

5.10 セレン

5.10.1 水素化物発生原子吸光法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えて水素化セレンを発生させる。これを加熱された石英管に導き、セレンによる原子吸光を波長 196.0nm で測定してセレンを定量する。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 塩酸(1+1)：有害金属測定用または同等品の塩酸を用いて調製する
- c) テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)：テトラヒドロほう酸ナトリウム(NaBH_4)10g を 0.1mol/L 水酸化ナトリウム溶液に溶かして 1L とする。
- d) セレン標準液(1mgSe/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のセレン(1000mgSe/L)を用いる。
- e) セレン標準液(0.1mgSe/mL)：d)のセレン標準液(1mgSe/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、塩酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。
- f) セレン標準液(1 μ gSe/mL)：セレン標準液(0.1mgSe/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、塩酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。使用時に調製する。
- g) セレン標準液(0.1 μ gSe/mL)：セレン標準液(1 μ gSe/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、塩酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。使用時に調製する。

(3) 器具及び装置

5.9.2(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.9.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

測定波長：196.0nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

b) 検量線

セレン標準液(0.1 μ gSe/mL)0.5～3mL をビーカー100mL に取り、c)③～⑥の操作を行う。別に、水 3mL をビーカー100mL に取り、c)③～⑥の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、セレン量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c) 試料の測定

- ① 試験溶液の適量⁽¹⁾をビーカー50mL に分取する。
- ② 塩酸(1+1)20mL を加え、90～100℃で約 10 分間加熱する。
- ③ 放冷した後、全量フラスコ 25mL に移し入れ、水を標線まで加える。
- ⑤ 水素化物発生装置にアルゴンを流しながら、試料溶液、塩酸(1～6mol/L)⁽²⁾及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)⁽²⁾を定量ポンプを用いて、それぞれ 1～10mL/min の流量⁽²⁾で連続的に装置内に導入し、水素化セレンを発生させる。
- ⑥ 発生した水素化セレンと廃液を分離した後、水素化セレンを含む気体を加熱吸収セルに導入し、波長 196.0nm の指示値を読む。

- ⑦ 空試験として、5.9.1(4a)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～⑥の操作を行って指示値を読み取り、試料について得た指示値を補正する。

注(1) 検量線の濃度範囲内となるように取る。試験溶液中のセレン量が少なく、試験溶液を5mL以上分取する必要がある場合は分取後熱板上で5mL以下まで濃縮し、放冷する。

注(2) 装置によって、試料、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の流量、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は異なる。

備考 1 セレンの水素化物発生法は、銅、ニッケル、コバルト、白金、パラジウムなどの遷移金属によって発生効率が影響される。また、アンチモン、ヒ素などの水素化物を形成する元素によっても発生効率が低下する。塩酸はセレンをVI価からIV価に還元するために用いられるが、一般に、塩酸濃度を高くすると遷移金属による干渉が低減することが多い。

なお、未知試料のように共存物質の影響が不明な場合は、未知試料に一定量の測定対象元素を添加したときに得られる指示値の増加分と、同量の測定元素を含む検量線用標準液の指示値とを比較することによって、干渉の大きさを知ることができる。共存物質による干渉がある場合は、標準添加法を適用すると真度が向上するが、干渉が大きい場合は、水素化物発生法は適用できない。

d) 定量及び計算

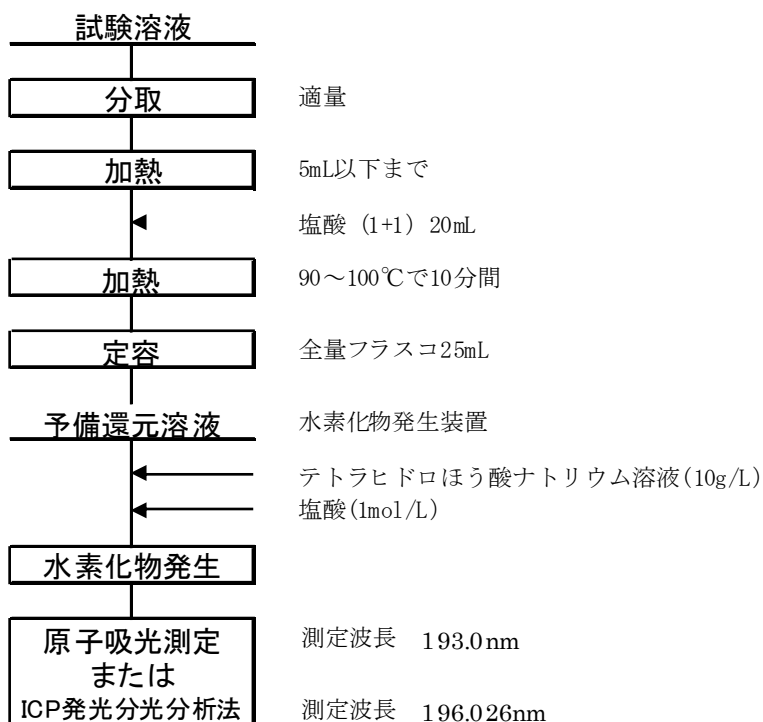
検量線からセレンの量を求め、乾燥試料当たりのセレンの濃度(mgSe/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

5.9.1(6a)による。

b) 測定



5.10.2 ICP 質量分析法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、セレンと内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、セレンの指示値と内標準元素の指示値との比を求めてひ素を定量する。

(2) 試薬

- 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- 硝酸：有害金属測定用または同等品
- 内標準液⁽³⁾
 - ロジウム標準液 (1 μgRh/mL)：5.1.3(2)c)①による。
 - レニウム標準液 (1 μgRe/mL)：5.1.3(2)c)②による。
- セレン標準液 (1mgSe/mL)：5.10.1(2)d)による。
- セレン標準液 (1 μgSe/mL)：5.10.1(2)e)のセレン標準液(0.1mgSe/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。
- 混合標準液 [(1 μgAs、1 μgSe)/mL]⁽⁴⁾：5.9.3(2)e)による。
- 混合標準液 [(50ngAs、50ngSe)/mL]⁽⁴⁾：5.9.3(2)f)による。

注(3) 内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。

注(4) 標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3) 器具及び装置

5.1.3(3)a)～b)による。

(4) 前処理操作

5.9.1.(4)または 5.1.1(4)b)圧力容器法（参考法）により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定**a) 測定条件**

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：セレン(82, 77, 78)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリアーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b) 検量線

セレン標準液(1 μ gAs/mL)⁽⁵⁾0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1 μ gRh/mL)及びレニウム標準液(1 μ gRe/mL)を各 1mL 加え、試料と同じ酸濃度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 c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、セレンの量に対する指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(5) ひ素と同時に定量する場合は、混合標準液[(1 μ gAs、1 μ gSe)/mL]または混合標準液[(50ngAs、50ngSe)/mL]を段階的に取り、内部標準液としてロジウム(1 μ g/mL)及びレニウム(1 μ g/mL)を各 5mL 加え、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液の適量⁽⁶⁾を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1 μ gRh/mL)及びレニウム標準液(1 μ gRe/mL)を各 1mL 加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、セレンとロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値⁽⁷⁾を読み取り、セレンの指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってセレンとロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得たセレンとロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(6) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合、100mL に定容後 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(7) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 2 5.1.3 備考 1 参照。

備考 3 セレンの測定では、例えば、質量数 77 で多原子イオン $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$, $^{36}\text{Ar}^{40}\text{ArH}$ 及び $^{40}\text{Ca}^{37}\text{Cl}$ 、質量数 78 で $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$, $^{40}\text{Ca}^{37}\text{Cl}$ 及び同重体イオン ^{78}Kr 、質量数 82 で多原子イオン $^{40}\text{Ar}^{40}\text{ArH}_2$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, H^{81}Br 及び同重体イオン ^{82}Kr 等のスペクトル干渉が起こり得る。コリジョン・リアクションセルを備えた装置においては、それらを使用してスペクトル干渉を除去または低減できる場合があるので、コリジョン・リアクションガスの種類等の条件を確認し効果が認められる場合は使用してもよい。また、 Ar_2 イオンのスペクトル干渉についてはアルゴンの同位体比 ^{38}Ar , ^{40}Ar , ^{36}Ar 及びセレンの同位体比 (^{78}Se , ^{76}Se) が一定であることを利用した以下の補正式を用いるとよい。質量数 78 ($^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$, ^{78}Se) 及び質量数 76 ($^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$, ^{76}Se) を測定する。

$$^{78}\text{Se} = 1.000 \times ^{78}\text{M} - 0.1869 \times ^{76}\text{M}$$

ここで、 ^{78}Se はセレンの補正指示値、M は各質量数の指示値

d) 定量及び計算

検量線からセレンの量を求め、乾燥試料当たりのセレンの濃度(mgSe/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

5.9.1(6)a)または5.1.1(6)b)による。

b) 測定

5.1.3(6)b)による。

5.10.3 水素化物発生 ICP 発光分光分析法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えてセレン化水素を発生させる。これを試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、セレンによる発光を波長 196.026nm で測定してセレンを定量する。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 塩酸(1+1)：有害金属測定用または同等品の塩酸を用いて調製する 1
- c) テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)：5.10.1(2)c)による。
- e) セレン標準液(0.1 μgSe/mL)：5.10.1(2)g)による。

(3) 器具及び装置

5.9.4(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.9.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に

設定する。

測定波長：セレン (196.026nm(I))

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：16L/min

補助ガス流量：0.5L/min

キャリアーガス流量：1.0L/min

b) 検量線

セレン標準液(0.1 μ gSe/mL)0.5～3mL をビーカー100mL に取り、c)②～⑤の操作を行う。別に、水 3mL をビーカー100mL に取り、c)②～⑤の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、セレン量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c) 試料の測定

- ① 試験溶液の適量⁽⁹⁾をビーカー50mL に分取する。
- ② 塩酸(1+1)20mL を加え、90～100℃で約 10 分間加熱する。
- ③ 放冷した後、全量フラスコ 25mL に移し入れ、水を標線まで加える。
- ④ 水素化物発生装置と ICP 発光分光分析装置を接続し、アルゴンを流しながら②の溶液、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)⁽¹⁰⁾及び塩酸(1～6mol/L)⁽¹⁰⁾を定量ポンプを用いて連続的に装置に導入⁽¹⁰⁾し、水素化セレンを発生させる。
- ⑤ 水素化セレンを試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、波長 196.026nm の発光強度を測定する。
- ⑥ 空試験として、200mL ビーカーを用い 5.9.1(4)a)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～⑤の操作を行って指示値を読み取り、試料について得た結果を補正する。

注(9) 検量線の濃度範囲内となるように取る。試験溶液中のセレン量が少なく、試験溶液を 5mL 以上分取する必要がある場合は分取後熱板上で 5mL 以下まで濃縮し、放冷する。

注(10) 装置によって、試料、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の流量、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は異なる。

備考 4 5.10.1 備考 1 参照。

d) 定量及び計算

検量線からセレンの量を求め、乾燥試料当たりのセレンの濃度(mgSe/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

5.9.1(6)a)による。

b) 測定

5.10.1(6)b)による。ただし、「原子吸光測定」は「ICP 発光分光分析」と読み替える。

5.11 アンチモン

5.11.1 水素化物発生原子吸光法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えて水素化アンチモンを発生させる。これを加熱された石英管に導き、アンチモンによる原子吸光を波長 217.6nm で測定してアンチモンを定量する。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 塩酸：有害金属測定用または同等品
- c) 硫酸(1+10)：有害金属測定用または同等品の硫酸を用いて調製する
- d) チオ尿素溶液(0.1mol/L)：JIS K 8635 に規定するチオ尿素 0.76g を水に溶かして 100mL とする。
- e) テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)：テトラヒドロほう酸ナトリウム(NaBH_4)10g を 0.1mol/L 水酸化ナトリウム溶液に溶かして 1L とする。
- f) アンチモン標準液(1mgSb/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のアンチモン(1000mg/L)を用いる。
- g) アンチモン標準液(0.1mgSb/mL)：f)のアンチモン標準液(1mgSb/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硫酸(1+10)を標線まで加える。または、計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のアンチモン(100mg/L)を用いる。
- h) アンチモン標準液(1 μ gSb/mL)：アンチモン標準液(0.1mgSb/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硫酸(1+10)を標線まで加える。
- i) アンチモン標準液(0.1 μ gSb/mL)：アンチモン標準液(1 μ gSb/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硫酸(1+10)を標線まで加える。

(3) 器具及び装置

5.9.2(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

- ① II 3.1 で調製した湿試料⁽¹⁾の適量(1～5g 程度)をビーカー200mL に 0.01g の桁まではかり取る。
- ② 塩酸 20mL を加え、軽く振って試料と酸を混和させた後、熱板上で穏やかに加熱する。加熱中は、時計皿でふたをする⁽²⁾。
- ③ 液量が約 10mL になったら、いったんビーカーを熱板から下ろし、塩酸 10mL を加えて再び加熱する。塩酸を添加して加熱するこの操作を褐色のガスが発生しなくなるまで繰り返す。
- ④ 水約 50mL を加えて穏やかに加熱した後、不溶解物が沈降するのを待って、ろ紙 5 種 B でろ過する。ビーカー中の不溶解物及びろ紙を水で洗浄する。ろ液及び洗液を合わせて室温まで冷却し、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。

注(1) II 3.2 の風乾試料を用いてもよい。また、風乾試料を用いる場合で、5.11.2 及び 5.11.3 での測定に供する場合は 0.1～5g (1g 未満は 0.001g まで、1g 以上は 0.01g まで) はかり取る。

注(2) 分解に伴う反応が止んだら時計皿は少しずらすか、ガラス棒を用いるなど適当な方法で浮かしておく。

(5) 測定**a) 測定条件**

原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

測定波長：217.6nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

b) 検量線

アンチモン標準液(0.1 μ gSb/mL)0.5～5mL を反応容器または全量フラスコ 25mL に取り、塩酸 5mL、チオ尿素溶液(0.1mol/L)3mL 加え、水を加えて 25mL とし、c)②～③の操作を行う。別に、水 5mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値を補正し、アンチモンの量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c) 試料の測定

- ① 試験溶液の適量(4)を全量フラスコ 25mL に取り、塩酸 5mL、チオ尿素溶液(0.1mol/L)3mL 加え、水を標線まで加える。
- ② 水素化物発生装置にアルゴンを流しながら、試料溶液、塩酸(1～6mol/L)(3) (及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)(3))を定量ポンプを用いて、それぞれ 1～10mL/min の流量(3)で連続的に装置内に導入し、水素化アンチモンを発生させる。
- ③ 発生した水素化アンチモンと廃液を分離した後、水素化アンチモンを含む気体を加熱吸収セルに導入し、波長 217.6nm の指示値を読む。
- ④ 空試験として、5.11.1(4)②～④の操作を行ったものについて、①～③の操作を行って指示値を読み取り、試料について得た結果を補正する。

注(3) 装置によって、試料、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の流量、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は異なる。

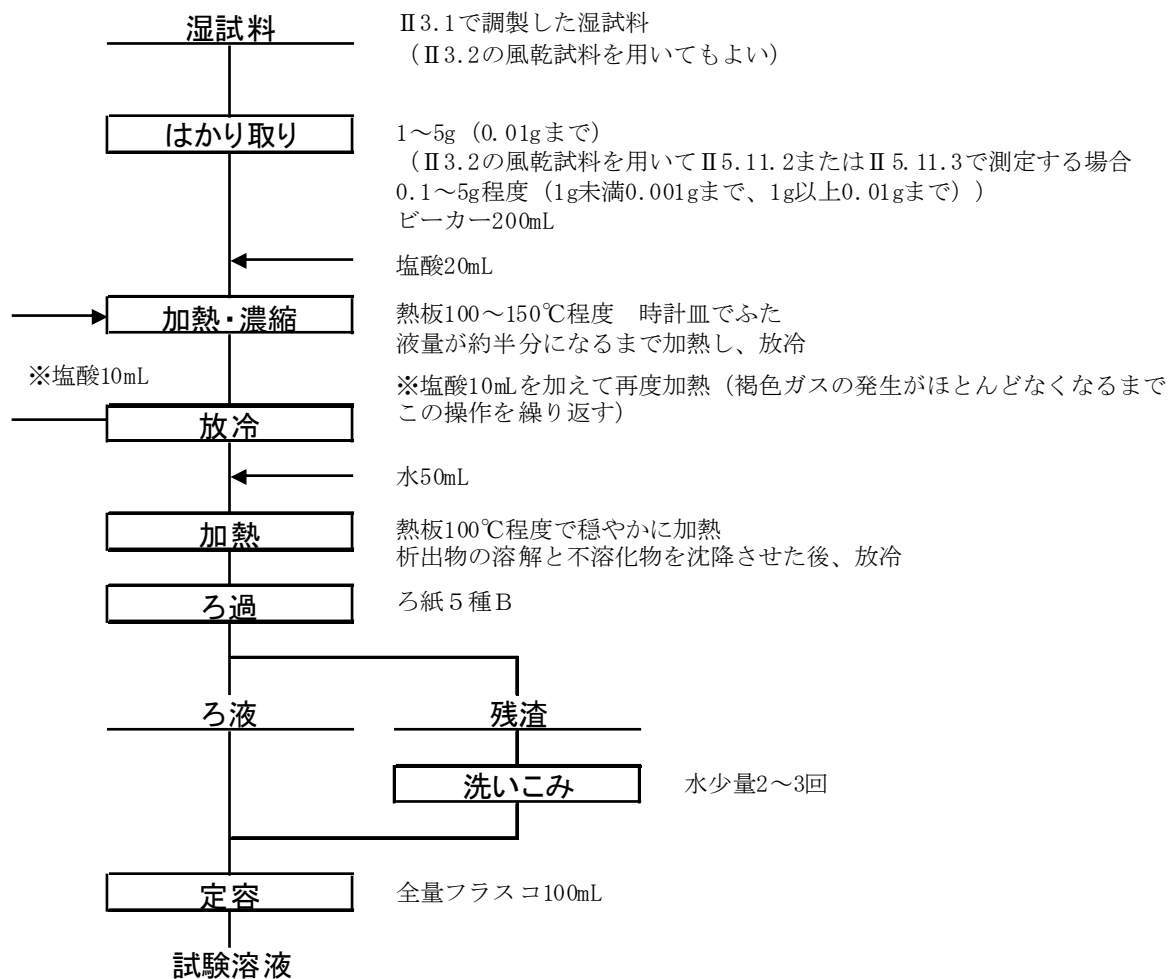
注(4) 検量線の濃度範囲内となるように取る。

d) 定量及び計算

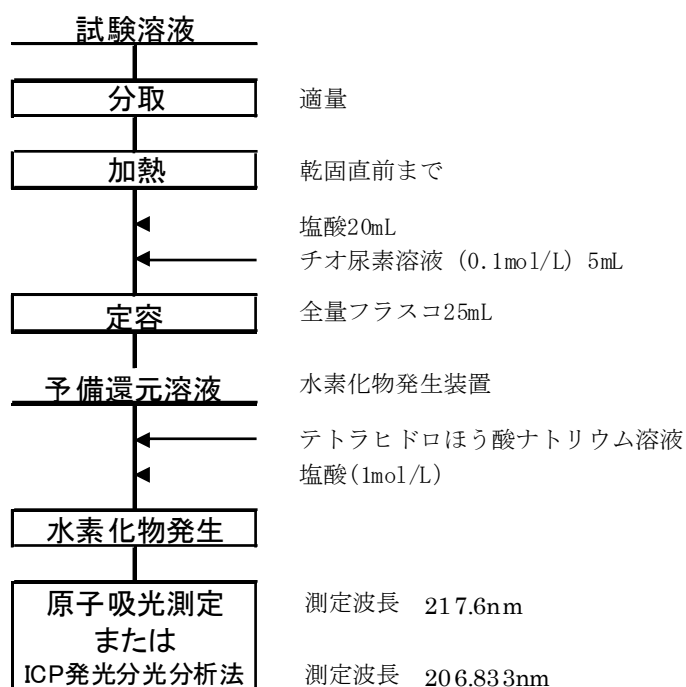
検量線からアンチモンの量を求め、乾燥試料当たりのアンチモンの濃度(mgSb/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製



b) 測定



5.11.2 ICP 質量分析法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、アンチモンと内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、アンチモンの指示値と内標準元素の指示値との比を求めてアンチモンを定量する。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 硝酸：有害金属測定用または同等品
- c) 内標準液⁽⁵⁾
 - ① ロジウム標準液(1 μgRh/mL)：5.1.3(2)c)①による。
 - ② レニウム標準液(1 μgRe/mL)：5.1.3(2)c)②による。
- d) アンチモン標準液(1 μgSb/mL)：5.11.1(2)h)による。

注(5) 内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。

(3) 器具及び装置

5.1.3(3)a)～b)による。

(4) 前処理操作

5.11.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：アンチモン(121, 123)、ロジウム(103)、レニウム (185)

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリアーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b) 検量線

アンチモン標準液(1μgSb/mL)0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、c)①の試料と同じ酸濃度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 c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、アンチモンの量に対する指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液の適量⁽⁶⁾を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 5mL 加え、酸濃度が 1mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラ

ズマ中に噴霧して、アンチモンとロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値⁽⁷⁾を読み取り、アンチモンの指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。

- ③ 空試験として、5.11.1(4)②～④の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってアンチモンとロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得たアンチモンとロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(6) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合、100mLに定容後1g/L以下となるように希釈して取る。

注(7) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1 5.1.3 備考 1 参照。

備考 2 アンチモンの測定では、例えば、質量数 121 で多原子イオン $^{86}\text{Sr}^{35}\text{Cl}$ 、質量数 123 で多原子イオン $^{86}\text{Sr}^{37}\text{Cl}$ 及び $^{88}\text{Sr}^{37}\text{Cl}$ 等のスペクトル干渉が起こり得る。コリジョン・リアクションセルを備えた装置においては、それらを使用してスペクトル干渉を除去または低減できる場合があるので、コリジョン・リアクションガスの種類等の条件を確認し効果が認められる場合は使用してもよい。

d) 定量及び計算

検量線からアンチモンの量を求め、乾燥試料当たりアンチモンの濃度(mgSb/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

5.11.1(6)a)による。

b) 測定

5.1.3(6)b)による。

5.11.3 水素化物発生 ICP 発光分光分析法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えて水素化アンチモンを発生させる。これを試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、アンチモンによる発光を波長 206.833nm で測定してアンチモンを定量する。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 塩酸：有害金属測定用または同等品
- c) チオ尿素溶液 (0.1mol/L)：5.11.1(2)d)による。
- d) テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液 (10g/L)：5.11.1(2)e)による。
- e) アンチモン標準液 (0.1 μgSb/mL)：5.11.1(2)i)による。

(3) 器具及び装置

- a) ICP 発光分光分析装置

JIS K 0116 に規定する誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析装置

b) ガス

アルゴン

c) 水素化物発生装置

水素化物発生装置は、定量ポンプによりテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液、塩酸及び試料溶液を連続的に反応槽に送液して水素化物を発生させる、連続式水素化物発生装置(フローインジェクション式)を用いる。

(4) 前処理操作

5.11.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長：アンチモン(206.833nm(I))

高周波出力：1.2~1.5kW

プラズマガス流量：16L/min

補助ガス流量：0.5L/min

キャリアーガス流量：1.0L/min

b) 検量線

アンチモン標準液(0.1 μ gSb/mL)0.5~5mL を全量フラスコ 50mL に段階的に取り、試料と同じ酸の濃度になるように酸及びチオ尿素溶液(0.1mol/L)を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について、c)③~④)③~④の操作を行って標準液について得た発光強度を補正し、アンチモンの量と発光の操作を行う。別に水 5mL を全量フラスコ 50mL に取り、試料と同じ酸の濃度になるように酸及びチオ尿素溶液(0.1mol/L)を加えた後、c 強度との関係を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c) 試料の測定

- ① 試験溶液の適量を全量フラスコ 50mL に取り、塩酸 10mL 及びチオ尿素溶液(0.1mol/L)6mL を加え、水を標線まで加える。
- ② 水素化物発生装置と ICP 発光分光分析装置を接続し、アルゴンを流しながら①の溶液、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)及び塩酸(1~6mol/L)を定量ポンプを用いて連続的に装置に導入⁽⁹⁾し、水素化アンチモンを発生させる。
- ③ 水素化アンチモンを試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、波長 206.833nm の発光強度を測定する。
- ④ 空試験として、5.11.1(4)②~④の操作を行った空試験溶液について、①~④の操作を行って指示値を読み取り、試料について得た結果を補正する。

注(9) 装置によって試料、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液及び塩酸の濃度や流量は異なる。

d) 定量及び計算

検量線からアンチモンの量を求め、乾燥試料当たりのアンチモンの濃度(mgSb/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

5.11.1(6)a)による。

b) 測定

5.11.1(6)b)による。ただし、「原子吸光測定」を「ICP 発光分光分析」と読み替える。

5.12 クロム

5.12.1 クロム（酸抽出）

5.12.1.1 電気加熱原子吸光法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、クロムにおける原子吸光を波長 357.9nm で測定してクロム（酸抽出）を定量する。この方法は、共存する酸や塩類の影響を受けるため、定量方法は、標準添加法のみとする。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 硝酸：有害金属測定用または同等品
- c) クロム標準液(1mgCr/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のクロム(1000mgCr/L)を用いる。
- d) クロム標準液(0.1mgCr/mL)：e)のクロム標準液(1mgCr/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。または、計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のクロム(100mgCr/L)を用いる。
- e) クロム標準液(1μgCr/mL)：クロム標準液(0.1mgCr/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。
- f) クロム標準液(0.1μgCr/mL)：クロム標準液(1μgCr/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

(3) 器具及び装置

5.1.2(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

- 乾燥：100～120℃、30～40 秒
- 灰化：500～800℃、30～40 秒
- 原子化：2500～2700℃、3～6 秒
- 測定波長：357.9nm

b) 標準添加法による測定

- ① 試験溶液の適量⁽¹⁾をそれぞれ全量フラスコ 20mL に取り、クロム標準液(0.1μgCr/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したもの⁽¹⁾とを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が 0.1～1mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える⁽²⁾。
- ② この溶液の一定量(10～50μL)⁽¹⁾⁽³⁾を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉で乾燥、灰化、原子化⁽⁴⁾して、波長 357.9nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む⁽⁵⁾。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

- 注(1)** 標準液を添加しない溶液と添加した溶液で作成する検量線が良好な直線性を示し、かつ標準液を添加しない溶液の指示値が最大量添加した溶液の指示値の半分程度となることが望ましい。
- 注(2)** オートサンプラーに自動希釈機能や電気加熱炉内への標準液の分注機能がある場合は、それを使用して希釈、分注してもよい。
- 注(3)** マトリックスモディファイヤーとして、例えば、硝酸パラジウム（II）溶液、硝酸マグネシウム溶液、りん酸二水素アンモニウム等を単独あるいは適宜組み合わせて適量添加することで良好な添加回収率が得られる場合がある。十分な検討を行い適切なマトリックスモディファイヤーを使用するとよい。
- 注(4)** 乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。
- 注(5)** 引き続いて①～②の操作を少なくとも 3 回繰り返す、指示値が合うことを確認する。

d) 定量及び計算

クロムの添加量と指示値との関係線を作成し、クロムの量を求め、乾燥試料当たりのクロムの濃度(mgCr/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b) 測定

5.1.2(6)b)による。

5.12.1.2 ICP 質量分析法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、クロムと内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、クロムの指示値と内標準元素の指示値との比を求めてクロム（酸抽出）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) 硝酸：有害金属測定用または同等品。

c) 内標準液⁽⁵⁾

① ロジウム標準液(1 μgRh/mL)：5.1.3(2)c)①による。

② レニウム標準液(1 μgRe/mL)：5.1.3(2)c)②による。

d) クロム標準液(1 μgCr/mL)：5.12.1.1(2)g)による。

e) 混合標準液[(1 μgCd、1 μgPb、1 μgCu、1 μgZn、1 μgFe、1 μgMn、1 μgNi、1 μgMo、μgCr、1 μgBe、1 μgV、1 μgU)/mL]⁽⁶⁾：5.1.3(2)e)による。

f) 混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngCr、50ngBe、50ngV、50ngU)/mL]⁽⁶⁾：5.1.3(2)f)による。

注(5) 内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。

注(6) 標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3) 器具及び装置

5.1.3(3)a)~c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：クロム(50, 52, 53)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力：1.2~1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリアーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b) 検量線

クロム標準液(1 μ gCr/mL)⁽⁸⁾0.1~10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1 μ gRh/mL)及びレニウム標準液(1 μ gRe/mL)を各 1mL 加え、c)①の試料と同じ酸濃度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 c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、クロムの量に対する指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(8) 多元素を同時に定量する場合は、5.1.3 注(19)による。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液の適量⁽⁹⁾を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1 μ gRh/mL)及びレニウム標準液(1 μ gRe/mL)を各 5mL 加え、酸濃度が 0.1~0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、クロムとロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値⁽¹⁰⁾を読み取り、クロムの指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②~⑥または 5.1.1(4)b)②~⑥の操作を行った空試験溶液について、①~②の操作を行ってクロムとロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得たクロムとロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(9) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(10) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1 5.1.3 備考 1 参照。

備考 2 クロムの測定では、例えば、質量数 50 で多原子イオン $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}$ 、 $^{34}\text{S}^{16}\text{O}$ 、質量数 52 で多原子イオン $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ 、 $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$ 、 $^{36}\text{S}^{16}\text{O}$ 、 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}$ 、質量数 53 で多原子イオン $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 、 $^{36}\text{Ar}^{16}\text{OH}$ 等によるスペクトル干渉が起こり得る。その場合は、コリジョン・リアクションセルを備えた装置においては、それらを使用してスペクトル干渉を除去または低減できる場合があるので、コリジョン・リアクションガスの種類等の条件を確認し効果が認められる場合は使用してもよい。

d) 定量及び計算

検量線からクロムの量を求め、乾燥試料当たりのクロムの濃度(mgCr/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

5.1.1(6)a)~b)による。

b) 測定

5.1.3(6)b)による。

5.12.1.3 ICP 発光分光分析法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、クロムと内標準元素の発光強度を測定してクロム（酸抽出）を定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、試験溶液に標準液を添加して干渉の有無を必ず確認する必要がある。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) インジウム溶液 (50 μgIn/mL)：5.1.4(2)d)による。

d) クロム標準液 (10 μgCr/mL)：5.12.1.1(2)のクロム標準液(0.1mgCr/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e) 混合標準液 [(10 μgCd、10 μgPb、10 μgCu、10 μgZn、10 μgFe、10 μgMn、10 μgNi、10 μgMo、10 μgCr、10 μgBe、10 μgV)/mL]：5.1.4(2)による。

(3) 器具及び装置

5.1.4(3)a)~c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長⁽¹¹⁾：クロム（205.552nm(II), 206.149nm(II), 267.716nm(II)）、
インジウム（158.637nm(II), 230.606nm(II), 325.609nm(I), 451.132nm(I)）
高周波出力：1.2～1.5kW
プラズマガス流量：16L/min
補助ガス流量：0.5L/min
キャリアーガス流量：1.0L/min

注(11) 波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のインジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b) 検量線

クロム標準液(10 μ gCr/mL)0.1～20mL⁽¹²⁾を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50 μ gIn/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得たクロムの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、クロムの濃度とクロムの発光強度とインジウムの発光強度との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(12) 多元素を同時に定量する場合は 5.1.4 注(23)による。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験試料の適量⁽¹³⁾を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液(50 μ gIn/mL)10mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、クロムとインジウムの発光強度を測定し、クロムの発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って試料について得たクロムの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(13) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

備考 3 5.1.4 備考 3 参照。

備考 4 5.1.4 備考 4 参照。

d) 定量及び計算

検量線からクロムの量を求め、乾燥試料当たりのクロムの濃度(mgCr/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b) 測定

5.1.4(6)b)による。

5.12.2 総クロム (全分解)

5.12.2.1 アルカリ融解—吸光光度法

(1) 測定方法の概要

試料をアルカリ融解により前処理した後、ジフェニルカルバジドを加えて生成する錯体の吸光度を測定して総クロムを定量する。

(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(1+2)：水 2 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 1 容を徐々に加えて調製する。
- c) ふっ化水素酸：原子吸光分析用または同等品
- d) 炭酸ナトリウム：JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム
- e) 硝酸ナトリウム：JIS K 8562 に規定する硝酸ナトリウム
- f) 過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)：JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム 3g を水に溶かして 100mL とする。
- g) 尿素溶液(200g/L)：JIS K 8731 に規定する尿素 20g を水に溶かして 100mL とする。
- h) 亜硝酸ナトリウム溶液(20g/L)：JIS K 8019 に規定する亜硝酸ナトリウム 2g を水に溶かして 100mL とする。使用時に調製する。
- i) ジフェニルカルバジド溶液(10g/L)：JIS K 8488 に規定する 1,5-ジフェニルカルボノヒドラジド (ジフェニルカルバジド) 0.5g をアセトン 25mL に溶かして、水を加えて 50mL とする。冷暗所に保存する。保存期間は、約 1 週間である。
- j) クロム標準液(10 μ gCr/mL)：5.12.1.3(2)d)による。

(3) 器具及び装置

- a) 分光光度計：JIS K 0115 に規定する分光光度計

(4) 前処理操作

- ① II 3.3 の乾燥試料をめのう製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℃で 2 時間灰化する⁽¹⁾。
- 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 これに硫酸(1+2)数滴とふっ化水素酸⁽²⁾20mL を加え、ドラフト内において熱板上で硫酸白煙が発生し始めるまで加熱する。
- ④ 放冷した後、ふっ化水素酸 5mL 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。
- ⑤ 引き続き白金るつぼを直火で徐々に温度を上げ、硫酸白煙が発生しなくなるまで加熱し、放冷する。
- ⑥ 白金るつぼに炭酸ナトリウム 5g 及び硝酸ナトリウム 0.3g を加えてよく混合する。ふたをした後、直火で徐々に温度を上げ、約 900℃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 分間加熱する。
- ⑦ 放冷後、白金るつぼに温水を加え融解物⁽³⁾をビーカー200mL に移し入れる。
- ⑧ ビーカーを水浴上で加温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⁽⁴⁾し、ろ紙上の沈殿物を温水で洗浄する⁽⁵⁾。
- ⑨ ろ液と洗液を合わせ、硫酸(1+2)を加えて中和する。これを加熱濃縮⁽⁶⁾して液量を減らす。冷却後、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。
- ⑩ 別に分析試料を入れない白金るつぼを用いて③~⑨の操作⁽⁷⁾を行い、空試験溶液とする。

- 注(1)** 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(2)** 灰化の終わった試料についてのふっ化水素酸処理及び融解操作は、けい酸の揮散除去により、後に行う融解反応の促進をはかるものである。硫酸白煙を発生させる際の加熱は、突沸させないように注意し、熱板の温度に配慮して行う。
- 注(3)** 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、⑧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(4)** 鉄を除くろ過操作に長時間をかけると、クロムが 3 価に還元され、水酸化鉄の沈殿に吸着されるため負の誤差の原因となる。これを防ぐためアルカリ融解物の温浸液が温かい状態 (70~80℃) でろ過するのがよい。
- 注(5)** 不溶解物中にクロム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(6)** 液量が 100mL を超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(7)** このとき⑥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。

(5) 測定

a) 測定条件

測定波長：540nm

b) 検量線

クロム標準液(10 μ gCr/mL)1.5~25mL をビーカー100mL に段階的に取り、水で約 25mL とし、硫酸(1+2)2mL を加え、数分間煮沸した後冷却する。全量フラスコ 50mL に洗い移し、水を標線まで加える。この溶液から 20mL をビーカー100mL に取り、c)②~⑥の操作を行う。別に、水 25mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値を補正し、クロム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 (Cr として 0.015~0.25mg を含む) をビーカー100mL に取り、これに硫酸全量が 2~3mL⁽⁸⁾になるように硫酸(1+2)6~9mL を加える。数分間煮沸した後冷却し、全量フラスコ 50mL に洗い移し、水を標線まで加える。この溶液から 20mL をビーカー100mL に分取する。
- ② ビーカーに過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)を液の色が赤紫色になるまで滴加し、さらに 2~3 滴を加え、穏やかに数分間煮沸してクロムを完全に酸化する。(加熱時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を滴加し、常時、液の色を赤紫色に保つ。)
- ③ 室温まで冷却した後、尿素溶液(200g/L)10mL を加え、激しくかき混ぜながら亜硝酸ナトリウム溶液(20g/L)を液の赤紫色が消えるまで 1 滴ずつ加える⁽⁹⁾。
- ④ 少量の水で全量フラスコ 50mL に移し入れ、過剰の亜硝酸と尿素の反応による泡が消えるまで振り混ぜる。
- ⑤ 液温を 20℃以下に冷却した後、ジフェニルカルバジド溶液(10g/L)3mL を加えて直ちに振り混ぜ、水を標線まで加え、さらに振り混ぜて発色させる。
- ⑥ 室温で 10 分間静置後⁽¹⁰⁾、この溶液の一部を吸収セル(10mm)に移し、波長 540nm 付近の吸光度を測定する。
- ⑦ 5.12.2.1(4)⑩の空試験液を用いて試験溶液と同様に①~⑥の操作を行って吸光度を求め、

⑥の吸光度を補正する。

注(8) ジフェニルカルバジドによるクロム(VI)の発色時に硫酸の添加が多すぎないように注意する。

注(9) 亜硝酸ナトリウムによる過マンガン酸カリウムの分解に際して、クロム(VI)が還元され負の誤差の原因となることがある。必ずよくかき混ぜながら亜硝酸ナトリウム溶液(20g/L)を滴加する。

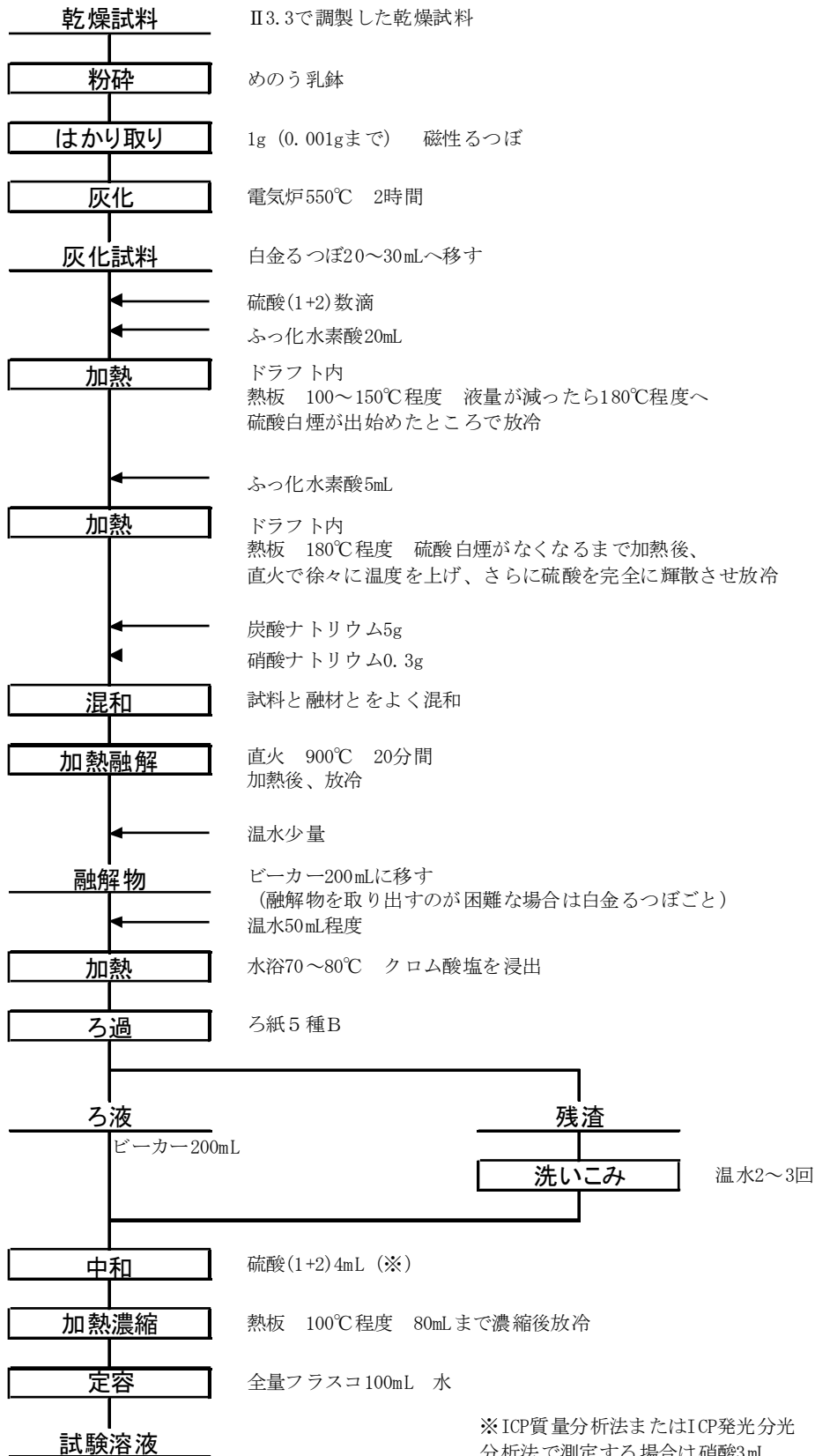
注(10) ジフェニルカルバジドによるクロムの定量に影響する妨害元素としてバナジウム等があるが、呈色後10分間の静置により、その影響はなくなる。

d) 定量及び計算

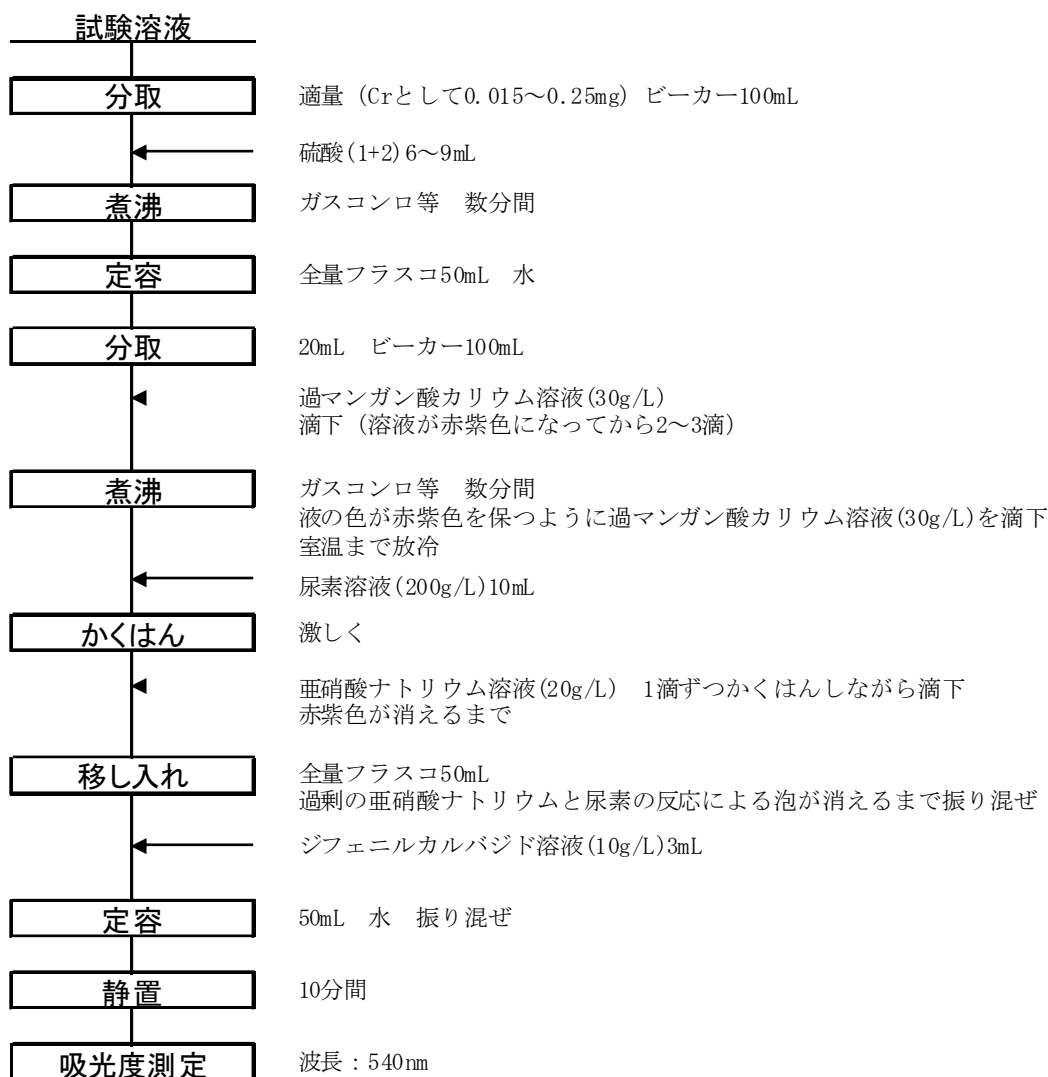
検量線からクロムの量を求め、乾燥試料当たりのクロムの濃度(mgCr/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製



b) 測定



5.12.2.2 ICP 質量分析法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、クロムと内標準元素のそれぞれの質量/荷電数における指示値を測定し、クロムの指示値と内標準元素の指示値との比を求めて総クロムを定量する。

(2) 試薬

- a) 水 : JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 硝酸 : 有害金属測定用または同等品
- c) 硝酸ナトリウム : JIS K 8562 に規定する硝酸ナトリウム
- d) 内標準液⁽¹¹⁾
 - ① ロジウム標準液 (1 μgRh/mL) : 5.1.3(2)c)①による。
 - ② レニウム標準液 (1 μgRe/mL) : 5.1.3(2)c)②による。
- e) クロム標準液 (1 μgCr/mL) : 5.12.1.1(2)g)による。

注(11) 内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。

(3) 器具及び装置

5.1.3(3)a)~b)による。

(4) 前処理操作

5.12.2.1(4)による。ただし、5.12.2.1(4)⑨において硫酸(1+2)4mL に代えて硝酸 3mL を加えたものを試験溶液とする。

(5) 測定

a) 測定条件

5.12.1.2(5)a)による。

b) 検量線

クロム標準液(1 μ gCr/mL)0.1~10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1 μ gRh/mL)及びレニウム標準液(1 μ gRe/mL)を各 1mL 加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、硝酸ナトリウムを加え⁽¹²⁾、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、クロムの量に対する指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(12) 硝酸ナトリウムは測定する試料と同じナトリウム濃度となるように加える。

(5.12.2.1(4)により調製された試料溶液を仮に原液で測定する場合のナトリウム濃度は 2.3g/100mL であり、硝酸ナトリウムでは 8.3g/100mL 相当となる。)

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液の適量⁽¹³⁾を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1 μ gRh/mL)及びレニウム標準液(1 μ gRe/mL)を各 1mL 加え、酸濃度が 0.1~0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、クロムとロジウムあるいはレニウムの質量/荷電数における指示値⁽¹⁴⁾を読み取り、クロムの指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。
- ③ 空試験として、5.12.2.1(4)⑩の操作を行った空試験溶液について、①~②の操作を行ってクロムとロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得たクロムとロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(13) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が非常に高いため(アルカリ融解操作で加えるナトリウムが約 23g/L、試料由来で最大 10g/L 程度;計 33g/L 程度を含む)、100mL に定容後 1g/L 以下になるよう十分に希釈して取る。

注(14) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1 5.1.3 備考 1 参照。

備考 2 5.12.1.2 備考 2 参照。

d) 定量及び計算

検量線からクロムの量を求め、乾燥試料当たりのクロムの濃度(mgCr/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

5.12.2.1(6)a)による。

b) 測定

5.1.3(6)b)による。

5.12.2.3 ICP 発光分光分析法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、クロムと内標準元素の発光強度を測定して総クロムを定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、試験溶液に標準液を添加して干渉の有無を必ず確認する必要がある。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) 過塩素酸：有害金属測定用または同等品

d) 硝酸ナトリウム：JIS K 8562 に規定する硝酸ナトリウム

e) インジウム溶液(50 μ gIn/mL)：5.1.4(2)d)による。

f) クロム標準液(10 μ gCr/mL)：5.12.1.3(2)d)による。

g) 混合標準液[(10 μ gCd、10 μ gPb、10 μ gCu、10 μ gZn、10 μ gFe、10 μ gMn、10 μ gNi、10 μ gMo、10 μ gCr、10 μ gBe、10 μ gV)/mL]：5.1.4(2)f)による。

(3) 器具及び装置

a) ICP 発光分光分析装置

JIS K 0116 に規定する誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析装置で波長の異なる 2 本以上のスペクトル線の同時測定が可能なもの。

b) ガス

アルゴン

(4) 前処理操作

5.12.2.1(4)による。ただし、5.12.2.1(4)⑨において硫酸(1+2)4mL に代えて硝酸 3mL を加えたものを試験溶液とする。

(5) 測定

a) 測定条件

5.12.1.3(5)による。

b) 検量線

クロム標準液(10 μ gCr/mL)0.2~40mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50 μ g/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、硝酸ナト

リウム⁽¹⁵⁾を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得たクロムの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、クロムの濃度とクロムの発光強度とインジウムの発光強度との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(15) 硝酸ナトリウムは測定する試料と同じナトリウム濃度となるように加える。
(5.12.2.1(4)により調製された試料溶液を仮に原液で測定する場合のナトリウム濃度は 2.3g/100mL であり、硝酸ナトリウムでは 8.3g/100mL 相当となる。)

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液の適量⁽¹⁶⁾を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液 (50 μ g/mL)10mL を加え、酸濃度が 0.1~0.5 mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、クロムとインジウムの発光強度を測定しクロムの発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。
- ③ 空試験として、5.12.2.1(4a)⑩の操作を行った空試験溶液について、①~②の操作を行って試料について得たクロムの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(16) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が非常に高いため（アルカリ融解操作で加えるナトリウムが約 23g/L、試料由来で最大 10g/L 程度；計 33g/L 程度を含む）十分に希釈して取る。

備考 3 5.1.4 備考 3 参照。

備考 4 5.1.4 備考 4 参照。

d) 定量及び計算

検量線からクロムの量を求め、乾燥試料当たりのクロムの濃度(mgCr/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.12.2.1(6a)による。

b) 測定

5.1.4(6b)による。

5.12.3 六価クロム（吸光光度法）

(1) 測定方法の概要

試料中の六価クロムを水に溶出させ、この試験溶液にジフェニルカルバジドを加えて生成する錯体の吸光度を測定して六価クロムを定量する。

(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 (1+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 1 容を徐々に加えて調製する
- c) エタノール (95)：JIS K 8951 に規定するもの。
- d) ジフェニルカルバジド溶液 (10g/L)：5.12.2.1i)による。
- e) クロム標準液 (10 μ gCr/mL)：5.12.1.3(2)d)による。

(3) 器具及び装置

- a) 分光光度計：JIS K 0115 に規定する分光光度計

(4) 試験溶液の調製

- ① 混合液に含まれる乾燥固形分と混合液の重量体積比が 3/100 になり、かつ混合液量が 500mL 以上になるように II 3.1 の湿試料を取り、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。
- ② 30 分静置した後、ろ紙 5 種 B を用いてろ過を行い、これを試験溶液とする。

(5) 測定

a) 測定条件

測定波長：540nm

b) 検量線

クロム標準液(10 μ gCr/mL)1.5～25mL を全量フラスコ 50mL にとり、c)①の試料と同量の硫酸(1+1)を加えて振り混ぜた後、液温を 20℃以下に冷却し、c)②～③の操作を行う。別に、水 25mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た吸光度を補正し、クロム量と吸光度との関係線を作成する。

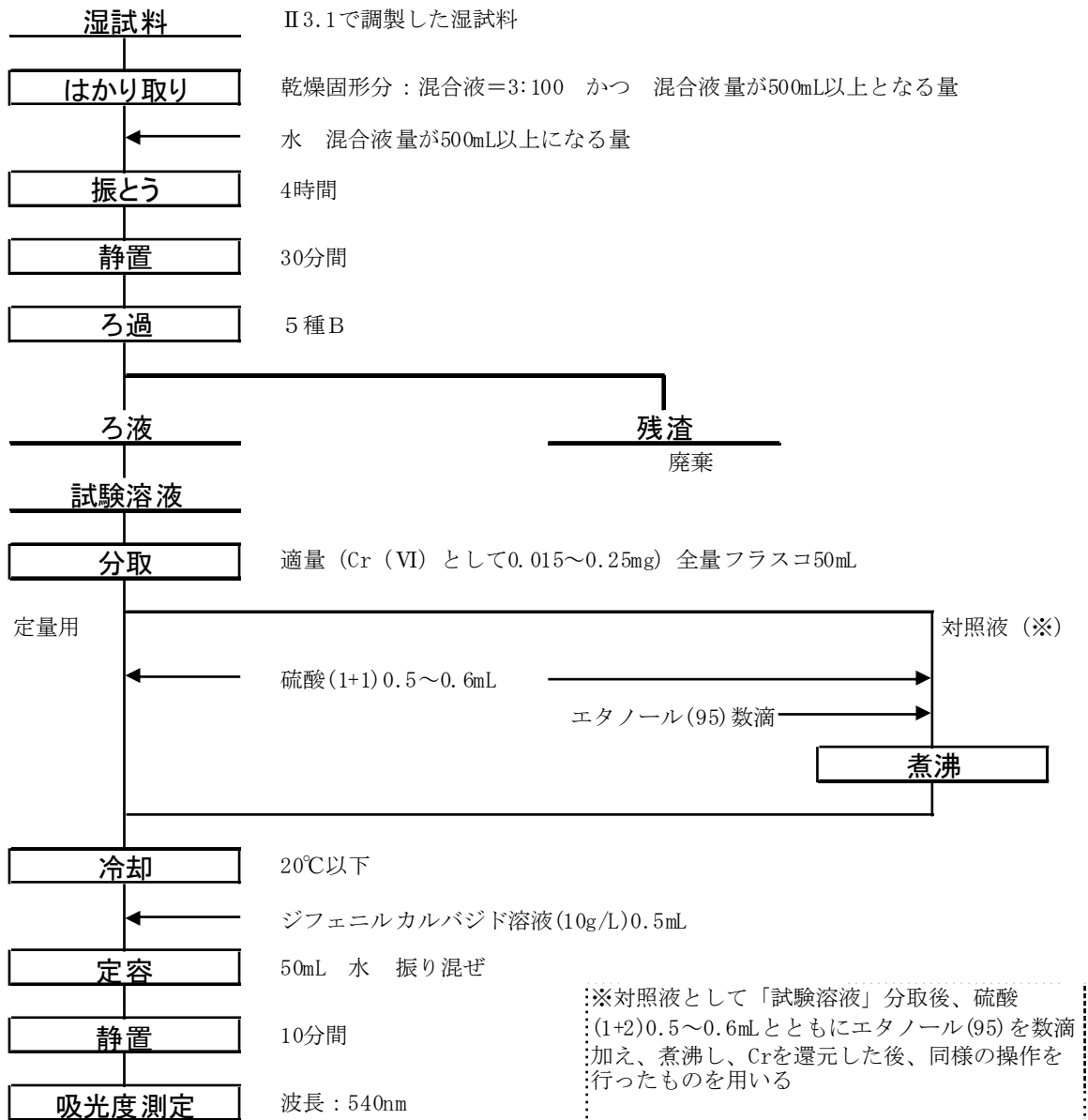
c) 試料の測定

- ① 試験溶液の適量 (Cr(VI)として 0.015～0.25mg を含む) を全量フラスコ 50mL に取り、硫酸(1+1)0.5～0.6mL を加えて振り混ぜた後、液温を 20℃以下に冷却する。
- ② これにジフェニルカルバジド溶液(10g/L)0.5mL を加え、直ちに振り混ぜ、水を加え、さらに振り混ぜて発色させる。
- ③ 室温で 10 分間静置後、この溶液の一部を吸収セル(10mm)に移し、④の液を対照液として波長 540nm 付近の吸光度を測定する。
- ④ 別にビーカー100mL に①で分取したのと同量の試験溶液を取り、硫酸(1+2)0.5～0.6mL を加え、エタノール(95)数滴を加え煮沸してクロム酸を還元し、放冷する。冷却後、全量フラスコ 50mL に入れ、これにジフェニルカルバジド溶液(10g/L)0.5mL を加え、水を標線まで加えて振り混ぜ、10 分間静置する。

d) 定量及び計算

検量線からクロム(VI)の量を求め、乾燥試料当たりのクロムの濃度(mgCr(VI)/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート



5.13 ほう素

5.13.1 炭酸ナトリウム融解－メチレンブルー－吸光度法

(1) 測定方法の概要

試料をアルカリ融解により前処理した後、メチレンブルーを加えて生成するイオン会合体を 1,2-ジクロロエタンで抽出し、その吸光度を測定してほう素を定量する。

(2) 試薬⁽¹⁾

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水（ただし、石英ガラス又は金属製の蒸留器を用いて調製したもの）または同等品。
- b) 炭酸ナトリウム：JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム。
- c) 硫酸(1+2)：JIS K 8951 に規定する硫酸を用いて調製する。
- d) 硫酸(3+97)：JIS K 8951 に規定する硫酸を用いて調製する。
- e) ふっ化水素酸(1+9)：JIS K 8819 に規定するふっ化水素酸を用いて調製する。
- f) 硫酸銀溶液(0.3g/L)：JIS K 8965 に規定する硫酸銀 0.15g を水に溶かして 500mL とする。
- g) メチレンブルー溶液(0.4g/L)：JIS K 8897 に規定するメチレンブルー（通常は三水和物）0.48g を水に溶かして 100mL とする。この溶液 10mL を全量フラスコ 100mL にとり、水を標線まで加える。
- h) 1,2-ジクロロエタン：JIS K 8465 に規定するもの。
- i) ほう素標準液(1mgB/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルなほう素(1000mgB/L)を用いる。
- j) ほう素標準液(0.1mgB/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルなほう素(1000mgB/L)10mL を全量フラスコ 100mL にとり、水を標線まで加える。
- k) ほう素標準液(1 μ gB/mL)：ほう素標準液(0.1mgB/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。
- l) ほう素標準液(0.1 μ gB/mL)：ほう素標準液(1 μ gB/mL)20mL を全量フラスコ 200mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

注(1) 試薬は全てポリエチレン製の容器に保存すること

(3) 器具及び装置

- a) 分光光度計：JIS K 0115 に規定する分光光度計
- b) 器具（全量フラスコ、試験管、分液ロート、ピペット、ビーカー等）：ほう素を含まない材質（例えば、石英ガラス、ソーダ石灰ガラス、またはポリエチレンや四フッ化エチレン等の合成樹脂）のもの。

(4) 前処理操作

- ① II 3.3 の乾燥試料をめのう製乳鉢を用いて細かくすりつぶし、その 1.0g を 0.01g 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℃で 2 時間灰化する⁽²⁾。
- 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℃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⁽³⁾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ほう素を浸出する。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⁽⁴⁾。

- ⑥ ろ液と洗液を合わせ、約 50mL になるまで加熱⁽⁵⁾し、硫酸(1+2)4 mL を加えて一夜放置し、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⁽⁶⁾とする。
- ⑦ 別に分析試料を入れない白金るつぼを用いて③～⑥の操作⁽⁷⁾を行い空試験液とする。

注(2) 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(3) 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、h)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(4) 不溶解物中にほう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、再度灰化処理を行い、この灰分について融解操作を繰り返す。

注(5) 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(6) 試験溶液が中性でない場合、硫酸(3+97)または水酸化ナトリウム溶液(40g/L)で中和する。

注(7) このとき⑥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。

(5) 測定

a) 測定条件

測定波長：660 nm

b) 検量線

ほう素標準液(0.1 μ gB/mL)1～10mL を分液ロート 50mL に段階的にとり、c)①～⑤の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た吸光度を補正し、ほう素の量と吸光度の関係線を作成する。

c) 試料の測定

- ① 試験溶液の適量を分液ロートにとり、水で 15mL とし、硫酸(3+97)3mL とふっ化水素酸(1+9)3 mL とを加えて振り混ぜ、約 1 時間放置する。
- ② メチレンブルー溶液(0.4 g/L)3 mL を加えて振り混ぜる。
- ③ 1,2-ジクロロエタン 10mL を加え、約 1 分間激しく振り混ぜて、ほう素のイオン会合体を抽出する⁽⁸⁾。
- ④ 1,2-ジクロロエタン層を別の分液ロートに移し、硫酸銀溶液(0.3g/L)5mL を加えて約 1 分間振り混ぜ、1,2-ジクロロエタン層を洗い、放置する。
- ⑤ 1,2-ジクロロエタン層の一部を吸収セルに入れ、1,2-ジクロロエタンを対照液として波長 660nm 付近の吸光度を測定する。
- ⑥ 空試験として空試験液 15mL をとり、①～⑤の操作を行って試料について得た吸光度を補正する。

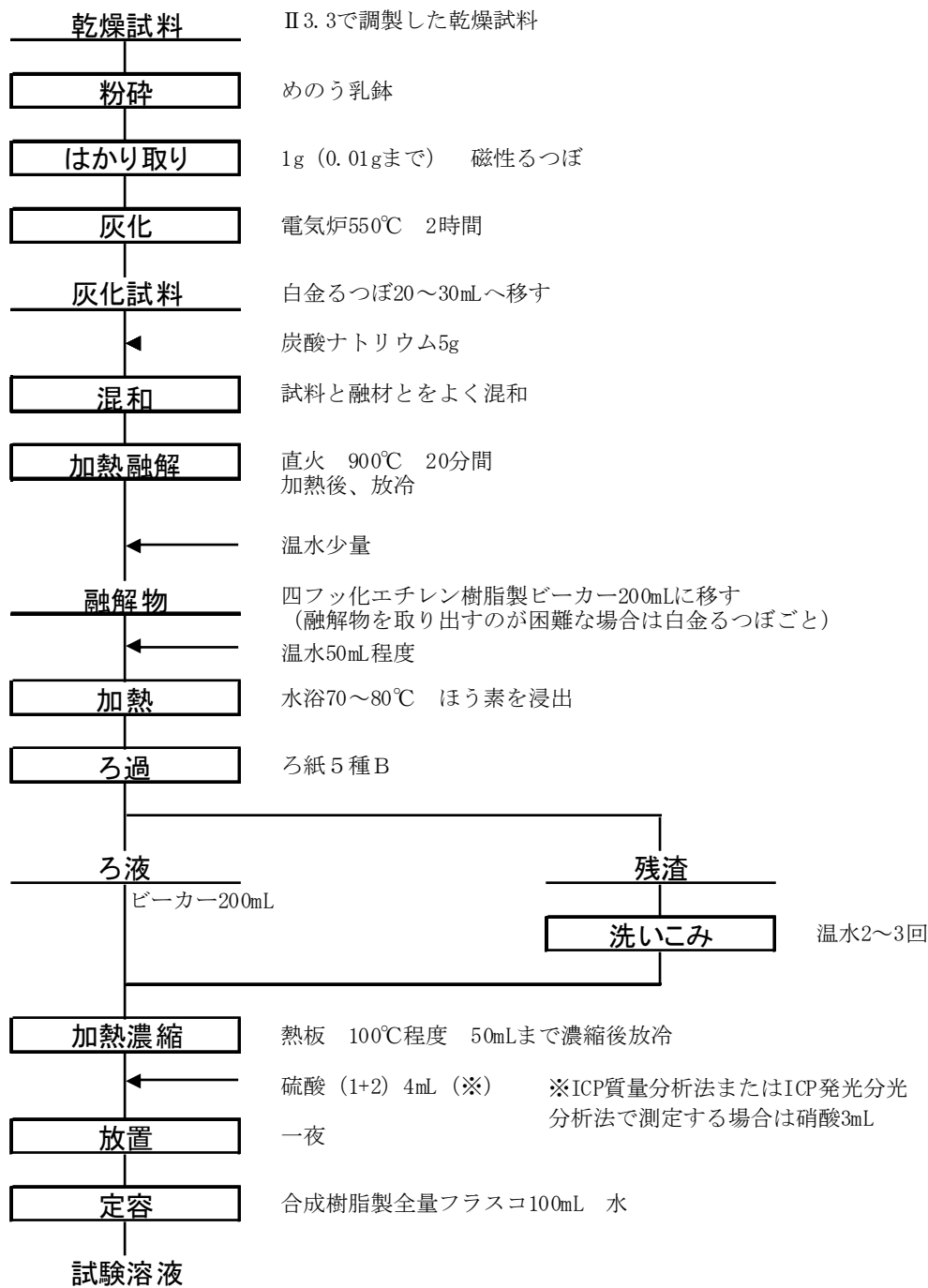
注(8) 1,2-ジクロロエタン層と水層とが分かれるには、かなりの時間を要する。

d) 定量及び計算

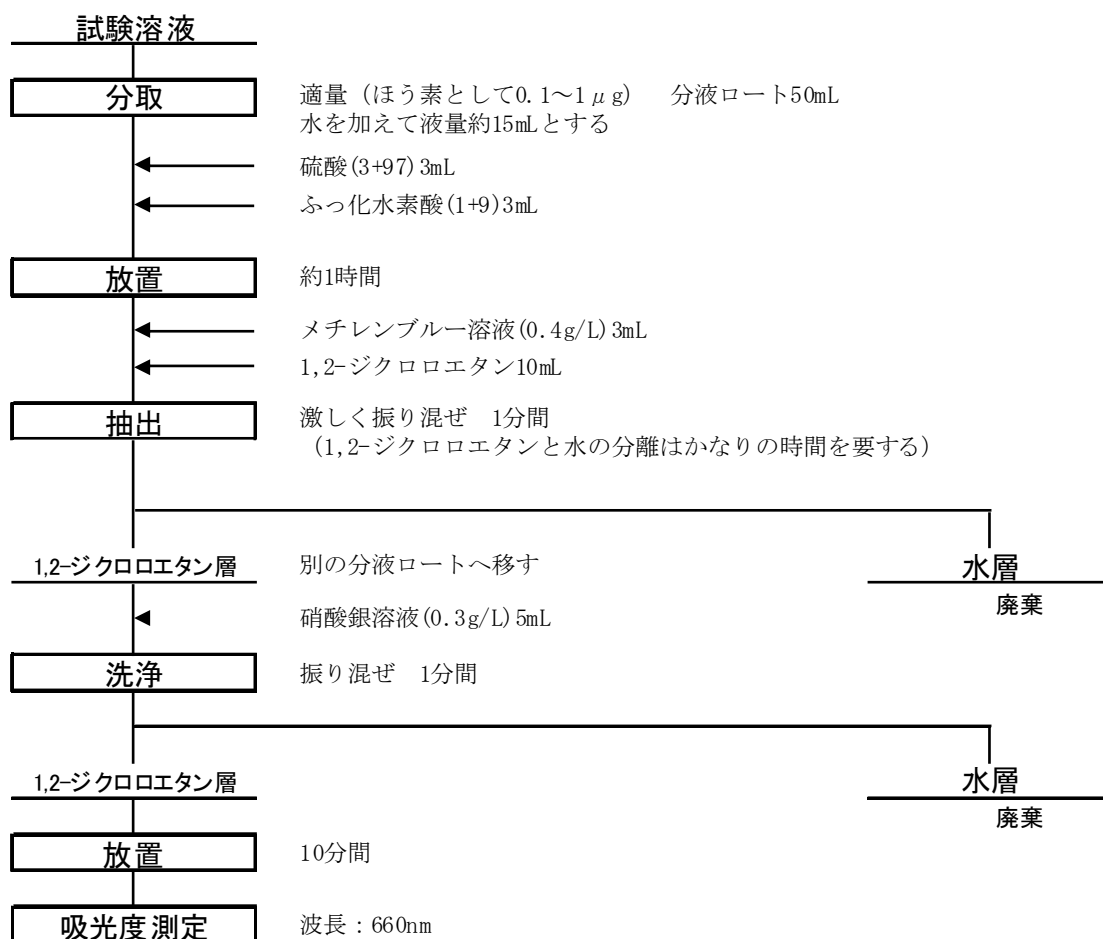
検量線からほう素の量を求め、乾燥試料当たりのほう素の濃度(mgB/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 分解操作



b) 測定



5.13.2 ICP 質量分析法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ほう素と内標準元素のそれぞれの質量/荷電数における指示値を測定し、ほう素の指示値と内標準元素の指示値との比を求めてほう素を定量する。

(2) 試薬⁽⁹⁾

- a) 水 : JIS K 0557 に規定する A3 の水 (ただし、石英ガラス又は金属製の蒸留器を用いて調製したもの) または同等品。
- b) 硝酸 : 有害金属測定用または同等品。
- c) 内標準液
 - ① ベリリウム標準液 (1 μ gBe/mL)⁽¹⁰⁾ : 5.15.1(2)e)による。
 - ② ロジウム標準液 (1 μ gRh/mL) : 5.1.3(2)c)①による。
 - ③ レニウム標準液 (1 μ gRe/mL) : 5.1.3(2)c)②による。
- d) 硝酸ナトリウム : JIS K 8562 に規定する硝酸ナトリウム
- e) ほう素標準液 (0.1mgB/mL) : 5.13.1(2)j)による。
- f) ほう素標準液 (2.5 μ gB/mL) : ほう素標準液(0.1mgB/mL)2.5mL を全量フラスコ 100mL にと

り、水を標線まで加える。使用時に調製する。

注(9) 試薬は全てポリエチレン製の容器に保存すること

注(10) 内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。
試料中のベリリウム濃度がほう素濃度に対して十分低いことを事前に確認した上で、
内標準元素としてベリリウムを用いる。

(3) 器具及び装置

5.1.3(3)a)～c)及び5.13.1(3)b)による。

(4) 前処理操作

5.13.1(4)による。ただし、5.13.1(4)⑥において硫酸(1+2)4mL に代えて硝酸 3mL を加えたものを試験溶液とする。

(5) 測定

a) 測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：ほう素(10, 11)、ベリリウム(9)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波電力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリアーガス流量：1.1L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低3質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b) 検量線

ほう素標準液(2.5µg/mL)0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的にとり、ベリリウム溶液(1µgBe/mL)、ロジウム標準液(1µgRh/mL)及びレニウム標準液(1µgRe/mL)を各 1mL 加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、硝酸ナトリウムを加え(11)、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、ほう素の量に対するほう素の指示値とベリリウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(11) 硝酸ナトリウムは測定する試料と同じナトリウム濃度となるように加える。

(5.13.1(4)により調製された試料溶液を仮に原液で測定する場合のナトリウム濃度は 2.2g/100mL であり、硝酸ナトリウムでは 8.1g/100mL 相当となる。)

c) 試料の測定

- ① 前処理した試料溶液の適量(12)を全量フラスコ 100mL にとり、ベリリウム溶液(1µgBe/mL)、ロジウム標準液(1µgRh/mL)及びレニウム標準液(1µgRe/mL)を各 1mL 加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、ほう素とベリリウム(13)の質量/荷電数における指示値(14)を読み取り、ほう素の指示値とベリリウムの指示値との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液につ

いて、①～②の操作を行ってほう素とベリリウムの指示値との比を求め、試料について得たほう素とベリリウムとの比を補正する。

注(12) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が非常に高いため（アルカリ融解操作で加えるナトリウムが約 22g/L、試料由来で最大 10g/L 程度；計 32g/L 程度を含む）1g/L 以下になるよう十分に希釈して取る。

注(13) 試料中のベリリウム濃度がほう素濃度に対して十分に低くない場合はベリリウムに代えてロジウムまたはレニウムの指示値を用いる。

注(14) 目的元素の質量/荷電数におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1 5.1.3 備考 1 参照。

d) 定量及び計算

検量線からほう素の量を求め、乾燥試料当たりのほう素の濃度(mgB/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.13.1(6)a)による。

b) 測定

5.1.3(6)b)による。ただし全量フラスコについては四フッ化エチレン等合成樹脂製のものを用いる。

5.13.3 ICP 発光分光分析法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ほう素と内標準元素の発光強度を測定してほう素を定量する。

(2) 試薬⁽¹⁵⁾

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) インジウム溶液 (50 μgIn/mL)：5.1.4(2)d)による。

d) 硝酸ナトリウム：JISK 8562 に規定する硝酸ナトリウム

e) ほう素標準液 (0.1mgB/mL)：5.13.1(2)h)による

f) ほう素標準液 (20 μgB/mL)：5.13.1(2)i)のほう素標準液(0.1mgB/mL)50mL を全量フラスコ 250mL にとり、水を標線まで加える。使用時に調製する。

注(15) 試薬はポリエチレン瓶に保存する。

(3) 器具及び装置

5.1.4(3)a)～b)及び 5.13.1(3)b)による。

(4) 前処理操作

5.13.1(4)による。ただし、5.13.1(4)⑥において硫酸(1+2)4mL に代えて硝酸 3mL を加えたものを試験溶液とする。

(5) 測定**a) 測定条件**

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長⁽¹⁶⁾：ほう素 (208.959nm(I), 249.773nm(I), 249.678nm(I))、
インジウム (158.637nm(II), 230.606nm(II), 325.609nm(I), 451.132nm(I))

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：16L/min

補助ガス流量：0.5L/min

キャリアーガス流量：1.0L/min

注(16) 波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のインジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線を、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b) 検量線

ほう素標準液(20 μ gCr/mL)0.1～20mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50 μ g/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、硝酸ナトリウム⁽¹⁷⁾を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得たほう素の発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、ほう素の濃度とほう素の発光強度とインジウムの発光強度との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(17) 硝酸ナトリウムは測定する試料と同じナトリウム濃度に調製する。5.13.1(4)により調製された試料溶液を仮に希釈なしで測定する場合、試料溶液中のナトリウム濃度は 2.2g/100mL であり、標準液に加える硝酸ナトリウム量は 100mL あたり 8.1g となる。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験試料の適量⁽¹⁸⁾を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液(50 μ gIn/mL)10mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、ほう素の発光強度とインジウムの発光強度を測定しほう素の発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。
- ③ 空試験として、5.13.1(4)⑦の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってほう素の発光強度とを求め、試料について得た発光強度を補正する。

注(18) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が非常に高いため（アルカリ融解操作で加えるナトリウムが約 22g/L、試料由来で最大 10g/L 程度；計 32g/L 程度を含む）十分に希釈して取る。

備考 3 5.1.4 備考 3 参照。

備考 4 5.1.4 備考 4 参照。

d) 定量及び計算

検量線からほう素の量を求め、乾燥試料当たりのほう素の濃度(mgB/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.13.1(6)a)による。

b) 測定

5.1.4(6)b)による。ただし全量フラスコについては四フッ化エチレン等合成樹脂製のものを
用いる。

5.14 水銀

5.14.1 総水銀

5.14.1.1 硝酸－過マンガン酸カリウム還流分解法

(1) 測定方法の概要

還流冷却器付分解フラスコを用い、硝酸と過マンガン酸カリウムにより前処理を行う方法で、試料中に有機物や硫化物などの多い試料に適用する。

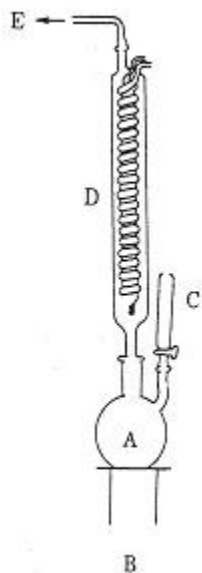
(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 硝酸：JIS K 8541 に規定する硝酸で水銀の含有量が $0.1\mu\text{g/L}$ 以下のもの
- c) 硫酸(1+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 1 容を徐々に加えて調製する。ただし、硫酸は水銀の含有量が $1\mu\text{g/L}$ 以下の硫酸を用いる。
- d) 過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)：JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム⁽¹⁾15g を水に溶かしてガラスろ過器でろ過した後、水で 500mL とする。着色ガラスびんに保存する。
- e) 尿素溶液(100g/L)：JIS K 8731 に規定する尿素 50g を水に溶かして 500mL とする。
- f) 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液(200g/L)：JIS K 8201 に規定する塩化ヒドロキシルアンモニウム 20g を水に溶かして 100mL とする。この溶液の水銀の含有量は $1\mu\text{g/L}$ 以下とする。市販の水銀測定用塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液を使用してもよい。
- g) 塩化すず(Ⅱ)溶液：JIS K 8136 に規定する塩化すず(□)二水和物 10g に硫酸(1+20)60mL を加え、かき混ぜながら加熱して溶かす。放冷後、水を加えて 100mL にする。この溶液の水銀の含有量は $1\mu\text{g/L}$ 以下とする。精製の必要がある場合には、JIS K 1107 に規定する高純度窒素 2 級を通気する。1 週間以上経過したものは使用しない。
- h) 水銀標準液(1mgHg/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質(国家計量標準)にトレーサブルな水銀標準液(1000mgHg/L)を用いる。
- i) 水銀標準液($10\mu\text{gHg/mL}$)：水銀標準液(1mgHg/mL)10mL を全量フラスコ 100mL 取り、硝酸(1+1)5mL を加え、水を標線まで加える。さらにこの溶液の 10mL を全量フラスコ 100mL 取り、硝酸(1+1)5mL を加え、水を標線まで加える。ほうけい酸ガラスびんに保存する。1 ヶ月以上経過したものは使用しない。
- j) 水銀標準液($0.1\mu\text{gHg/mL}$)：水銀標準液($10\mu\text{gHg/mL}$)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)10mL を加えた後、水を標線まで加える。使用時に調製する。

注(1) 原子吸光分析用試薬など、水銀含有量の少ないものを用いる。

(3) 器具及び装置

- a) 還流冷却器付分解フラスコ(例を図 II 5.14-1 に示す)
- b) 原子吸光分析装置または水銀用原子吸光分析装置
JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置または水銀専用原子吸光分析装置。
- c) 水銀還元気化装置⁽²⁾
原子吸光分析装置と併用する。
- d) 水銀中空陰極ランプまたは水銀ランプ



- A : フラスコ
 B : ガスバーナー
 C : ロート
 D : 還流冷却器
 E : ドラフト

図 II 5.14-1 還元冷却付分解フラスコ（一例）

注(2) 還元容器、吸収セル、空気ポンプ、流量計、乾燥管及び連結管から構成される。密閉循環方式（構成例は JIS K 0102 図 66.1 参照）や開放送気方式（構成例は JIS K 0102 図 66.2 参照）がある。なお、各構成部分の例は、次のとおりである。

還元容器：ガラスびん（または三角フラスコ）300～350mL（250mL の位置に印を付けておく）

吸収セル：長さ 100～300mm 程度の石英ガラス製のものまたはガラス製、プラスチック製（水銀蒸気を吸着しないもの）で、両端に石英ガラス窓を付けたもの。

空気ポンプ：0.5～3L/min の送気能力をもつダイヤフラムポンプまたは同じ性能をもつ空気ポンプ。水銀蒸気に接する部分が金属製の場合はコロジオンなどを塗布しておく。

流量計：0.5～5L/min の流量が測定できるもの。

乾燥管：乾燥塔またはU字管、JIS K 8228 に規定する過塩素酸マグネシウム（乾燥用）、JIS K 8124 に規定する塩化カルシウム（乾燥用）などを充てんしておくか、またはコールドトラップで代用してもよい。吸収セルの部分に小形電球を点灯するなどして吸収セル内の温度が周囲の温度よりも約 10℃高くなるようにしておけば、乾燥管を用いなくてもよい。

連結管：軟質塩化ビニル管

(4) 前処理操作

- ① II 3.1 の湿試料約 10g を 0.1g の桁まではかり取り、これを還流冷却器付分解フラスコに入れ、硝酸(1+1)50mL を加え加熱し、穏やかに煮沸して有機物を分解する。
- ② 室温まで冷却して過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)20mL を加え、1 時間加熱を続ける。もしこの間に過マンガン酸カリウムの色が消える場合は、室温まで冷却した後過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)10mL を追加して、再び加熱する。
- ③ この操作を過マンガン酸カリウムの赤紫色が約 10 分間残るまで繰り返す(3)。
- ④ 液温を約 40℃とし、尿素溶液(10g/L)10mL を加え溶液を振り混ぜながら、塩化ヒドロキシアンモニウム溶液(20g/L)を滴加し、過剰の過マンガン酸カリウムを分解する。
- ⑤ これをガラス繊維またはガラス繊維ろ紙でろ過し、全量フラスコ 200mL に入れ、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。
- ⑥ 出来るだけ速やかに、(5)の測定を行う。

注(3) ⑤の試験溶液について直ちに(5)の測定が行えない場合は、この状態で放冷し、保存する。

(5) 測定

a) 測定条件

原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

測定波長：253.7nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

b) 検量線の作成

水銀標準液(0.1 μ gHg/mL)1～20mL を還元容器に段階的に取り、硫酸(1+1)10mL と水を加えて約250mLとした後、通気回路を組み立て、c)②～④の操作を行う。

別に還元容器に硫酸(1+1)10mL を取り、水を加えて250mLとした後、同じ操作を行って、水銀標準液について得た指示値を補正し、水銀(Hg)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。

c) 試料の測定

- ① 試験溶液の適量 (Hg として 0.1～2 μ g を含む量) を還元容器に取り、これに硫酸(1+1) 10mL と水を加え約 250mL とした後、通気回路を組み立てる。
- ② 手早く塩化すず(II) 溶液 10mL を加え、あらかじめ設定した最適流量⁽⁴⁾で空気ポンプを作動し、空気を循環⁽⁵⁾させる。
- ③ 波長 253.7nm の指示値⁽⁶⁾を読む。
- ④ バイパスコック⁽⁷⁾を回して、指示値が元に戻るまで通気を続ける。
- ⑤ 空試験として(4)①～⑥のうち①の試料のはかり取りを除く操作、及び①～④の操作について試験溶液と同様に行って指示値⁽⁶⁾を読み、試験溶液について得た指示値を補正する。

注(4) 最適流量は装置によって異なるので、あらかじめ最適条件を求めておく。

注(5) 開放送気方式の場合は、還元容器の通気管にコックを付け、塩化すず(II) 溶液添加後、約 2 分間激しく振り混ぜた後、装置に連結し、ポンプの作動と同時にコックを開く。最適送気速度はあらかじめ求めておくが、通常は 1～1.5L/min である。

注(6) 吸光度またはその比例値。開放送気方式の場合はピーク高さまたはピーク面積を測定する。

注(7) 過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)を含む硫酸(1+1)を入れたガス洗浄びんを通して大気中に放出する。

備考 1. 塩化物イオンを多量に含む試料では、過マンガン酸カリウム処理において塩化物イオンが酸化されて塩素となり、波長 253.7nm の光を吸収して正の誤差を生じる。この場合は、塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液 (200g/L) を過剰に加え、塩素を十分に還元しておく。還元容器中に存在する塩素は、窒素などの送入によってあらかじめ追い出しておく。

備考 2. ベンゼン、アセトンなどは 253.7nm の光を吸収して正の誤差を生じる。この種の揮発性有機物を含む試験溶液に対しては、過マンガン酸カリウムによる前処理を行った後、次のいずれかの操作を適用する。

- (1) 少量のヘキサンと振り混ぜて揮発性有機物を抽出除去する。
- (2) 重水素ランプなどによるバックグラウンド補正を行う。
- (3) 水銀中空陰極ランプと重水素ランプを用いて指示値の差を求めておき、次に塩化

すず(II)溶液の添加を省略して同様の測定を行い、両指示値の差として水銀を定量する。

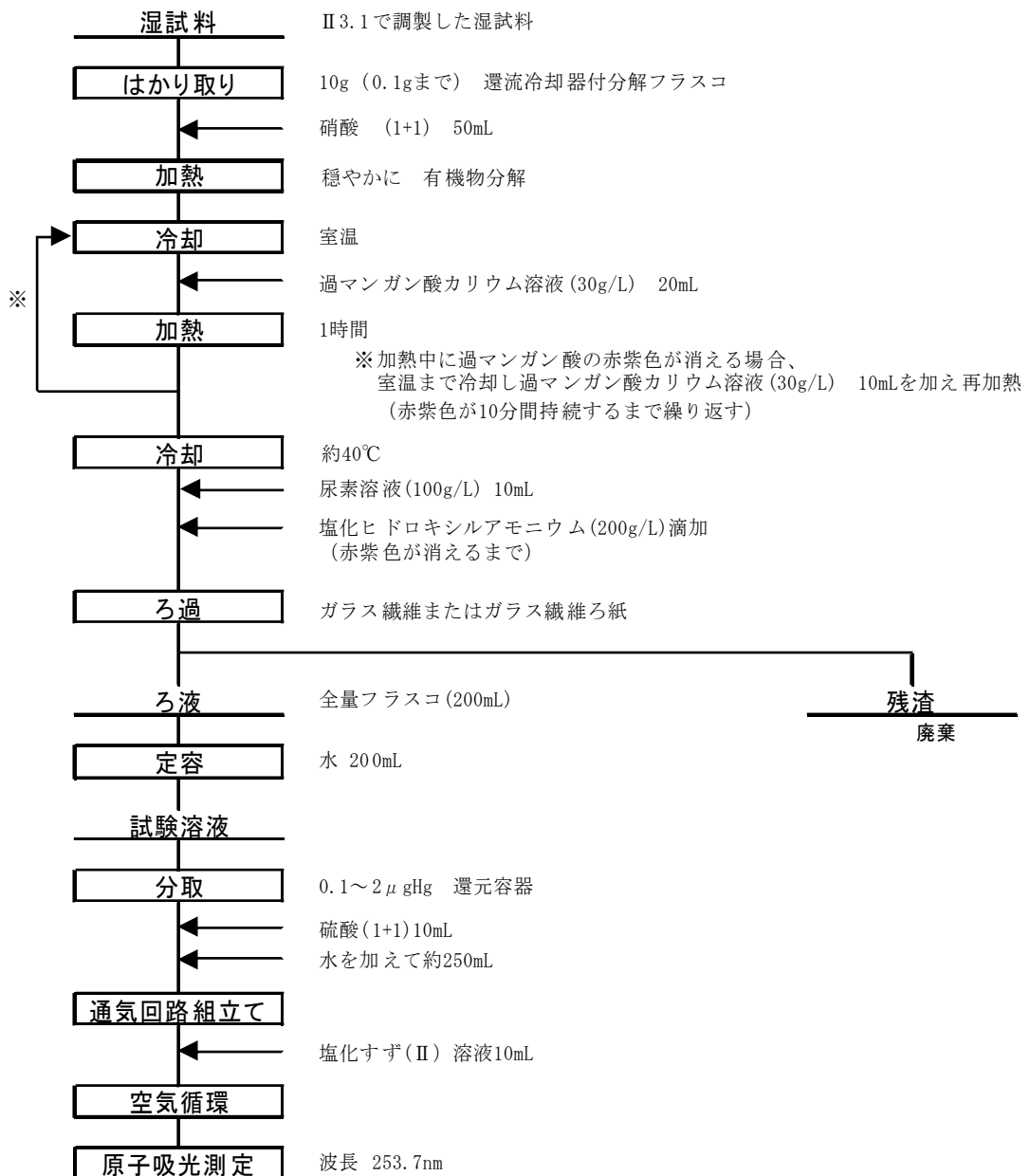
(4) 水銀をジチゾン錯体として抽出分離した後、加熱気化法によって測定する。

d) 定量及び計算

検量線から水銀の量を求め、乾燥試料当たりの水銀の濃度(mg Hg/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 硝酸-過マンガン酸カリウム還流分解法 [原子吸光法]



5.14.1.2 硝酸－硫酸－過マンガン酸カリウム分解法

(1) 測定方法の概要

三角フラスコまたはケルダールフラスコを用い、硝酸、硫酸及び過マンガン酸カリウムにより温水浴中で分解処理を行う方法で、試料中の有機物等の分解が容易で、加熱操作中に加えた過マンガン酸カリウムの色が消えない試料に適用する。

(2) 試薬

- a) ペルオキシ二硫酸カリウム溶液(50g/L)：JIS K 8253 に規定するペルオキシ二硫酸カリウム 50g を水に溶かして 1L とする⁽⁸⁾。
- b) その他：5.14.1.1(2)試薬と同じ。

注(8) JIS K 8252 に規定するペルオキシ二硫酸アンモニウムを用いてもよい。いずれも溶液中の水銀は 1.0 μ g/L 以下とする。

(3) 器具及び装置

- a) 分解フラスコ：三角フラスコ 300mL またはケルダールフラスコ 300mL を用いる。
- b) その他：5.14.1.1(3)器具及び装置と同じ。

(4) 前処理操作

- ① II 3.1 の湿試料約 10g を 0.1g の桁まではかり取り、これを分解フラスコに入れ、水を加えて約 50mL とする。
- ② 分解フラスコを冷水で冷やしながら、硝酸 20mL を少しずつ加え静かに混合した後、硫酸(1+1)20mL を少しずつ加える。
- ③ フラスコ内の反応が止むまで冷水中で放置した後、過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)20mL を加えて振り混ぜ、室温で約 15 分間放置する。
- ④ 過マンガン酸カリウムの色が消えたときは、溶液の赤紫色が 15 分間持続するまで、過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)を少量ずつ加える。
- ⑤ ペルオキシ二硫酸カリウム溶液(50g/L)10mL を加え、約 95℃以上の水浴中に分解フラスコ溶液部分を浸して 2 時間加熱する⁽⁹⁾。
- ⑥ 以下、5.14.1.1(4)④以後の試験操作と同様に行う。

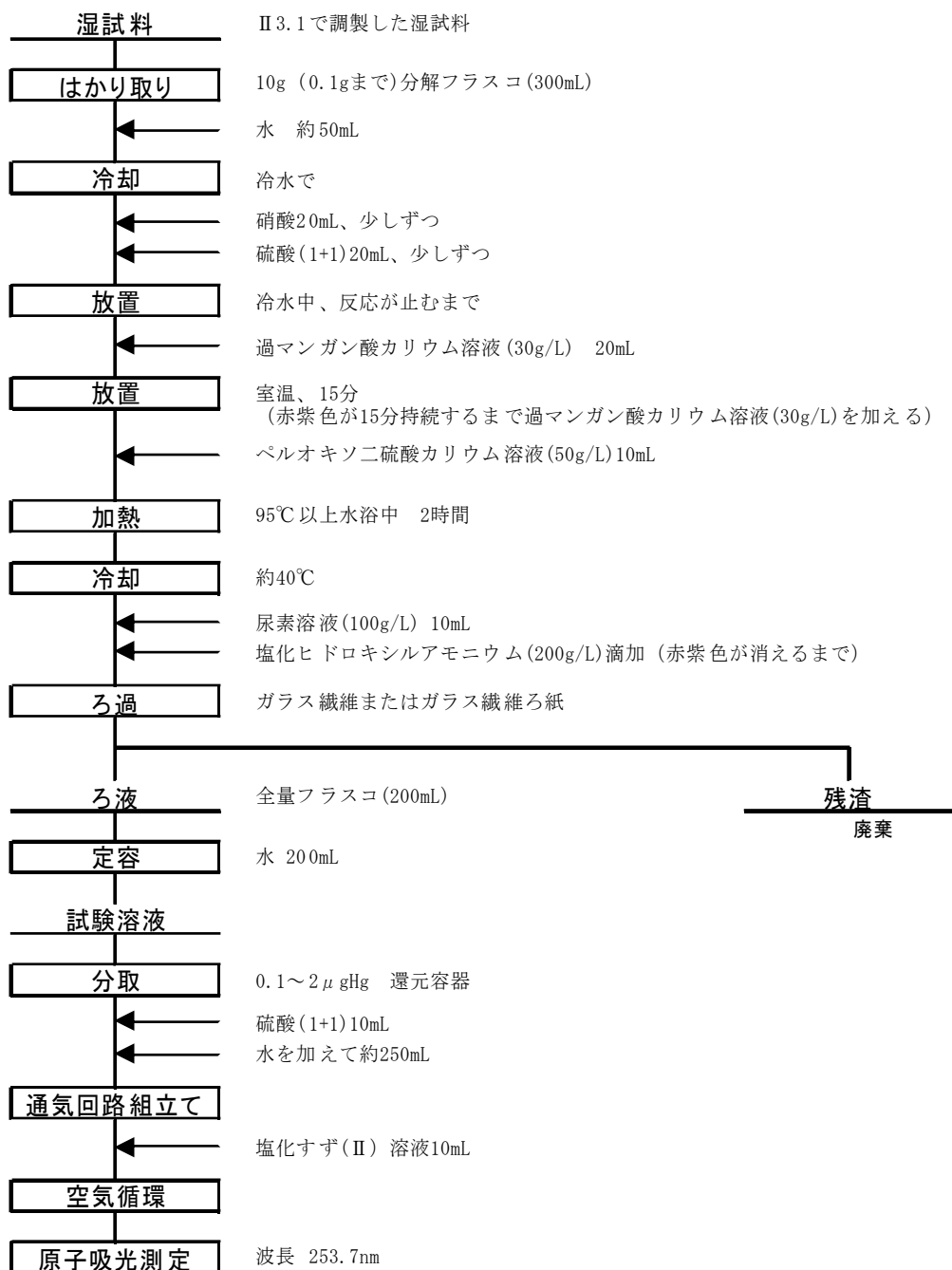
注(9) この加熱操作中に過マンガン酸の色が消えた場合は過マンガン酸カリウム溶液(30g/L)を追加してもよい。

(5) 測定

- a) 測定条件
5.14.1.1(5)a)による。
- b) 検量線
5.14.1.1(5)b)による。
- c) 試料の測定
 - ① 5.14.1.1(5)c)①～④と同様に操作を行う。
 - ② 空試験として分解フラスコに水 50mL を入れ(4b)～f)の操作及び①の操作について試験溶液と同様に行って指示値を読み、試験溶液について得た指示値を補正する。
- d) 定量及び計算
検量線から水銀の量を求め、乾燥試料当たりの水銀の濃度(mgHg/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 硝酸－硫酸－過マンガン酸カリウム分解法 [原子吸光法]



5.14.2 アルキル水銀（II）化合物

アルキル水銀（II）化合物の定量は、アルキル水銀（II）化合物のうち、エチル水銀（II）化合物及びメチル水銀（II）化合物を対象とし、水銀の量で表示する。定量にはガスクロマトグラフ法を適用する。分析操作上はアルカリ分解－トルエン抽出法が使いやすい。アルカリ処理－ジチゾントルエン抽出法はアルキル水銀（II）化合物を効率よく抽出することができる。

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。

5.14.2.1 アルカリ処理－トルエン抽出法

(1) 測定方法の概要

アルカリ分解後、酸性にしてトルエンで抽出し、中和後 L-システインで逆抽出し、再び酸性にしてトルエンで抽出したものをガスクロマトグラフで測定して定量する。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 水酸化カリウムのエタノール溶液 (1mol/L)：JIS K 8574 に規定する水酸化カリウム 56.11g をエタノールに溶解して全量 1000mL とする。水酸化カリウムを四フッ化エチレン樹脂被覆磁気回転子とマグネチックスターラーを用いて溶解させる。使用時に調製する。
- c) 塩酸：JIS K 8180 に規定するもの。ただし、予期保持時間付近にピークを生じないもの。
- d) 臭化水素酸：JIS K 8509 に規定するもの。ただし、予期保持時間付近にピークを生じないもの。
- e) 塩化銅（I）粉末：JIS K 8138 に規定するもの
- f) トルエン：JIS K 8680 に規定するもの。ただし、予期保持時間付近にピークを生じないもの。残留農薬試験用。300mL を約 1mL に濃縮し、その 2～5 μ L について予期保持時間付近にピークを生じないもの。
- g) 塩化ナトリウム溶液 (200g/L)：JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム 200g を水に溶かして 1L とする。予期保持時間付近にピークを生じないもの。
- h) 臭化ナトリウム (200g/L)：JIS K 8514 に規定する臭化ナトリウム 200g を水に溶かして 1L とする。予期保持時間付近にピークを生じないもの。
- i) L-システイン酢酸ナトリウム混合溶液：JIS K 8470 に規定する L-システイン塩酸塩一水和物 1g、JIS K 8371 に規定する酢酸ナトリウム三水和物 0.8g 及び JIS K 8987 に規定する硫酸ナトリウム 12.8g を水に溶かして 100mL とする。予期保持時間付近にピークを生じないもの。
- j) 塩化エチル水銀標準液 (100 μ gHg/mL) または塩化メチル水銀標準液 (100 μ gHg/mL)：クロロエチル水銀（II）[塩化エチル水銀（II）] 13.2mg またはクロロメチル水銀（II）[塩化メチル水銀（II）] 12.5mg を少量のトルエンに溶かし、全量フラスコ 100mL に移し入れ、トルエンを標線まで加える。密栓して冷暗所にて保存する。
- k) 塩化エチル水銀標準液 (1 μ gHg/mL) または塩化メチル水銀標準液 (1 μ gHg/mL)：塩化エチル水銀標準液 (100 μ gHg/mL) または塩化メチル水銀標準液 (100 μ gHg/mL) 1mL を全量フラスコ 100mL に取り、トルエンを標線まで加える。密栓して冷暗所にて保存する。
- l) L-システイン－塩酸塩水溶液 (0.1 g/L)：JIS K 8470 に規定する L-システイン塩酸塩一水和物 5mg を 0.1mol/L NaOH 5mL に溶解する。使用時に調製する。
- m) 塩化エチル水銀・システイン溶液 (0.1 μ gHg/mL) または塩化メチル水銀・システイン溶液 (0.1 μ gHg/mL)：塩化エチル水銀標準液 (1 μ gHg/mL) または塩化メチル水銀標準液 (1 μ gHg/mL)

Hg/mL)0.5mL を L-システイン-塩酸塩水溶液(0.1g/L)5mL と 3 分間振り混ぜて、1200rpm で 3 分間遠心分離後、トルエン層は捨てる。冷蔵庫で 1 ヶ月保存できる。

(3) 器具及び装置

- a) 共栓付遠沈管：容量 50mL のものであって、あらかじめトルエンで洗浄したもの
- b) 振とう機
- c) 遠心分離機：3000rpm で遠心分離可能なもの。定温 (約 15℃) に保てる機種が望ましい。
- d) 分液ロート：50mL、500mL 及び 20~30mL。コックにワセリンなどを塗布しない。
- e) 共栓付試験管：5~10mL
- f) マイクロシリンジ：1~10 μ L
- g) ガスクロマトグラフ (GC)
 - ① カラム用管：ガラス製、内径 3mm、長さ 400~1500mm
 - ② カラム充てん剤：酸洗浄した後、シラン処理⁽¹⁾を行った粒径 180~250 μ m の耐火れんが⁽²⁾ にエステル系固定相液体 5~25% を含浸させたもの。または、これと同等以上の性能をもつもの。
 - ③ 検出器：電子捕獲検出器またはこれと同等以上の性能をもつもの
 - ④ キャリヤーガス：JIS K 1107 に規定する高純度窒素 2 級(99.99 v/v %以上)、流量 30~80mL/min
 - ⑤ 注入口温度：140~240℃
 - ⑥ カラム温度：130~180℃
 - ⑦ 検出器温度：140~200℃
 - ⑧ 装置の感度：上記条件で塩化メチル水銀 (または塩化エチル水銀) を水銀(Hg)として 40ng 注入したときの S/N 比が 3 以上とする。

注(1) ジメチルクロロシランのトルエン溶液(1vol%)中に担体を浸し、水浴上で約 1 時間保った後、乾燥する。この処理をした担体が市販されている。また、あらかじめ担体に 5~10% の臭化カリウムまたは塩化ナトリウム (予期保持時間付近にピークを生じないもの) を含浸させた後、液相を被覆したものをを用いると鋭いピークが得られる。

注(2) 珪藻土を主成分とした耐火温度 1100℃のれんが

参考 カラム充てん剤の市販品には、耐火れんがとしてクロモソルブWまたはこれと同等の性能をもつものを担体とし、これにエステル系固定相液体としてこはく酸ジエチレングリコールなどを含浸させたものがある。

(4) 前処理操作

- ① II 3.1 の湿試料約 10g を 0.1g の桁まではかり取り、共栓付遠沈管 50mL に入れ、水酸化カリウムのエタノール溶液(1mol/L)30mL を加えて、30 分間振とうする。その後、3000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄液を回収する。
- ② さらに、水酸化カリウムのエタノール溶液(1mol/L) 20mL を加えて、10 分間振り混ぜ、3000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄液を回収し、抽出液を合わせる。
- ③ この抽出液に塩酸(1+1)⁽³⁾10mL と水 40mL を加え、酸性溶液にして、窒素を 100mL/分で 5 分間通気する。
- ④ 塩化銅粉末 100mg と水 100mL を加え、トルエン 40mL を加え約 5 分間激しく振り混ぜ、静置する。
- ⑤ 上層のトルエン層を分離⁽⁴⁾し、分液ロートに入れる。
- ⑥ 水層に再びトルエン 40mL を加えて約 5 分間激しく振り混ぜ、静置する。(e)と同様に操

作してトルエン層を分離する。

- ⑦ トルエン層を合わせ、塩化ナトリウム溶液 (200g/L)20mL を加え、約 1 分間振り混ぜてトルエン層を洗浄し⁽⁵⁾、静置後、水層を捨てる。
- ⑧ トルエン層に L-システイン-酢酸ナトリウム混合溶液 8mL を加え、約 2 分間激しく振り混ぜ、放置後、水層を分液ロート 50mL に移す。
- ⑨ 水層に塩酸 2mL とトルエン 5mL を加えて約 2 分間激しく振り混ぜ、静置後、水層を捨て、トルエン層を共栓試験管に移す⁽⁶⁾。これを試験溶液とする。

注(3) 塩酸(1+1)の代わりに臭化水素酸(1+1)を用いてもよい。その場合は、塩酸、塩化ナトリウムをそれぞれ臭化水素酸、臭化ナトリウムに代える。標準液も臭素化を行う。

注(4) 分離しにくいときは、遠心分離機を用いてもよい。遠沈管はふた付のものを用いる。

注(5) 多量の無機水銀が存在する場合は電子捕獲検出器を用いたとき、メチル水銀の位置に無機水銀によるピークを生じることがあるので、洗浄を繰り返す。またトルエン層に塩酸が残留すると L-システインによるアルキル水銀の逆抽出が不完全になるので、洗液が中性になるまで洗浄を繰り返す。

注(6) 水分が存在するとガスクロマトグラフに注入したとき異常ピークを生じることがあるので、硫酸ナトリウム約 1g を加えて振り混ぜて脱水する。

(5) 測定

a) ガスクロマトグラフの分析条件の設定

ガスクロマトグラフの分析条件の設定を行う。ガスクロマトグラフ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。キャピラリーカラムも使用できる。

① パックドカラム

カラム： ガラス製（内径 3mm、長さ 400～1500mm）

担体： クロモソルブ W（180～250 μ m、シラン処理）

液相： コハク酸ジエチレングリコール（5～25%）

カラム温度： 130～180 $^{\circ}$ C

注入口温度： 180 $^{\circ}$ C

キャリアーガス： N₂、30～80mL/min

検出器： 電子捕獲検出器（ECD）

② キャピラリーカラム

使用カラム： アルキレングリコールフタル酸エステルポリマー、内径 0.53mm、長さ 15m、液相膜厚 1.5 μ m、例えば、HR-Thermon-HG など（備考 1）

カラム温度： 140～160 $^{\circ}$ C

キャリアーガス： N₂、4.5mL/min

検出器： 電子捕獲検出器（ECD）

b) 検量線

湿泥試料の代わりに共栓付遠沈管 50mL に塩化エチル水銀・システイン溶液(0.1 μ gHg/mL)または塩化メチル水銀・システイン溶液(0.1 μ gHg/mL)を検出器の感度に応じて段階的に加え、以下、(4)①～⑨の操作を行い、塩化エチル水銀（II）または塩化メチル水銀（II）に相当する水銀(Hg)の量と指示値との関係線を作成する。

c) 試料の測定

- ① マイクロシリンジを用い、(4)i)で得た試験溶液の一定量をガスクロマトグラフに注入し、ガスクロマトグラムを記録する。
- ② 塩化エチル水銀（II）または塩化メチル水銀（II）の保持時間⁽⁷⁾に相当する位置のピーク

について、指示値(8)を読み取る(9)。

- ③ 測定の結果得られたピークがエチル水銀化合物またはメチル水銀化合物によるものかを判定するため、測定に使用した試験溶液 1mL を別の共栓付試験管に取り、L-システイン-酢酸ナトリウム混合溶液 1mL を加えて約 2 分間激しく振り混ぜ、放置する。
- ④ 上部のトルエン層から、先にガスクロマトグラフに注入したトルエン層と同量のをマイクロシリンジを用い、ガスクロマトグラフに注入する。この結果、先に得られたピークが消滅した場合には、先のピークはエチル水銀化合物（II）またはメチル水銀化合物（II）によるものと判定する。
- ⑤ 空試験として水 10mL を取り、(4)①～④の操作を行って指示値を読み取り、試験溶液について得た指示値を補正する。

d) 定量及び計算

検量線から水銀の量を求め、アルキル水銀（II）化合物の濃度を乾燥試料当たりの水銀の濃度 (mgHg/kg)として算出する。

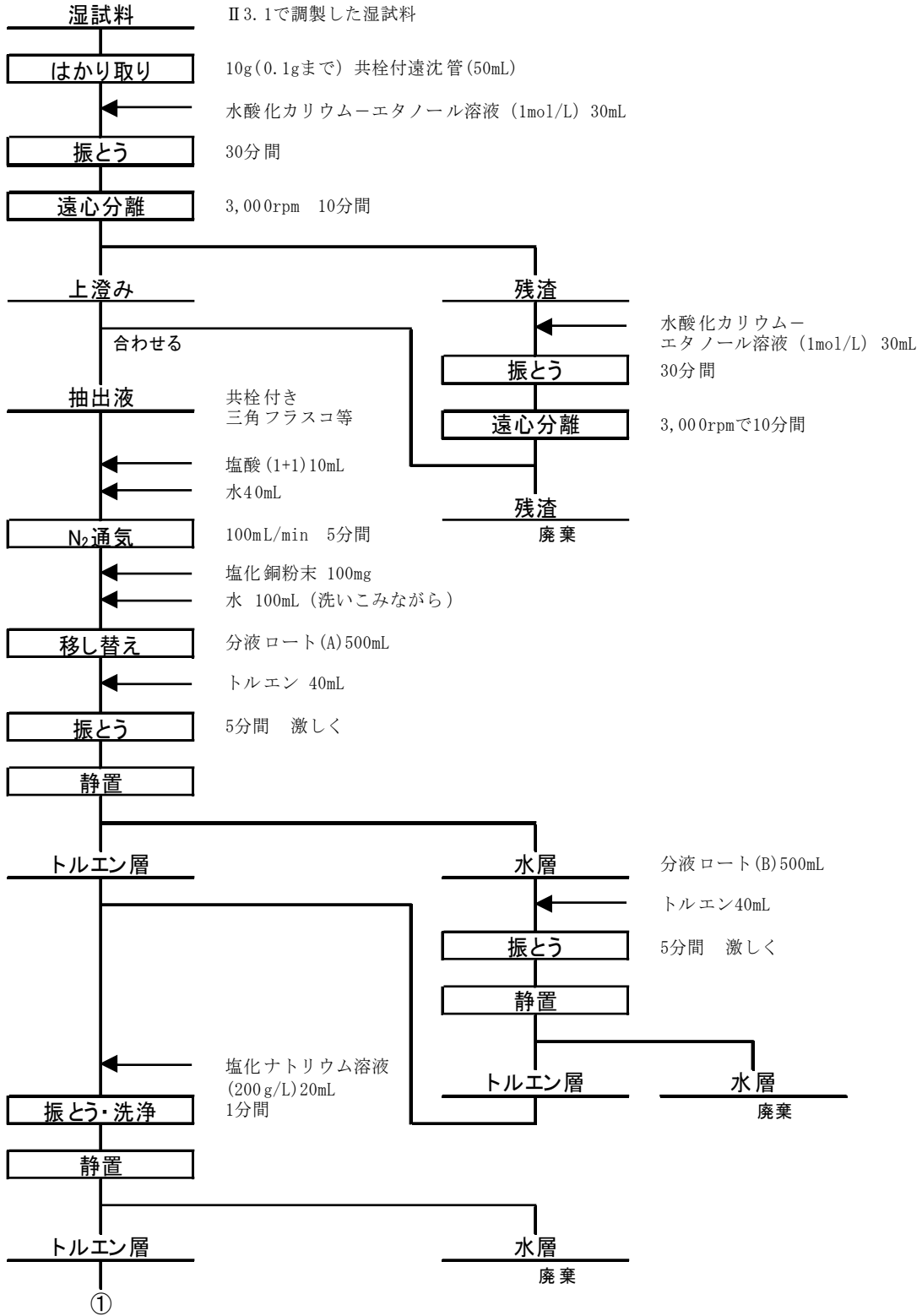
注(7) 操作において塩酸を使用するため、エチル水銀（II）化合物またはメチル水銀（II）化合物は、ガスクロマトグラフ内ではそれぞれ塩化エチル水銀（II）または塩化メチル水銀（II）として挙動する。

注(8) ピーク高さまたはピーク面積

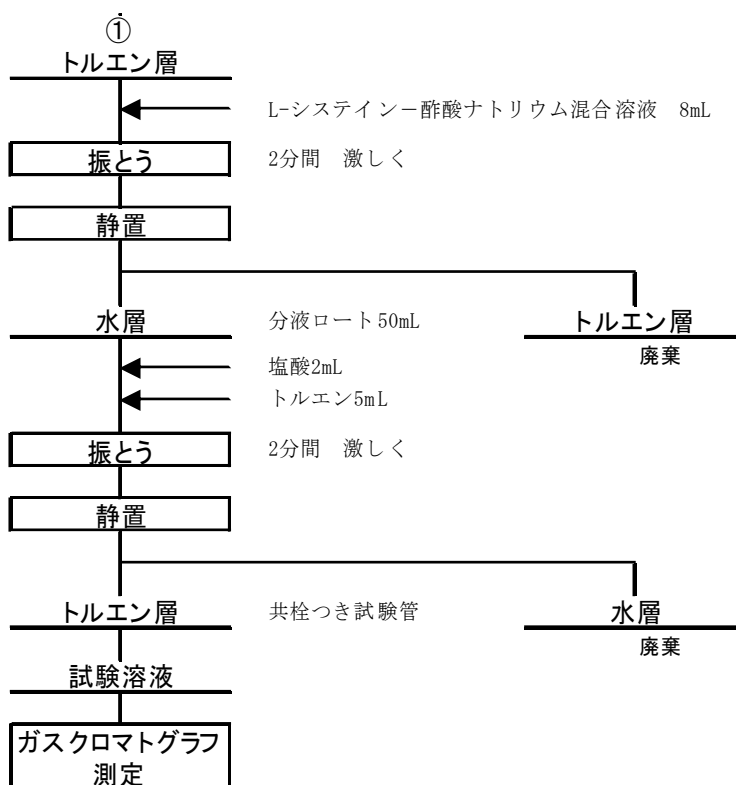
注(9) 測定時に標準液の一定量を注入して検出器の感度の経時変化を補正する。また、ガスクロマトグラフへの注入量と、得られる指示値との関係が直線となる範囲をあらかじめ求めておき、測定される指示値がこの範囲内となるように注入量を調節する。

(6) 分析フローシート

a) アルカリ処理-トルエン抽出法



b) アルカリ処理—トルエン抽出法（つづき）



5.14.2.2 アルカリ処理—ジチゾントルエン抽出法

(1) 測定方法の概要

アルカリ分解後、酸性にしてジチゾン—トルエンで抽出し、クリーンアップ・逆抽出の操作後、再びジチゾン—トルエンで抽出し、ガスクロマトグラフで測定して定量する。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 水酸化カリウムのエタノール溶液(1mol/L)：5.14.2.1 (2)b)による。
- c) 塩酸：5.14.2.1 (2)c)による。
- d) 塩化銅（I）粉末：5.14.2.1 (2)e)による。
- e) トルエン：5.14.2.1 (2)f)による。
- f) 塩化ナトリウム溶液(200g/L)：5.14.2.1 (2)g)による。
- g) L-システイン-酢酸ナトリウム混合溶液：5.14.2.1 (2)i)による。
- h) 塩化エチル水銀標準液(100 μgHg/mL)または塩化メチル水銀標準液(100 μgHg/mL)：5.14.2.1(2)j)による。
- i) 塩化エチル水銀標準液(1 μgHg/mL)または塩化メチル水銀標準液(1 μgHg/mL)：5.14.2.1(2)k)による。
- j) L-システイン-塩酸塩水溶液(0.1g/L)：5.14.2.1(2)l)による。
- k) 塩化エチル水銀・システイン溶液(0.1 μgHg/mL)または塩化メチル水銀・システイン溶液(0.1 μgHg/mL)：5.14.2.1(2)m)による。
- l) ジチゾントルエン溶液(0.1g/L)：JIS K 8490 に規定するジチゾン 0.011g をトルエン

100mL に溶かす。ただし、使用前に必要な分を次に示す方法で精製する。試料検体数に必要なジチゾン-トルエン溶液(0.1g/L)の量を計算し、分液ロートに移し入れ、トルエンで洗浄した 0.1mol/L NaOH を半分量になるよう加え振り混ぜ、ジチゾンの水層に移行させる。分離のために 3 分間暗所に保管し、ガラス容器に分液ロートの下層 (オレンジ色) の部分を集める。トルエンで洗浄した 1mol/L 塩酸溶液で中和し (オレンジ色→黒緑色)、(2)e)のトルエンを最初に分取したジチゾン-トルエン溶液と同量加えて、ジチゾン-トルエン層に移行させる。暗所にて静置後、水層を捨て、使用するまで密栓して暗所にて保存する。使用時に調製する。

- m) **EDTA・4Na 水溶液(200g/L)** : エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム四水和物 40g に水を加えて 200mL とする。冷暗所にて保存し、使用前にトルエンで洗浄する。
- n) **硫化ナトリウム溶液(5mg/L)** : JIS K 8949 に規定する硫化ナトリウム九水和物 0.15g を水 10mL に溶かす(この水溶液の保存期間は 1 カ月間)。使用直前にトルエンで洗浄し、その 100 μ L にトルエンで洗浄した 0.1mol/L NaOH 50mL とエタノール 50mL を加える。
- o) **フロリジルカートリッジカラム** : 内径 8mm×高さ 200mm 程度のカラムにクロマトグラフィ用合成ケイ酸マグネシウム [フロリジル 60-100mesh (130°C で 2~3 時間活性化させ、デシケーター内で保存)] 0.5g、無水硫酸ナトリウム (500°C で 2~3 時間焼いてデシケーター内で保存) 0.5g の順に充てんしたもの。または同等品
- p) **WALPOLE' s BUFFER** : 1mol/L CH₃COONa 200mL、水を 600mL、1mol/L HCl 約 200mL を混ぜて pH3 に調節する。冷暗所にて保存し、使用直前にトルエンで洗浄する。
- q) **ヒドロキシルアミン塩酸塩溶液(200g/L)** : ヒドロキシルアミン塩酸塩 20g を水に溶かし、全量 100mL としたもの。使用直前にトルエンで洗浄する。

(3) 器具及び装置

- a) **共栓付遠沈管** : 5.14.2.1(3)a)による。
- b) **振とう機**
- c) **遠心分離機** : 5.14.2.1(3)c)による。
- d) **分液ロート** : 5.14.2.1(3)d)による。
- e) **共栓付試験管** : 5.14.2.1(3)e)による。
- f) **マイクロシリンジ** : 5.14.2.1(3)f)による。
- g) **ガスクロマトグラフ** : 5.14.2.1(3)g)による。充てん剤の注入口側に数 cm 程度塩化ナトリウムを積層させておくか、注入口のインサートに少量の塩化ナトリウムを入れておく。

(4) 前処理操作

- ① II 3.1 で調製した湿試料約 0.2~0.5g を 0.001g の桁まではかり取り、共栓付遠沈管 50mL に入れ、水酸化カリウムのエタノール溶液(1mol/L)10mL を加え、ガラス棒で攪拌分散させ、さらに超音波照射器を用いて 10 分間超音波抽出を行った後、10 分間振とう抽出する。
- ② 1mol/L 塩酸 (使用前にトルエンで洗浄したもの) を 10mL を加え、マグネチックスターラーで攪拌しながら、窒素ガスを 100mL/min で 5 分間通気する。
200g/L EDTA-4Na 水溶液 2mL、200g/L ヒドロキシルアミン塩酸塩 2mL の順に加え、5 分間振り混ぜる。
- ③ 精製した 0.1g/L ジチゾン-トルエン溶液 5mL で 3 分間振り混ぜ、2500rpm で 3 分間遠心分離する。
- ④ 有機溶媒層を 4mL 以上分取し、フロリジルカラムを通過させ、溶出液を円錐型共栓付遠沈管に受ける。
- ⑤ 1mol/L NaOH 3mL (使用前にトルエンで洗浄したもの) を加え、3 分間振り混ぜ、1200rpm で 3 分間遠心分離後、過剰のジチゾンが移行した下層 (アルカリを加えることに

よって過剰のジチゾンがグリーンからオレンジ色に変化する）を吸引で捨てる。この操作をもう1度繰り返す。この操作においてジチゾンはできるだけ丹念に除去する。

- ⑥ トルエン層 3mL を 10mL 遠沈管に正確に分取し、硫化ナトリウム溶液(5mg/L)2mL で 3 分間振とうし、アルキル水銀を水層に逆抽出する。1200rpm で 3 分間遠心分離し、吸引で上層(有機溶媒層)を捨てる。
- ⑦ 水層にトルエン 2mL を加え、3 分間振り混ぜ、1200rpm で 3 分間遠心分離し、吸引で上層(有機溶媒層)を捨てる。
- ⑧ 1mol/L HCl を 3~5 滴ほど加えて、わずかに酸性にし（別に、硫化ナトリウム溶液 2mL に 0.1g/L ジチゾン-トルエン溶液を指示薬として加え、これに 1mol/L 塩酸を滴加して必要な塩酸の量を確認しておく）、窒素ガスを 50mL/min で 3 分間通気させながらかき混ぜ、Walpole's Buffer(pH3.00)を 2mL と精製した 0.1g/L ジチゾン-トルエン溶液 0.2~1.0mL、通常 0.5mL を加え、3 分間振り混ぜ、1200rpm で 3 分間遠心分離し、吸引で下層を捨てる。
- ⑨ 1mol/L NaOH 3mL を加え、3 分間振とうし、1200rpm で 3 分間遠心分離後、下層（アルカリを加えることによって過剰のジチゾンがグリーンからオレンジ色に変化する）を吸引で捨てる。この時、洗浄後のアルカリはできるだけ丹念に取り除くことが重要である。試験管の内壁に付着したアルカリもできるだけ除去するために、いったん静置後、アルカリ層を吸引除去して遠心分離を行い、再びアルカリを吸引除去するなどの操作をするとよい。
- ⑩ 1mol/L HCl を 2 滴加えて酸性にし、塩酸を分離させるために遠心分離を行い、上層の有機溶媒層を試験溶液とする。

(5) 測定

a) ガスクロマトグラフの分析条件の設定

5.14.2.1(5)a)による。

b) 検量線

湿泥試料の代わりに共栓付遠沈管 50mL に塩化エチル水銀・システイン溶液(0.1µgHg/mL)または塩化メチル水銀・システイン溶液(0.1µgHg/mL)を検出器の感度に応じて段階的に加え、以下、(4)①~⑩の操作を行い、塩化エチル水銀（II）または塩化メチル水銀（II）に相当する水銀(Hg)の量と指示値との関係線を作成する。

c) 試料の測定

- ① マイクロシリンジを用い、(4)⑩で得た試験溶液の一定量をガスクロマトグラフに注入し、ガスクロマトグラムを記録する。
- ② 塩化エチル水銀（II）または塩化メチル水銀（II）の保持時間⁽¹⁾に相当する位置のピークについて、指示値⁽²⁾を読み取る⁽³⁾。
- ③ 測定の結果得られたピークがエチル水銀化合物またはメチル水銀化合物によるものかを判定するため、測定に使用した試験溶液 1mL を別の共栓試験管に取り、L-システイン-酢酸ナトリウム混合溶液 1mL を加えて約 2 分間激しく振り混ぜ、放置する。
- ④ 上部のトルエン層から、先にガスクロマトグラフに注入したトルエン層と同量のものをマイクロシリンジを用い、ガスクロマトグラフに注入する。この結果、先に得られたピークが消滅した場合には、先のピークはエチル水銀化合物（II）またはメチル水銀化合物（II）によるものと判定する。
- ⑤ 空試験として水 2mL を取り、(4)①~⑩の操作を行って指示値を読み取り、試験溶液について得た指示値を補正する。

d) 定量及び計算

検量線から水銀の量を求め、アルキル水銀（II）化合物の濃度を乾燥試料当たりの水銀の濃度

II 5.14.2 アルキル水銀（II）化合物

(mgHg /kg)として算出する。

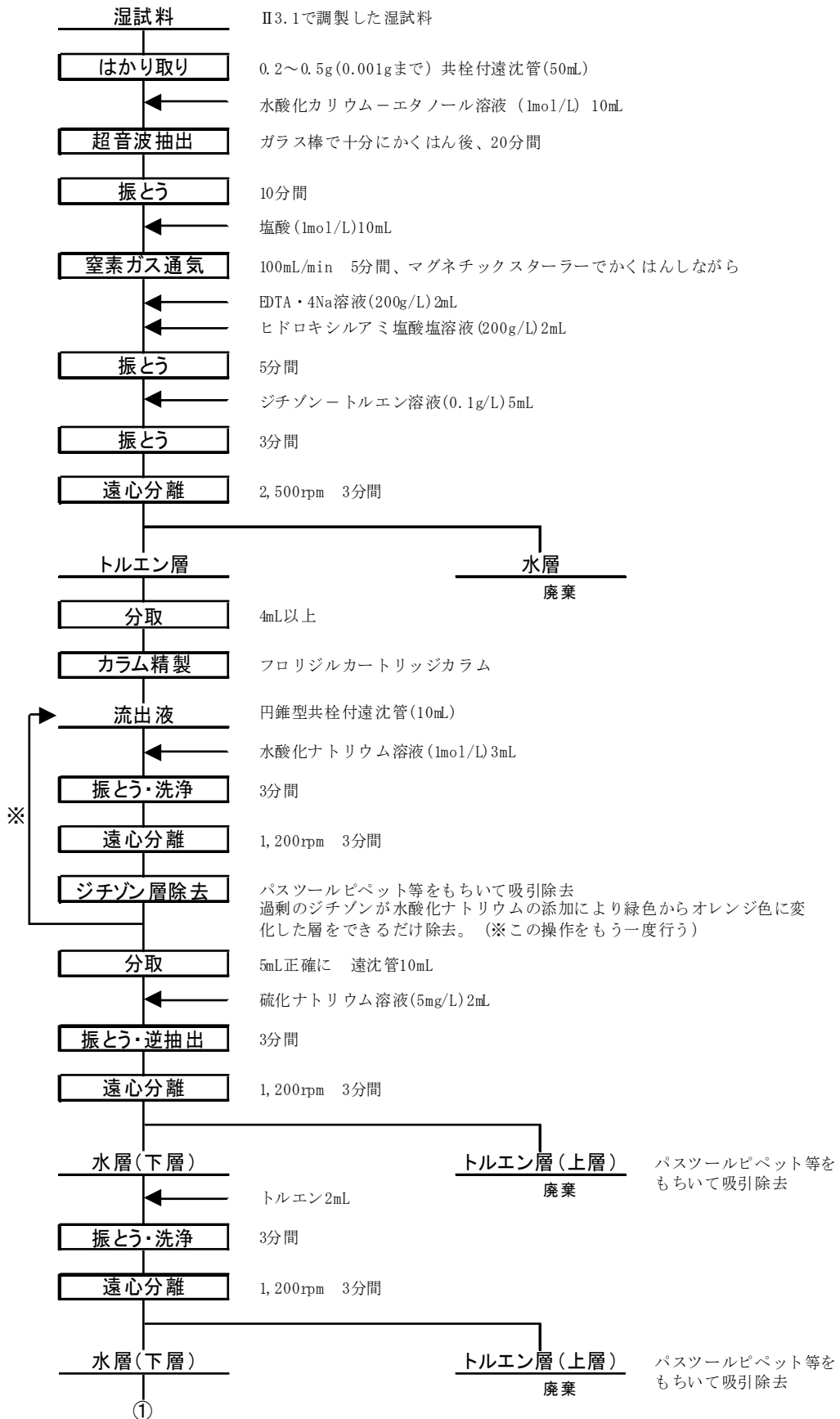
注(1) アルキル水銀のジチゾネートがガスクロマトグラフに注入と同時に Cl^- と反応し、エチル水銀（II）化合物またはメチル水銀（II）化合物は、ガスクロマトグラフ内ではそれぞれ塩化エチル水銀（II）または塩化メチル水銀（II）として挙動する。

注(2) ピーク高さまたはピーク面積

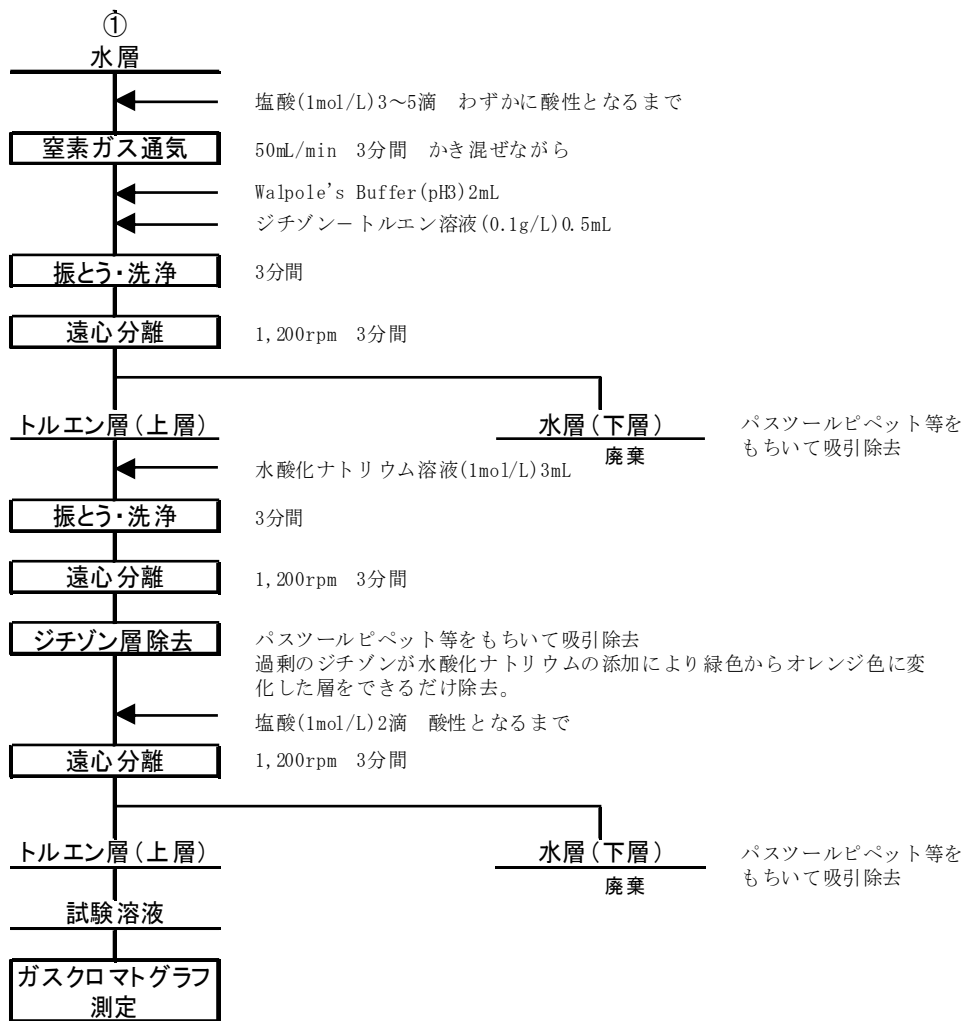
注(3) 測定時に標準液の一定量を注入して検出器の感度の経時変化を補正する。また、ガスクロマトグラフへの注入量と、得られる指示値との関係が直線となる範囲をあらかじめ求めておき、測定される指示値がこの範囲内となるように注入量を調節する。

(6) 分析フローシート

a) アルカリ処理—ジチゾントルエン抽出法



b) アルカリ処理—ジチゾントルエン抽出法 (つづき)



5.15 ベリリウム

5.15.1 電気加熱原子吸光法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、ベリリウムによる原子吸光を波長 234.9nm で測定してベリリウムを定量する。この方法は、共存する酸や塩類の影響を受けるため、定量方法は、標準添加法のみとする。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 硝酸：有害金属測定用または同等品
- c) ベリリウム標準液(1mgBe/mL)：硫酸ベリリウム四水和物 19.66g を全量フラスコ 1000mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加えた後、水を標線まで加える。市販のベリリウム標準液(1000mgBe/L)を用いてもよい。
- d) ベリリウム標準液(0.1mgBe/mL)：硫酸ベリリウム四水和物 1.966g を全量フラスコ 1000mL にとり、硝酸(1+1)20mL を加えた後、水を標線まで加える。市販のベリリウム標準液(100mgBe/L)を用いてもよい。
- e) ベリリウム標準液(1 μgBe/mL)：ベリリウム(0.1mgBe/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。さらにこの溶液の 10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。
- f) ベリリウム標準液(0.1 μgBe/mL)：ベリリウム標準液(1μgBe/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

(3) 器具及び装置

5.1.2(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

- 乾燥：100～120℃、30～40 秒
- 灰化：600～800℃、30～40 秒
- 原子化：2200～2700℃、3～6 秒
- 測定波長：234.9nm

b) 標準添加法による測定

- ① 試験溶液または測定溶液の適量⁽¹⁾をそれぞれ全量フラスコ 20mL に取り、ベリリウム標準液(0.1μgBe/mL)を加えないものと、0.2～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したものの⁽¹⁾とを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が 0.1～1mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える⁽²⁾。
- ② この溶液の一定量(10～50μL)⁽¹⁾⁽³⁾を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉で乾燥、灰化、原子化⁽⁴⁾して、波長 234.9nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む⁽⁵⁾。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液につい

て、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(1) 標準液を添加しない溶液と添加した溶液で作成する検量線が良好な直線性を示し、かつ標準液を添加しない溶液の指示値が最大量添加した溶液の指示値の半分程度となることが望ましい。

注(2) オートサンプラーに自動希釈機能や電気加熱炉内への標準液の分注機能がある場合は、それを使用して希釈、分注してもよい。

注(3) マトリックスモディファイヤーとして、例えば、硝酸パラジウム(II)溶液、硝酸マグネシウム溶液、りん酸二水素アンモニウム等を単独あるいは適宜組み合わせて適量添加することで良好な添加回収率が得られる場合がある。十分な検討を行い適切なマトリックスモディファイヤーを使用するとよい。

注(4) 乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(5) 引き続き①～②の操作を少なくとも3回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

c) 定量及び計算

ベリリウムの添加量と指示値との関係線を作成し、ベリリウムの量を求め、乾燥試料当たりのベリリウムの濃度(mgBe/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b) 測定

5.1.2(6)b)による。

5.15.2 ICP 質量分析法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ベリリウムと内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、ベリリウムの指示値と内標準元素の指示値との比を求めてベリリウムを定量する。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) 内標準液

① ロジウム標準液(1 μgRh/mL)：5.1.3(2)c)①による。

② レニウム標準液(1 μgRe/mL)：5.1.3(2)c)②による。

e) ベリリウム標準液(1 μg/mL)：5.15.1(2)d)による。

f) 混合標準液[(1 μgCd、1 μgPb、1 μgCu、1 μgZn、1 μgFe、1 μgMn、1 μgNi、1 μgMo、1 μgCr、1 μgBe、1 μgV、1 μgU)/mL]：5.1.3(2)e)による。

g) 混合標準液[50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、

50ngCr、50ngBe、50ngV、50ngU)/mL] : 5.1.3(2)①による。

(3) 器具及び装置

5.1.3(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数 : ベリリウム(9)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力 : 1.2～1.5kW

プラズマガス流量 : 15L/min

補助ガス流量 : 1.0L/min

キャリアーガス流量 : 1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b) 検量線

ベリリウム標準液(1 μ gBe/mL)⁽⁶⁾0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1 μ gRh/mL)及びレニウム標準液(1 μ gRe/mL)1mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度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 c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、ベリリウムの量に対する指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(6) 多元素を同時に定量する場合は、5.1.3 注(19)による。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液の適量⁽⁷⁾を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1 μ gRh/mL)及びレニウム標準液(1 μ gRe/mL)1mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、ベリリウムとロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値⁽⁸⁾を読み取り、ベリリウムの指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってベリリウムとロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得たベリリウムとロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(7) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(8) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1 5.1.3 備考 1 参照。ただし、ベリリウムの安定同位体は質量数 9 のみであり、スペクトル干渉の低減に測定質量数の変更はできない。

d) 定量及び計算

検量線からベリリウムの量を求め、乾燥試料当たりのベリリウムの濃度(mgBe/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)~b)による。

b) 測定

5.1.3(6)b)による。

5.15.3 ICP 発光分光分析法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ベリリウムと内標準元素の発光強度を測定してベリリウムを定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、必ず適切なバックグラウンド補正を行う。

(2) 試薬

a) **水**：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) **硝酸**：有害金属測定用または同等品

c) **インジウム標準液(50 μ gIn/mL)**：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルなインジウム標準液(1mg/mL)50mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d) **ベリリウム標準液(10 μ gBe/mL)**：5.15.1(2)c)のベリリウム標準液(0.1mgBe/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える

e) **混合標準液[(10 μ gCd、10 μ gPb、10 μ gCu、10 μ gZn、10 μ gFe、10 μ gMn、10 μ gNi、10 μ gMo、10 μ gCr、10 μ gBe、10 μ gV)/mL]**：5.1.4(2)f)による。

(3) 器具及び装置

5.1.4(3)a)~c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長⁽⁹⁾：ベリリウム (234.861nm(I), 313.042nm(II), 313.107nm(III))、
インジウム (158.637nm(II), 230.606nm(II), 325.609nm(I), 451.132nm(I))

高周波出力：1.2~1.5kW

プラズマガス流量：16L/min

補助ガス流量：0.5L/min

キャリアーガス流量：1.0L/min

注(9) 波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のインジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b) 検量線

ベリリウム標準液(10 μ gBe/mL)0.5~20mL⁽¹⁰⁾を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50 μ g/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度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 c)②の操作を行う。別に、水 20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得たベリリウムの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、ベリリウ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、試験溶液の測定時に行う。

注(10) 多元素を同時に定量する場合は 5.1.4 注(23)による。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液または測定溶液の適量⁽¹¹⁾を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液(50 μ gIn/mL)10mL を加え、酸濃度が 0.1~0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、ベリリウムとインジウムの発光強度を測定しベリリウムの発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②~⑥または 5.1.1(4)b)②~⑥の操作を行った空試験溶液について、①~②の操作を行って試料について得たベリリウムの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(11) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

備考 2 5.1.4 備考 3 参照。

備考 3 5.1.4 備考 4 参照。

d) 定量及び計算

検量線からベリリウムの量を求め、乾燥試料当たりのベリリウムの濃度(mgBe/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

分解、分離濃縮については 5.1.1(6)a)~c)、測定については 5.1.4(6)a)を参照。

5.16 バナジウム

5.16.1 電気加熱原子吸光法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、バナジウムによる原子吸光を波長 318.4nm で測定してバナジウムを定量する。この方法は、共存する酸や塩類の影響を受けるため、定量方法は、標準添加法のみとする。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 硝酸：有害金属測定用または同等品
- c) バナジウム標準液(1mgV/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のバナジウム(1000mgV/L)を用いる。
- d) バナジウム標準液(0.1mgV/mL)：c)のバナジウム標準液(1mgV/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。
- e) バナジウム標準液(1 μgV/mL)：e)のバナジウム標準液(0.1mgV/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL 取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

(3) 器具及び装置

5.1.2(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

- 乾燥：100～120℃、30～40 秒
- 灰化：600～800℃、30～40 秒
- 原子化：2200～2700℃、3～6 秒
- 測定波長：318.4nm

b) 標準添加法による測定

- ① 試験溶液または測定溶液の適量⁽¹⁾をそれぞれ全量フラスコ 20mL に取り、バナジウム標準液(1 μgV/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したもの⁽¹⁾とを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が 0.1～1mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える⁽²⁾。
- ② この溶液の一定量(10～50 μL)⁽¹⁾⁽³⁾を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉で乾燥、灰化、原子化⁽⁴⁾して、波長 318.4nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む⁽⁵⁾。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(1) 標準液を添加しない溶液と添加した溶液で作成する検量線が良好な直線性を示し、かつ標準液を添加しない溶液の指示値が最大量添加した溶液の指示値の半分程度となることが望ましい。

注(2) オートサンプラーに自動希釈機能や電気加熱炉内への標準液の分注機能がある場合は、それを使用して希釈、分注してもよい。

注(3) マトリックスモディファイヤーとして、例えば、硝酸パラジウム(II)溶液、硝酸マグネシウム溶液、りん酸二水素アンモニウム等を単独あるいは適宜組み合わせで適量添加することで良好な添加回収率が得られる場合がある。十分な検討を行い適切なマトリックスモディファイヤーを使用するとよい。

注(4) 乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(5) 引き続き①～②の操作を少なくとも3回繰り返す、指示値が合うことを確認する。

c) 定量及び計算

バナジウムの添加量と指示値との関係線を作成し、バナジウムの量を求め、乾燥試料当たりのバナジウムの濃度(mgV/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b) 測定

5.1.2(6)b)による。

5.16.2 ICP 質量分析法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、バナジウムと内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、バナジウムの指示値と内標準元素の指示値との比を求めてバナジウムを定量する。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) 内標準液

① ロジウム標準液(1 μgRh/mL)：5.1.3(2)c)①による。

② レニウム標準液(1 μgRe/mL)：5.1.3(2)c)②による。

e) バナジウム標準液(1 μg/mL)：5.16.1(2)d)による。

f) 混合標準液[(1 μgCd、1 μgPb、1 μgCu、1 μgZn、1 μgFe、1 μgMn、1 μgNi、1 μgMo、1 μgCr、1 μgBe、1 μgV、1 μgU)/mL]：5.1.3(2)e)による

g) 混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngCr、50ngBe、50ngV、50ngU)/mL]：5.1.3(2)f)による。

(3) 器具及び装置

5.1.3(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定**a) 測定条件**

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：バナジウム(51)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力：1.2~1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリアーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b) 検量線

バナジウム標準液(1 μ gV/mL)⁽⁶⁾0.1~10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1 μ gRh/mL)及びレニウム標準液(1 μ gRe/mL)1mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度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 c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、バナジウムの量に対する指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(6) 多元素を同時に定量する場合は、5.1.3 注(19)による。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液の適量⁽⁷⁾を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1 μ gRh/mL)及びレニウム標準液(1 μ gRe/mL)1mL を加え、酸濃度が 0.1~0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、バナジウムとロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値⁽⁸⁾を読み取り、バナジウムの指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②~⑥または 5.1.1(4)b)②~⑥の操作を行った空試験溶液について、①~②の操作を行ってバナジウムとロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得たバナジウムとロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(7) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(8) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1 5.1.3 備考 1 参照。ただし、バナジウムの安定同位体は質量数 51 のみであり、スペクトル干渉の低減に測定質量数の変更はできない。

備考 2 バナジウムの測定では、例えば、質量数 51 で多原子イオン $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}$ 、 $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ 等によるスペクトル干渉が起り得る。コリジョン・リアクションセルを備えた装置においては、それらを使用してスペクトル干渉を除去または低減できる場合があるので、コリジョン・リアクションガスの種類等の条件を確認し効果が認められる場合は使用

してもよい。

d) 定量及び計算

検量線からバナジウムの量を求め、乾燥試料当たりのバナジウムの濃度(mgV/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)~b)による。

b) 測定

5.1.3(6)b)による。

5.16.3 ICP 発光分光分析法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、バナジウムと内標準元素の発光強度を測定してバナジウムを定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、必ず適切なバックグラウンド補正を行う。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) **インジウム標準液(50 μgIn/mL)**：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルなインジウム標準液(1mg/mL)50mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d) **バナジウム標準液(10 μgV/mL)**：5.16.1(2)c)のバナジウム標準液(0.1mgV/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える

e) **混合標準液[(10 μgCd、10 μgPb、10 μgCu、10 μgZn、10 μgFe、10 μgMn、10 μgNi、10 μgMo、10 μgCr、10 μgB、10 μgBe、10 μgV) /mL]**：5.1.4(2)f)による。

(3) 器具及び装置

5.1.4(3)a)~c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長⁽⁹⁾：バナジウム (289.332nm(II), 290.882nm(II), 292.403nm(II), 309.311nm(II))、インジウム (158.637nm(II), 230.606nm(II), 325.609nm(I), 451.132nm(I))

高周波出力：1.2~1.5kW

プラズマガス流量：16L/min

補助ガス流量：0.5L/min

キャリアーガス流量：1.0L/min

注(9) 波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のインジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線を、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b) 検量線

バナジウム標準液(10 μ gV/mL)0.5~20mL⁽¹⁰⁾量フラスコ 100mL に段階的に取り、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 20mL を全量フラスコに取り、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、c)②の操作を行って標準液について得た発光強度を補正し、バナジウ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、試験溶液の測定時に行う。

注(10) 元素を同時に定量する場合は 5.1.4 注(23)による。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液または測定溶液の適量⁽¹¹⁾を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液(50 μ gIn/mL)10mL を加え、酸濃度が 0.1~0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、バナジウムとインジウムの発光強度を測定しバナジウムの発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②~⑥または 5.1.1(4)b)②~⑥の操作を行った空試験溶液について、①~②の操作を行って試料について得たバナジウムの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(11) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

備考 2 5.1.4 備考 3 参照。

備考 3 5.1.4 備考 4 参照。

d) 定量及び計算

検量線からバナジウムの量を求め、乾燥試料当たりのバナジウムの濃度(mgV/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)~b)による。

b) 測定

5.1.4(6)b)による。

5.17 ウラン

5.17.1 ICP 質量分析法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ウランと内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、ウランの指示値と内標準元素の指示値との比を求めてウランを定量する。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 硝酸：有害金属測定用または同等品
- c) 内標準液
 - ① ロジウム標準液(1 μgRh/mL)：5.1.3(2)c)①による。
 - ② レニウム標準液(1 μgRe/mL)：5.1.3(2)c)②による。
- e) ウラン標準液(0.1mgU/mL)：酢酸ウラニル(VI)二水和物 0.1773mg を硝酸(0.2mol/L)に溶かし全量フラスコ 1000mL に移し入れ、硝酸(0.2mol/L)を標線まで加える。
- f) ウラン標準液(1 μg/mL)：ウラン標準液(0.1mgU/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。
- g) 混合標準液[(1 μgCd、1 μgPb、1 μgCu、1 μgZn、1 μgFe、1 μgMn、1 μgNi、1 μgMo、1 μgCr、1 μgBe、1 μgV、1 μgU)/mL]：5.1.3(2)e)による。
- h) 混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngCr、50ngBe、50ngV、50ngU)/mL]：5.1.3(2)f)による。

(3) 器具及び装置

5.1.3(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)a)湿式分解法または5.1.1(4)b)圧力容器法(参考法)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：ウラン(238)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリアーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b) 検量線

ウラン標準液(1 μgU/mL)⁽²⁾0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1 μgRh/mL)及びレニウム標準液(1 μgRe/mL)1mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度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 c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、ウランの量に対する指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験

溶液の測定時に行う。

注(2) 多元素を同時に定量する場合は、混合標準液[$1\mu\text{gCd}$ 、 $1\mu\text{gPb}$ 、 $1\mu\text{gCu}$ 、 $1\mu\text{gZn}$ 、 $1\mu\text{gFe}$ 、 $1\mu\text{gMn}$ 、 $1\mu\text{gNi}$ 、 $1\mu\text{gMo}$ 、 $1\mu\text{gCr}$ 、 $1\mu\text{gBe}$ 、 $1\mu\text{gV}$ 、 $1\mu\text{gU}$]/mL]または混合標準液[(50ngCd 、 50ngPb 、 50ngCu 、 50ngZn 、 50ngFe 、 50ngMn 、 50ngNi 、 50ngMo 、 50ngCr 、 50ngBe 、 50ngV 、 50ngU)/mL]を段階的に取り、内部標準液としてロジウム($1\mu\text{g}/\text{mL}$)及びレニウム($1\mu\text{g}/\text{mL}$)を各 5mL 加え、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液の適量⁽³⁾を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液($1\mu\text{gRh}/\text{mL}$)及びレニウム標準液($1\mu\text{gRe}/\text{mL}$)1mL を加え、酸濃度が 0.1~0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して、ウランとロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値⁽⁴⁾を読み取り、ウランの指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②~⑥または 5.1.1(4)b)②~⑥の操作を行った空試験溶液について、①~②の操作を行ってウランとロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得たウランとロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(3) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合、100mL 定容後 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(4) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1 5.1.3 備考 1 参照。

d) 定量及び計算

検量線からウランの量を求め、乾燥試料当たりのウランの濃度(mgU/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)~b)による。

b) 測定

5.1.3(6)b)による。