

# 平成20年度環境測定分析精度管理

## ブロック会議

### 環境測定分析における砒素、セレン等 の測定について

- (1) 砒素、セレンの測定方法
- (2) 砒素、セレンに関する調査結果例
- (3) 砒素、セレンの測定における留意点、過去のQ & A等
- (4) 参考(その他の測定方法例)

# (1) 砒素、セレンの測定方法

## 砒素、セレンの主な測定方法について

公定法の多くは、JIS K 0102 (工場排水試験方法) に従って測定する

例えば、

水質 JIS K 0102 (工場排水試験方法) に従って測定

水質 (公共用水域) 環境基準 : 昭和46年環境庁告示第59号

地下水環境基準 : 平成9年環境庁告示第10号

水質環境基準に規定する基準、測定方法と概略同じ

排水基準 : 昭和49年環境庁告示第63号 (検定方法に係る告示)

その他、

例えば、土壌では、

検液 (溶出液等) を調整後、水質と同様に、

JIS K 0102 (工場排水試験方法) に従って測定

(土壌環境基準、土壌汚染対策法)

## JIS K 0102 (2008) の改正について

「<http://www.jisc.go.jp/app/pager?id=55969>」

( 制定改正JIS概要 ) より

主な改正点は、次のとおりである。

- ・色度については、三波長を用いる方法を追加。
- ・**ふっ素化合物**，りん化合物，アンモニウムイオン，カルシウム及びマグネシウムは**イオンクロマトグラフ法を追加**
- ・アンモニウムイオンは、インドフェノール青（サリチル酸）吸光光度法を追加。
- ・アルミニウム，ニッケル，コバルト，**ひ素**，アンチモン，すず，ビスマス，**セレン**，モリブデン，タングステン及びバナジウムは**ICP質量分析法を追加（ほう素も追加される：加筆）**。
- ・電気伝導度における温度補正係数を追加。

**赤色は水質環境基準、排水基準の項目**

JIS K 0102 (2008) の改正にともなう公定法の変更  
(砒素)

分析方法	JIS K 0102	水質環境基準 (公共用水域)	排水基準	備考
ジエチルジチオカルバミト酸銀吸光光度法	61.1			
水素化物発生原子吸光法	61.2			2008変更
水素化物発生ICP発光分光分析法	61.3			2008変更
ICP質量分析法	61.4			2008追加

## JIS K 0102 (2008) の改正にもなう公定法の変更 (セレン)

分析方法	JIS K 0102	水質環境基準 (公共用水域)	排水基準	備考
3,3'-ジアミハングジン吸光光度法	67.1			
水素化合物発生原子吸光法	67.2			2008変更
水素化合物発生ICP発光分光分析法	67.3			2008変更
ICP質量分析法	67.4			2008追加

## JIS K 0102 (2008) の主な改正 (砒素)

### ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法

なし(記述の整理等)

### 水素化物発生原子吸光法

テトラヒドロほう酸ナトリウムを用いた連続式水素化物発生法を主に変更(備考から本文へ)、バッチ式を「備考」へ。

ISOによる循環式の前処理(酸分解)操作が「備考」に追記

### 水素化物発生ICP発光分光分析法

前処理の酸分解操作を水素化物発生原子吸光法と同様に変更  
予備還元操作は、臭化カリウムを削除し、よう化カリウムに変更(水素化物発生原子吸光法と同様に変更)

### ICP質量分析法

#### 新規導入された分析方法

同時分析を基本とし、その方法は銅に明記し、他の元素では銅を引用する形になっている(ほう素、銅、亜鉛、鉛、カドミウム、マンガン、アルミニウム、ニッケル、コバルト、**砒素**、ビスマス、クロム、セレン、バナジウムの同時分析)。

## JIS K 0102 (2008) の主な改正 (セレン)

### 3,3'-ジアミノベンジジン吸光光度法

抽出溶媒として、「トルエン又はベンゼン」から「ベンゼン」を削除

### 水素化合物発生原子吸光法

テトラヒドロほう酸ナトリウムを用いた連続式水素化合物発生法を主に変更 (備考から本文へ)、バッチ式を「備考」へ。

ISOによる循環式の前処理(酸分解)操作が「備考」に追記

### 水素化合物発生ICP発光分光分析法

前処理の酸分解操作を水素化合物発生原子吸光法と同様に変更

予備還元操作は、臭化カリウムを削除し、塩酸による加熱に変更 (水素化合物発生原子吸光法と同様に変更)

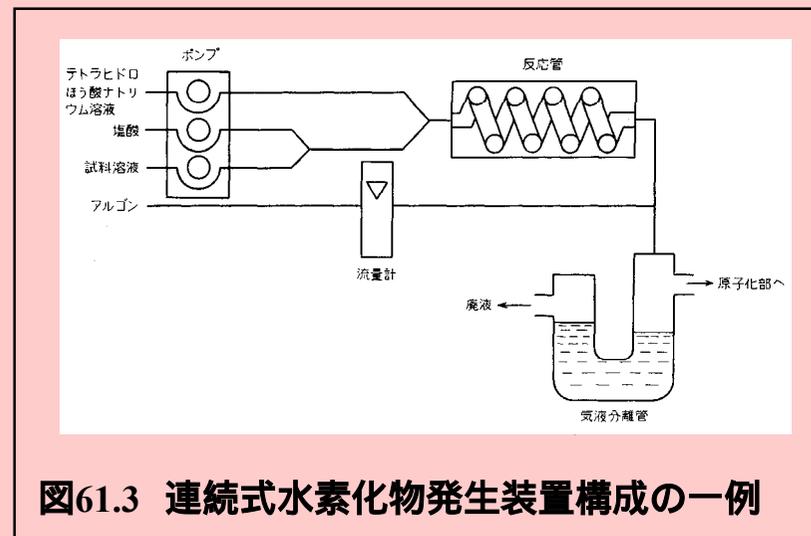
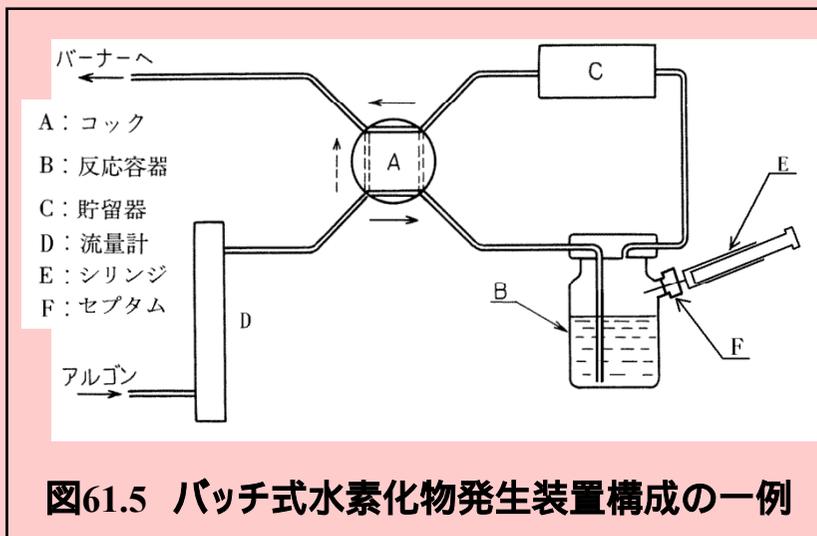
### ICP質量分析法

#### 新規導入された分析方法

同時分析を基本とし、その方法は銅に明記し、他の元素では銅を引用する形になっている(ほう素、銅、亜鉛、鉛、カドミウム、マンガン、アルミニウム、ニッケル、コバルト、砒素、ビスマス、クロム、セレン、バナジウムの同時分析)。

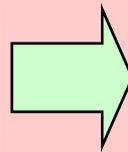
## 水素化物発生原子吸光法（砒素）

**A. 発生方式： バッチ式(主文) , 連続式(備考) → 連続式(主文) , バッチ式(備考)**



### B. 還元剤

Zn  
NaBH<sub>4</sub>

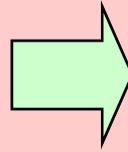


NaBH<sub>4</sub>のみ  
(但し、吸光光度法ではZnも可)

### C. 予備還元剤

As(V) はAs(III)に比べAsH<sub>3</sub>を発生効率が低いため、予めAs(V)をAs(III)に還元しておく。

KI+SnCl<sub>2</sub>+Fe(III) 15分間 (Zn)  
KIのみ 15分間 (NaBH<sub>4</sub>)



KIのみ 30分間 (NaBH<sub>4</sub>)

# 水素化物発生原子吸光法 (砒素)

## D. 試料分解

加熱板上で硫酸白煙 (本文)

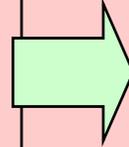
試料

$H_2SO_4$  (1+1)

$HNO_3$

$KMnO_4$

変更なし



加熱板上で硫酸白煙 (本文)

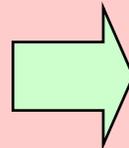
試料

$H_2SO_4$  (1+1)

$HNO_3$

$KMnO_4$

ISO (翻訳 JIS K 0400-61-20) の方法を追加



循環式分解装置で硫酸白煙 (備考)

試料

$H_2SO_4$  上昇管

$H_2O_2$  分解フラスコ (250 ml)

環流冷却器

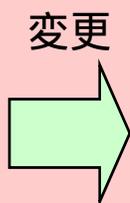
凝縮物受器

コック (PTFE 製)

Asのほか Seにも適用  
揮散する恐れが少ない

## 水素化物発生ICP発光分光分析法（砒素）

### E. 予備還元剤



原子吸光法と同じ操作  
硫酸白煙後の試料



KIは予備還元剤の他、干渉抑制剤としても働く

予備還元: 価数により、水素化(合)物になる効率が異なるので、事前に統一しておく

As(V) → As(III) …… As(V)はAs(III)に比べて50～80%しかAsH<sub>3</sub>にならない

Se(VI) → Se(IV) …… Se(VI)は殆どH<sub>2</sub>Seにならない

予備還元剤にKBrを用いた理由:

ICP発光分光分析法の多元素同時定量能力を活かすため、AsとSeの両元素を同時に予備還元することを目指した

しかし、

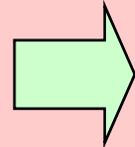
As(V) → As(III)への還元力が弱いことが、本調査結果等(後記(3)Q & A参照)で明らかとなったことから、**同時定量は廃止、AsとSeは個別に定量することとした。**

# 水素化合物発生ICP発光分光分析法（セレン）

## F. 予備還元剤

硫酸白煙後の試料  
H<sub>2</sub>O  
HCl  
KBr  
50 で50分間反応

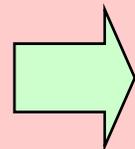
変更



硫酸白煙後の試料  
HCl(1+1)  
90 ~ 100 で10分間反応

原子吸光法と同じ操作

Asとの同時定量



個別に定量

## ICP質量分析法の例（砒素）（セレン）

- 1 試料をJIS K0102 の5.5 に規定する前処理後、内標準元素を加えて測定する方法（絶対検量線法も可能）

（砒素）（セレン）

- 2 ただし、塩類高含有試料の測定について、スペクトル干渉の影響を受ける場合は、

- 2 - 1 スペクトル干渉を補正する方法（砒素）

- 2 - 2 スペクトル干渉を低減する手法

（砒素）（セレン）

を用いる

## ICP質量分析法の例（砒素）（セレン）

### （ - 1 内標準法の例）

試料をJIS K 0102の5.5によって処理する

- ・ 塩酸又は硝酸酸性で煮沸
- ・ 塩酸又は硝酸による分解
- ・ 硝酸と過塩素酸とによる分解
- ・ 硝酸と硫酸とによる分解

処理した試料の適量（0.05 ~ 50  $\mu\text{g}$ ）を全量フラスコ100 mlにとる。

内標準液（1  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ）1mlを加え、硝酸の最終濃度が0.1 ~ 0.5 mol/Lとなるように硝酸（1 + 1）を加えた後，水を標線まで加える

試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して対象元素と内標準元素（イットリウム，インジウム又はビスマス）の質量数における指示値を読み取り，対象元素の指示値と内標準元素の指示値との比をそれぞれ求める

## ICP質量分析法（砒素）（セレン）

### （ - 2 スペクトル干渉例）

#### ICP質量分析法における干渉（妨害イオン等）

元素	質量数	干渉
砒素 (As)	75	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ , $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$
セレン (Se)	77	$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ , $^{36}\text{ArArH}$ , $^{40}\text{Ca}^{37}\text{Cl}$
	78	$^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$ , $^{43}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$ ( $\text{Kr}^+$ )
	82	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{ArH}_2$ , $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_3$ ( $\text{Kr}^+$ )

## ICP質量分析法（砒素）

### - 2 - 1 スペクトル干渉を補正する方法 *ArCl*の干渉補正

35Clと37Cl の同位体比が一定であることを利用した補正式

$$1.0000 \times 75M - (35\text{Cl存在度}/37\text{Cl存在度}) \times \text{MDF}75/77 \times 77M$$

ここに、MDF75/77 : m/z 75と77に対する質量差別効果の係数

75M : m/z 75における試料の指示値

77M : m/z 77における試料の指示値

なお、MDF75/77は装置、測定条件等により異なるため、試料に含まれる塩素濃度と同程度の塩酸又は塩化物のみを含む水溶液を用いて、試料測定の前又は後に求めておく。塩酸又は塩化物のみを含む水溶液の測定で、m/z 75とm/z 77の指示値の比をとると、(35Cl存在度/37Cl存在度) × MDF75/77の積の値を求めることができる。この値を用いて、試料測定時の試料の指示値を補正する。

補正式を用いた砒素の補正では、補正量が測定値の50%以内に限る。

## ICP質量分析法（砒素）

### - 2 - 1 スペクトル干渉を補正する方法

#### セレン濃度が高い試料に対しての補正式

$$1.0000 \times 75M - (35Cl \text{ 存在度} / 37Cl \text{ 存在度}) \times MDF_{75/77} \times \\ [77M - (77Se \text{ 存在度} / 78Se \text{ 存在度}) \times MDF_{77/78} \times 78M]$$

又は

$$1.0000 \times 75M - (35Cl \text{ 存在度} / 37Cl \text{ 存在度}) \times MDF_{75/77} \times \\ [77M - (77Se \text{ 存在度} / 82Se \text{ 存在度}) \times MDF_{77/82} \times 82M]$$

ここに、MDF<sub>75/77</sub> : m/z 75と77に対する質量差別効果の係数

MDF<sub>77/78</sub> : m/z 77と78に対する質量差別効果の係数

MDF<sub>77/82</sub> : m/z 77と82に対する質量差別効果の係数

75M : m/z 75における試料の指示値

77M : m/z 77における試料の指示値

78M : m/z 78における試料の指示値

82M : m/z 82における試料の指示値

補正式を用いた砒素の補正では、補正量が測定値の50%以内に限る。

## ICP質量分析法（砒素）（セレン）

### - 2 - 2 スペクトル干渉を低減する手法

磁場形二重収束質量分析計

コリジョン・リアクションセルを用いる方法

以上の方法を用いる場合も、海水のように塩濃度が高い試料では、適宜希釈したあと測定する。

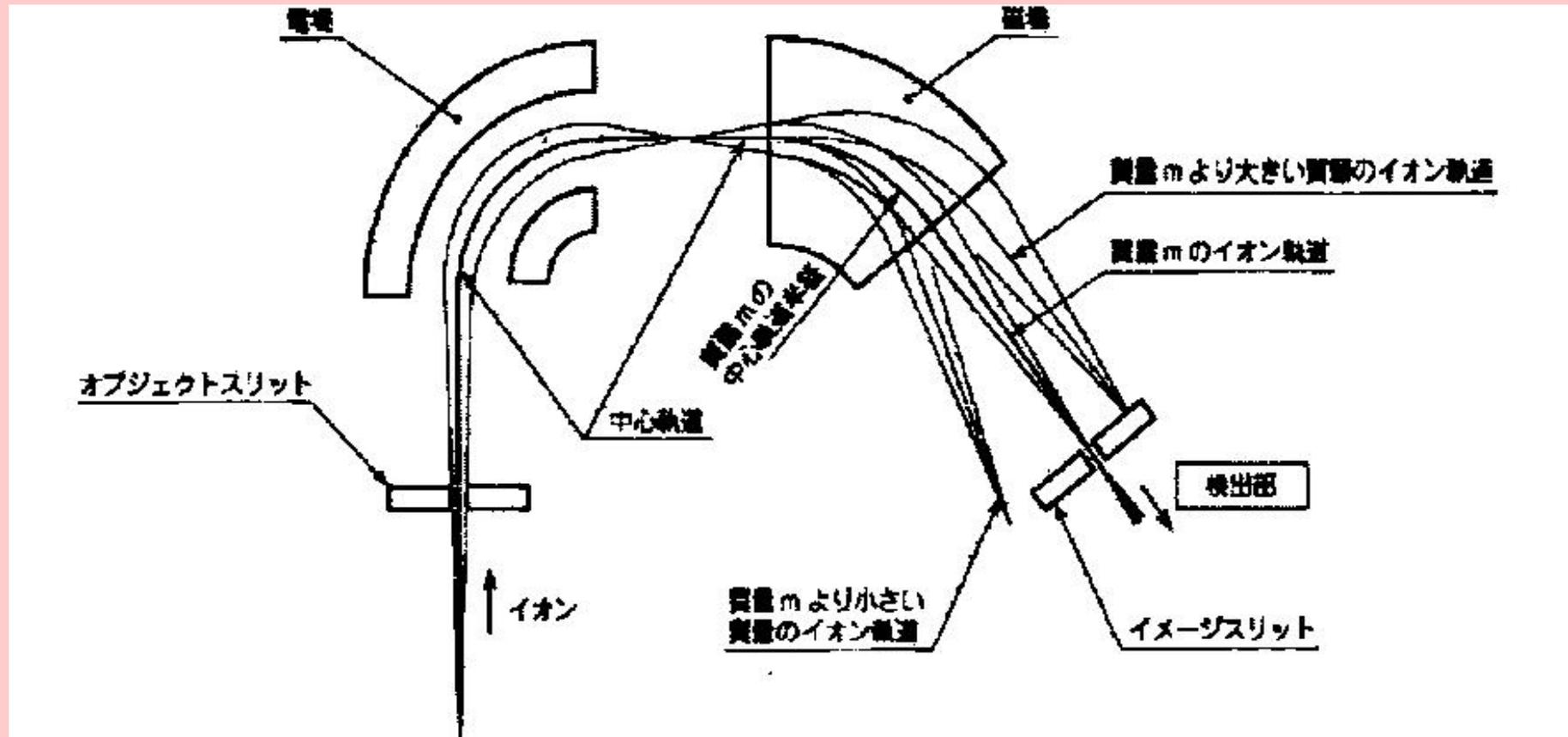
水素化物発生ICP質量分析法

（水素化物発生法は、原子吸光法又はICP発光分光分析法と同様に行う）

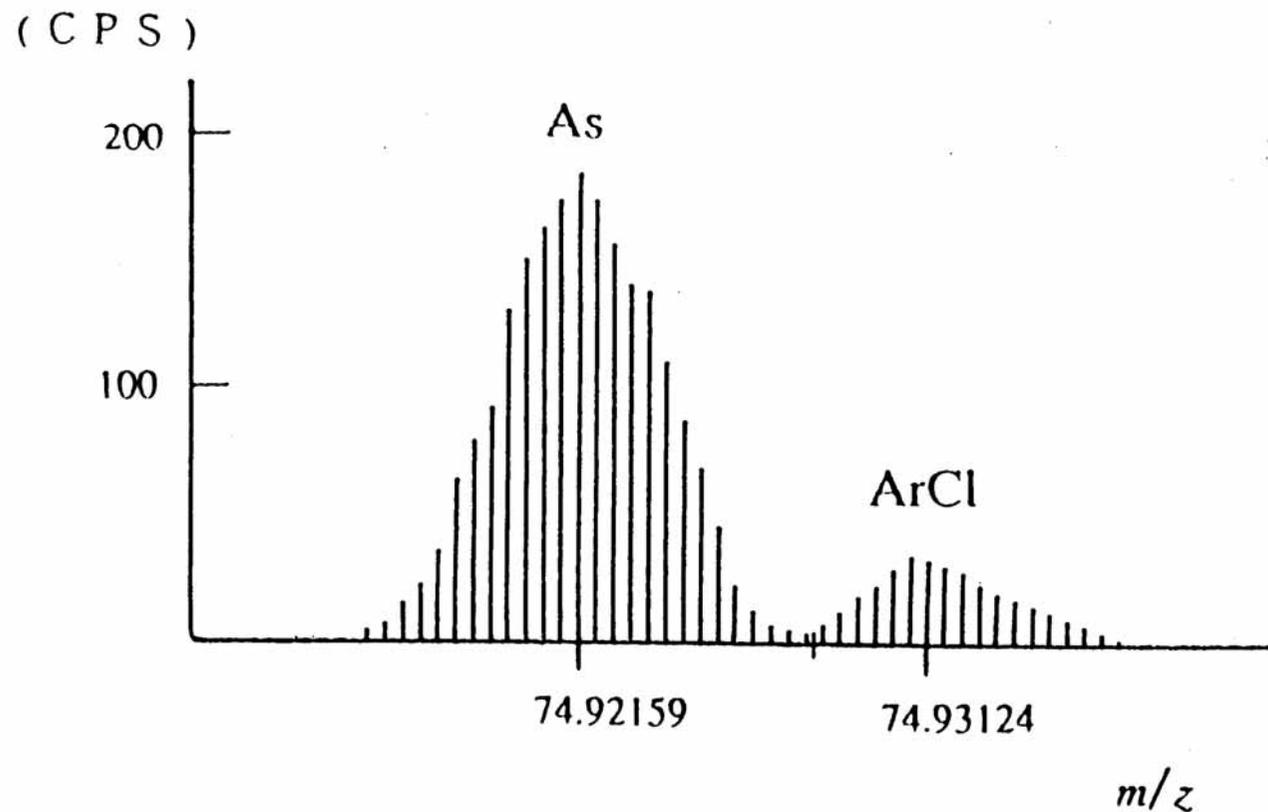
# ICP質量分析法（砒素）（セレン）

## - 2 - 2 スペクトル干渉を低減する手法

磁場形二重収束質量分析計の例



# HR-ICPMSによる $m/z=75$ 付近のスペクトル

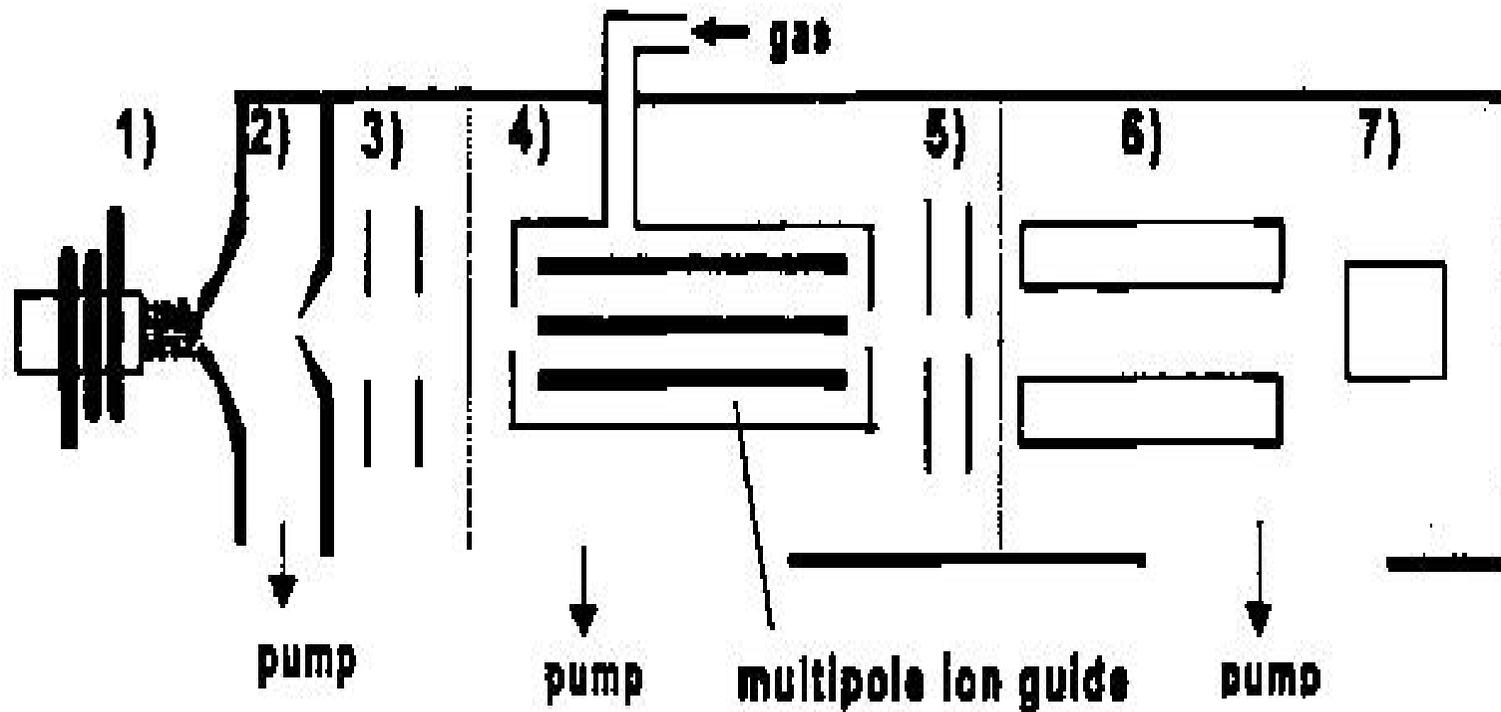


**Fig. 2** Mass spectrum for  $m/z = 75$  by HR-ICP-MS

# ICP質量分析法（砒素）（セレン）

## - 2 - 2 スペクトル干渉を低減する手法

コリジョン・リアクションセルを設けたICP質量分析装置の例



- 1)大気圧ICP 2)スキマーインターフェース 3)イオンレンズ  
4) コリジョン・リアクションセル 5) イオンレンズ 6)四重極形質量分析計 7)検出器

## ICP質量分析法（砒素）（セレン）

### 「純水」の試料に関する試験結果

（機関ごとの「3回繰り返し分析の平均値 / 調製濃度」）

（機関ごとの「3回の室内精度 CV%」）

（低濃度：水質環境基準の1/10程度の濃度、調製濃度：0.0015mg/L）

分析方法	希釈倍率	砒素		セレン	
		平均値/調製濃度	CV%	平均値/調製濃度	CV%
ICP質量分析法（コリジョン・リアクションセル方式）	1	0.95	1.9	0.95	2.5
	1	0.84	0.8	0.83	1.2
	1	1.11	0.6	1.26	1.3
	1	1.04	2.1	1.13	1.5
ICP質量分析法（従来の方式）	1	0.90	0.4	0.97	4.0
	1	0.89	0.9	0.87	3.9
	* 1	1.01	1.0	1.07	1.1
	1	1.09	5.7	1.14	12.5
水素化物発生ICP発光分光分析法	1	1.09	1.3	2.87	4.4
	1	1.06	0.7	1.03	3.2
	0.5	1.13	8.8	1.43	4.0
水素化物発生原子吸光法	1	1.01	2.7	1.04	4.3

（注）\*：砒素において補正式

（注）この結果は平成18年度水質分析法（公定分析法）検討調査の結果より抜粋

## ICP質量分析法（砒素）（セレン）

### 「純水」の試料に関する試験結果

純水に標準液を添加した試料であり、スペクトル干渉がほとんどない

従来の方法(干渉の低減なしの方法)

コリジョン・リアクション方式(低減する方法)

補正式で補正する方法(砒素)

とも精度良く測定できている

## ICP質量分析法（砒素）（セレン）

### 「海水」の試料に関する試験結果

（機関ごとの「3回繰り返し分析の平均値 / 調製濃度」）

（機関ごとの「3回の室内精度 CV%」）

（高濃度：水質環境基準の10倍程度の濃度、調製濃度：0.10mg/L）

分析方法	希釈倍率	砒素		セレン	
		平均値 / 調製濃度	CV%	平均値 / 調製濃度	CV%
ICP質量分析法（コリジョン・リアクションセル方式）	10	1.08	0.0	1.03	0.6
	10	0.91	0.4	0.91	0.3
	10	1.06	0.5	1.10	2.6
	1	0.89	3.3	0.96	0.9
ICP質量分析法（従来の方式）	10	1.54	0.4	1.08	0.5
	10	1.62	0.6	1.81	0.3
	* 5	1.00	0.4	1.06	0.5
	1	0.88	3.8	1.02	0.6
水素化物発生ICP発光分光分析法	1	1.07	0.5	0.96	0.1
	5	1.02	0.5	1.04	1.3
	5	1.04	1.9	1.03	2.2
水素化物発生原子吸光法	20	0.89	1.9	0.93	1.9

（注）\* は砒素において補正式を用いている。

（注）この結果は平成18年度水質分析法（公定分析法）検討調査の結果より抜粋

## ICP質量分析法（砒素）（セレン）

### 「海水」の試料に関する試験結果

（中濃度：水質環境基準の1倍程度の濃度 調製濃度：0.015mg/L）

分析方法	希釈倍率	砒素		セレン	
		平均値/調製濃度	CV%	平均値/調製濃度	CV%
ICP質量分析法（コリジョン・リアクションセル方式）	10	1.07	1.3	1.01	0.4
	10	1.03	1.0	1.04	0.7
	10	1.06	2.2	1.07	1.9
	1	0.95	1.8	0.99	3.1
ICP質量分析法（従来方式）	10	4.33	0.4	1.27	0.3
	10	6.16	0.3	1.19	0.6
	* 5	0.99	2.7	1.53	2.3
	1	0.36	13.8	1.24	1.7
水素化物発生ICP発光分光分析法	1	1.67	0.4	1.13	0.3
	5	1.07	1.2	0.95	4.0
	2.5	1.09	4.4	1.17	1.7
水素化物発生原子吸光法	4	0.92	2.2	0.97	1.0

（注）\*は砒素において補正式を用いている。

（注）この結果は平成18年度水質分析法（公定分析法）検討調査の結果より抜粋

# ICP質量分析法（砒素）（セレン）

## 「海水」の試料に関する試験結果

（低濃度：水質環境基準の1/10程度の濃度 調製濃度：0.0010mg/L）

分析方法	希釈倍率	砒素		セレン	
		平均値/調製濃度	CV%	平均値/調製濃度	CV%
ICP質量分析法（コリジョン・リアクションセル方式）	10	1.22	5.8	1.24	6.8
	10	1.32	1.2	2.64	0.6
	10	1.43	7.0	1.74	5.9
	1	2.17	2.9	1.58	6.4
ICP質量分析法（従来の方式）	10	50.10	2.5	5.92	2.1
	10	85.30	0.1	9.63	0.2
	* 5	1.14	37.2	3.50	10.5
	** 1	-	-	4.89	4.9
水素化物発生ICP発光分光分析法	1	1.04	4.9	2.73	0.4
	5	1.06	3.0	1.03	8.8
	0.5	1.17	2.5	1.42	2.0
水素化物発生原子吸光法	1	0.97	10.6	0.61	6.1

（注）\*は砒素において補正式を用いている。\*\*は砒素の値は検出されていない。

（注）この結果は平成18年度水質分析法（公定分析法）検討調査の結果より抜粋

## ICP質量分析法（砒素）（セレン）

### 「海水」の試料に関する試験結果

共存物を多く含むため、希釈して測定（5、10倍等、濃度に関わらず希釈）

コリジョン・リアクションセル方式

水質環境基準の1倍や10倍程度の濃度では精度よく分析・・・文献例（次のページ）も同様

低濃度（水質環境基準の1/10倍程度の濃度）では、3回の室内精度も若干悪くなり、平均値も調製濃度とのずれがみられる場合がある

干渉の低減なしの方法

高濃度の試料（水質環境基準の1、10倍程度の濃度）でも精度のよくない

（大きな値となる）場合がある

低濃度では多くは過大値となっており、精度よく分析されていない

補正式で補正する方法（砒素）

低濃度では完全な補正ができていない

参考（水素化物発生原子吸光法、水素化物発生ICP発光分光分析法）

低濃度ではセレンの測定値の正確さが得られない結果もみられるが、その他は概略精度よく分析されている

なお、水素化物発生法については定量範囲があり、それに合わせて希釈しているため、試料の濃度により希釈倍率は異なっている

## ICP質量分析法（砒素）（セレン）

「海水」の試料に関する試験結果

(10倍希釈して測定、コリジョン・リアクションセルを使用)

元素	海水濃度 ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	回収量 ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )	回収率 (%)
<sup>11</sup> B	4740	5740	100
<sup>27</sup> Al	2.46	15.46	130
<sup>52</sup> Cr	0.24	10.25	100
<sup>55</sup> Mn	0.37	10.5	101
<sup>56</sup> Fe	0.22	9.89	97
<sup>60</sup> Ni	0.41	9.45	90
<sup>65</sup> Cu	8.10	9.92	91
<sup>66</sup> Zn	1.77	13.45	110
<sup>75</sup> As	1.56	11.03	95
<sup>78</sup> Se	8.14	16.82	88
<sup>95</sup> Mo	10.34	20.23	99
<sup>111</sup> Cd	0.06	11.27	112
<sup>121</sup> Sb	0.92	10.84	99
<sup>208</sup> Pb	0.25	9.87	96

- 1) 添加濃度：<sup>11</sup>B；1000 ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )、その他；10 ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )  
2) 標準物質を添加した試料の測定結果を回収量とする

(注) 岩手県環境研センター年報より

## (2) 砒素、セレンに関する調査結果例

調査結果の概要(外れ値等を棄却後の回答数、平均値、室間精度等)

年度	試料	項目	回答数	平均値	標準偏差	変動係数(%)	設定値	備考
1993(H5)	模擬河川水	As	371	0.0130	0.00235	18.0	0.014	mg/l
		Se	99	0.0132	0.00363	27.5	0.015	
1994(H6)	模擬排水	As	437	0.0439	0.0153	34.7	0.052	mg/l
		Se	227	0.0395	0.0130	33.0	0.048	
1997(H9)	模擬水質	Sb	249	0.00294	0.00113	38.4	0.0030	mg/l
1998(H10)	模擬水質	Se	311	0.00661	0.00134	20.3	0.0070	
2004(H16)	廃棄物(下水汚泥の焼却残さ)	As	389	16.0	5.24	32.8		mg/kg
2005(H17)	模擬水質	As	360	0.00328	0.000630	19.2	0.0034	mg/l
2006(H18)	土壌	As	366	4.27	1.12	26.2		mg/kg

## (参考) 砒素の測定方法別の結果例

(外れ値等を棄却後の回答数、平均値、室間精度)

年度	試料	分析方法	回答数	平均値	CV%	
H16	廃棄物 (下水汚 泥焼却残 渣)	底質調査 方法	ジ'ethylジ'チオカルハ'ミト'酸銀吸光光度法	32	16.1	18.8
			水素化物発生原子吸光法	261	16	35
			水素化物発生ICP発光分光分析法	97	15.9	29.8
			その他 ICP質量分析法	5	17	41.9
			ICP発光分光分析法	1	17.1	-
			電気加熱原子吸光法	2	9.02	-
H17	水質	環境基準 の方法	ジ'ethylジ'チオカルハ'ミト'酸銀吸光光度法	-	-	-
			水素化物発生原子吸光法	253	0.00331	19.8
			水素化物発生ICP発光分光分析法	95	0.00318	18.6
			その他 ICP質量分析法	10	0.00334	5.6
			ICP発光分光分析法	0	-	-
			電気加熱原子吸光法	2	0.00324	-
H18	土壌	底質調査 方法	ジ'ethylジ'チオカルハ'ミト'酸銀吸光光度法	15	4.03	15.2
			水素化物発生原子吸光法	253	4.31	26.2
			水素化物発生ICP発光分光分析法	87	4.28	24.2
			その他 ICP質量分析法	10	3.43	51.7
			電気加熱原子吸光法	1	5.72	-
			平均値の単位：廃棄物試料及び土壌試料はmg/kg、水質試料はmg/lである。			

(参考) セレンの測定方法別の結果例

H10、水質試料、調製濃度0.0070mg/l

(外れ値等を棄却後の回答数、平均値、室間精度)

分析方法	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D.	CV %
水素化合物発生原子吸光法	251	0.00667	0.00135	20.3
水素化合物発 I C P 発光分析法	49	0.00641	0.00110	17.1
その他 - 電気加熱原子吸光法	8	0.00529	0.00178	33.7
ICP質量分析法	2	0.00756	-	-
固体電極ストリッポン法	1	0.00810	-	-

## (3) 砒素、セレンの測定における留意点、過去のQ & A等

### 前処理(加熱分解)

#### [質問](H16、廃棄物試料)

前処理において、硫酸白煙を発生させた後、水を加えて再度硫酸白煙を発生させているのはなぜですか。

#### [回答]

硝酸を完全に除去するために行っている操作です。

## 前処理(加熱分解)

[質問] (H8、廃棄物試料)

砒素の前処理について、硫酸を加えると白色沈殿が析出し、そのまま加熱濃縮を続けると、やがて突沸した。

このような試料の場合、前処理に何か工夫が必要だと思いますが、使用する酸の種類や加熱方法等に改良すべき点があるでしょうか。

[回答]

白色沈殿は、試料中に存在する多量のカルシウム(水溶出試料中濃度、約50,000ppm)と想定

したがって、硫酸を加えた時の白色沈殿は、硫酸カルシウム

硝酸・硫酸分解は、有機物や還元性物質の処理のために実施

今回の試料(EP灰)のような分解対象物質がほとんど含まれていない場合は、酸の量を少なくしたり、硫酸を使用しないで加熱分解を行うのも良い

## 測定(予備還元等)

### [質問](H7、土壌試料)

テトラヒドロホウ酸ナトリウムを用いた水素化物発生装置を用いての水素化物発生原子吸光法において、鉄等の妨害除去のため、また、還元補助剤としてよう化カリウム溶液を添加するが、さらに過剰のよう化カリウムを分解するために、L-アスコルビン酸を添加する方法もある。

このL-アスコルビン酸添加の有効性及び必要性についてお伺いしたい。また、L-アスコルビン酸の添加は、燐酸の妨害除去に有効かどうか伺いたい。

### [回答]

テトラヒドロホウ酸ナトリウムを用いたヒ素の分析の場合、予備還元としてよう化カリウムを使用する方法が推奨される。

よう化カリウムは、干渉抑制効果も持っているので、非常に有効である。

L-アスコルビン酸もまた強い還元力を持った有機酸であり、予備還元にも用いられる。有機酸との併用は、干渉抑制効果を高める意味で効果的であるが、本試料ではよう化カリウムだけで十分でしょう。

干渉抑制剤として併用すると効果がある物質には、例えば、リンゴ酸や塩化ヒドロキシルアンモニウム等がある。

燐酸が環境基準値前後のAsに対して数千倍の濃度で存在しても、よう化カリウム予備還元法では妨害しないという報告がある。それに対し、硫化物イオンでは数十倍で低値を与え妨害となっている例もある。

## 測定(予備還元等)

### [質問](H16、廃棄物試料)

Asのヒストグラムも低濃度側に分布していることについては、前処理と測定上の問題のどちらが原因か。

### [回答]

これは大きな問題であり、Asはダイオキシン類よりも室間精度が劣っている。

原因は確定していないが、これは分解・機器の問題ではなく、分解後の処理が原因と考えている。同じような問題が他の試料でも浮上してきており、Asでは予備還元が適切に行われていないことが原因と考えている。

JISでは必要に応じて予備還元をするようになっているが、土壌・底質のようにFeが多量に含まれている場合は予備還元が必要であり、これが適切に行われていない可能性がある。

十分な量のKIを十分な時間反応させないと低い値になる。

なお、JISによるとICP発光分光分析法では、KBrの使用することの記述があり、それで不十分な場合はKIで分析するように備考に記載されている。一般にKBrはKIよりも還元力が低く、実際にKBrを用いた今回の結果も値が低めに出ている。予備還元のところには最大限の注意を払ってほしい。

(次の3ページの表参照。次ページは廃棄物試料の例、次々ページは共存物質の少ない水質試料の例、その次は土壌試料の例。)

## 測定(予備還元等)

[質問](H16、廃棄物試料) 砒素

予備還元等に用いた試薬に関する解析例(試薬については抜粋)

予備還元等に用いた試薬	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
水素化物発生原子吸光法				
よう化加ム	225	16.3	5.35	32.9
塩化すず( )	2	11.1	-	-
よう化加ム&アスコルビ`ン酸	15	17.6	5.20	29.5
水素化物発生ICP発光分光分析法				
よう化加ム	49	17.3	4.17	24.1
臭化加ム	28	13.0	5.43	41.9
よう化加ム&アスコルビ`ン酸	8	18.4	1.30	7.1

## 測定(予備還元等)

(H17、水質試料の例) 砒素

予備還元等に用いた試薬に関する解析例 (試薬については抜粋)

予備還元等に用いた試薬	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
水素化物発生原子吸光法				
よう化カリウム	210	0.00334	0.000674	20.2
臭化カリウム	1	0.00287	-	-
よう化カリウム&アスコルビ`ン酸	27	0.00327	0.000288	8.8
水素化物発生ICP発光分光分析法				
よう化カリウム	44	0.00333	0.000531	15.9
<b>臭化カリウム</b>	<b>35</b>	<b>0.00305</b>	<b>0.000619</b>	<b>20.3</b>
よう化カリウム&アスコルビ`ン酸	9	0.00336	0.000229	6.8

## 測定(予備還元等)

(H18、土壌試料の例) 砒素

予備還元等に用いた試薬に関する解析例(試薬については抜粋)

予備還元等に用いた試薬	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
水素化物発生原子吸光法				
よう化加ム	212	4.33	1.12	25.8
よう化加ム&塩化すず( )	5	4.38	0.879	20.1
よう化加ム&アスコルビ`ン酸	22	4.72	0.588	12.5
なし	14	3.47	1.62	46.7
水素化物発生ICP発光分光分析法				
よう化加ム	38	4.42	1.08	24.5
臭化加ム	27	4.00	1.11	27.8
よう化加ム&アスコルビ`ン酸	14	4.72	0.500	10.6
なし	4	3.47	0.969	27.9

## 測定(予備還元等)

### [質問](H18、土壤試料) 水素化物発生ICP発光分光分析法

報告書本編の記載で「JIS K0102 61.3で規定された還元剤であるものの、臭化カリウムの還元剤が不十分な場合があることはよく知られている。水素化物発生ICP発光分光分析法でもよう化カリウムによる予備還元の使用がJIS K0102 61.3で認められていることに注意が必要である(JIS K0102 61.3 備考5)。」とありますが、干渉抑制剤について記述の備考5からはよう化カリウムの使用は導き難いように思います。

問題のある臭化カリウムの規定についてJISの改正を働きかけていただけないでしょうか。

### 【回答】

たしかに現在の「JIS 61.3 備考5」の文面には、よう化カリウムを還元剤として使用することを直接的に述べていませんが、「水素化物発生原子吸光法に準じて…」ということから、「61.2水素化物発生原子吸光法」で言及されている干渉抑制剤の使用が認められているとみなしています。

いずれにせよ、試料によっては水素化物発生ICP発光分光分析法における干渉抑制剤として臭化カリウムが不適切な場合があることは今では広く認識されており、次回公表される予定の改正版JIS K0102においては、臭化カリウムではなくよう化カリウムに変更される予定となっています。

## (4) 参考(その他の測定方法例)

### JIS K 0102(2008)の改正にともなう公定法の変更等

#### ふっ素のイオンクロマトグラフ法がJISに追加

分析方法	JIS K 01 02	水質環境基準 (公共用水域)	排水基準	備考
ランタン-アリザリン錯体イオン吸光光度法	34.1			
イオン電極法	34.2			
イオンクロマトグラフ法	34.3			2008追加
イオンクロマトグラフ法	付表6*	**	***	

\* : 水質環境基準告示の付表6 (ふっ素のイオンクロマトグラフ法)

\*\* : 詳細は次の表

\*\*\* : 詳細は次の表

## ふっ素のイオンクロマトグラフ法がJISに追加

イオンクロマトグラフ法	水質環境基準 (公共用水域)	排水基準	備考
JIS K 0102 の34.3	JIS K 0102のイオンクロマトグラフ法を適用していない		2008追加
水質環境基準告示の付 表6	<p>現行：懸濁物質、妨害物質が共存すれば適用できない</p> <p>改正：懸濁物質、妨害物質が共存する場合は、水蒸気蒸留を行った後、適用する</p>	水蒸気蒸留を行った後、適用する	水蒸気蒸留はJIS K 0102の34.1のc)による

## ほう素のICP質量分析法がJISに追加

分析方法	JIS K 0102	水質環境基準 (公共用水域)	排水基準	備考
メソジール-吸光光度法	47.1			
アゾメソジール吸光光度法	47.2			
ICP発光分光分析法	47.3			
ICP質量分析法	47.4			2008追加
(ICP質量分析法)	(付表7)*	( )	( )	2008削除

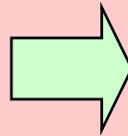
\* : 水質環境基準告示の付表7 (ほう素のICP質量分析法)

「付表7」と「JIS K 0102の47.4」のICP質量分析法は概略同じ

(したがって、実質的な変更ではない)

# JIS K 0102 (2008) の改正 : アンチモン (Sb)

ローダミンB吸光光度法  
水素化物発生原子吸光法



ローダミンB吸光光度法  
水素化物発生原子吸光法  
水素化物発生ICP発光分光分析法  
ICP質量分析法

ICP発光分光分析法の水素化物発生法は、原子吸光法の水素化物発生法と同じ

予備還元: Sb(V)は殆ど水素化物( $\text{SbH}_3$ )とならないため、予めSb(III)に還元

硫酸白煙後の試料

条件

HCl

チオ尿素

チオ尿素は予備還元剤の他、干渉抑制剤としても働く