量法）

## (1) 測定方法の概要

風乾試料をヘキサンでソックスレー抽出を行い、80℃でヘキサンを揮散させて残留する物質の質量をはかり、ヘキサン抽出物質を定量する。

## (2) 試薬

- a) ヘキサン：JIS K 8848 に規定するもの
- b) 硫酸ナトリウム：JIS K 8987 に規定するもの

## (3) 器具及び装置

- a) ソックスレー抽出器
- b) 連結管及びリービッヒ冷却管
- c) マントルヒーター：80±5℃に温度調節できるもの
- d) 加熱板：80±5℃に温度調節できるもの
- e) 蒸発容器：アルミニウムはく皿、白金皿またはビーカー（できるだけ質量の小さいもの）。  
いずれも使用前にヘキサンでよく洗い、80℃±5℃で約 30 分間加熱し、デシケーター中で放冷した後、質量を 0.0001g の桁まで測定しておく。
- f) 乾燥器：80±5℃に温度調節できるもの。
- g) 精密天秤：0.0001g の桁まで秤量できるもの。

## (4) 測定

## a) 試験操作

- ① II 3.2 の風乾試料 20～30g を円筒ろ紙に 0.01g の桁まではかり取り、ソックスレー抽出器にセットする。
- ② ヘキサンで 5～6 時間ソックスレー抽出を行い、1 夜放置する。
- ③ 抽出液を 500mL の三角フラスコに入れ硫酸ナトリウムを加え脱水する。
- ④ 脱水した抽出液を蒸留フラスコに移し入れ、連結管及びリービッヒ冷却管を接続して、マントルヒーターの温度を 80℃に調節し、毎秒 1 滴の留出速度で蒸留する。
- ⑤ 蒸留フラスコ内の液量が約 2mL になるまで蒸留を続け濃縮する。
- ⑥ 濃縮液を、質量既知の蒸発容器に移し、さらに蒸留フラスコを少量のヘキサンで洗浄し、蒸発容器に合わせる。
- ⑦ 蒸発容器のヘキサンを約 80℃に保った加熱板の上で揮発させる。
- ⑧ 蒸発容器を乾燥機にいれ 80℃±5℃で 30 分加熱する。
- ⑨ デシケーター中で約 30 分間放冷後、その重量を 0.0001g の桁まで測定する。
- ⑩ 操作ブランク試験として、空の円筒ろ紙を用い、この試験に使用したと同量のヘキサンを加え、①～⑨までの操作を行い、残留物の重量を求める。

## b) 計算

別に、II 4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのヘキサン抽出物質の濃度(mg/g)を算出する。

$$\text{ヘキサン抽出物質(mg/g)} = (a - b) \times \frac{1000}{W}$$

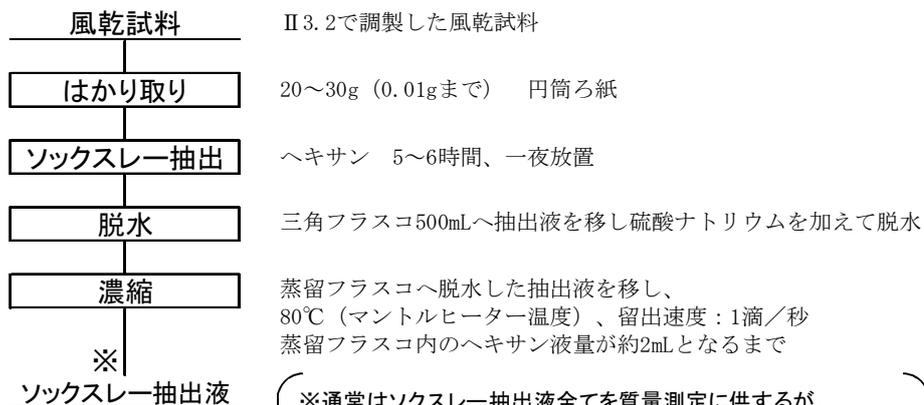
ここで、a：試験操作におけるヘキサン抽出物質の重量(g)

b：操作ブランク試験におけるヘキサン抽出物質の重量(g)

W：試料採取量（乾燥試料に換算した量）(g)

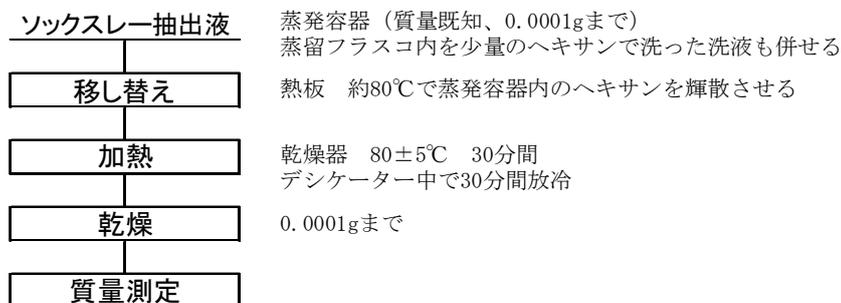
(5) 分析フローシート

a) ソックスレー抽出



※通常はソックスレー抽出液全てを質量測定に供するが、4.13.2(参考法)ヘキサン抽出物質中の鉱油等の定性分析方法を実施するために一定量分取してもよい。その際は一旦10mLに定容した後、正確に分取する。

b) 重量測定



#### 4.13.2 (参考法) ヘキサン抽出物質中の鉱油等の定性分析方法

##### (1) 測定方法の概要

ヘキサン抽出物質中の鉱油等の成分について、ヘキサン抽出物質の操作で得られたヘキサン溶液をガスクロマトグラフィー水素炎イオン検出器 (GC-FID) またはガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS; スキャンモード) に注入し、その出現パターンより油種の定性分析を行う<sup>(1)(2)</sup>。

**注(1)** 本参考法は油種の定性分析を目的としたものだが、未知試料と標準試料の出現ピーク面積 (高さ) の合計値の比較により、含有量の概算値も算出もできる<sup>(2)</sup>。

**注(2)** 油種中の直鎖飽和炭化水素の炭素数が大きい (概ね  $C_{40}$  程度以上) のものについては、ヘキサンへの溶解度がより低くなると考えられる。そのため、概算値についてもより不確かさが大きくなるものと考えられる。

**備考 1** 本分析方法で記載する器材はこのマニュアル使用者の便宜のため、一般に入手できるものとして商品名等を例示している場合があるが、これら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。

##### (2) 試薬

- a) **ヘキサン**: JIS K 8848 に規定するもの
- b) **硫酸ナトリウム**: JIS K 8987 に規定するもの
- c) **銅 (粒状)**: 表面を希硝酸等で洗浄したもの
- d) **標準試料<sup>(3)</sup>**: ASTM 標準軽油 ( $1000\mu\text{g/mL}$ ); 市販の ASTM 標準軽油 (D2887) 100mg をヘキサンで 100mL としたもの
- e) **ドデカン ( $C_{12}$ ) 標準溶液 ( $1000\mu\text{g/mL}$ )**: 市販のドデカン標準液 100mg をヘキサンで 100mL としたもの
- f) **オクタコサン ( $C_{28}$ ) 標準溶液 ( $1000\mu\text{g/mL}$ )**: 市販のオクタコサン標準品 100mg をヘキサンで 100mL としたもの
- g) **シリカゲルカートリッジまたはフロリジルカートリッジ**: 市販のシリカゲルカートリッジカラムまたはフロリジルカートリッジカラム<sup>(4)</sup>

**注(3)** 本参考法においては ASTM 標準軽油を用いることとしているが、油流出事故等の汚染状況の確認において、当該油種が入手可能な場合はそれを用いる<sup>(2)</sup>。

**注(4)** 例えば、ウォーターズ社製の Sep-pak silica(690mg)や Sep-pak Vac Florisil 6cc(500mg)等がある。使用に当たっては、使用前にヘキサンで十分洗浄し、空試験でピークが出ないことを確認すること。

##### (3) 器具及び装置

- a) **連結管及びリービッヒ冷却管**
- b) **マントルヒーター**:  $80\pm 5^{\circ}\text{C}$  に温度調節できるもの
- c) **濃縮器**: 窒素吹き付け装置等
- d) **ガスクロマトグラフィー水素炎イオン検出器 (GC-FID)**  
**試料導入部**: スプリットレス、またはオンカラム方式など、試料の全量をカラム内に導入可能なもの  
**カラム**: 内径 0.2~約 0.7mm、長さ 10~30m の熔融シリカ製のキャピラリーカラム。内壁にフェニルメチルポリシロキサン (またはジメチルポリシロキサン) を 0.1~1.5 $\mu\text{m}$  の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

**キャリアーガス**：ヘリウム

**カラム恒温槽**：温度制御範囲が 50～350℃であり、測定対象物質の最適分離条件の温度にできるような昇温プログラムが可能なもの

**e) ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS)**

**① ガスクロマトグラフ**

**試料導入部**：スプリットレス、またはオンカラム方式など、試料の全量をカラム内に導入可能なもの。

**カラム**：内径 0.2～約 0.7mm、長さ 10～30m の熔融シリカ製のキャピラリーカラム。内壁にフェニルメチルポリシロキサン（またはジメチルポリシロキサン）を 0.1～1.5 $\mu$ m の厚さで被覆したもの。またはこれと同等の分離性能をもつもの。

**キャリアーガス**：ヘリウム

**カラム恒温槽**：温度制御範囲が 50～350℃であり、測定対象物質の最適分離条件の温度にできるような昇温プログラムが可能なもの。

**② 質量分析計**

**イオン化法**：電子衝撃イオン化法 (EI 法) が行えるもの。

**イオン検出方式**：全イオン検出法 (SCAN 法) が行え、所定の定量範囲に感度が調節できるもの。または同等の方法が行えるもの。

**イオン源温度**：機器の最適条件にする。

**電子加速電圧**：70V

**(4) 前処理操作**

**a) 試料の抽出**

① 4.13(4)a)①～⑤の操作によりソックスレー抽出液を調製する。ただし、⑤の蒸留操作による濃縮は 10mL 以下程度とする。

② ①で得たソックスレー抽出液を 10mL に定容する。

**b) 試験溶液の調製 (クリーンアップ)**

① a)の抽出液の全量または一部を分取し<sup>(5)</sup>、銅 (粒状) を加え室温で 1 昼夜放置する<sup>(6)</sup>。

② 試料の一部を正確に分取<sup>(7)</sup>し、あらかじめヘキサンで洗浄したシリカゲルカートリッジカラムまたはフロリジルカートリッジカラムへ負荷する。シリカゲルカートリッジカラムまたはフロリジルカートリッジカラムをヘキサンで洗浄し、流下液と洗液を合わせる。

③ 窒素吹き付け等で乾固しないように濃縮し、定容<sup>(7)</sup>したものを試験溶液とする。

**注(5)** 一部を少量分取した場合の残りの抽出液について II 4.13(4)a)⑤以降の操作を行い、ヘキサン抽出物質の測定に供してもよい。その場合は、II 4.13(4)b)の計算式において W：試料採取量に抽出液の残量率を乗じて計算すること。

**注(6)** ヘキサン抽出物質では底質中の原子状等の硫黄分が多量に含まれるため、それらを除去するために銅 (粒状) を加える。銅 (粒状) が完全に黒色に変色する場合は銅 (粒状) を追加する。銅と硫黄分の反応は、液温が低いと一昼夜でも不十分と思われる。

**注(7)** 分取量、定容量は適宜。

**(5) 測定**

**a) GC-FIDの分析条件の例**

GC-FID の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

**使用カラム**：メチルシリコン。内径 0.32mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25 $\mu$ m

**カラム温度**：50°C(8min)→(10°C/min)→320°C(30min)<sup>(8)</sup>

**キャリアーガス**：ヘリウム、流量 8mL/分 (定流量モード)

**試料導入法**：スプレットレス方式

**注入口温度**：320°C

**水素炎イオン検出器温度**：300°C

**b) GC/MSの分析条件の例**

GC/MS の分析条件の一例を参考として示す。これを参考に適宜設定する。

**① ガスクロマトグラフ(GC)**

**使用カラム**：5%フェニルメチルシリコン。内径 0.53mm、長さ 30m、液相膜厚 0.25µm

**カラム温度**：50°C(5min)→(10°C/min)→320°C(10min)<sup>(8)</sup>

**キャリアーガス**：ヘリウム、流量 1~2mL/分 (定流量モード)

**試料導入法**：スプレットレス方式

**注入口温度**：320°C

**② 質量分析計(MS)**

**インターフェース温度**：280°C

**イオン化法**：電子衝撃イオン化法 (EI 法)

**電子加速電圧**：70V

**イオン源温度**：230°C

**検出法**：全イオン検出法 (SCAN 法)

**質量分析計の調整**：MS に質量校正用標準物質 (PFTBA または PFK) を導入し、MS の質量校正プログラム等によりマスパターン及び分解能 {質量数 (m/z) =18~300 程度以上の範囲で 1 質量単位 (amu) 以上} 等の校正を行うとともに、装置の感度等の基本的なチェックを行う。質量校正結果は測定結果とともに保存する。

**注(8)** 底質中の鉱油等は高沸点の化合物を含んでおり、320°Cの設定では溶離できない場合も考えられる。機器やカラムの耐熱温度が許す範囲でより高温の設定としてもよい。

**c) 検量線**

概算値を定量する場合、標準試料<sup>(3)</sup>を段階的に希釈した試料 1µL を測定機器に導入し、出現する全てのピーク面積 (高さ) の和と濃度の関係を求める。

**d) 試料の測定**

検量線と同様に試験溶液 (1µL) をガスクロマトグラフ-水素炎イオン検出器またはガスクロマトグラフ/質量分析計に注入し、出現するピークパターンを標準試料<sup>(3)</sup>のピークパターンと比較し、定性分析を行う。別途 C<sub>12</sub> 標準溶液、C<sub>28</sub> 標準溶液を注入して、それらとの比較により、標準試料<sup>(3)</sup>中の n-パラフィンの出現パターンを把握しておく。参考として(7)a)に ASTM 標準軽油の GC-FID、GC/MS クロマトグラム例を、(7)b)に n-パラフィン (C<sub>6</sub>~C<sub>44</sub>)、ガソリン、軽油及びモーターオイルの GC-FID クロマトグラム例をそれぞれ示した。

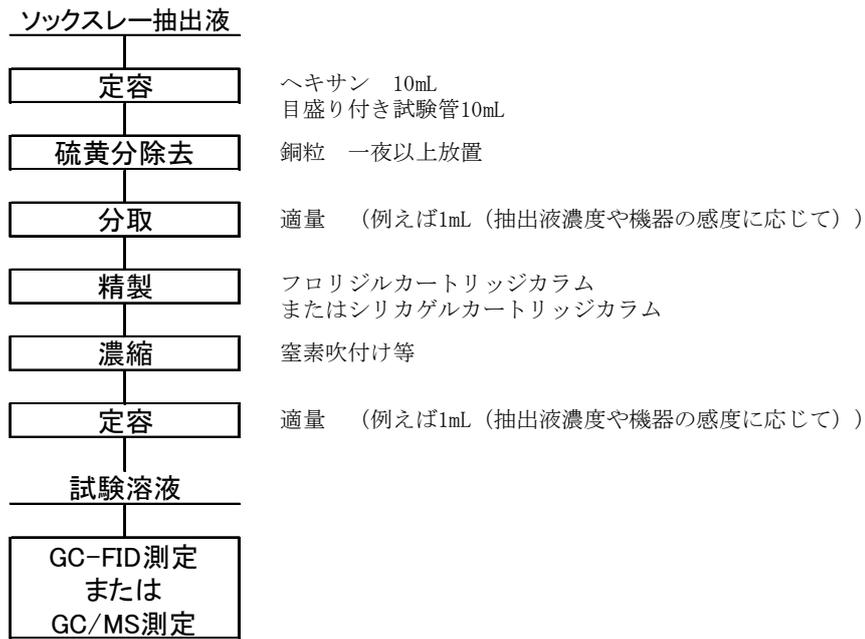
概算の含有量が必要な場合はピーク面積 (または高さ) の和と検量線の関係から濃度を求める

**(6) 分析フロー**

**a) 試料の抽出**

4.13.1(5)a)による

b) 試験溶液の調製及び測定



(7) クロマトグラム例

a) 標準試料の測定例

ASTM 標準軽油 (D2887) をヘキサン希釈により GC-FID、GC/MS で測定したクロマトグラムを下図に示した。GC-FID、GC/MS とも n-パラフィン (C<sub>9</sub>~C<sub>32</sub>) が規則的に出現すること、C<sub>12</sub>~C<sub>28</sub> 付近でベースラインの盛り上がりパターンがみられる。

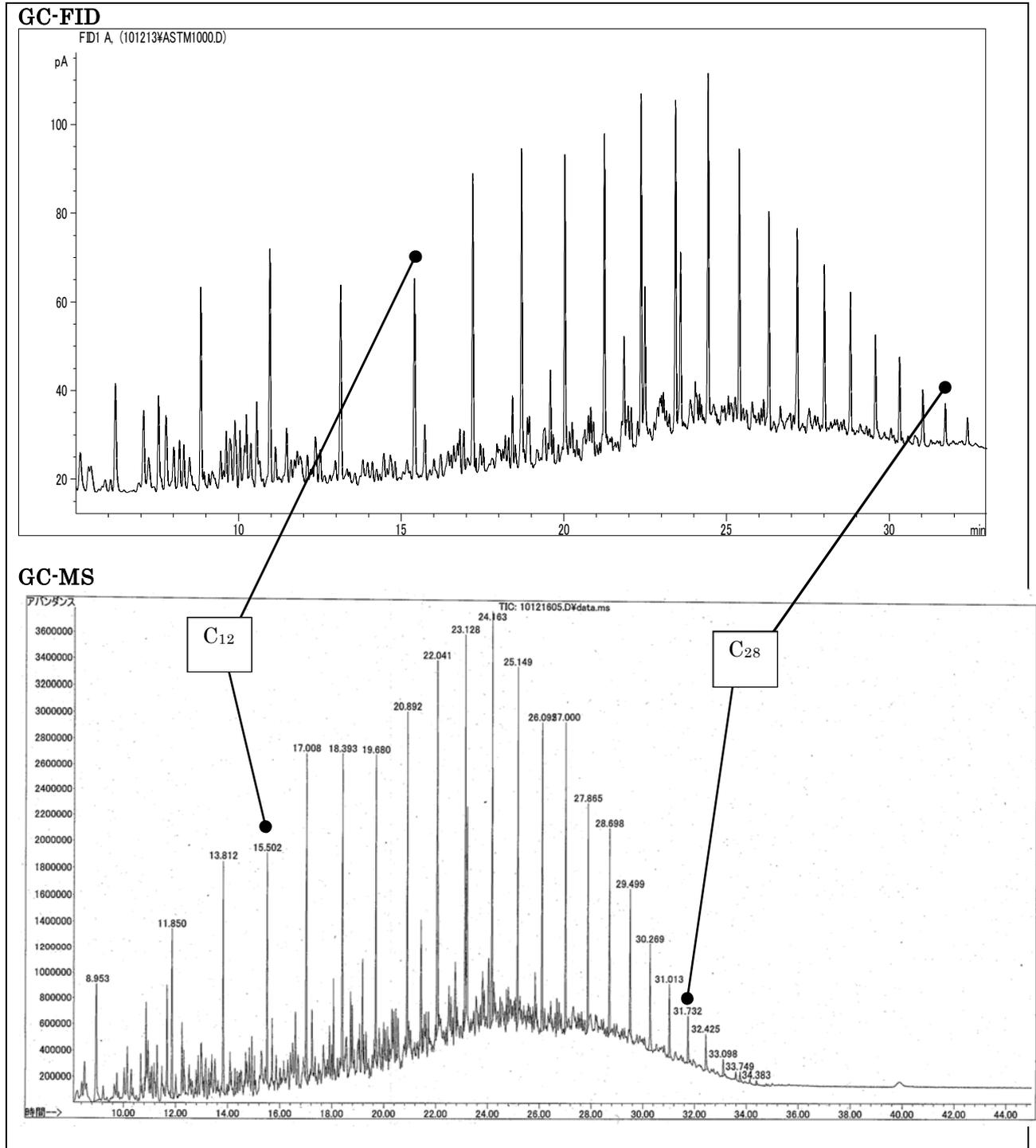


図 II 4. 13-1 ASTM 標準軽油 (1000 µg/mL) の GC-FID、GC/MS クロマトグラム例

b) n-パラフィン (C<sub>6</sub>~C<sub>44</sub>)、ガソリン、軽油、モーターオイルのクロマトグラム例

図II 4.13-2~5 に油汚染対策ガイドラインに掲載された n-パラフィン (C<sub>6</sub>~C<sub>44</sub>)、ガソリン、軽油、モーターオイルの FID クロマトグラム例を参考として示した。なお、これらのクロマトグラムは本分析方法と抽出条件や測定条件が異なることに留意。(本分析方法では風乾泥を用いるため、ガソリンなど低炭素数の揮発しやすい成分はほとんど測れない。)

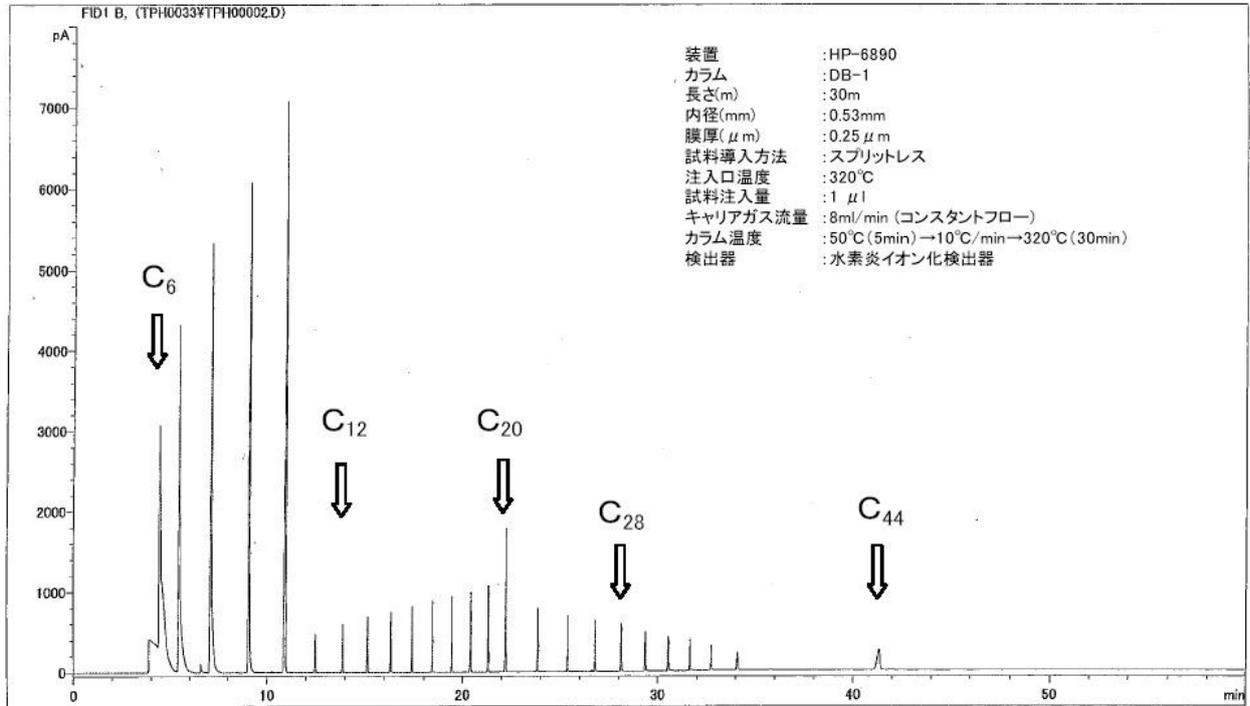


図 II 4.13-2 n-パラフィン (C<sub>6</sub>~C<sub>44</sub>) のクロマトグラム例 (油汚染対策ガイドライン)

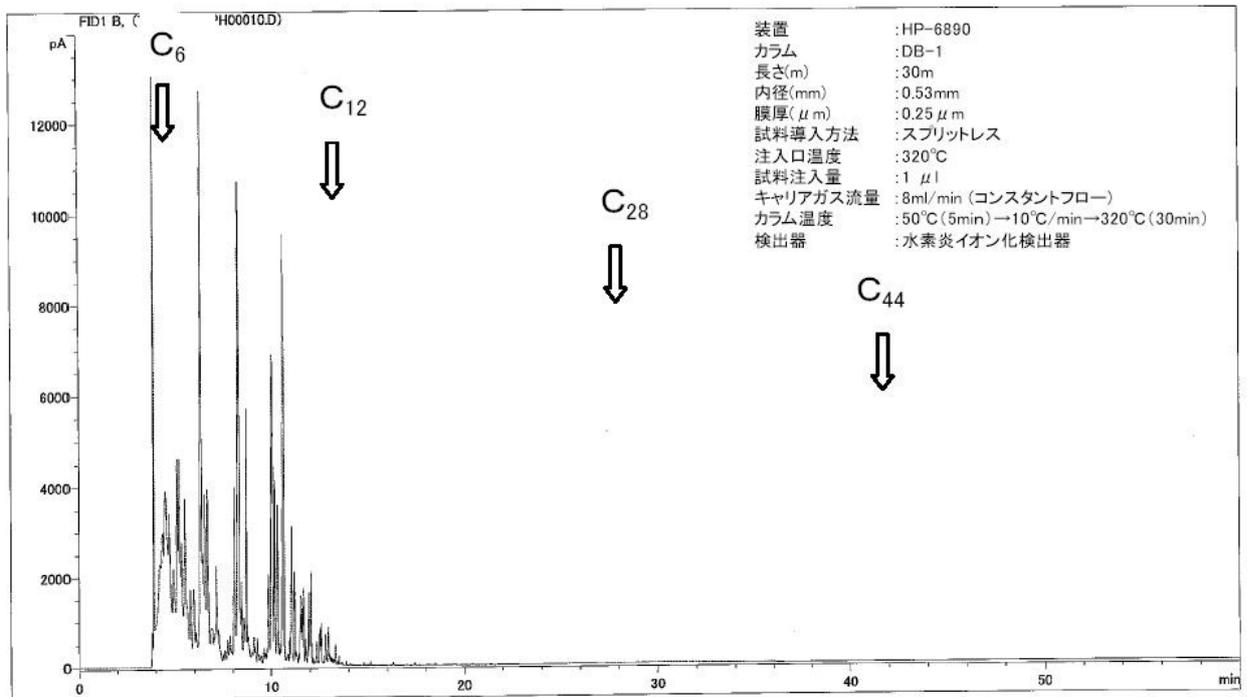


図 II 4.13-3 ガソリンのクロマトグラム例 (油汚染対策ガイドライン)

II 4.13.2 (参考法) ヘキサン抽出物質中の鉱油等の定性分析方法

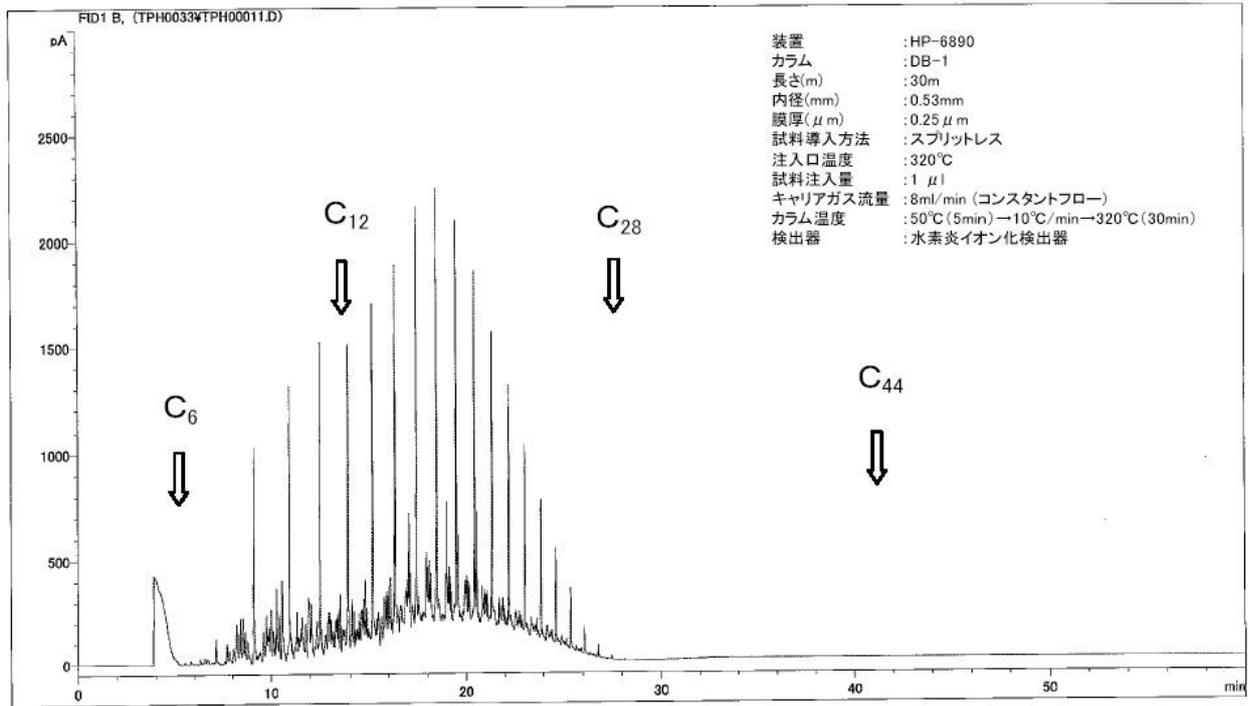


図 II 4.13-4 軽油のクロマトグラム例 (油汚染対策ガイドライン)

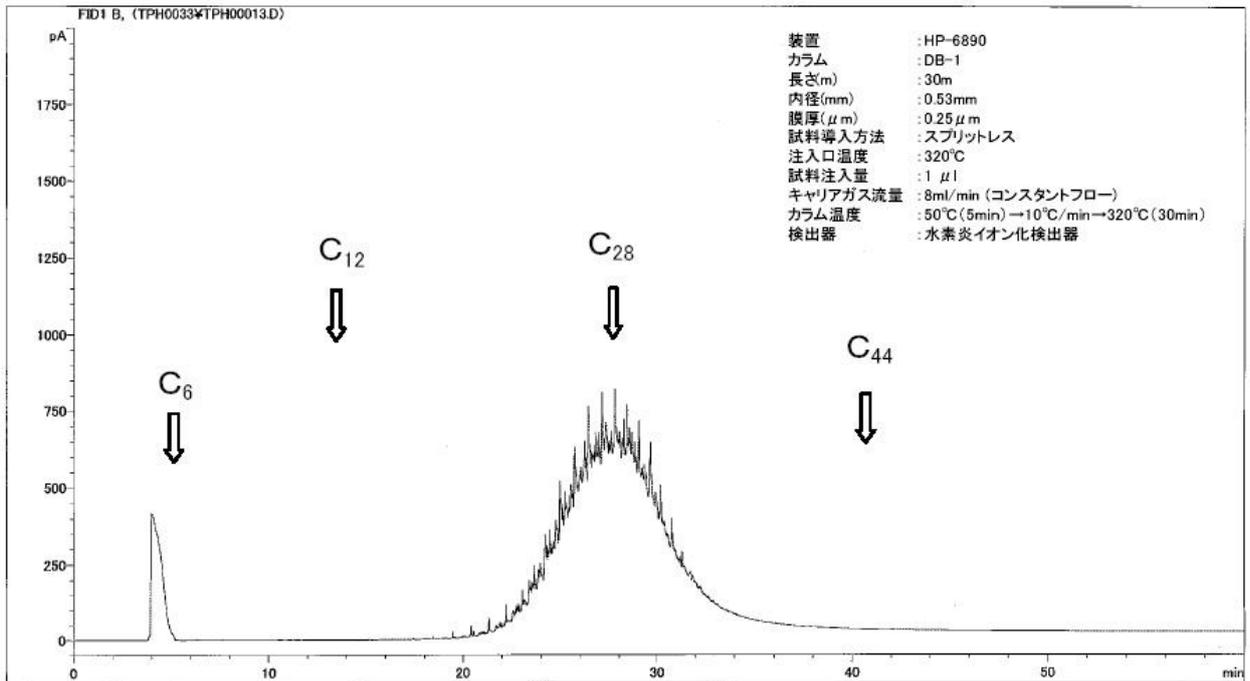


図 II 4.13-5 モーターオイルのクロマトグラム例 (油汚染対策ガイドライン)

油汚染対策ガイドライン—鉱油類を含む土壤に起因する油臭・油膜問題への土地所有者等による対応の考え方—(平成 18 年 3 月 中央環境審議会土壤農薬部会土壤汚染技術基準等専門委員会) 資料 3 2.溶媒抽出 GC-FID による土壤中の TPH の定量法

## 4.14 全有機塩素化合物

### (1) 測定方法の概要

底質よりヘキサンで全有機塩素化合物を抽出し、ソジウムビフェニルを用いて分解し生成する塩化物イオンをイオンクロマトグラフ法で測定する。

**備考 1** 本分析方法は昭和 48 年環境庁告示第 14 号（海洋汚染等及び海上災害の防止に関する法律施行令第 5 条第 1 項に規定する埋立場所等に排出しようとする廃棄物に含まれる金属等の検定方法）別表第 1 に掲げられた有機塩素化合物の検定方法で塩化物イオンの定量に用いられるチオシアン酸第二水銀吸光光度法に代えてイオンクロマトグラフ法で測定することとした。底質調査方法においては、有害な物質（ここでは水銀を含む試薬をなるべく使用しない方法を推奨している。

**備考 2** 有機塩素化合物はⅡ6 に示す各種の有機塩素化合物との混同を避けるためここでは全有機塩素化合物という。

### (2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水
- b) ヘキサン：残留農薬試験用
- c) 硫酸ナトリウム(無水)：残留農薬試験用
- d) ソジウムビフェニル有機溶媒溶液：ガラス製又はポリエチレン製の容器に封入されたものであって、有効期間を過ぎていないもの（冷暗所で保存する）。
- e) 硝酸(5+8)：JIS K 8541 に規定する硝酸を用いて調製する。
- f) 塩化物イオン標準液(1mgCl<sup>-</sup>/mL)：JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の塩化ナトリウムをあらかじめ 600℃で約 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷する。NaCl100%に対してその 1.648g をとり、少量の水に溶かし、全量フラスコ 1000mL に移し入れ、水を標線まで加える。または、市販標準品（イオンクロマトグラフ測定用標準液）を使用しても良い。
- g) 塩化物イオン標準液(20 μgCl<sup>-</sup>/mL)：塩化物イオン標準液(1mgCl<sup>-</sup>/mL)20mL を全量フラスコ 1000mL にとり、水を標線まで加える。

### (3) 器具及び装置

- a) 分液ロート  
容量 100mL、200mL 及び 500mL 以上 1000mL 以下のもの
- b) 遠心分離機
- c) シリンジ：容量 1～2mL
- d) イオンクロマトグラフ：イオンクロマトグラフには、分離カラムとサプレッサ<sup>(1)</sup>を組み合わせた方式のものと、分離カラム単独の方式のものいずれでもよいが、以下の条件をみたすもので、塩化物イオンが分離定量できるもの。  
**分離カラム**：ステンレス鋼製または合成樹脂製<sup>(2)</sup>のものに強塩基性陰イオン交換体（表層被覆形または全多孔性シリカ形）を充てんしたもの。  
**検出器**：電気伝導度検出器

**注(1)** 溶離液中の陽イオンを水素イオンに交換するためのもので、溶離液中の陽イオンの濃度に対して十分なイオン交換容量をもつ陽イオン交換膜（膜形、電気透析形がある）または同様な性能をもった陽イオン交換体を充てんしたもの。再生液と組み合わせて用いる。ただし、電気透析形の場合は、再生液として検出器からの流出液（検出器から排出される溶液）を用いる。

注(2) 例えば、四ふっ化エチレン樹脂製、ポリエーテルエーテルケトン製などがある。

#### (4) 前処理操作

##### a) ヘキサン抽出

- ① 有姿のまま採取した試料から小石等の異物を除去し、均質な状態としたもの 25g を共栓付三角フラスコ 200mL に正確に計り取り、これにヘキサン 50mL を加えて 5 分間振り混ぜた後、3000rpm で 10 分間遠心分離を行い、ヘキサン層を分液ロート 200mL に移し、残留物を元の共栓付三角フラスコに戻し、ヘキサン 50mL を加え、同様の抽出操作を繰り返し、分離したヘキサン層を先の分液ロートに合わせる。
- ② ヘキサン層を水 10mL で水洗いし<sup>(3)</sup>、十分に水を分離した後、共栓付三角フラスコ 100mL に移し、少量の硫酸ナトリウムを加えて脱水する。
- ③ 脱水したヘキサン溶液を全量フラスコ 100mL に移し、残留物を少量のヘキサンで洗い、洗液を全量フラスコに合わせ<sup>(4)</sup>、ヘキサン溶液をヘキサンで標線まで薄める。

注(3),(4) 底質に硫化物が含まれている場合、注(3)で過酸化水素を含む溶液を用いて洗浄を行い硫化物を酸化するか、注(4)において金属銅粒を加え半日程度放置し、硫化物を除去することが望ましい。

##### b) 有機塩素化合物の分解及び水層への逆抽出

- ① 全量フラスコからヘキサン抽出液 10mL 以上 50mL 以下を分液ロート 100mL [A] に正確に計り取る。
- ② ソジウムビフェニル有機溶媒溶液 10mL を加え、ヘキサン溶液に青緑色が残ることを確認する。青緑色が消える場合は、さらにソジウムビフェニル有機溶媒溶液 10mL を加える。室温で 5 分間放置する。
- ③ このヘキサン溶液に水 20mL を加えて振り混ぜる。次いで、硝酸(5+8)10mL を加えて振り混ぜ、静置する。水層を分液ロート 100mL [B] に移し、これにヘキサン 20mL を加えて振り混ぜ、静置した後、水層を全量フラスコ 50mL に移す。
- ④ 分液ロート 100mL [A] のヘキサン層に水 10mL を加えて振り混ぜ、静置した後、分離した水層を分液ロート [B] に合わせて振り混ぜ、静置した後、水層を先の全量フラスコ 50mL に合わせ、水を標線まで加えて定容する。(濁りがある場合は、ろ紙 5 種 B を用いてろ過してから定容する)。
- ⑤ 別に操作ブランク試験としてヘキサンを①のヘキサン抽出液と同量はかり取り、①～④の操作を行う。

##### c) 溶媒の除去<sup>(5)</sup>

定容した試料溶液及び操作ブランク溶液 10mL を 50mL ビーカーに採り、ホットプレート上で加熱し溶存する溶媒を揮散させ、放冷後 10mL に定容し試験溶液とする<sup>(6)</sup>。

注(5) イオンクロマトグラフの測定用カラムの種類によっては、有機溶媒により劣化を起すことがあるため、溶媒除去の操作は必ず行なう。

注(6) 溶媒の除去については市販の溶媒除去カートリッジに試料溶液を通し、試験溶液としてもよい。その場合はあらかじめ溶媒除去カートリッジから塩化物イオンの溶出がないこと及び塩化物イオン標準液を通液しても濃度が変化しないことを確認しておくこと。

**(5) 測定****a) 測定**

- ① イオンクロマトグラフを作動できる状態にし、分離カラムに溶離液を一定の流量（例えば、1~2mL/min）で流しておく。サプレッサを必要とする装置では再生液を一定の流量で流しておく。
- ② (4)c)の前処理を行った試験溶液を必要に応じ中和・希釈したものの一定量（例えば、50~200 $\mu$ Lの一定量）をイオンクロマトグラフに注入してクロマトグラムを記録する。
- ③ クロマトグラム上の塩化物イオンに相当するピークについて指示値（ピーク高さまたはピーク面積）を読み取る。
- ④ 操作ブランク試験溶液について、①~③の操作を行って試料について得た指示値を補正する。

**b) 検量線**

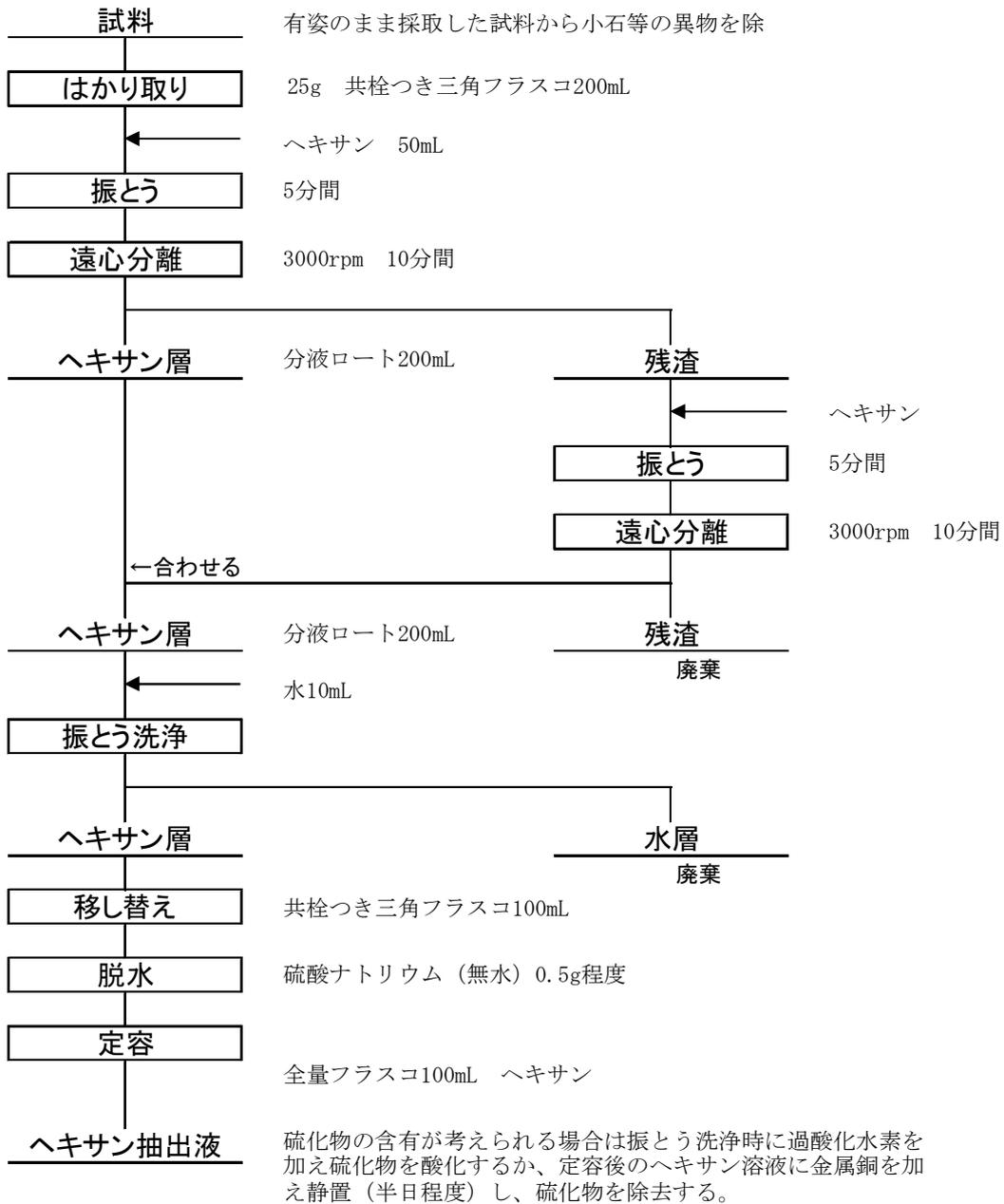
- ① 塩化物イオン標準液(20 $\mu$ gCl<sup>-</sup>/mL)0.2~60mL を段階的に全量フラスコ 100mL に取り、水を標線まで加える。この溶液について a)②と同量をイオンクロマトグラフに注入してクロマトグラムを記録する。それぞれの塩化物イオンに相当するピークについて、指示値（ピーク高さまたはピーク面積）を読み取る。
- ② 別に、操作ブランク試験として水について①の操作を行ってそれぞれの塩化物イオンに相当する指示値を補正した後、塩化物イオンの量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試料の測定時に行う。

**c) 定量及び計算**

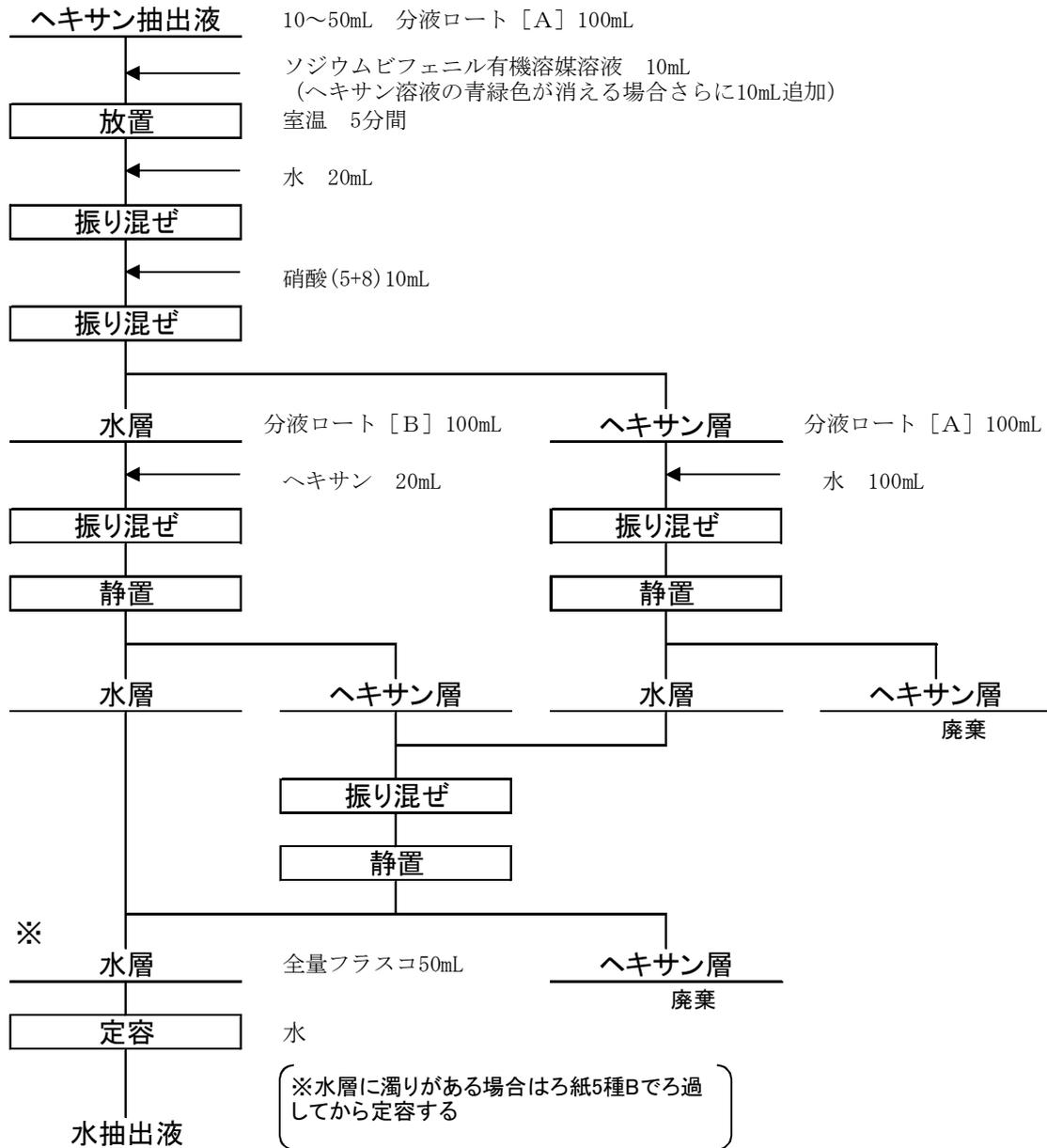
検量線から試験溶液中のふっ化物イオンの量を求め、別に、II 4.1 乾燥減量で求めた乾燥減量(%)を用いて、乾燥試料 1g 当たりのふっ素化合物の濃度(mgF<sup>-</sup>/kg)を算出する。

(6) 分析方法フローシート

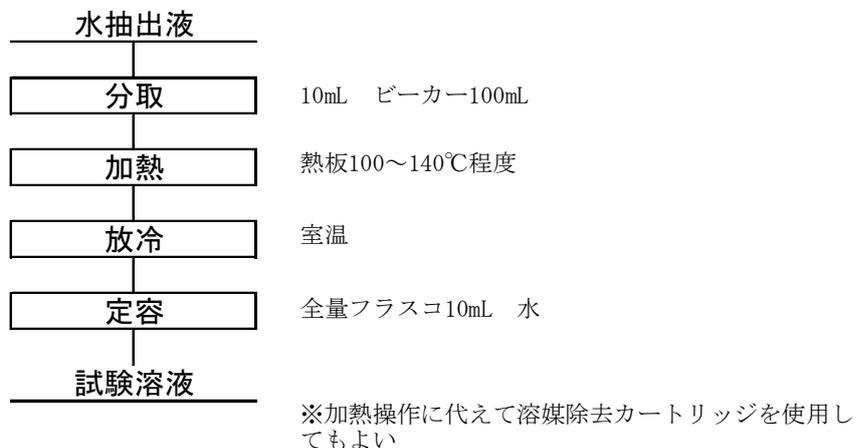
a) ヘキサン抽出



b) 有機塩素化合物の分解及び水層への抽出



c) 溶媒の除去



d) 測定

