

第5章 大気粉じん中の重金属類の測定方法

本章は優先取組物質に指定されているクロム及びその化合物、ニッケル化合物、ひ素及びその化合物、ベリリウム及びその化合物及びマンガン及びその化合物の重金属類のそれぞれの測定方法と、それ以外の多元素の重金属類との同時測定方法（以下、多元素同時測定方法と記す）を示したものである。多元素同時測定方法における測定対象物質は以下に示した通りであり、優先取組物質との同時測定が可能な元素のうち、大気汚染防止法で定める規制物質（ばい煙発生施設）、有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質又はPRTR法の第一種指定化学物質を対象としている。（注5-1）

また、浮遊粉じん中のクロム化合物の存在形態は主として3価及び6価の化合物であるが、健康影響等の観点から特に問題となるのは6価の化合物である。しかし一般に6価のクロム化合物は還元されやすく、大気試料の捕集中にも形態の変化を生ずることから、形態別に捕集分析することは困難な状況である。本マニュアルではこのような理由から当面の措置として、浮遊粉じん中の全てのクロム化合物を測定対象とする。

多元素同時測定方法における測定対象物質（注5-2）

〈大気汚染防止法で定める規制物質（ばい煙発生施設）〉

カドミウム、鉛

〈優先取組物質〉

クロム及びその化合物、ニッケル化合物、ひ素及びその化合物、ベリリウム及びその化合物、マンガン及びその化合物（本マニュアルでは、それぞれ元素として測定し、大気濃度を求める。以下、それぞれ、クロム、ニッケル、ひ素、ベリリウム、マンガンのいう。）

〈有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質〉

亜鉛及びその化合物、アンチモン及びその化合物、コバルト及びその化合物、スズ及びその化合物、セリウム及びその化合物、セレン及びその化合物、チタン及びその化合物、バナジウム及びその化合物、バリウム及びその化合物（本マニュアルでは、それぞれ元素として測定し、大気濃度を求める。以下、それぞれ、亜鉛、アンチモン、コバルト、スズ、セリウム、セレン、チタン、バナジウム、バリウムのいう。）

〈PRTR法の第一種指定化学物質に該当する物質（上記以外において）〉

銀、銅、モリブデン

（注5-1）PRTR法とは「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」をいう。

（注5-2）この他にアルミニウム、カリウム、サマリウム、スカンジウム、鉄、ナトリウム、マグネシウム、ルビジウムも同時測定可能である。

第1節 試料採取方法

1 試料採取方法の概要

大気中の浮遊粉じんを、ハイボリウムエアサンプラ又はローボリウムエアサンプラを用いて、フィルタ上に捕集する。分粒装置は使用しないで全ての粒子を捕集する。捕集した試料は重金属等の分析に供する。

2 器具及び装置

(1) ハイボリウムエアサンプラ（以降HVという）

図5-1-1のような構成であり、フィルタホルダ、ポンプ、流量測定部及び保護ケースよりなる。

a) フィルタホルダ及びフィルタ

約20×25cmの寸法のフィルタを破損することなく、漏れのないように装着でき、ポンプに直結されたもの。フィルタホルダの例を図5-1-2に示す。

フィルタは、粒径0.3 μ mの粒子状物質に対し99%以上の捕集率を有し、圧力損失が低く、吸湿性及びガス状物質の吸着が少なく、分析の妨害となる物質を含まないこと。通常、石英繊維製フィルタ又はふっ素樹脂製フィルタ等を用いるが、使用に先立ってブランク試験を行い、測定可能であることを確認する。ふっ素樹脂製フィルタに比べて石英繊維フィルタには重金属が多く含まれているが、特にモリブデン含有量は高く、大気粉じん中濃度のモリブデンの測定値を得ることは困難であることが多い。

b) ポンプ

フィルタ装着時に、0.7～1.5m³/minの流量で吸引できる能力を持ち、流量調整機能を有し、24時間以上連続的に使用できるもの。

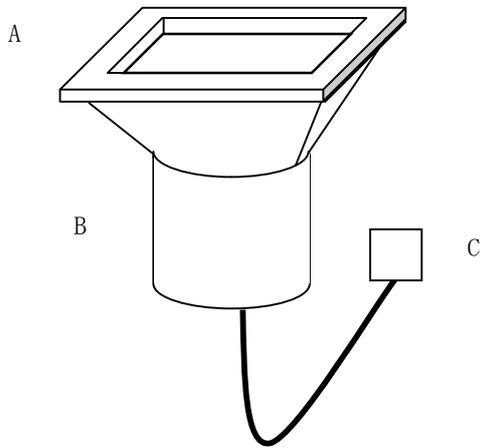
c) 流量測定部

指示流量計としてはフロート型面積流量計、熱線方式流量計、差圧検出方式等を用いる。0.7～1.5m³/minの範囲の一定流量を0.05m³/minまで測定できるもの。指示流量計の目盛は、HVの通常の使用状態の下で基準流量計により校正しておく。

d) 保護ケース

HVの浮遊粉じん捕集面を上にして水平に固定でき、風雨により捕集用フィルタが破損されない構造で耐蝕性の材質で作られているもの。

a) 試料採取部



A: フィルタホルダ
B: ポンプ
C: 流量測定部

b) 保護ケース (シェルタ)

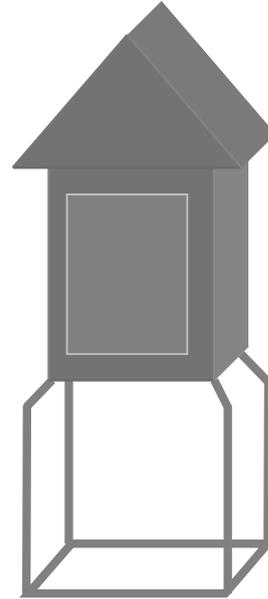


図5-1-1 ハイボリウムエアサンプラの例

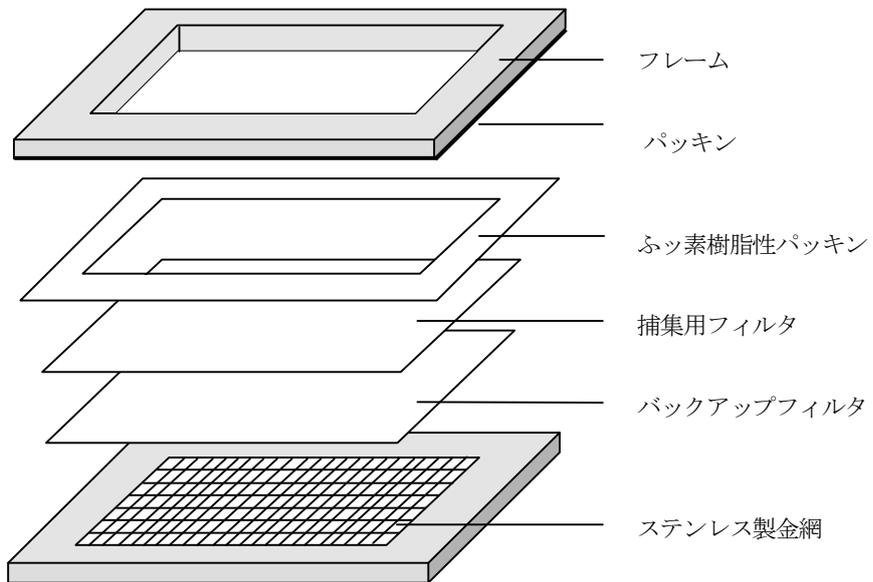


図5-1-2 フィルタホルダの構成例

(2) ローボリウムエアサンプラ(以降LVという)

LVは、図5-1-3のような構成であり、フィルタホルダ、ポンプ、流量調整装置及び流量測定部よりなる。LVでは捕集量が少ないため高感度で分析する必要があるので、試料の前処理において使用する器具類からの汚染、試薬の純度等に十分注意する。(注5-1-1)

a) フィルタホルダ及びフィルタ

通常、直径110mm又は47mmの大きさのフィルタを破損することなく、漏れのないように装着できるもの。フィルタホルダの組立例を図5-1-4に示す。

フィルタは、粒径 $0.3\mu\text{m}$ の粒子状物質に対し99%以上の捕集率を有し、圧力損失が低く、吸湿性及びガス状物質の吸着が少なく、分析の妨害となる物質を含まないこと。

通常、ふっ素樹脂製フィルタ、ニトロセルロース製メンブランフィルタ及び石英繊維製フィルタ等を用いるが、使用に先立ってブランク試験を行い、測定可能であることを確認する。ふっ素樹脂製フィルタに比べて石英繊維フィルタには重金属が多く含まれているが、とくにモリブデン含有量は高く、大気粉じん中濃度のモリブデンの測定値を得ることは困難であることが多い。

b) 流量測定部

指示流量計としてはフロート型面積流量計、マスフローメータ、ガスメータ等を用いる。10～30 l/min の範囲の一定流量を0.5 l/min まで測定できるもの。指示流量計の目盛りは、LVの通常の使用状態の下で校正しておく。

c) ポンプ

フィルタ装着時に、所定の吸引量以上の流量で吸引できる能力を持ち、流量調整機能を有し、24時間以上連続的に使用できるもの。(注5-1-2)

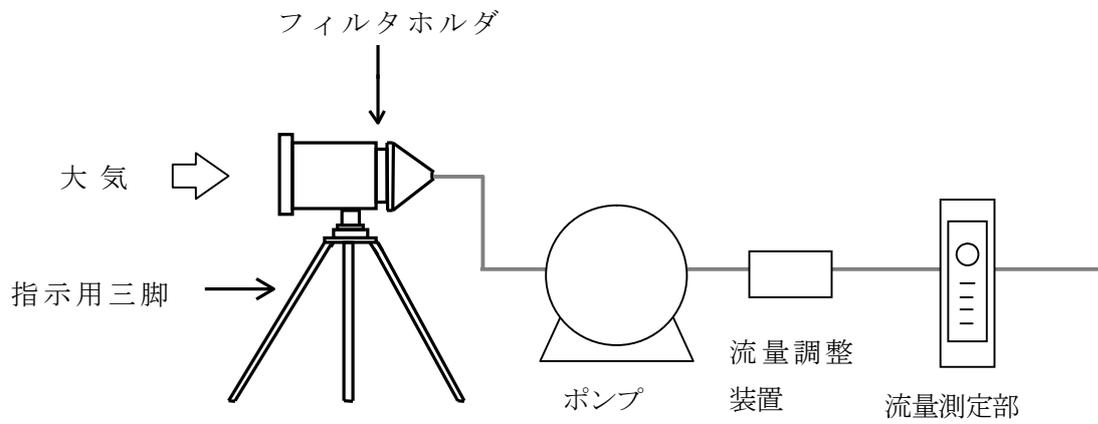


図5-1-3 ローボリュームエアサンプラの例

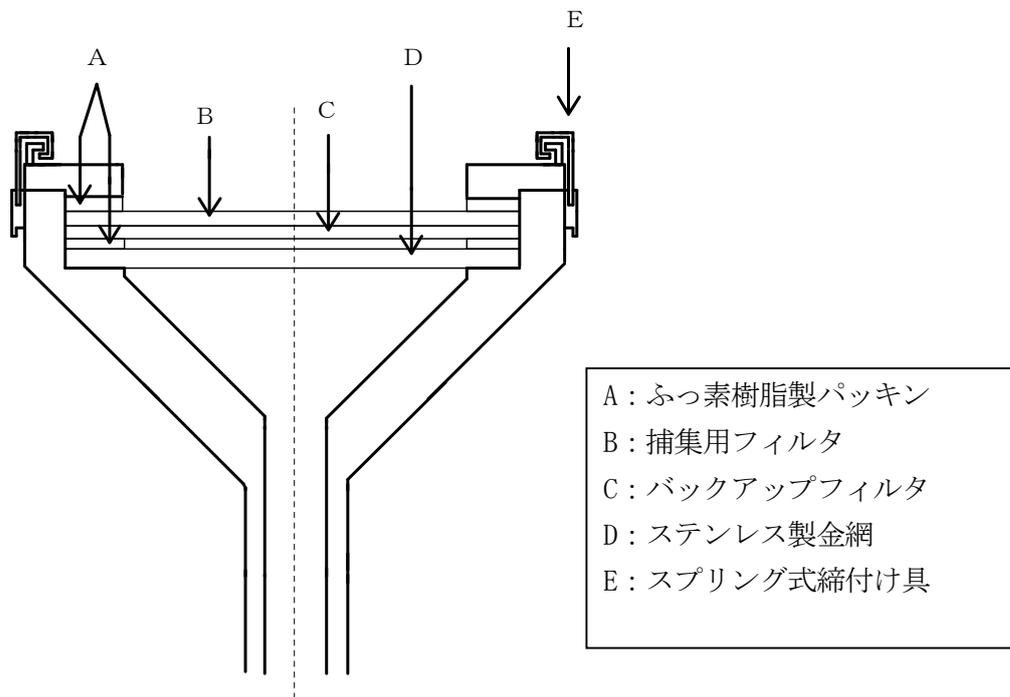


図5-1-4 フィルタホルダの組立例

3 試料採取

(1) 捕集条件

試料採取装置の設置にあたっては、地上から舞い上がる粉じんの影響を受けないように注意する（注5-1-3）。捕集時間はHVの場合には24時間又は48時間、LVの場合には1週間又は2週間とする。

(2) 捕集前のフィルタの重量測定

温度20℃、相対湿度50%で恒量にした後、フィルタを0.1mgまで正確に秤量する(W_s)。（注5-1-4）

(3) 試料の捕集

フィルタをフィルタホルダに装着する際は、フィルタが金属製の材質に直接接しないように装着し、規定流量で大気を捕集する。例えば金網又は金属が露出している網にはナイロン製ネットを敷くか、圧力損失の少ないふっ素樹脂製フィルタ等を敷いて、その上に捕集用フィルタを装着する。

捕集開始5分後に再度流量を調整する。LVでフィルタホルダとポンプの間に流量計がある場合は、約10分後にホルダと流量計の間においた真空計又はマノメータによって差圧を測定し、あらかじめ作成した校正曲線より吸引流量を補正し、正しく規定流量に設定する。

捕集終了時は、終了直前にHV又はLVの流量を読み取る。捕集開始時及び終了時の流量計の目盛りの読みから式(5-1-1)により、20℃における捕集量 V_{20} (m³)を求める。（注5-1-5）

粉じんを捕集したフィルタは、捕集面を内側にして半分に折り、チャック付きビニール袋等の密閉できるものに入れるか、捕集面が接触しない専用の密閉容器に入れて運搬する。

操作ブランク試験用として試料採取と同一ロットのフィルタを、第2節に示す前処理の時まで密封して保管する。

$$V_{20} = \frac{(F_s + F_e) \times S_t}{2} \times \frac{293}{(273 + t)} \times \frac{P}{101.3} \quad \dots\dots\dots \text{式 (5-1-1)}$$

V_{20} : 20℃、101.3kPaにおける捕集量 (m³)

(積算流量計が付属している場合は、その読み取り値に気温、気圧の補正したもの)

F_s : 開始時の流量 (m³/min)

F_e : 終了時の流量 (m³/min)

S_t : 捕集時間 (min)

t : 試料採取時の平均気温 (°C) (注5-1-6)

P : 試料採取時の平均大気圧 (kPa) (注5-1-6)

(4) トラベルブランク試験のための操作

トラベルブランク試験用として試料採取に際して、試料用と同一ロットのフィルタを、試料採取操作を除いて試料採取用フィルタと同様に持ち運ぶ。即ちトラベルブランク用のフィルタについては、試料採取準備中（試料採取用のフィルタを保存容器等から取り出してから試料採取を開始するまでの間）は開封しておき、再び密封して試料採取中は試料を採取しているフィルタの側に置いておく。試料採取終了後に再び開封し、試料採取用フィルタと同時に密封し、分析時まで同様に保存する。

この試験は、試料採取から採取試料の運搬までに汚染が考えられる場合には必ず行わなければならないが、それ以外の場合には、汚染防止が確実にされていることが確認できれば毎行わなくてもよい。ただし、試料採取における信頼性を確保するため、前もってトラベルブランク試験について十分検討しておき、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。この操作は調査地域、時期、輸送方法あるいは距離などについて同等とみなされる一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で、3試料以上実施する（注5-1-7）。

(5) 2重測定のための試料採取

2重測定用として、同一条件で2つ以上の試料を同時に捕集する。この試料採取は一連の試料採取において試料数の10%程度の頻度で行う。

(6) 捕集後のフィルタの重量測定

捕集後のフィルタは(2)の条件で恒量にした後、秤量する (W_e)。

(7) フィルタの分割及び保存

HV用フィルタでは、分析に必要な大きさだけを切り取り、残りのフィルタはデシケータ中に保存する。LV用フィルタは捕集量が少ないので、通常、フィルタの全量を用いて分析をする。フィルタを分割する必要がある場合は、フィルタの中心を通るように分割する。

4 浮遊粉じん濃度の算出

捕集前後のフィルタの重量及び捕集量から、式(5-1-2)により浮遊粉じん濃度 C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) を算出する。

$$C = \frac{(W_e - W_s) \times 1000}{V_{20}} \dots\dots\dots \text{式 (5-1-2)}$$

- C : 浮遊粉じん濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
- W_e : 捕集後のフィルタの重量 (mg)
- W_s : 捕集前のフィルタの重量 (mg)
- V_{20} : 20°Cにおける捕集量 (m^3)

(注5-1-1) 使用する器具類は、ポリエチレン、四ふっ化エチレン等、測定対象物質の溶出・吸着のないものを用いる。

(注5-1-2) 圧力損失による吸引量の低下を起しにくく、脈動の少ないもの。

(注5-1-3) HVでは、試料採取装置からの排気によって、設置位置の地表面などからの巻き上げ粉じんが流入する恐れがある場合には、グラウンドシート等を用いて防止する。

LVとHVを併設する場合は、HVの排気の影響がないように十分間隔を置く。

(注5-1-4) ふっ素樹脂製フィルタ、メンブランフィルタ等は、静電気を帯びていることがあるので、重量測定に際して、フィルタの静電気を放電させると秤量誤差が小さくなる。

(注5-1-5) 積算流量計が付属している場合は、その読みから捕集量 (m^3) を求める。

(注5-1-6) 最寄りの気象台等、適当な観測機関のデータを用いてもよい。

湿式型積算流量計を使用している時には、 t は積算流量計の平均水温 ($^{\circ}C$)、 P は $(P-P_w)$ を用いて乾燥ガス量を計算した後、相対湿度の補正を行う。ここで、 P_w は試料採取時の平均水温 t での飽和水蒸気圧 (kPa)である。

(注5-1-7) トラベルブランク値の測定は、一連の測定において少なくとも3試料行うこととしているが、この3試料の測定結果に大きなばらつきが認められ、そのまま差し引くことによって、測定結果に対して大きな誤差を与えることが示唆される場合には、統計的に妥当と考えられ得る必要な数のトラベルブランク試験を行うことが望ましい。

第2節 前処理方法

1 前処理方法の概要

試料中の重金属類を測定するため、あらかじめ試料を酸分解し、測定対象物質を溶液化する必要がある。本マニュアルでは全分解を基本としており、これと同等（90%以上）の回収率が得られることが確認された前処理方法は使用してもよい。ただし、分析装置により使用する酸の種類が制限されるものもある。また、低濃度試料では濃縮操作等も行う。

2 試薬

(1) 水

使用する水は、蒸留、イオン交換等による精製を行う。測定対象物質の妨害がないことを確認した後に用いる。

(2) 酸、アルカリ、溶媒

使用する酸、アルカリ、溶媒等は、ブランクの少ないものを用いる。例えば、精密分析用、高純度試薬、又はこれと同等以上の純度のものとする。

(3) ブロムチモールブルー (BTB) 指示薬

BTB 0.1gにエタノール100mlを加えて溶解したもの。必要ならばろ過する。

(4) ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム溶液 (DDTC)

ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム1gに水100mlを加えて溶解したもの。

3 試験液の調製

第1節の試料採取方法で採取した浮遊粉じんの前処理法としては全分解をもとに、ニッケル、ベリリウム、マンガンでは以下に示すA法、B法を基本とし、ひ素ではB法、E法を基本として試験液を調製する。これと同等（90%以上）の回収率が得られることが確認された場合は、C法、D法のうちの適当な前処理法により試験液を調製してもよい。試験液中の濃度の低いもの又は妨害物質のあるものではF法の溶媒抽出法により濃縮、除去を行う。

(注5-2-1) (注5-2-2)

クロムではふっ化水素酸を加えたB法、G法により試験液を調製する（注5-2-3）。

多元素同時測定では、ふっ化水素酸を加えた圧力容器分解法により試験液を調製する。

(1) A法（ふっ化水素酸・硝酸・過塩素酸法）

a) 試料フィルタは、測定方法に応じて適量を切り取り、100mlの四ふっ化エチレン製ビーカに入れ、硝酸20ml、塩酸5mlを加え、四ふっ化エチレン製時計皿で覆い、130℃のホットプレート上で約1時間加熱する。時計皿を取り除き、液量が5ml程度になったら冷却し、硝酸を加え、再び加熱する。

b) 冷却後硝酸10ml、過塩素酸3ml、ふっ化水素酸3mlを加え、時計皿をずらしてかぶせ約200°Cのホットプレート上で加熱する。

c) 過塩素酸の白煙が発生し始めたら冷却し、硝酸5mlを加えて加熱する。過塩素酸の白煙が発生し始めたらピーカを時計皿で完全に覆い、引き続き加熱し、内容物が白色ないし淡黄色になったら時計皿を外し、ほとんど乾固して白煙の発生が僅かになったら加熱を止め冷却する（注5-2-4）。

d) 温水50ml及び硝酸(1+9)10mlを加え、水浴上又はホットプレート上で約10分間加温し、内容物を溶かす。

e) 静置してから内容物をろ紙5種B等を用いてろ過する。ピーカ及びろ紙を温硝酸(1+9)で洗い、同様にろ過する。全てのろ液を100mlの四ふっ化エチレン製ピーカに移し、水浴上又はホットプレート上で穏やかに加熱し、蒸発乾固する。

f) 冷却後、先のピーカ内に硝酸(1+9)10mlを加え、水浴上で加温して溶かす。冷却後、全量フラスコ(25ml)に移し、水を加えて定容とし、試験液とする。

g) 別に、操作ブランク試験用フィルタ、トラベルブランク試験用フィルタ及び2重測定用フィルタについてa)からf)の操作を行い、操作ブランク試験液、トラベルブランク試験液及び2重測定用試験液を調製する。

(2) B法（圧力容器法）（注5-2-5）

A. ニッケル、ひ素、ベリリウム、マンガン

a) 試料フィルタは、測定方法に応じて適量を切り取り密閉容器に入れ、硝酸5ml及び過酸化水素水(30%)1mlを加え、密閉して加熱装置に入れ、加圧分解する。（注5-2-6）

b) 冷却後、容器を注意して開け、容器内の有機物の分解が不十分な場合は、さらに硝酸3mlを加えて分解を継続する。

c) 冷却後、容器を注意して開け、容器内の有機物の分解が十分であることを確認した後、ふたを10~15mlの温水で洗い、洗液をろ紙5種B等を用いてろ過し、全量フラスコ(25ml)に入れる。

d) 次に容器内を温水でよく洗い、分解液及び洗液を同様にろ過する。ろ液を先の全量フラスコに移して、水を加えて定容とし、試験液とする。

e) 別に、操作ブランク試験用フィルタ、トラベルブランク試験用フィルタ及び2重測定用フィルタについてa)からd)の操作を行い、操作ブランク試験液、トラベルブランク試験液及び2重測定用試験液を調製する。

B. 多元素同時測定（クロムも含まれる）

a) 試料フィルタは、測定方法に応じて適量を切り取り密閉容器に入れ、ふっ化水素酸3mlを加えたのち、硝酸5mlを加え、密閉して加熱装置に入れ、加圧分解する。粉じん濃度が高い場合には上記の操作に過酸化水素水(30%)1mlを加える。

（注5-2-6）

b) 冷却後、容器を注意して開け、容器内の有機物の分解が不十分な場合は、さらに硝酸3mlを加えて分解を継続する。

c) 冷却後、容器を注意して開け、容器内の有機物の分解が十分であることを確認した後、ふたを温水で洗い、洗液をろ紙5種B等を用いてろ過し、四ふっ化エチレン製ビーカーに移す。

d) 次に容器内を温水でよく洗い、分解液及び洗液を同様にろ過する。ろ液を先の四ふっ化エチレン製ビーカーに移して、穏やかに加熱蒸発させふっ化水素酸を除去する。このとき決して乾固させてはならない。四ふっ化エチレン製又はポリプロピレン製の全量フラスコ(25ml)に移し、硝酸(2+98)を加えて定容とし、試験液とする。(注5-2-7)

e) 別に、操作ブランク試験用フィルタ、トラベルブランク試験用フィルタ及び2重測定用フィルタについてa)からd)の操作を行い、操作ブランク試験液、トラベルブランク試験液及び2重測定用試験液を調製する。

(3) C法(塩酸・過酸化水素水法)

a) 試料フィルタは、測定方法に応じて適量を切り取り、100~200mlのビーカーに入れ、塩酸(1+1)30ml及び過酸化水素水(30%)5mlを加え、時計皿で覆い、ホットプレート又は水浴上で1時間程度穏やかに加熱する。

b) 冷却後、時計皿を10~15mlの温水で洗い、洗液をろ紙5種B等を用いてろ過する。次に、固形物になるべくビーカー内に残るように注意しながら上澄液を先のろ紙を用いてろ過する。

c) ビーカー内の固形物は、塩酸(1+1)20mlを加えてホットプレート又は水浴上で10分間程度加熱する。冷却後、先のろ紙でろ過した後、ビーカー内の固形物を温水でよく洗い、同様にろ過する。全てのろ液をビーカー(100ml)に移し、水浴上又はホットプレート上で穏やかに加熱し、蒸発乾固する。

d) 冷却後、先のビーカー内に塩酸(1+9)10mlを加え、水浴上で加温して溶かす。冷却後、全量フラスコ(25ml)に移し、水を加えて定容とし、試験液とする。

e) 別に、操作ブランク試験用フィルタ、トラベルブランク試験用フィルタ及び2重測定用フィルタについてa)からd)の操作を行い、操作ブランク試験液、トラベルブランク試験液及び2重測定用試験液を調製する。

(4) D法(硝酸・塩酸(王水)法)

a) 試料フィルタは、測定方法に応じて適量を切り取り、100~200mlのビーカーに入れ、硝酸5ml及び塩酸15mlを加え、時計皿で覆い、ホットプレート又は水浴上で1時間程度穏やかに加熱する。

b) 有機物が分解され、溶液が透明になった後冷却する。有機物が残っている場合は冷却後、再び硝酸5ml及び塩酸15mlを加え、ホットプレート又は水浴上で加熱する。有機物が完全に分解されるまでこの操作を繰り返す。

c) 時計皿を10～15mlの温水で洗い、洗液をろ紙5種B等を用いてろ過する。次に、固形物になるべくビーカー内に残るように注意しながら上澄液を先のろ紙を用いてろ過する。

固形物は、硝酸5ml及び塩酸15mlを加えて、ホットプレート又は水浴上で10分間程度穏やかに加熱する。冷却後、先のろ紙でろ過し、ビーカーの固形物は温水でよく洗い、同様にろ過する。全てのろ液をビーカー(100ml)に移し、水浴上又はホットプレート上で穏やかに加熱し、蒸発乾固する。

d) 冷却後、先のビーカー内に硝酸(1+9) 10mlを加え、水浴上又はホットプレート上で加温して溶かす。冷却後、全量フラスコ(25ml)に移し、水を加えて定容とし、試験液とする。

e) 別に、操作ブランク試験用フィルタ、トラベルブランク試験用フィルタ及び2重測定用フィルタについてa)からd)の操作を行い、操作ブランク試験液、トラベルブランク試験液及び2重測定用試験液を調製する。

(5) E法(硝酸・硫酸法) (注5-2-8)

a) 試料フィルタは、測定方法に応じて適量を切り取り、100mlのビーカーに入れ、硝酸30mlを加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱する。

b) 液量を10ml程度にし、冷却後、時計皿を10～15mlの温水で洗い、洗液をビーカー中の液に合わせ、硫酸2mlと過マンガン酸カリウム溶液(0.3w/v%) 2ml(注5-2-9)を加えた後ホットプレート上で加熱し、硫酸白煙を5分間程度発生させる。(注5-2-10) 冷却後、塩酸(1+1) 20mlを加えてホットプレート又は水浴上で10分間程度加熱する。

c) 冷却後、時計皿を10～15mlの温水で洗い、洗液をろ紙5種B等を用いてろ過する。次に固形物になるべくビーカー内に残るように注意しながら上澄液を先のろ紙を用いてろ過する。

d) ビーカー内の固形物は、塩酸(1+1) 20mlを加えてホットプレート又は水浴上で10分間程度加熱する。冷却後、先のろ紙でろ過した後、ビーカー内の固形物を温水でよく洗い、同様にろ過する。全てのろ液を100mlのビーカーに移し、水浴上又はホットプレート上で穏やかに加熱し、蒸発乾固する。

e) 冷却後、塩酸(1+1) 5mlを加え、ホットプレート又は水浴上で加温して溶かし、冷却後、全量フラスコ(25ml)に移し、水を加えて定容とし、試験液とする。

f) 別に、操作ブランク試験用フィルタ、トラベルブランク試験用フィルタ及び2重測定用フィルタについて a)から e)の操作を行い操作ブランク試験液、トラベルブランク試験液及び2重測定用試験液を調製する。

(6) F法(溶媒抽出法) (注5-2-11)

a) A法、B法、C法又はD法によって調製した試験液の一定量(v:ml)を分液ロートに取り、クエン酸二アンモニウム溶液(25w/v%) 5ml及びBTB指示薬2～3滴を加える。液が黄色から緑色に変わるまでアンモニア溶液(1+3)を滴加し、DDTC(1w/v%) 10mlを加える。

b) 試験液、及び標準液の液量が等量になるように少量の水を各試験液に加えて一定容量にし、1分間激しく振り混ぜた後、数分間放置する。

c) この液に酢酸ブチルを正確に一定量 (L: 10ml) 加え (注5-2-12)、3分間激しく浸とうし、分離するまで静置後、酢酸ブチル層 (上層) を共栓付き試験管に取り、試験液とする。ただし、このまま測定する場合は、速やかに測定する。

d) 別に、A法、B法、C法又はD法によって得た操作ブランク試験液、トラベルブランク試験液及び2重測定用試験液について a) から c) の操作を行い溶媒抽出法用の操作ブランク試験液、トラベルブランク試験液及び2重測定用試験液を調製する。

(7) G法 (アルカリ融解法) (注5-2-13)

a) 試料フィルタは、測定方法に応じて適量を切り取り、白金るつぼに入れ、電気炉を用いて500℃で灰化する (注5-2-14)。

b) 硫酸 (1+3) 数滴とふっ化水素酸20mlを加え、ホットプレート上で穏やかに加熱する。硫酸の白煙が発生し始めたら温度を上げ、白煙が発生しなくなるまで加熱し、放冷する。

c) 白金るつぼに炭酸ナトリウム 1.0g 及び硝酸ナトリウム 0.1g を加え、よく混合した後、ふたを閉め、直火で徐々に温度を上げながら強熱して融解する。るつぼは時々ゆり動かして混合し、融解時間は10分間程度とする。

d) 冷却後塩酸 (1+3) 25mlを注意しながら加え、温水浴上又はホットプレート上で加温して、融成物を完全に溶解し、静置してから内容物をろ紙5種B等を用いてろ過し、ろ紙上の沈殿物を温水で洗浄する (注5-2-15)。

e) 以降の操作は、分析手法により異なるため本文に従い操作する。

f) 別に、操作ブランク試験用フィルタ、トラベルブランク試験用フィルタ及び2重測定用フィルタについてa) からd) の操作を行い、操作ブランク試験液、トラベルブランク試験液及び2重測定用試験液を調製する。

(注5-2-1) 浮遊粉じん中のニッケル、マンガン、鉄、銅、亜鉛、カドミウム、鉛、コバルト等は、一部ケイ素との融合物として存在している場合があるので、ふっ化水素酸による全分解法を用いる。

なお、石英繊維製フィルタで捕集した試料については、あらかじめふっ化水素酸を適量加えて、石英 (二酸化ケイ素) を四ふっ化ケイ素として揮散させた後、各法のa)以降の操作を行う。

(注5-2-2) B法は、多くの金属に対して全量抽出できるが、ふっ化水素酸を適量加えることにより、全分解が可能となる。C法、D法は試験液中に有機物質が少ない場合に適用で

きるため、あらかじめ低温灰化装置を用いて灰化处理した後、分解するとよい（備考5-2-1）。LVを使用する場合は、捕集量が少ないため、汚染の少ないB法が適している。

（注5-2-3）クロムについて大気標準試料を用いた検証試験の結果、ふっ化水素酸を加えたB法、G法は、いずれの分析法でも保証値の90%以上を与えていた。A法、C法及びD法については、いずれの分析法でも分解が不十分であったことから、本マニュアルでは採用していない。

（注5-2-4）分解が完全であれば、加熱残さは白色ないし淡黄色を呈する。もし残さが黒色ないし褐色を呈している場合には、硝酸2～3ml及び過塩素酸1mlを加えて加熱する。この操作を繰り返し行い、有機物を完全に分解する。

（注5-2-5）本法は、密閉容器に適切な酸などを入れ容器を加熱して内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸等の相互作用により、試料の分解を行う方法である。加熱装置としては、樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブを用いて加熱する方式や、テフロン容器をステンレス製の外容器に入れて密栓し、恒温乾燥機等に入れて加熱する方式等がある。密閉状態で分解が行えるため、外部からの汚染を極力低減でき、微量の試料分解等に適している。ただし、分解に際し使用する器具類からの汚染、試薬の純度等に十分注意する必要がある。

（注5-2-6）試料分解条件は、あらかじめ密閉容器内の圧力が上昇し過ぎないように検討しておく。急激な加熱を行うと、密閉容器の耐圧を超えることがある。

（注5-2-7）自動濃縮機能を有する圧力容器分解装置も市販されている。

（注5-2-8）硫酸は不揮発性であるため、最後まで残存する恐れがあり、分析上の妨害となる場合があるので、本法はひ素分析用の前処理として採用する。

（注5-2-9）過マンガン酸カリウム溶液を添加して、沈殿が多量に生じて操作に手間取るようであれば、過マンガン酸カリウム溶液の添加は省略できる。

（注5-2-10）硝酸が存在すると水素化ひ素の発生が阻害されるので、十分に硫酸の白煙を発生させて硝酸を除去する。

（注5-2-11）鉄が多く含まれていて酢酸ブチル又は4-メチル-2-ペンタノン（メチルイソブチルケトン：MIBK）を加えてもDDTCの沈殿が完全に溶解しない場合は、あらかじめA法、B法、C法又はD法で調製した試験液と同量の塩酸を加え、次にMIBK20mlを加えて1～2分間激しく振り混ぜ、分離するまで静置した後、水層を分取し中和点近くまでアンモニア溶液（1+3）を加え試験液とする。

（注5-2-12）酢酸ブチルの代わりにMIBKを用いてもよい。MIBKを用いる場合は、アンモニア溶液（1+3）で中和した後、硫酸アンモニウム溶液（30w/v%）10mlを加えて以下本文のように操作する。

多くの金属を同時に測定する場合には、酢酸ブチルもしくはMIBKの量を適宜増加してもよい。

(注5-2-13) 本法はクロム分析用の前処理として採用する。

(注5-2-14) 可燃性のフィルタ（ニトロセルロース、酢酸セルロース等）の場合は、少量の硫酸で分解した後、電気炉で灰化する。

(注5-2-15) ろ過は、70～80℃程度に加温して行う。ろ過操作は素早く行う必要がある。

(備考5-2-1) ベリリウム等高温でも揮散しない物質の測定を目的とする場合は、電気炉を用いて400℃程度で処理してもよい。

第3節 誘導結合プラズマ質量分析法

1 測定方法の概要

第2節の前処理方法で調製した試験液をICP中に噴霧し、元素をイオン化して質量分析装置に導入し、各元素の質量数 (m/z) におけるイオンカウント値を測定して、定量する。本法は非常に高感度であり低濃度試料を濃縮せずに測定できるが、試薬、雰囲気による汚染の影響を受け易い。特に、塩酸、硫酸の入ったものでは干渉による妨害を大きく受ける元素が存在するので使用を避ける。

本法で測定対象とされる元素は、本章の冒頭に示した「多元素同時測定方法における測定対象物質」に示されている。

2 試薬

(1) 水

第2節、2の(1)に準ずる。

(2) 酸

第2節、2の(2)に準ずる。

(3) 標準原液 (1mg/ml)

計量法第134条に基づく特定標準物質（国家計量標準）に対して適合した標準液や重金属用の精密分析用又はこれと同等以上のものを用いる。市販品の多元素を混合した標準溶液を用いてもよい。この場合トレーサビリティが保証されているものを用いる。（注5-3-1）
（注5-3-2）

(4) 混合標準溶液 (1 μ g/ml)

(3)の標準原液 (1mg/ml) 1mlを四フッ化エチレン又はポリエチレン製全量フラスコ（以下全量フラスコと表記する。ガラス製フラスコは汚染を受ける可能性が高いので、使用する場合には汚染がないことを確認した上で使うこととする。） (100ml) に取り、硝酸 (2+98) を加えて定容とする。この溶液10mlを全量フラスコ (100ml) に取り、硝酸 (2+98) を加えて定容とし、混合標準溶液とする。（注5-3-3）

(5) 内標準溶液 (10 μ g/ml)

インジウム等を用いるが、測定対象元素に近く、イオン化効率のよい質量数であって、大気環境中の存在量が低く、その影響が無視できるものを選択する。

例えばインジウムを内標準溶液とする場合には、酸化インジウム (III) 0.121gを取り、硝酸を5ml加えて加熱して溶かし、冷却後、全量フラスコ (100ml) に移し、水を加えて定容とする。この溶液1mlを全量フラスコ (100ml) に取り、硝酸 (2+98) を加えて定容とし、インジウム溶液とする。

市販の原子吸光分析の規格のもの (1mg/ml) を用いる場合は、この溶液 1 mlを全量フラスコ

スコ（100mℓ）に取り、硝酸（2+98）を加えて定容としインジウム溶液とする。

3 器具及び装置

(1) ICP-MS装置

ICP-MS装置は、試料導入部、イオン化部、インターフェース部、質量分析部、検出部よりなるもの。

a) 試料導入部

試料吸引量を制御できかつ一定流量で送液が可能なポンプを有し、同軸型ネブライザ又はそれと同等の機能をもった霧化装置を有しているもの。

b) イオン化部

プラズマトーチ、誘導コイルで構成され、プラズマトーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入されるもの。（注5-3-4）

c) インターフェース部

細孔の空いたサンプラーコーンのもの。通常の使用状態においてインターフェースの材質に起因する信号が測定対象物質の信号強度に換算して0.1ng/mℓ以下であること。

d) 質量分析部

電場（四重極）型又は磁場型の質量分析計で、走査範囲は5～250amu以上であり、分解能は10%ピーク高さにおいて1amu以下であること。

e) 検出部

検出器はチャンネルトロン又は2次電子増倍管。

(2) ガス

アルゴン。

4 試験操作

(1) ICP-MS分析条件の設定と機器の調整

ICP-MS分析条件として、一例を示すが、これを参考にして適宜設定する。

定量用質量数	: ベリリウム9、チタン48、バナジウム51、クロム 52、 マンガン55、コバルト59、ニッケル60、銅63、亜鉛66、 ひ素75、セレン77、モリブデン95、銀107、 カドミウム111、スズ120、アンチモン121、 バリウム137、セリウム140、鉛208、インジウム115 (注5-3-5)
--------	---

高周波電力	: 1.35kW
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、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しながらチューニングを行う。

(2) 試験液の測定（絶対検量線法）

a) 検量線の定量範囲に入るように、第2節の前処理方法によって調製した試験液の適量 (m : mL) を全量フラスコ (L : 100mL) に取り、硝酸 (2+98) を加えて定容とし、試験液を調製する。また、試料中のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等の濃度が高い場合には、試料中の全塩濃度が0.1%以下になるように希釈した後、定量操作を行う。(注5-3-6)

b) a)で調製した試験液を、プラズマトーチ中に噴霧し、測定対象元素の質量数のイオンカウント値を測定する。

c) 検量線から、a)で調製した試験液の測定対象元素の濃度 (M_s : ng/mL) を求める。

(3) 試験液の測定（内標準法）

a) 検量線の定量範囲に入るように、第2節の前処理方法によって調製した試験液の適量 (m : mL) を全量フラスコ (L : 100mL) に取り、インジウム溶液等の内標準溶液 ($10\mu\text{g/mL}$) を0.5 mL 添加し、硝酸 (2+98) を加えて定容とし試験液を調製する。また、試料中のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等の濃度が高い場合には、試料中の全塩濃度が0.1%以下になるように希釈した後、定量操作を行う。(注5-3-6)

b) a)で調製した試験液を、プラズマトーチ中に噴霧し、測定対象元素の質量数及び内標準とした元素の質量数（インジウムでは115）のイオンカウント値を測定し、イオンカウント値の比を求める。

c) 検量線から、a)で調製した試験液の各測定対象元素の濃度 (M_s : ng/mL) を求める。

(4) 検量線の作成

a) 絶対検量線法

標準液 ($1\mu\text{g/mL}$) の適量を全量フラスコ (100mL) に段階的に取り、硝酸 (2+98) を加えて定容とする。多元素を同時に測定する場合は、環境大気中での各元素毎の濃度が異なることを考慮して標準濃度系列の範囲を広く調製しておき、その中から各測定対象元素毎に試料の測定値に適した範囲で、0を含めて5段階程度の標準濃度系列 (ng/mL) の検量線を作成する。

b) 内標準法

a)の標準濃度系列の調製時に各標準濃度系列にインジウム溶液等の内標準溶液 ($10\mu\text{g/mL}$) 0.5 mL を添加して、a)と同様に各測定対象元素毎に試料の測定値に適した範囲で0を含めて5段階程度の標準濃度系列 (ng/mL) の検量線を作成する。(注5-3-7)

c) a)で調製した各標準濃度系列については(2)のb)、b)で調製した標準濃度系列については(3)のb)の操作を行い、各質量数のイオンカウント値又は内標準物質とのイオンカウント値の比を測定する。

d) 絶対検量線法では測定対象元素の濃度 (ng/mL) とイオンカウント値との関係から、内標準法では対象元素濃度 (ng/mL) と対象元素及び内標準物質のイオンカウント値の比と

の関係から検量線を作成する。検量線の作成は測定開始毎に行う。

(5) 操作ブランク試験

第2節の方法で調製した操作ブランク試験液について(2)又は(3)の操作を行い、操作ブランク値を測定する。(注5-3-8)

(6) トラベルブランク試験

第2節の方法で調製したトラベルブランク用試験液について(2)又は(3)の操作を行い、対象元素の濃度を測定する。本試験は3試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値(M_t :ng/ml)とする。(注5-3-9)

(7) ICP-MS装置の感度試験

標準濃度系列の中から中間程度の濃度のものを選び、(2)のb)又は(3)のb)の操作を行い、感度の変動を確認する。この確認は、少なくとも10試料に1回以上行う。この試験は、装置の感度変動が安定していることが確認できれば、その範囲内で実施頻度を減らしてもよい。ただし、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の測定結果に異常値や基準を超過した2重測定値が生じた場合にその原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動の実施頻度を減らすにあたり、信頼性を確保するために前もってこの試験について十分検討しておき、急激な感度変動が起きないことや長時間に亘り感度が安定している等、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。(注5-3-10)

(8) 2重測定

第2節の方法で調製した2重測定用試験液について(2)又は(3)の操作を行い、測定対象元素の濃度を測定する。(注5-3-11)

5 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度(定量下限値付近)の測定対象元素の標準濃度系列について、4の(2)又は(3)のb)以降の操作を行い、測定値(M :ng/ml)を求め、式(5-3-3)から大気濃度を算出する(ただし、他の数値は試料に準ずる)。5試料以上を測定した時の標準偏差(s)から式(5-3-1)、式(5-3-2)により検出下限値及び定量下限値を算出する。ただし、操作ブランク値のある場合には操作ブランク値を測定し、標準偏差の大きい方を用いて計算する。(注5-3-12)

この測定は機器の分析条件の設定をした場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

検出下限値 = $3s$ (ng/m³)式(5-3-1)

定量下限値 = $10s$ (ng/m³)式(5-3-2)

6 濃度の算出

4の(2)又は(3)及び(6)で得られた結果から、式(5-3-5)を用いて大気中の測定対象元素の濃度を算出する。

$$C = \frac{(M_s - M_t) \times E \times L \times S}{m \times s \times V_{20}} \dots\dots\dots \text{式 (5-3-3)}$$

- C : 大気中の測定対象元素の濃度 (ng/m³)
- M_s : 4の(2)又は(3)で調製した試験液の測定対象元素の濃度 (ng/ml)
- M_t : 測定対象元素のトラベルブランク値 (ng/ml)
操作ブランク値と同等とみなせる時には操作ブランク値を差し引く。
- E : 前処理方法によって調製した試験液の量 (ml)
- m : 前処理方法によって調製した試験液を4の(2)又は(3)で分取した量 (ml)
- L : 4の(2)又は(3)で調製した試験液の量 (ml)
- S : 試料を捕集したフィルタ面積 (cm²)
- s : 測定に用いたフィルタ面積 (cm²)
- V₂₀ : 20°Cにおける捕集量 (m³)

(注5-3-1) 100 μg/mlのものも市販されている。また、多元素混合標準溶液として10 μg/mlのものも市販されている。

(注5-3-2) 市販の標準原液には塩酸溶液が多いが、塩酸はICP-MSにおいては物質によって大きな妨害を与えるため、硝酸溶液に転溶する必要がある。一般にICP-MS用標準溶液としては硝酸溶液が市販されている。

(注5-3-3) 以下の例に示すような一般的な大気組成の混合標準溶液を調製してもよい。ただし、元素によっては混合することにより沈殿することがあるので、組み合わせには十分注意する必要がある。

Cr : 2.5、	Ni : 1、	As : 0.5、	Be : 0.5、	Mn : 2.5、
Zn : 10、	Sb : 1、	Cd : 0.5、	Ag : 0.5、	Co : 0.5、
Sn : 0.5、	Ce : 0.5、	Se : 0.5、	Ti : 5、	Cu : 5、
Pb : 5、	V : 1、	Ba : 5、	Mo : 1	(μ g/ml)

4の(4)に従って標準濃度系列を調製する。

(注5-3-4) イオン化部として、ICPと同等の性能をもつものを用いてもよい。

(注5-3-5) 元素によってはここに挙げた質量数以外でも測定できるが、質量数の選択には分子イオン等による干渉に十分注意する。例えば、クロムの測定では質量数52の他に、53等を用いることができるが、質量数53は、ClO等に起因する分子イオンの干渉を受ける恐れがあり、セレンの測定では質量数77はArCl、質量数82はHBrの干渉を受ける恐れがあ

るので十分に注意する（表1-1-11参照）。

複数の質量数を測定することにより、その同位体比から分子イオンによる妨害を確認することができる。

(注5-3-6) 海塩粒子の影響を大きく受ける地点の試料については、注意が必要である（表1-1-11参照）。例えば、ひ素やセレンは塩化物イオンや臭化物イオンに起因する分子イオン（ ArCl 、 CaCl 、 HBr 等）の干渉を受ける恐れがある。試料の希釈によっても分子イオンによる影響が無視できない場合は、適当な分離法を用いて妨害となるマトリックスを除去した後、測定をする必要がある。

(注5-3-7) 内標準物質の選択では、測定対象元素に近い質量数であって、試験液中に含まれていないか、又はその影響が無視できるものを選定する。

(注5-3-8) この操作は試料測定に先立って行い、測定対象元素の操作ブランク値の大気濃度への換算値が目標定量下限値（表1-1-3参照）を超える場合には、分析環境、試薬等をチェックし、機器を調整して再測定を行い、操作ブランク値が十分小さくなってから試験液を測定する。

(注5-3-9) 測定対象元素のトラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせるときには、移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。移送中の汚染がある場合には、3試料以上のトラベルブランク値を測定したときの標準偏差（ s ）から求めた定量下限値（ $10s$ ：大気濃度への換算値）が目標定量下限値以下の時、及びトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても、4の(2)又は(3)の測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値以上の時には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。

しかし、移送中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、しかも測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値より小さいときは原則として欠測扱いとする。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取を行う。図1-1-1を参照のこと。

(注5-3-10) 絶対検量線法の場合、測定時と検量線作成時のカウント値の差が $\pm 20\%$ 以内であることを確認するが、できるだけ $\pm 10\%$ 以内であることが望ましい。内標準法の場合、測定時の内標準物質との相対感度と検量線作成時の相対感度の差が $\pm 20\%$ 以内であることを確認するが、できるだけ $\pm 10\%$ 以内であることが望ましい。 $\pm 20\%$ を超えて感度変動する場合には、分析装置、測定方法の異常を修正し、検量線を作成し直す。

(注5-3-11) 定量下限値以上の濃度の測定対象元素に対して、2つ以上の測定値の差が 30% 以下であることを確認する。（個々の測定値がその平均値の $\pm 15\%$ 以内であることを確認する）。差が大きいときには、原則として欠測扱いとし、その原因をチェックし再度試料を採取する。

(注5-3-12) 定量下限値が目標定量下限値(表1-1-3参照)より大きい時には、試薬、器具、装置等をチェックして、目標定量下限値以下になるよう調整する。

第4節 誘導結合プラズマ発光分析法

1 測定方法の概要

本法は、クロム、ニッケル、ベリリウム、マンガンを測定する方法である。

第2節の前処理方法で調製した試験液をICPプラズマトーチ中に噴霧し、各元素に適した分析線波長（例えば、Cr:205.552nm、Ni:221.647nm、Be:313.042nm、Mn:257.610nm）の発光強度を測定して、定量する。各元素に適した前処理方法を表5-4-1に示す。

表5-4-1 測定対象元素と前処理方法

測定対象元素	前処理方法
Cr	B法
Ni *	A・B・C・D・F法
Be、Mn *	A・B・C・D法

*Ni, Be, MnではA法、B法を基本とする（第2節参照）

2 試薬

(1) 酸、アルカリ、有機溶媒等

第2節、2の(2)に準ずる。

(2) 標準原液(1000 μ g/ml)

第3節、2の(3)に準ずる。

(3) 標準溶液(10 μ g/ml)

(2)の標準原液(1000 μ g/ml)を全量フラスコ(100ml)に1ml取り、硝酸(2+98)を加えて定容とし、標準溶液とする。(注5-4-1)

(4) イットリウム溶液(50 μ g/ml)

酸化イットリウム(III) 0.318gを取り、塩酸5mlを加えて加熱して溶かし、冷却後、全量フラスコ(250ml)に移し、水を加えて定容とする。この溶液10mlを全量フラスコ(200ml)に取り、水を加えて定容とし、イットリウム溶液とする。市販の原子吸光分析用の規格のものを用いても良い。

3 器具及び装置

(1) ICP-AES装置

ICP-AES装置は、試料導入部、発光部、分光測光部、制御システムからなるもの。

a) 試料導入部

ネブライザ及び噴霧室からなる。ドレン・トラップはキャリアガスが流出しないもの。液性による物理干渉の低減と試料をより効率的に噴霧するために超音波ネブライザを用い

ても良い。

b) 発光部

プラズマトーチ、誘導コイルで構成され、プラズマトーチは通常三重管からなり、中心の管から試料が導入されるもの。

c) 分光測光部

分光器は回折格子を備え近接線を分離できる分解能を有するもの。シーケンシャル型分光器とマルチチャンネル型分光器がある。検出器は光電子増倍管又は半導体検出器。

(2) ガス

アルゴン。

4 試験操作

(1) ICP-AES分析条件の設定と機器の調整

ICP-AES分析条件として、一例を示すが、これを参考にして適宜設定する。

分析線波長	: クロム 205.552nm、ニッケル 221.647nm、 ベリリウム 313.042nm、マンガン 257.610nm、 イットリウム:371.030nm (注5-4-2)
高周波出力	: 1.3 kW
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
トーチ高さ (測光高さ)	: 10mm

(2) 試験液の測定(水溶液噴霧・絶対検量線法) (注5-4-3) (注5-4-4)

a) 第2節、3のA法、B法、C法又はD法のいずれか適した方法によって調製した試験液を、プラズマトーチ中に噴霧し、各元素における分析線波長の発光強度を測定する。各元素の濃度が高い (Cr:4 μ g/ml以上、Ni:2 μ g/ml以上、Be:2 μ g/ml以上、Mn:5 μ g/ml以上) 場合は、硝酸 (2+98) で希釈し測定する。(注5-4-5)

b) 検量線から、噴霧した試験液の測定対象元素の濃度 (M_s : μ g/ml) を求める。

(3) 試験液の測定(水溶液噴霧・内標準法)

a) 第2節、3のA法、B法、C法及びD法のいずれか適した方法によって調製した試験液の適量 (v' : ml) を全量フラスコ (L:100ml) に取り、イットリウム溶液 (50 μ g/ml) 10mlを加え、試料と同じ条件になるように酸を加えた後、水を標線まで加えて定容とし試験液を調製する。

b) a)で調製した試験液について、(2)の水溶液噴霧の操作を行い、測定対象元素の分析線波長とイットリウムの分析線波長371.030nmの発光強度を測定する。

c) 測定対象元素とイットリウムとの発光強度の比を求める。

d) 検量線から、噴霧した試験液の測定対象元素の濃度 (M_s : μ g/ml) を求める。

(4) 試験液の測定(溶媒噴霧・絶対検量線法) (ニッケルのみ)

a) 検量線の定量範囲（ニッケルの重量として $10\mu\text{g}$ 以下）にはいるように、第2節、3のF法によって溶媒抽出し調製した試験液について、(2)と同様の操作を行う。

b) 検量線から、噴霧した試験液のニッケルの重量 ($A_s: \mu\text{g}$) を求める。

(5) 検量線の作成

a) 絶対検量線法（水溶液噴霧）

標準液 ($10\mu\text{g}/\text{ml}$) の $0.2\sim 20\text{ml}$ を全量フラスコ (100ml) に段階的に取り、試験液と同じ条件になるように酸を加えた後、水を加えて定容とする。0を含めて5段階程度の標準濃度系列を調製する。

b) 内標準法（水溶液噴霧）

a)の標準濃度系列の調製時に各標準濃度系列にイットリウム溶液 ($50\mu\text{g}/\text{ml}$) 10ml を添加して a)と同様に、0を含めて5段階程度の標準濃度系列を調製する。

c) 絶対検量線法（溶媒噴霧）（ニッケルのみ）

ニッケル標準液 ($10\mu\text{g}/\text{ml}$) を硝酸 (2+98) で希釈して、 $0\sim 1\mu\text{g}/\text{ml}$ の5段階程度の溶液を調製し、その 10ml （ニッケルの重量として $0\sim 10\mu\text{g}$ を含む）についてF法の a)から c)の操作により溶媒抽出を行い、溶媒噴霧用の標準濃度系列を調製する。

d) a)で調製した各標準濃度系列については(2)のa)の操作、b)で調製した各標準濃度系列については(3)のb)、c)の操作、c)で調製した各標準濃度系列については(4)のa)の操作を行い、各分析線波長における発光強度又は発光強度の比を測定する。

e) 絶対検量線法では測定対象元素の濃度又は重量と発光強度との関係より、内標準法では測定対象元素の濃度と測定対象元素及び内標準物質の発光強度の比との関係から検量線を作成する。

検量線の作成は測定開始毎に行う。

(6) 操作ブランク試験

実際に測定する試料と同じ前処理方法で調製した操作ブランク試験液について、(2)、(3)又は(4)の操作を行い、操作ブランク値を測定する。（注5-4-6）

(7) トラベルブランク試験

実際に測定する試料と同じ前処理方法で調製したトラベルブランク試験液について、(2)、(3)又は(4)の操作を行い、測定対象元素の濃度又は重量を測定する。本試験は3試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値 ($M_t: \mu\text{g}/\text{ml}$ 又は $A_t: \mu\text{g}$) とする。（注5-4-7）

(8) ICP-AES装置の感度試験

標準濃度系列の中から中間程度の濃度のものを選び、(2)のa)、(3)のb)、c)又は(4)のa)の操作を行って感度の変動を確認する。

この確認は、少なくとも10試料に1回以上行う。この試験は、装置の感度変動が安定していることが確認できれば、その範囲内で実施頻度を減らしてもよい。ただし、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の測定結果に異常値や基準を超過した2重

測定値が生じた場合にその原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動の実施頻度を減らすにあたり、信頼性を確保するために前もってこの試験について十分検討しておき、急激な感度変動が起きないことや長時間に亘り感度が安定している等、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。(注5-4-8)

(9) 2重測定

実際に測定する試料と同じ前処理方法で調製した2重測定用試験液について(2)、(3)又は(4)の操作を行い、測定対象元素の濃度又は重量を測定する。(注5-4-9)

5 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度(定量下限値付近)の標準濃度系列について、4の(2)、(3)のb)以降又は(4)の操作を行い測定値(M: $\mu\text{g/ml}$ 又はA: μg)を求め、($M_s - M_t$)にM又は($A_s - A_t$)にAを代入して、6の濃度算出式から大気濃度を算出する(ただし、他の数値は試料に準じる)。

5試料以上を測定した時の標準偏差(s)から式(5-4-1)及び(5-4-2)により検出下限値及び定量下限値を算出する。ただし、操作ブランク値のある場合では操作ブランク値を測定し、標準偏差の大きい方を用いて計算する。(注5-4-10)

この測定は機器の測定条件の設定をした場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

検出下限値 = $3s$ (ng/m^3)式(5-4-1)

定量下限値 = $10s$ (ng/m^3)式(5-4-2)

6 濃度の算出

4の(2)、(3)又は(4)及び(7)で得られた結果から、水溶液噴霧・絶対検量線法では式(5-4-3)を用いて大気中の濃度を算出する。

$$C = \frac{(M_s - M_t) \times E \times S}{s \times V_{20}} \times 1000 \quad \dots\dots\dots\text{式(5-4-3)}$$

C : 大気中の測定対象元素の濃度 (ng/m^3)

M_s : 4の(2)で噴霧した試験液の測定対象元素の濃度 ($\mu\text{g/ml}$)

M_t : 測定対象元素のトラベルブランク値 ($\mu\text{g/ml}$)

操作ブランク値と同等とみなせる時には操作ブランク値を差し引く。

E : 前処理法のA法、B法、C法、D法のいずれかによって調製した試験液の量 (ml)

- S : 試料を捕集したフィルタ面積 (cm²)
 s : 測定に用いたフィルタ面積 (cm²)
 V₂₀ : 20°Cにおける捕集量 (m³)

水溶液噴霧・内標準法では、Eの代わりに(E×L/v') 用いて濃度を算出する。ここで、Lは4の(3)で調製した試験液の量 (mℓ)、v'は4の(3)で分取したA、B、C又はD法で調製した試験液の量 (mℓ)である。

溶媒噴霧・絶対検量線法 (ニッケルのみ) ではM_sの代わりにA_s、M_tの代わりにA_t、Eの代わりに(E/v)を用いて濃度を算出する。ここで、A_sは4の(4)で噴霧した試験液のニッケル重量 (μg)、A_tはニッケルのトラベルブランク値 (μg)、vはF法で溶媒抽出に用いたA、B、C又はD法で調製した試験液の分取量 (mℓ)である。第2節、3の(6)を参照。

(注5-4-1) 多元素同時測定を行う場合には、以下に示すような組成の混合標準液を調製するとよい。

Cr: 2、Ni: 2、Be: 2、Mn:10、Cu:20、
 Zn:40、Pb:20、Cd: 2、Fe:40、Co: 2 μg/mℓ
 4の(5)に従って、標準濃度系列を調整する。

(注5-4-2) クロムの分析線波長としては、この他に206.149nm等がある。

(注5-4-3) 試験液中の測定対象元素の濃度が低い場合には、超音波ネブライザを使用してもよい。本法では分析感度が約1桁上昇するので、標準液の濃度を適当に希釈する必要がある。

(注5-4-4) 塩類の濃度が高い試料では、標準添加法又は内標準法 (クロムでは内標準法) を用いる。測定波長が紫外領域であるので、カルシウムやマグネシウム等のバックグラウンド及びその他の分光干渉に十分注意する。ニッケルの測定において、試験液中のナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムの濃度が高く、ニッケルの濃度が低い試料では備考(5-4-1)に従って操作する。

(注5-4-5) クロムにおいて、G法で酸分解した試験液でも測定できるが、塩濃度が高いため測定には注意を要する。

(注5-4-6) この操作は試料測定に先立って行い、各測定対象元素の操作ブランク値の大気濃度への換算値が目標定量下限値 (表1-1-3参照) を超える場合には、分析環境、試薬等をチェックし、機器を調整して再測定を行い、操作ブランク値が十分小さくなってから試験液を測定する。

(注5-4-7) 測定対象元素のトラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせるときには移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて

濃度を計算する。移送中の汚染がある場合には、3試料以上のトラベルブランク値を測定したときの標準偏差（ s ）から求めた定量下限値（ $10s$ ：大気濃度への換算値）が目標定量下限値以下の時、及びトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても、4の(2)、(3)又は(4)の測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値以上の時には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。

しかし、移送中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、しかも測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値より小さいときは原則として欠測扱いとする。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取を行う。図1-1-1を参照のこと。

(注5-4-8) 絶対検量線法の場合、測定時と検量線作成時の発光強度の差が $\pm 20\%$ 以内であることを確認するが、できるだけ $\pm 10\%$ 以内であることが望ましい。また、内標準法の場合は、測定時の内標準物質との相対感度と検量線作成時の相対感度の差が $\pm 20\%$ 以内であることを確認するが、できるだけ $\pm 10\%$ 以内であることが望ましい。 $\pm 20\%$ を超えて感度の変動する場合には、分析装置、測定方法の異常を修正し、検量線を作成し直す。

(注5-4-9) 定量下限値以上の濃度の測定対象元素に対して、2つ以上の測定値の差が 30% 以下であることを確認する。（個々の測定値がその平均値の $\pm 15\%$ 以内であることを確認する）。差が大きいときには、原則として欠測扱いとし、その原因をチェックし再度試料を採取する。

(注5-4-10) 定量下限値が目標定量下限値（表1-1-3参照）より大きい時には、試薬、器具、装置等をチェックして、目標定量下限値以下になるよう調整する。

(備考5-4-1)

- (1) A法、B法、C法又はD法によって得た試験液の適量に酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 10mL を加え、アンモニア水(1+1)又は硝酸(1+9)でpHを5.2に調節する。
- (2) この溶液を分液ロートに移し、1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム溶液(20g/L) 2mL 、ヘキサメチレンアンモニウムヘキサメチレンジチオカルバモジチオ酸溶液 2mL を加えて混合した後、キシレンの一定量を加えて約5分間激しく振り混ぜて静置する。
- (3) 水層を捨て、キシレン層を共栓付試験管に入れる。
- (4) この溶液は亜鉛、鉛、カドミウム、マンガン、鉄、コバルト等の定量にも利用できる。
- (5) 本操作において使用する試薬は以下に従って調製する。
 - a) 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 5)
酢酸ナトリウム3水和物 19.2g と酢酸 3.4mL を水に溶かして 1L とする。

使用前に1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム溶液、ヘキサメチレンアンモニウムヘキサメチレンジチオカルバモジチオ酸溶液及びキシレンを加えて振り混ぜ、精製する。

b) 1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム溶液 (20g/ℓ)

1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム20gを水に溶かし1ℓとする。

c) ヘキサメチレンアンモニウムヘキサメチレンジチオカルバモジチオ酸溶液 (20g/ℓ)

ヘキサメチレンアンモニウムヘキサメチレンジチオカルバモジチオ酸 (ヘキサメチレンアンモニウムヘキサメチレンジチオカルバミド酸) 20gをメタノールに溶かし1ℓとする。

第5節 電気加熱原子吸光法

1 測定方法の概要

本法は、クロム、ニッケル、ベリリウム、マンガンを個別に測定する方法である。

第2節の前処理方法で調製した試験液を、電気加熱炉に注入して原子化し、各元素に適した分析線波長（例えば、Cr:357.9nm、Ni:232.0nm、Be:234.9nm、Mn:279.5nm）の吸収を測定して、定量する。各元素に適した前処理方法を表5-5-1に示す。本法は共存する酸や塩の種類及び濃度の影響を受け易いので、標準添加法を用いる。

表5-5-1 測定対象元素と前処理方法

測定対象元素	前処理方法
Ni、Mn、Be	A・B・C・D法
Cr	B法

*Ni, Be, MnではA法、B法を基本とする（第2節参照）

2 試薬

(1) 水

第2節、2の(1)に準ずる。

(2) 酸、アルカリ等

第2節、2の(2)に準ずる。

(3) 標準原液 (1mg/ml)

第3節、2の(3)に準ずる。

(4) 標準液 (1μg/ml)

(3)の標準原液 (1mg/ml) 10mlを全量フラスコ (100ml) に取り、硝酸 (2+98) を加えて定容とする。この溶液1mlを全量フラスコ (100ml) に取り、硝酸 (2+98) を加えて定容とし、標準液とする。

3 器具及び装置

(1) 電気加熱原子吸光分析装置

電気加熱原子吸光分析装置は、加熱部、光源部、波長選択部、測光部からなり、電気加熱炉方式の原子化法のもの。

a) 加熱部

炉の発熱体は黒鉛製又は耐熱金属製のもので、チューブ型やカップ型がある。

b) 光源部

各元素用の中空陰極ランプ（バックグランド補正方式として連続スペクトル光源方

式のものについては重水素ランプ)。

c) 波長選択部

回折格子を備えた分光器。

d) 測光部

検出器は光電子増倍管、光電管又は半導体検出器。

e) バックグラウンド補正

連続スペクトル光源方式、ゼーマン方式、自己反転方式、非共鳴近接線方式等のいずれかの機構のもの。

(2) ガス

アルゴン又は純窒素。

(3) マイクロピペット

プッシュボタン式液体用微量体積計 (5~500 μ l) 又は自動注入装置。

4 試験操作

(1) 電気加熱原子吸光分析条件の設定と機器の調整

電気加熱原子吸光分析条件として、一例を示すが、これを参考にして適宜設定する。

乾燥 : 100~120°C、30~40秒間

灰化 : 500~800°C、約30秒間

原子化 : 2000~2700°C、4~6秒間

分析線波長 : Cr:357.9nm、Ni:232.0nm、Be:234.9nm、Mn:279.5nm

(2) 試験液の測定 (標準添加法) (注5-5-1)

a) 第2節、3のA法、B法、C法、又はD法のいずれか適した方法によって調製した試験液の適量 (m: ml) をそれぞれ全量フラスコ (L: ml、例えば20ml) に分取し、標準液 (1 μ g/ml) を0.1~1ml程度の範囲で段階的に3段階以上添加したものを調製し、それぞれの酸濃度が同じになるように硝酸を加えた後、水を標線まで加えて定容とし、試験液を調製する。

b) a)で調製した試験液の一定量 (v: μ l、例えば10~50 μ l) をマイクロピペット又は自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入し、乾燥、灰化、原子化を行い、各元素に適した分析線波長の吸光度を測定する (注5-5-2)。

c) a)で標準液を段階的に加えて調製した試験液について、標準物質の添加量と吸光度との関係をプロットし、標準物質の添加量がゼロの時に於ける、a)で調製し電気加熱炉に注入した試験液中の測定対象元素の重量 (A_s : μ g) を外挿法により求める。

(3) 操作ブランク試験

実際に測定する試料と同じ前処理方法で調製した操作ブランク試験液について(2)の操作を行い、操作ブランク値を測定する (注5-5-3)。

(4) トラベルブランク試験

実際に測定する試料と同じ前処理方法で調製したトラベルブランク試験液について

(2)の操作を行い、電気加熱炉に注入したトラベルブランク試験液中の測定対象元素の重量を測定する。本試験は3試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値 (A_t : μg) とする (注5-5-4)。

(5) 2重測定

実際に測定する試料と同じ前処理方法で調製した2重測定用試験液について(2)の操作を行い、測定対象元素の重量を測定する (注5-5-5)。

5 検出下限値、定量下限値の測定

4の(2)のa)の操作に従い、試験液の代わりに精製水の適量を用い、標準添加法で使用した最低添加濃度となるよう標準液を添加して調製した溶液について、4の(2)のb)以降の操作を行い、測定値 (A : μg) を求め、式 (5-5-3) により大気濃度を算出する (ただし、他の数値は試料に準ずる)。5試料以上を測定した時の標準偏差 (s) から式 (5-5-1) 及び式 (5-5-2) により検出下限値及び定量下限値を算出する。ただし、操作ブランク値のある場合には操作ブランク値を測定し、標準偏差の大きい方を用いて計算する (注5-5-6)。

この測定は機器の分析条件の設定をした場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

$$\text{検出下限値} = 3s \text{ (ng/m}^3\text{)} \quad \dots\dots\dots\text{式 (5-5-1)}$$

$$\text{定量下限値} = 10s \text{ (ng/m}^3\text{)} \quad \dots\dots\dots\text{式 (5-5-2)}$$

6 濃度の算出

4の(2)及び(4)で得られた結果から、式 (5-5-3) を用いて大気中の測定対象元素濃度を算出する。

$$C = \frac{(A_s - A_t) \times E \times L \times S \times 1000}{m \times v \times s \times V_{20}} \times 1000 \quad \dots\dots\dots\text{式 (5-5-3)}$$

- C : 大気中の測定対象元素濃度 (ng/m^3)
- A_s : 4の(2)で調製し、電気加熱炉に注入した試験液中の測定対象元素の重量 (μg)
- A_t : 電気加熱炉に注入したトラベルブランク試験液中の測定対象元素のトラベルブランク値 (μg)。操作ブランク値と同等とみなせる時には操作ブランク値を差し引く。
- E : 前処理法のA、B、C、D法のいずれかによって調製した試験液の量 (mL)
- L : 4の(2)で調製した試験液の量 (mL)
- S : 試料を採取したフィルタ面積 (cm^2)
- m : 4の(2)で分取したA、B、C、D法のいずれかによって調製した試験液の量 (mL)
- v : 4の(2)で調製し、電気加熱炉へ注入した試験液の量 (μL)
- s : 測定に用いたフィルタ面積 (cm^2)
- V_{20} : 20°C における捕集量 (m^3)

(注5-5-1) 共存成分の影響がないことが確認できた場合には絶対検量線法を用いてもよい。

(注5-5-2) 乾燥、灰化、原子化の条件は装置によって異なり、試料の注入量及び共存する塩類の濃度によっても異なることがある。

(注5-5-3) この操作は試料測定に先立って行い、測定対象元素の操作ブランク値の大気濃度への換算値が目標定量下限値（表1-1-3参照）を超える場合には、分析環境、試薬等をチェックし、機器を調整して再測定を行い、操作ブランク値が十分小さくなってから試験液を測定する。

(注5-5-4) 測定対象元素のトラベルブランク値が操作ブランク値と同等（等しいか小さい）とみなせるときには、移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。移送中の汚染がある場合には、3試料以上のトラベルブランク値を測定したときの標準偏差(s)から求めた定量下限値($10s$:大気濃度への換算値)が目標定量下限値以下の時、及びトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても、4の(2)の測定値からトラベルブランクを差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値以上の時には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。

しかし、移送中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、しかも測定値からトラベルブランクを差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値より小さいときは原則として欠測扱いとする。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取を行う。図1-1-1を参照のこと。

(注5-5-5) 定量下限値以上の濃度の測定対象元素に対して、2つ以上の測定値の差が30%以下であることを確認する。（個々の測定値がその平均値の±15%以内であることを確認する）。差が大きいときには、原則として欠測扱いとし、その原因をチェックし再度試料を採取する。

(注5-5-6) 定量下限値が目標定量下限値（表1-1-3参照）より大きい時には、試薬、器具、装置等をチェックして、目標定量下限値以下になるよう調整する。

第6節 フレーム原子吸光法

1 測定方法の概要

本法は、クロム、ニッケル、マンガンを個別に測定する方法である。（注5-6-1）

第2節の前処理方法で調製した試験液を、ニッケル又はマンガンの場合には空気-アセチレンフレーム中に、クロムの場合にはアセチレン-酸化二窒素フレーム中に噴霧し、各元素に適した分析線波長（例えば、Cr:357.9nm、Ni:232.0nm、Mn:279.5nm）の吸収を測定して、測定対象元素を定量する。各元素に適した前処理方法等を表5-6-1に示す。

表5-6-1 測定対象元素と分析方法の一例

測定対象元素	前処理方法	ガス	分析線波長
Cr	B法	アセチレン-酸化二窒素	357.9nm
Ni	A・B・C・D・F法	アセチレン-空気	232.0nm
Mn	A・B・C・D法	アセチレン-空気	279.5nm

*Ni, MnではA法、B法を基本とする（第2節参照）

2 試薬

(1) 酸、アルカリ、有機溶媒等

第2節、2の(2)に準ずる。

(2) 標準原液(1000 μ g/ml)

計量法第134条に基づく特定標準物質(国家計量標準)に対して適合した標準液を用いる。

(3) 標準液(クロム又はニッケルでは100 μ g/ml、マンガンでは10 μ g/ml)

クロム又はニッケルでは、(2)の標準原液(1000 μ g/ml) 10mlを全量フラスコ(100ml)に取り、硝酸(2+98)を加えて定容とし、標準液とする。マンガンの場合は、(2)の標準原液(1000 μ g/ml) 1mlを全量フラスコ(100ml)に取り、硝酸(2+98)を加えて定容とし、標準液とする。（注5-6-2）

3 器具及び装置

(1) フレーム原子吸光分析装置

フレーム原子吸光分析装置は、光源部、フレーム方式原子化部、波長選択部、測光部からなる。

a) 光源部

各測定対象元素に適した中空陰極ランプ（バックグランド補正方式として連続スペクトル光源方式のものについては重水素ランプ）。

b) フレーム原子化部

予混合バーナ。

c) 波長選択部

回折格子を備えた分光器。

d) 測光部

検出器は光電子増倍管、光電管又は半導体検出器。

e) バックグラウンド補正

連続スペクトル光源方式、ゼーマン方式、自己反転方式、非共鳴近接線方式等のいずれかの機構のもの。

(2) ガス

a) 燃料ガス

アセチレン。

b) 助燃ガス

クロムでは一酸化二窒素、ニッケル又はマンガンでは空気（粉じんを十分に除去したもの）。

4 試験操作

(1) フレーム原子吸光分析条件の設定と機器の調整

フレーム原子吸光分析条件として、一例を示すが、これを参考にして適宜設定する。

分析線波長 : クロム 357.9nm、ニッケル 232.0nm、マンガン 279.5nm

ランプ電流 : 10mA

ガス流量 : クロム 一酸化二窒素 (6.0ℓ/min)、アセチレン (6.0ℓ/min)、
ニッケル又はマンガン アセチレン (1.7ℓ/min)、空気 (15ℓ/min)

バーナ位置 : 高さ8mm

(2) 試験液の測定(水溶液噴霧)

a) 第2節、3のA法、B法、C法又はD法のいずれか適した方法によって調製した試験液を、クロムではアセチレン-一酸化二窒素フレームを、ニッケル・マンガンでは空気-アセチレンフレームを用いた原子吸光分析装置のネブライザからフレーム中に噴霧し、分析線波長の吸収を測定する。測定対象元素の濃度が高い場合（クロム $2.0\mu\text{g/ml}$ 以上、ニッケル $6.0\mu\text{g/ml}$ 以上）は、硝酸(2+98)で希釈して試験液を調製した後、噴霧・測定する。(注5-6-3)

b) 検量線から、噴霧した試験液の測定対象元素の濃度 ($M_s: \mu\text{g/ml}$) を求める。

(3) 試験液の測定(溶媒噴霧) (ニッケルのみ)

a) 検量線の定量範囲（ニッケルの重量として $10\mu\text{g}$ 以下）にはいるように、第2節、3のF法によって溶媒抽出し調製した試験液について、(2)と同様の操作を行う。

b) 検量線から、噴霧した試験液のニッケルの重量 ($A_s: \mu\text{g}$) を求める。

(4) 検量線の作成

a) 水溶液噴霧

ニッケルでは標準液 ($100\mu\text{g/ml}$) の0.3~6.0mlを全量フラスコ (100ml) に段階的に取

り、試験液と同じ条件になるように酸を加えた後、水を加えて定容とする。クロムでは標準液（ $100\ \mu\text{g}/\text{ml}$ ）の $0.3\sim 2.0\text{ml}$ を全量フラスコ（ 100ml ）に段階的に取り、試験液と同じ条件になるように酸を加えた後、水を加えて定容とする。マンガンでは標準液（ $10\ \mu\text{g}/\text{ml}$ ）の $0.2\sim 20.0\text{ml}$ を全量フラスコ（ 100ml ）に段階的に取り、試験液と同じ条件になるように酸を加えた後、水を加えて定容とする。0を含めて5段階程度の標準濃度系列を調製する。

b) 溶媒噴霧（ニッケルのみ）

ニッケル標準液（ $100\ \mu\text{g}/\text{ml}$ ）を硝酸（2+98）で希釈して、 $0\sim 1\ \mu\text{g}/\text{ml}$ の5段階程度の溶液を調製し、その 10ml （ニッケルの重量として $0\sim 10\ \mu\text{g}$ を含む）についてF法の a)からc)の操作により溶媒抽出を行い、溶媒噴霧用の標準濃度系列を調製する。

c) a)で調製した水溶液噴霧用の各標準濃度系列については(2)のa)の操作を、b)で調製した溶媒噴霧用の各標準濃度系列については(3)のa)の操作を行い、各元素に適した分析線波長の吸収を測定し、測定対象元素の濃度又は重量と吸収との関係から検量線を作成する。検量線の作成は測定開始毎に行う。

(5) 操作ブランク試験

実際に測定する試料と同じ前処理方法で調製した操作ブランク試験液について(2)又は(3)の操作を行い、操作ブランク値を測定する。（注5-6-4）

(6) トラベルブランク試験

実際に測定する試料と同じ前処理方法で調製したトラベルブランク試験液について(2)又は(3)の操作を行い、測定対象元素の濃度又は重量を測定する。本試験は3試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値（ $M_t: \mu\text{g}/\text{ml}$ 又は $A_t: \mu\text{g}$ ）とする。（注5-6-5）

(7) フレーム原子吸光分析装置の感度試験

標準濃度系列の中から中間程度の濃度のものを選び、(2)又は(3)の操作を行って感度の変動を確認する。この確認は少なくとも10試料に1回以上行う。この試験は、装置の感度変動が安定していることが確認できれば、その範囲内で実施頻度を減らしてもよい。ただし、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の測定結果に異常値や基準を超過した2重測定値が生じた場合にその原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動の実施頻度を減らすにあたり、信頼性を確保するために前もってこの試験について十分検討しておき、急激な感度変動が起きないことや長時間に亘り感度が安定している等、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。（注5-6-6）

(8) 2重測定

実際に測定する試料と同じ前処理方法で調製した2重測定用試験液について(2)又は(3)の操作を行い、測定対象元素の濃度又は重量を測定する。（注5-6-7）

5 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度（定量下限値付近）の標準濃度系列について、4の(2)又は(3)の操作を行い測定値（M: $\mu\text{g}/\text{mL}$ 又はA: μg ）を求め、 $(M_s - M_t)$ にM、又は $(A_s - A_t)$ にAを代入して、式(5-6-3)から大気濃度を算出する。(ただし、他の数値は試料に準ずる)

5試料以上を測定した時の標準偏差（s）から式(5-6-1)及び式(5-6-2)により検出下限値及び定量下限値を算出する。ただし、操作ブランク値のある場合には操作ブランク値を測定し、標準偏差の大きい方を用いて以上の計算を行う。（注5-6-8）

この測定は機器の分析条件の設定をした場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

$$\text{検出下限値} = 3s \text{ (ng/m}^3\text{)} \quad \dots\dots\dots\text{式 (5-6-1)}$$

$$\text{定量下限値} = 10s \text{ (ng/m}^3\text{)} \quad \dots\dots\dots\text{式 (5-6-2)}$$

6 濃度の算出

4の(2)又は(3)及び(6)で得られた結果から、水溶液噴霧では式(5-6-3)を用いて大気中の測定対象元素の濃度を算出する。

$$C = \frac{(M_s - M_t) \times E \times S}{s \times V_{20}} \times 1000 \quad \dots\dots\dots\text{式 (5-6-3)}$$

- C: 大気中の測定対象元素の濃度 (ng/m³)
- M_s: 4の(2)で噴霧した試験液の測定対象元素の濃度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
- M_t: 測定対象元素のトラベルブランク値 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
操作ブランク値と同等とみなせる時には操作ブランク値を差し引く。
- E: 前処理法のA法、B法、C法、又はD法のいずれか適した方法で調製した試験液の量 (mL)
- S: 試料を捕集したフィルタ面積 (cm²)
- s: 測定に用いたフィルタ面積 (cm²)
- V₂₀: 20°Cにおける捕集量 (m³)

溶媒噴霧（ニッケルのみ）ではM_sの代わりにA_s、M_tの代わりにA_t、Eの代わりに（E/v）を用いて濃度を算出する。ここで、A_sは4の(3)で噴霧した試験液のニッケル重量（ μg ）、A_tはニッケルのトラベルブランク値（ μg ）、vはF法で溶媒抽出に用いたA、B、C又はD法で調製した試験液の分取量（mL）である。第2節、3の(6)を参照。

(注5-6-1) ベリリウムにおいて、フレイム原子吸光法を用いてもよいが、その場合は、一酸化二窒素-アセチレンフレイムを用いる高温バーナを使用する。しかし、本方法では、捕集フィルタの全量を用いたり、試験液を10倍程度濃縮しないと十分な感度が

得られない恐れがある。

(注5-6-2) 計量法第134条に基づく特定標準物質（国家計量標準）に対して適合した標準液も市販されている。

(注5-6-3) クロムでは、G法で酸分解した試験液でも測定できるが、塩濃度が高いため測定には注意を要する。

(注5-6-4) この操作は試料測定に先立って行い、各測定対象元素の操作ブランク値の大気濃度への換算値が目標定量下限値（表1-1-3参照）を超える場合には、分析環境、試薬等をチェックし、機器を調整して再測定を行い、操作ブランク値が十分小さくなってから試験液の測定を行う。

(注5-6-5) 測定対象元素のトラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせるときには移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。移送中の汚染がある場合には、3試料以上のトラベルブランク値を測定したときの標準偏差（ s ）から求めた定量下限値（ $10s$ ：大気濃度への換算値）が目標定量下限値以下の時、及びトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても、4の(2)又は(3)の測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値以上の時には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。

しかし、移送中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、しかも測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値より小さいときは原則として欠測扱いとする。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取を行う。図1-1-1を参照のこと。

(注5-6-6) 測定時と検量線作成時の吸収の差が±20%以内であることを確認するが、できるだけ±10%以内であることが望ましい。±20%を超えて感度の変動する場合には、分析装置、測定方法の異常を修正し、検量線を作成し直す。

(注5-6-7) 定量下限値以上の濃度の測定対象元素に対して、2つ以上の測定値の差が30%以下であることを確認する。（個々の測定値がその平均値の±15%以内であることを確認する）。差が大きいつきには、原則として欠測扱いとし、その原因をチェックし再度試料を採取する。

(注5-6-8) 定量下限値が目標定量下限値（表1-1-3参照）より大きい時には、試薬、器具、装置等をチェックして、目標定量下限値以下になるよう調整する。

第7節 水素化物発生原子吸光法

1 測定方法の概要

第2節の前処理方法のB法又はE法で調製した試験液中のひ素を水素化ひ素とし、水素-アルゴンフレーム中又は、加熱された石英管に導いて原子化し、例えば分析線波長193.7nmの吸収を測定して、ひ素を定量する。

2 試薬

(1) 酸、アルカリ、有機溶媒等

第2節、2の(2)に準ずる。

(2) ひ素標準原液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

計量法第134条に基づく特定標準物質(国家計量標準)に対して適合する標準液を使用する。(注5-7-1)

(3) ひ素標準液(1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

(2)のひ素標準原液(1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 1.0mLを全量フラスコ(100mL)に取り、塩酸(2+98)を加えて定容とする。この溶液10mLを全量フラスコ(100mL)に取り、塩酸(2+98)を加えて定容とし、ひ素標準液とする。

(4) テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液

テトラヒドロほう酸ナトリウム2.5~5gを水酸化ナトリウム溶液(0.1mol/L)500mLに溶かす。

(5) よう化カリウム溶液(100mg/mL)

よう化カリウム 10gを水に溶かして100mLとする。

(6) 塩化すず(II)溶液(注5-7-2)

塩化すず(II)・2水和物 10gを塩酸に溶かし、塩酸で100mLとする。粒状すずを2、3粒加えて着色ガラス瓶に保存する。使用時に水で10倍に希釈する。

(7) 鉄(III)溶液(注5-7-2)

塩化鉄(III)・6水和物5g又は硫酸アンモニウム鉄(III)・12水和物9gを少量の水及び塩酸5mLを加えて溶かし、水を加えて100mLとする。

(8) 亜鉛粉末(注5-7-2)

ひ素分析用

3 器具及び装置

(1) 原子吸光分析装置

原子吸光分析装置は、光源部、原子化部、波長選択部、測光部からなる。

a) 光源部

ひ素中空陰極ランプ。

b) 原子化部

水素-アルゴンフレイム用バーナ又は加熱石英管。

c) 波長選択部

回折格子を備えた分光器。

d) 測光部

検出器は光電子増倍管、光電管又は半導体検出器。

(2) ガス（水素-アルゴンフレイム用）

a) 燃料ガス

水素

b) 試料導入用ガス

アルゴン

(3) 水素化物発生装置

連続式水素化物発生方式と貯圧式水素化物発生方式がある。（図5-7-1参照）

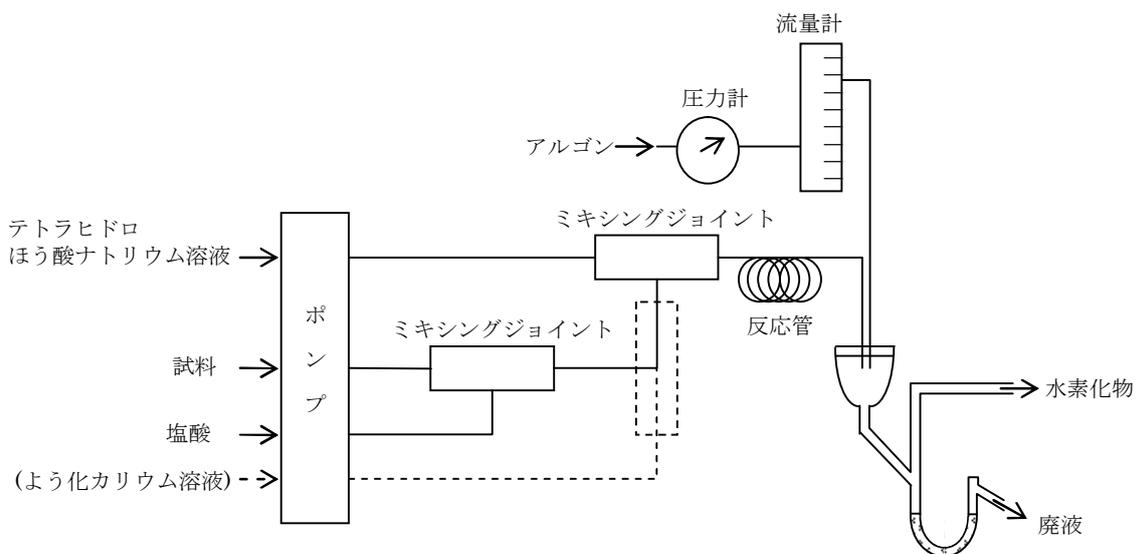
a) 連続式水素化物発生方式

連続式水素化物発生装置は定量ポンプを用いて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混合して、水素化ひ素を発生させ連続的に分析装置内に導入できるもの。

b) 貯圧式水素化物発生方式

貯圧式水素化物発生装置は試料溶液に亜鉛又はテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液を加えて水素化ひ素を発生させ、捕集した気体の量を圧力又は体積などによって知ることができるもの。

a)連続式



b)貯圧式

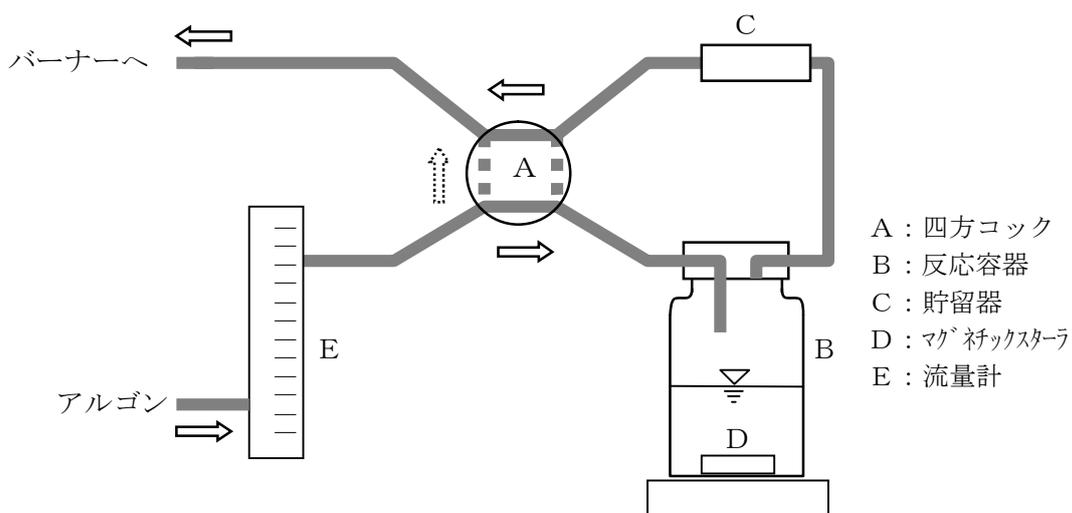


図5-7-1 水素化物発生装置の例

4 試験操作

(1) 水素化物発生原子吸光分析条件の設定と機器の調整

水素化物発生原子吸光分析の条件は、使用する水素化物発生方式や用いる機種により異なるので、各々測定目的によって測定器毎に指定された条件を参考にして設定する。

(2) 試験液の測定(連続式水素化物発生方式)

a) 検量線の定量範囲(ひ素濃度として $0.05 \mu\text{g}/\text{ml}$ 以下)にはいるように、第2節、3のB

法又はE法によって調製した試験液の適量 ($v: \text{mL}$) をビーカーに取り、塩酸 (1+1) 3 mL 及びよう化カリウム溶液 (100 mg/mL) 4 mL を加え、約1時間放置する。この溶液を全量フラスコ (L: 20 mL) に移し、水を加えて定容とし試験液を調製する。(注5-7-3)

b) 定量ポンプを用いて、a) で調製した試験液、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液及び塩酸 (1~6 mol/l) を1~10 mL/minの流量で連続的に水素化物発生装置に導入して水素化ひ素を発生させ、水素-アルゴンフレーム又はアルゴンガスをキャリアーガスとして加熱石英管に導入して、ひ素を原子化し分析線波長193.7 nmの吸収を測定する。(注5-7-4)

c) 検量線から、a) で調製した試験液のひ素濃度 ($M_s: \mu \text{g/mL}$) を求める。

(3) 試験液の測定(貯圧式水素化物発生方式)

a) 検量線の定量範囲 (ひ素として1 μg 以下) にはいるように、第2節、3のB法又はE法によって調製した試験液の適量 ($v: \text{mL}$) を水素化ひ素発生用の反応容器に取り、塩酸 (1+1) 4 mL と水を加えて20 mL とする。

b) この反応容器に、よう化カリウム溶液 (100 mg/mL) 2 mL、塩化すず (II) 溶液 2 mL、鉄 (III) 溶液 1 mL を加えて振り混ぜ、約15分間放置後、容器を発生装置にセットし、系内の空気をアルゴンで置換した後、亜鉛粉末1.0 gを手早く反応容器中に加え、マグネチックスターラを作動して水素化ひ素を発生する。(注5-7-5) (注5-7-6)

c) 水素量が一定圧力又は体積になった時、四方コックを回転して、水素化ひ素をアルゴン-水素フレーム又は加熱石英管に導入して、ひ素を原子化し分析線波長193.7 nmの吸収を測定する。

d) 検量線から、反応容器に入れたB法又はE法によって調製した試験液のひ素の重量 ($A_s: \mu \text{g}$) を求める。

(4) 検量線の作成

a) 連続式水素化物発生方式

① ひ素標準液 (1 $\mu \text{g/mL}$) の0.5~5 mLを全量フラスコ (100 mL) に段階的に取り、試験液と同じ条件になるように酸及びよう化カリウム溶液 (100 mg/mL) 20 mLを加えた後、水を加えて定容とし、0を含めて5段階程度の標準濃度系列を調製する。(注5-7-7)

② ①で調製した各標準濃度系列について(2)のb)の操作を行い分析線波長193.7 nmの吸収を測定し、ひ素濃度と吸収との関係から検量線を作成する。検量線の作成は測定開始毎に行う。

b) 貯圧式水素化物発生方式

① ひ素標準溶液 (1 $\mu \text{g/mL}$) を10倍に希釈する (0.1 $\mu \text{g As/mL}$)。この溶液1~10 mLを反応容器に段階的に取り、塩酸 (1+1) 4 mLを加え、水で20 mLとする。0を含めて5段階程度の標準濃度系列を調製する。(注5-7-7)

② ①で調製した各標準濃度系列について(3)のb)、c)の操作を行い分析線波長193.7 nmの吸収を測定し、ひ素添加量 (μg) と吸収との関係から検量線を作成する。検量

線の作成は測定開始毎に行う。

(5) 操作ブランク試験

実際に測定する試料と同じ前処理方法で調製した操作ブランク試験液について、(2)又は(3)の操作を行い、操作ブランク値を測定する。(注5-7-8)

(6) トラベルブランク試験

実際に測定する試料と同じ前処理方法で調製したトラベルブランク試験液について、(2)又は(3)の操作を行い、測定対象物質の濃度又は重量を測定する。本試験は3試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値 ($M_t: \mu\text{g}/\text{mL}$ 又は $A_t: \mu\text{g}$)とする。(注5-7-9)

(7) 水素化物発生原子吸光装置の感度試験

標準濃度系列の中からひ素濃度が中間程度のものを選び、(2)のb)又は(3)のb)、c)の操作を行って感度の変動を確認する。この確認は少なくとも10試料に1回以上行う。この試験は、装置の感度変動が安定していることが確認できれば、その範囲内で実施頻度を減らしてもよい。ただし、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の測定結果に異常値や基準を超過した2重測定値が生じた場合にその原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動の実施頻度を減らすにあたり、信頼性を確保するために前もってこの試験について十分検討しておき、急激な感度変動が起きないことや長時間に亘り感度が安定している等、必要があればそのデータを提示できるようにしておく。(注5-7-10)

(8) 2重測定

実際に測定する試料と同じ前処理方法で調製した2重測定用試験液について(2)又は(3)の操作を行い、測定対象物質の濃度又は重量を測定する。(注5-7-11)

5 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度(定量下限値付近)のひ素標準濃度系列について、4の(2)のb)以降又は(3)のb)以降の操作を行い測定値 ($M: \mu\text{g}/\text{mL}$ 又は $A: \mu\text{g}$)を求め、(M_s-M_t)にM、又は(A_s-A_t)にAを代入して、式(5-7-3)から大気濃度を算出する(ただし、他の数値は試料に準ずる)。5試料以上を測定した時の標準偏差(s)から式(5-7-1)及び式(5-7-2)により検出下限値及び定量下限値を算出する。ただし、操作ブランク値のある物質では操作ブランク値を測定し、標準偏差の大きい方を用いて計算する。(注5-7-12)

この測定は機器の分析条件の設定をした場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

検出下限値 = $3 s$ (ng/m³) 式(5-7-1)

定量下限値 = $10 s$ (ng/m³) 式(5-7-2)

6 濃度の算出

4の(2)又は(3)及び(6)で得られた結果から、連続式水素化物発生方式では式(5-7-3)を用いて大気中のひ素濃度を算出する。

$$C = \frac{(M_s - M_t) \times E \times L \times S}{v \times s \times V_{20}} \times 1000 \quad \dots\dots\dots \text{式(5-7-3)}$$

- C : 大気中のひ素濃度 (ng/m³)
- M_s : 4の(2)で調製した試験液のひ素濃度 (μg/ml)
- M_t : ひ素のトラベルブランク値 (μg/ml)
 操作ブランク値と同等とみなせる時には操作ブランク値を差し引く。
- E : 前処理法のB法又はE法で調製した試験液の量 (ml)
- L : 4の(2)で調製した試験液の量 (ml)
- S : 試料を採取したフィルタ面積 (cm²)
- v : 4の(2)で分取したB法又はE法で調製した試験液の量 (ml)
- s : 測定に用いたフィルタ面積 (cm²)
- V₂₀ : 20°Cにおける捕集量 (m³)

貯圧式水素化物発生方式ではM_sの代わりにA_s、M_tの代わりにA_tを用いる。ここで、A_sは4の(3)で反応容器にいれたB法又はE法で調製した試験液のひ素の重量(μg)、A_tはひ素のトラベルブランク値(μg)である。また、vは4の(3)で反応容器に分取したB法又はE法で調製した試験液の量(ml)とし、Lは無視する。

(注5-7-1) 計量法第134条に基づく特定標準物質(国家計量標準)に対して適合する標準液として100 μg/mlの標準液も市販されている。

(注5-7-2) 貯圧式水素化物発生方式に使用する。

(注5-7-3) 70°C程度に加温することにより、放置時間を短縮できる。

(注5-7-4) キャリヤーガスとしてアルゴンのかわりに窒素を用いてもよい。

(注5-7-5) 水素化ひ素は亜鉛粉末添加直後に急激に発生するので素早く操作を行う。

亜鉛粉末中には微量のひ素が含まれているので、亜鉛粉末の添加量は一定にする。

添加法として亜鉛粉末にバイндаを加えて形成した錠剤、亜鉛粉末をオブラートで包む等の方法がある。

(注5-7-6) 亜鉛粉末の代わりに、テトラヒドロほう酸ナトリウムを用いてもよい。この場合、塩化すず(Ⅱ)溶液及び鉄(Ⅲ)溶液は添加しない。テトラヒドロほう酸ナトリウムによる水素化ひ素の発生条件は、水素化物発生装置によって異なる。

(注5-7-7) B法で前処理した試験液については、試験液中に含まれている硝酸が水素化ひ素の発生を妨害する場合がありますので、試験液と同量の硝酸を添加する。

(注5-7-8) この操作は試料測定に先立って行い、各測定対象物質の操作ブランク値の大気濃度への換算値が目標定量下限値(表1-1-3参照)を超える場合には、分析環境、試薬等をチェックし、機器を調整して再測定を行い、操作ブランク値が十分小さくなってから試験液を測定する。

(注5-7-9) 測定対象物質のトラベルブランク値が操作ブランク値と同等(等しいか小さい)とみなせるときには移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。移送中の汚染がある場合には、3試料以上のトラベルブランク値を測定したときの標準偏差(s)から求めた定量下限値($10s$:大気濃度への換算値)が目標定量下限値以下の時、及びトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても、4の(2)又は(3)の測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値以上の時には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。

しかし、移送中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、しかも測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値より小さいときは原則として欠測扱いとする。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取を行う。図1-1-1を参照のこと。

(注5-7-10) 測定時と検量線作成時の吸収の差が $\pm 20\%$ 以内であることを確認するが、できるだけ $\pm 10\%$ 以内であることが望ましい。 $\pm 20\%$ を超えて感度の変動する場合には、分析装置、測定方法の異常を修正し、検量線を作成し直す。

(注5-7-11) 定量下限値以上の濃度の測定対象物質に対して、2つ以上の測定値の差が 30% 以下であることを確認する。(個々の測定値がその平均値の $\pm 15\%$ 以内であることを確認する)。差が大きいときには、原則として欠測扱いとし、その原因をチェックし再度試料を採取する。

(注5-7-12) 定量下限値が目標定量下限値(表1-1-3参照)より大きい時には、試薬、器具、装置等をチェックして、目標定量下限値以下になるよう調整する。

第8節 水素化物発生誘導結合プラズマ発光分析法

1 測定方法の概要

第2節の前処理方法のB法又はE法で調製した試験液中のひ素を連続的に水素化ひ素とし、ICP中に導入し、例えば分析線波長193.696nmの発光強度を測定して、ひ素を定量する。

2 試薬

(1) 酸、アルカリ、有機溶媒等

第2節、2の(2)に準ずる。

(2) ひ素標準原液(1000 μ g/mL)

第7節、2の(2)に準ずる。

(3) ひ素標準溶液(1 μ g/mL)

第7節、2の(3)に準ずる。

(4) テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液

第7節、2の(4)に準ずる。

(5) よう化カリウム溶液(100mg/mL)

第7節、2の(5)に準ずる。

3 器具及び装置

(1) ICP-AES装置

ICP-AES装置は、発光部、分光測光部、制御システムからなるもの。

a) 発光部

第4節、3の(1)に準ずる。

b) 分光測光部

第4節、3の(1)に準ずる。

(2) ガス

第4節、3の(2)に準ずる。

(3) 水素化物発生装置

水素化物発生装置は連続式水素化物発生方式を採用し、第7節、3、(3)のa)に準ずる。

4 試験操作

(1) 水素化物発生ICP-AES分析条件の設定と機器の調整

水素化物発生ICP-AES分析の条件は、使用する機種により異なるので、各々測定目的によって測定器毎に指定された条件を参考にして設定する。

(2) 試験液の測定

a) 検量線の定量範囲（ひ素濃度として $0.05 \mu\text{g}/\text{mL}$ 以下）にはいるように、第2節、3のB法又はE法によって調製した試験液の適量（ $v: \text{mL}$ ）をビーカーに取り、塩酸(1+1)3mL及びよう化カリウム溶液（ $100\text{mg}/\text{mL}$ ）4mLを加え、約1時間放置する。この溶液を全量フラスコ（ $L: 20\text{mL}$ ）に移し、水を加えて定容とし試験液を調製する。

（注5-8-1）（注5-8-2）

b) 定量ポンプを用いて、a)で調製した試験液、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液及び塩酸（ $1\sim 6\text{mol}/\text{L}$ ）を $1\sim 10\text{mL}/\text{min}$ の流量で連続的に水素化物発生装置に導入して水素化ひ素を発生させ、アルゴンガスをキャリヤーガスとしてICPに導入して、分析線波長 193.696nm の発光強度を測定する。

c) 検量線から、a)で調製した試験液のひ素濃度（ $M_s: \mu\text{g}/\text{mL}$ ）を求める。

(3) 検量線の作成

a) ひ素標準液（ $1 \mu\text{g}/\text{mL}$ ）の $0.5\sim 5\text{mL}$ を全量フラスコ（ 100mL ）に段階的に取り、試験液と同じ条件になるように酸及びよう化カリウム溶液（ $100\text{mg}/\text{mL}$ ） 20mL を加えた後、水を加えて定容とし、0を含めて5段階程度の標準濃度系列を調製する。（注5-8-3）

b) a)で調製した各標準濃度系列について(2)のb)の操作を行い、 193.696nm の分析線波長の発光強度を測定し、ひ素濃度と発光強度との関係から検量線を作成する。検量線の作成は測定開始毎に行う。

(4) 操作ブランク試験

実際に測定する試料と同じ前処理方法で調製した操作ブランク試験液について、(2)の操作を行い、操作ブランク値を測定する。（注5-8-4）

(5) トラベルブランク試験

実際に測定する試料と同じ前処理方法で調製したトラベルブランク試験液について、(2)の操作を行い、測定対象物質の濃度を測定する。本試験は3試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値（ $M_t: \mu\text{g}/\text{mL}$ ）とする。（注5-8-5）

(6) 水素化物発生ICP-AES装置の感度試験

標準濃度系列の中から中間程度の濃度のものを選び、(2)のb)の操作を行って感度の変動を確認する。この確認は少なくとも10試料に1回以上行う。この試験は、装置の感度変動が安定していることが確認できれば、その範囲内で実施頻度を減らしてもよい。ただし、感度変動試験の間隔を長く空けたときの危険性として、その間の試料の測定結果に異常値や基準を超過した2重測定値が生じた場合にその原因と感度変動との関係を確認できないことからその間の全試料で再測定や欠測となる可能性があること、及び、20%を超えた感度変動が生じた場合にそれ以前に測定していた全ての測定試料が再測定になってしまうこと等があり、これらの危険性や試料の保存性も考えて再測定ができる範囲内で実施頻度を決定すべきである。なお、感度変動の実施頻度を減らすにあたり、信頼性を確保するために前もってこの試験について十分検討しておき、急激な感度変動が起きないことや長時間に亘り感度が安定している等、必要が

あればそのデータを提示できるようにしておく。(注5-8-6)

(7) 2重測定

実際に測定する試料と同じ前処理方法で調製した2重測定用試験液について(2)の操作を行い、測定対象物質の濃度を測定する。(注5-8-7)

5 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度(定量下限値付近)のひ素標準濃度系列について、4の(2)のb)以降の操作を行い測定値(M: $\mu\text{g}/\text{mL}$)を求め、 $(M_s - M_t)$ にMを代入して、式(5-8-3)から大気濃度を算出する(ただし、他の数値は試料に準ずる)。5試料以上を測定した時の標準偏差(s)から式(5-8-1)及び式(5-8-2)により検出下限値及び定量下限値を算出する。ただし、操作ブランク値のある物質では操作ブランク値を測定し、標準偏差の大きい方を用いて計算する。(注5-8-8)

この測定は機器の分析条件の設定をした場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

$$\text{検出下限値} = 3s \text{ (ng/m}^3\text{)} \quad \dots\dots\dots \text{式(5-8-1)}$$

$$\text{定量下限値} = 10s \text{ (ng/m}^3\text{)} \quad \dots\dots\dots \text{式(5-8-2)}$$

6 濃度の算出

4の(2)及び(5)で得られた結果から、式(5-8-3)を用いて大気中のひ素濃度を算出する。

$$C = \frac{(M_s - M_t) \times E \times L \times S}{v \times s \times V_{20}} \times 1000 \quad \dots\dots\dots \text{式(5-8-3)}$$

- C: 大気中のひ素濃度 (ng/m^3)
- M_s : 4の(2)で調製した試験液のひ素濃度 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
- M_t : ひ素のトラベルブランク値 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
 操作ブランク値と同等とみなせる時には操作ブランク値を差し引く。
- E: 前処理方法のB法又はE法で調製した試験液の量 (mL)
- L: 4の(2)で調製した試験液の量 (mL)
- S: 試料を採取したフィルタ面積 (cm^2)
- v: 4の(2)で分取したB法又はE法で調製した試験液の量 (mL)
- s: 測定に用いたフィルタ面積 (cm^2)
- V_{20} : 20°Cにおける捕集量 (m^3)

(注5-8-1) セレンとの同時測定を行う場合にはヨウ化カリウムの代わりに臭化カリウム溶液を用いる。

(注5-8-2) 70℃程度に加温することにより、放置時間を短縮できる。

(注5-8-3) B法で前処理した試験液については、試験液中に含まれている硝酸が水素化ヒ素の発生を妨害する場合がありますので、試験液と同量の硝酸を添加する。

(注5-8-4) この操作は試料測定に先立って行い、各測定対象物質の操作ブランク値の大気濃度への換算値が目標定量下限値（表1-1-3参照）を超える場合には、分析環境、試薬等をチェックし、機器を調整して再測定を行い、操作ブランク値が十分小さくなってから試験液を測定する。

(注5-8-5) 測定対象物質のトラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせるときには移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。移送中の汚染がある場合には、3試料以上のトラベルブランク値を測定したときの標準偏差（ s ）から求めた定量下限値（ $10s$ ：大気濃度への換算値）が目標定量下限値以下の時、及びトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても、4の(2)の測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値以上の時には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。

しかし、移送中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、しかも測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値より小さいときは原則として欠測扱いとする。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取を行う。図1-1-1を参照のこと。

(注5-8-6) 測定時と検量線作成時の吸収の差が±20%以内であることを確認するが、できるだけ±10%以内であることが望ましい。±20%を超えて感度の変動する場合は、分析装置、測定方法の異常を修正し、検量線を作成し直す。

(注5-8-7) 定量下限値以上の濃度の測定対象物質に対して、2つ以上の測定値の差が30%以下であることを確認する。（個々の測定値がその平均値の±15%以内であることを確認する）。差が大ききときには、原則として欠測扱いとし、その原因をチェックし再度試料を採取する。

(注5-8-8) 定量下限値が目標定量下限値（表1-1-3）より大きい場合は、試薬、器具、装置等をチェックして、目標定量下限値以下になるよう調整する。

第9節 ジフェニルカルバジド吸光光度法

1 測定方法の概要

第2節の前処理方法で調製した試験液を硫酸酸性とした後、クロム（Ⅲ）は過マンガン酸カリウムで酸化してクロム（Ⅵ）とし、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）を加え、生成する赤紫の錯体の吸光度を測定し、クロムを定量する（注5-9-1）。

2 試薬

(1) 酸、アルカリ、溶媒等

第2節、2の(2)に準ずる。

(2) クロム標準原液（1mg/ml）

計量法第134条に基づく特定標準物質（国家計量標準）に対して適合する標準液を使用する。

(3) クロム標準液（2 μ g/ml）

(2)のクロム標準原液（1mg/ml）10mlを全量フラスコ（100ml）に取り、硝酸（2+98）を加えて定容とする。この溶液2mlを全量フラスコ（100ml）に取り、硝酸（2+98）を加えて定容とし、クロム標準液とする。

(4) ジフェニルカルバジド溶液（10mg/ml）

ジフェニルカルバジド0.5gを取り、アセトン25mlを加えて溶かし、全量フラスコ（50ml）に移し、水を加えて定容とし、ジフェニルカルバジド溶液とする。冷暗所に保存し、1週間以内に使用する。

3 器具及び装置

(1) 分光光度計又は光電光度計

分光光度計又は光電光度計は、光源部、波長選択部（モノクロメータ又は光学フィルタ）、試料室部、測光部、表示記録部よりなるもの。

a) 光源部

光源、点灯用電源、集光系からなり、光源として、タングステンランプ、ハロゲンランプ等が用いられる。

b) 波長選択部

モノクロメータ又は光学フィルタからなる。モノクロメータは、一つ又は複数の、モノクロメータ又はダブルモノクロメータを用いる。光学フィルタは、色ガラスフィルタ、ゼラチンフィルタ、干渉フィルタ又はこれらを組み合わせたもの。

c) 試料室部

複光束方式の場合には、測定試料及び対照試料を、単光束方式の場合には、そのいずれかを光路中に固定する機能を有するもので、吸収セル、吸収セルホルダ等からなる。吸収セルは、液体等の測定試料の光路長を一定に保つためのもので、測定波長範囲内で高い透過性を持ち、測定試料に侵されない材質からなるもの。吸収セルホルダは、光路中に置かれた吸収セルを固定するもので、測定試料の光路長を変化させない構造のもの。

d) 測光部

検出器及び信号処理部からなる。検出器は、検出器への入射光の光強度に比例した電気信号に変換するもので、光電子倍增管、光電池、光伝導セル、フォトダイオード光電管などがある。信号処理部は、信号を分離し出力するもので、アナログ処理と、デジタル処理がある。

e) 表示記録部

透過パーセント、吸光度もしくは濃度を表示記録し、又は透過パーセント又は吸光度と波長との関係図を表示記録するもの。

4 試験操作

(1) 分光光度計又は光電光度計分析条件の設定と機器の調整

分光光度計又は光電光度計分析条件として、一例を示すが、これを参考にして適宜設定する。

吸光度波長 : 540nm

(2) 試験液の測定

a) 第2節、3のG法又はB法のいずれかによって調製した試験液の適量 (vml、クロムとして2~50 μ gを含む) (注5-9-2) を、ビーカに取り、硫酸 (1+9) 3mlを加え、加熱して硫酸の白煙を軽く発生させる。放冷後、水約30mlを加え、残留物を加熱して溶かす。

b) 溶液を静かに加熱し、過マンガン酸カリウム溶液 (3g/l) を1滴ずつ加え着色させる。溶液の赤い色が消えそうになったら、更に過マンガン酸カリウム溶液を滴加し、常に赤い色を保つようにして数分間煮沸を続ける。

c) 流水で冷却後、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) (注5-9-3) を1滴ずつ加えて溶液の赤い色を消し、過剰の過マンガン酸を分解する。B法を用いた場合は、鉄の干渉を抑えるために、過マンガン酸を分解した後、リン酸二ナトリウム溶液 (50g/l) 2mlを加える。

d) 全量フラスコ (50ml) に移し入れ、液温を約15 $^{\circ}$ Cに保ち、ジフェニルカルバジド溶液1mlを加え、直ちに振り混ぜ、水を加えて定容とし、5分間放置する。

e) 溶液の一部を吸収セルに移し、波長540nmの吸光度を測定する。

f) 検量線からクロムの量を求めa)の分取量 (vml) から計算して、もとの試験液の

クロム濃度 (M_s : $\mu\text{g/ml}$) を求める。

(3) 検量線の作成

クロム標準液 ($2\mu\text{g/ml}$) の1~25mlの適量を段階的に取り、試験液と同じ条件になるように酸を加えた後、水を加えて定容とする。0を含めて5段階程度の標準濃度系列を調製し、b)~e)の操作を行い、クロム量と吸光度の関係から検量線を作成する。

(4) 操作ブランク試験

実際に測定する試料と同じ前処理方法で調製した操作ブランク試験液について(2)の操作を行い、操作ブランク値を測定する(注5-9-4)。

(5) トラベルブランク試験

実際に測定する試料と同じ前処理方法で調製したトラベルブランク試験液について(2)の操作を行い、クロムの濃度を測定する。本試験は3試料以上を測定し、平均値をトラベルブランク値 (M_t : $\mu\text{g/ml}$) とする(注5-9-5)。

(6) 発色液の安定性の確認試験

一連の試料液と同時に検量線の間付近の濃度の標準溶液も発色させ、測定の最初と最後に測定して、発色の安定性を確認する(注5-9-6)。

(7) 2重測定

実際に測定する試料と同じ前処理方法で調製した2重測定用試験液について(2)の操作を行い、クロムの濃度を測定する(注5-9-7)。

5 検出下限値、定量下限値の測定

検量線作成時の最低濃度(定量下限値付近)のクロム標準濃度系列について、4の(2)の操作を行い測定値 (M : $\mu\text{g/ml}$) を求め、式(5-9-3)の($M_s - M_t$)にMを代入して、大気濃度を算出する(ただし、他の数値は試料に準じる)。5試料以上を測定した時の標準偏差 (s) から式(5-9-1)及び式(5-9-2)により検出下限値及び定量下限値を算出する。ただし、操作ブランク値のある場合には操作ブランク値を測定し、標準偏差の大きい方を用いて計算する(注5-9-8)。

この測定は機器の測定条件の設定をした場合など必要に応じて必ず1回以上行う。

検出下限値 = $3s$ (ng/m^3)式(5-9-1)

定量下限値 = $10s$ (ng/m^3)式(5-9-2)

6 濃度の算出

4の(2)及び(5)で得られた結果から、式(5-9-3)を用いて大気中のクロム濃度を算出する。

$$C = \frac{(M_s - M_t) \times E \times S}{s \times V_{20}} \times 1000 \quad \dots\dots\dots\text{式(5-9-3)}$$

C : 大気中のクロム濃度 (ng/m³)

M_s : 4の(2)で測定した試験液中のクロム濃度 (μg/ml)

M_t : クロムのトラベルブランク値 (μg/ml)

操作ブランク値と同等とみなせる時には操作ブランク値を差し引く。

E : 前処理法のG法又はB法のいずれかによって調製した試験液の量 (ml)

S : 試料を捕集したフィルタ面積 (cm²)

s : 測定に用いたフィルタ面積 (cm²)

V₂₀ : 20°Cにおける捕集量 (m³)

(注5-9-1) モリブデン、水銀、バナジウム等が妨害する。ただし、モリブデンは0.1mgまで影響しない。水銀は、塩化物イオンの添加によって妨害が除かれる。また、バナジウムは発色後、10～15分間経過してから吸光度を測定すれば、その影響は無視できる。

(注5-9-2) 鉄その他の妨害が多い場合には、以下の操作を行った後、4の(2)のa)～f)の操作を行う。

試料の適量を分液ロートに取り、硫酸の濃度を約1.8mol/lとし、これに過マンガン酸カリウム溶液(3g/l)を滴加し、わずかに着色させる。これに、ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩(クペロン)溶液(50g/l)5mlとクロロホルム10mlを加えて約30秒間激しく振り混ぜ、鉄その他を抽出し静置する。クロロホルム層を分離し、水層に再びクペロン溶液(50g/l)1mlとクロロホルム10mlを加えて抽出し、クロロホルム層を分離する。水層をビーカ100mlに移し、蒸発して軽く乾燥する。これに、少量の硫酸と硝酸を加え、再び蒸発乾固して有機物を分解する。硫酸(1+1)0.3mlと水約30mlに溶かす。過マンガン酸カリウム溶液(3g/l)でクロムを酸化する。

(注5-9-3) 亜硝酸ナトリウム溶液の代わりにアジ化ナトリウム溶液(50g/l)を用いてもよい。この場合、アジ化ナトリウム溶液を1滴ずつ滴加し、よく振り混ぜて過マンガン酸を分解し、続いて2～3分間煮沸して過剰のアジ化ナトリウムを分解する。

(注5-9-4) この操作は試料測定に先立って行い、クロムの操作ブランク値の大気濃度への換算値が目標定量下限値(表1-1-3参照)を超える場合には、分析環境、試薬等をチェックし、機器を調整して再測定を行い、操作ブランク値が十分小さくなってから試験液を測定する。

(注5-9-5) クロムのトラベルブランク値が操作ブランク値と同等とみなせるときには、移送中の汚染は無視できるものとして試料の測定値から操作ブランク値を差し引いて濃度を計算する。移送中の汚染がある場合には、3試料以上のトラベルブランク値を測定したときの標準偏差(s)から求めた定量下限値($10s$:大気濃度への換算値)が目標定量下限値以下の時、及びトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きくても、4の(2)の測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値以上の時には、試料の測定値からトラベルブランク値を差し引いて濃度を計算する。

しかし、移送中に汚染があり、またトラベルブランク値による定量下限値が目標定量下限値より大きく、しかも測定値からトラベルブランク値を差し引いた値がトラベルブランク値による定量下限値より小さいときは原則として欠測扱いとする。この場合には、汚染の原因を取り除いた後、再度試料採取を行う。図1-1-1を参照のこと。

(注5-9-6) 最初と最後の吸光度の差が $\pm 20\%$ 以内であることを確認するが、できるだけ $\pm 10\%$ 以内であることが望ましい。 $\pm 20\%$ を超えて発色強度が変化している時には、退色している恐れがある。一度の測定数を減らして、もう一度発色からやり直し、測定する。

(注5-9-7) 定量下限値以上の濃度のクロムに対して、2つ以上の測定値の差が 30% 以下であることを確認する。(個々の測定値がその平均値の $\pm 15\%$ 以内であることを確認する)。差が大きいときには、原則として欠測扱いとし、その原因をチェックし再度試料を採取する。

(注5-9-8) 定量下限値が目標定量下限値(表1-1-3参照参照)より大きい時には、試薬、器具、装置等をチェックして、目標定量下限値以下になるよう調整する。