

産業廃棄物の検定方法に係る分析操作マニュアル  
(第3版)

令和7年10月

環境省 環境再生・資源循環局 廃棄物規制担当参事官室

# 目次

1.	はじめに.....	1
2.	「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」の改正について.....	1
3.	「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」と特別管理産業廃棄物.....	10
4.	検定方法.....	11
4.1	検液の作成方法.....	11
4.2	検定方法と留意事項.....	15
(1)	金属元素の前処理（酸分解）.....	15
(2)	アルキル水銀化合物.....	16
(3)	水銀又はその化合物.....	16
(4)	カドミウム又はその化合物.....	17
(5)	鉛又はその化合物.....	18
(6)	有機燐（りん）化合物.....	19
(7)	六価クロム化合物.....	20
(8)	砒（ひ）素又はその化合物.....	23
(9)	シアン化合物.....	27
(10)	PCB.....	28
(11)	VOC.....	30
(12)	農薬類（チウラム、シマジン、チオベンカルブ）.....	35
(13)	セレン又はその化合物.....	40
(14)	有機塩素化合物.....	42
(15)	銅又はその化合物.....	45
(16)	亜鉛又はその化合物.....	46
(17)	弗（ふつ）化物.....	48
(18)	ベリリウム又はその化合物.....	49
(19)	クロム又はその化合物.....	50
(20)	ニッケル又はその化合物.....	51
(21)	バナジウム又はその化合物.....	52
(22)	フェノール類.....	53
(23)	1, 4-ジオキサン.....	53
参考 1	溶媒量に対する容器容量.....	55
参考 2	振とう方向.....	57
参考 3	固液分離方法及び遠心分離の規定.....	58
参考 4	ろ紙の材質（メンブランフィルターの採用）.....	58
参考 5	ろ紙の材質（目的成分の吸着がないものを選択）.....	58
参考 6	pH 及び電気伝導率の測定.....	61
参考 7	VOC の溶出操作.....	61

参考 8	VOC のろ過操作.....	62
参考 9	キレート樹脂による分離濃縮法の適用.....	63
参考 10	六価クロムの吸光光度法（逆添加法）.....	64
参考 11	ひ素及びセレンの前処理での揮散.....	65
参考 12	ひ素の前処理.....	66
参考 13	ひ素及びセレンの ICP 質量分析装置の適用.....	67
参考 14	ふっ化物の流れ分析法の前処理に用いる酸.....	69

## 1. はじめに

産業廃棄物を適正に処理するには、環境への有害物質の排出（水系・大気系・土壌系）を管理することが必要であり、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」（昭和48年2月環境庁告示第13号（以下、「環告13号」という））によって公共用水域への有害物質の汚染を未然に管理する目的で、管理型最終処分場へ搬入する廃棄物からの有害物質の溶出量の規制が行われている。環告13号の検定方法は、産業廃棄物を最終処分する際に、陸上・海面埋立及び海洋投入処分における廃棄物からの水系を通じての有害物質濃度に対して基準値を設定した検定方法であり、制定後52年が経過している。その間に当該検定方法に関連した法律や分析法が改正・改定されたり、土壌汚染の管理施策や国際的な有害性評価方法との整合性に齟齬を来したりと、様々な課題が生じている。

これに対して環境省では、平成21年度より環告13号の改正に向けた議論を始め、平成25年、令和元年に環告13号の改正を行った。これらの改正で十分に対応できずに残った課題や、環告13号で引用している日本産業規格（以下、「JIS」という）K0102の分冊化への対応を行い、令和7年度に環告13号の改正を行ったところである。

このマニュアルは、新たに適用する試験方法も含め、過去に指摘されてきた試験・分析操作のあいまいさについて、詳細手順を示すことにより、廃棄物に係る試験の精度を向上させ、もって廃棄物処理・処分の適正管理に資することを目的とする。

マニュアル第3版では、環告13号の改正に合わせて情報の更新をするとともに、実務での活用を考慮して記載内容や構成を再整理した。第2版ではすべての分析操作について手順を掲載していたが、第3版ではJIS K 0102や引用元の告示に記載のある事項については説明を割愛し、環告13号特有の分析方法や留意事項については、理解の一助となるように詳細手順を示すこととした。

## 2. 「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」の改正について

産業廃棄物の検定方法の位置づけは次のように考えられる。

環告13号は、産業廃棄物の埋立処分を行う上で、有害な産業廃棄物を指定するために用いられる試験法である。有害な成分の水を通じての移動について、本検定方法により基準値を超える溶出量がある廃棄物は、遮断型以外の産業廃棄物最終処分場での埋立処分は認められず、管理型の最終処分場に処分するためには、有害成分の溶出量を基準値以下にするために、適切な処理（溶融や不溶化処理等）が義務づけられている。また海洋投入が許されている廃棄物（無機性汚泥、有機性汚泥、廃酸、廃アルカリ等）については、本検定方法による含有量基準値を超えないものについてのみ海洋投入処分が認められる。

本検定方法は、特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法（平成4年7月厚生省告示第192号）にも引用されており、廃棄物の発生時と最終処分時に分析が義務付けられた廃棄物の有害性の判定試験法と位置づけられている。これらのことから、本検定方法による産業廃棄物等の分析では、分析値の測定精度は担保されなければならない。

一方で、本検定方法により産業廃棄物の試験を実施している分析機関において、検定方法における記載事項が不十分である（操作の取り扱いに自由裁量がある）ことにより、また廃棄物試料のばらつきによって、試験値が異なってくるものが指摘されている。検定方法による試験値は規制基準と比較され、基準を超える場合には不溶化処理等の対策が必要となり、処理費用の増加につながるため、検定方法における測定精度の向上が求められている。具体的には産業廃棄物の検定方法について、以下のような課題が挙げられていた。

<平成 21～23 年度の検討会において指摘されていた課題及びその結論>

- (1) 試験法の詳細が規定されていないため、ろ過材、遠心分離操作の採用等の判断が分析機関によって統一されていないため、分析値のばらつきが大きくなる場合がある。
- (2) 土壤汚染対策法（平成 15 年）に基づく土壤環境基準は溶出試験による測定法であり、産業廃棄物の試験法と類似している。しかし、操作の詳細が異なるため、例えば残土等の受け入れに関して、土壤溶出基準は満たすが、海面埋立基準を満たさない等、データの不整合が生じ、検定結果の評価に支障を来す場合がある。現在、東京都埠頭公社等においては、海面埋立を目的とした残土の受け入れについて、この環告 13 号（固液比 3 %での溶出試験）での評価を求められており、ろ過条件の違い（GFP ろ紙使用の場合に溶液への微粒子混入）などが原因で、環境基準を満たしている試料でも環告 13 号に基づく分析では基準超過するケースも多く見られる。
- (3) 個別リサイクル法の制定により廃棄物の再生製品が増加し、利用にあたり環境安全性を評価する試験法（主に溶出試験）のニーズが高まっていることから、(2)の土壤環境基準の測定方法に準じた取り扱いがなされる場合が多い。しかし、環告 13 号に基づく検定方法との整合性について、評価に支障を来す場合がある。
- (4) 有害物質の測定方法として引用している JIS K 0102 が 2008 年に改定され環境分析法では既に採用されているが、環告 13 号においては採用されていない（1995 年版及び 1998 年版の JIS を採用している）。
- (5) 海外の産業廃棄物の溶出毒性に関する試験法と整合していない。

環境省は上記の課題をふまえ、平成 21 年度～23 年度に産業廃棄物の検定方法の検討を行い、平成 25 年度に環告 13 号を改正した。当時の改正の内容の概要を表 2.1 に示す。

表 2.1 平成 25 年度の改正の概要

	項目	論点	改正案の内容	改正の必要性 課題・問題点等
1	試料粒径	土壌汚染対策法における試料粒径(2 mm 以下)との整合	土壌と廃棄物は特性が異なるため統一する必要はなく変更しない。マニュアルに考え方を記載	—
2	溶出溶媒	pH 調整水は不必要ではないか	純水又はイオン交換水とする	改正 溶出液は廃棄物のマトリックスの影響を受けるため
3	混合液量と容器容積比	試料量 50 g 以上、溶媒 500 mL 以上（固液比 10）の規定だけでよいか	溶媒量に対する容器容積は概ね 2 倍とする	改正
4	振とう条件	垂直振とうは水平振とうに比べて溶出濃度が低い傾向	水平振とうとする。マニュアルに十分な混合の必要性を記載	改正
5	溶出時間	欧米では 16 時間、24 時間が公定法で採用されている	6 時間を変更する必要はない	—
6	ろ過操作	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 1 <math>\mu\text{m}</math> の GFP を用いていない機関がある</li> <li>・ 遠心分離を採用する基準のろ過困難の判断が難しい</li> <li>・ 分析者の自由判断に委ねられており、詳細に規定することが求められている</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 再現性を重視し、遠心分離-ろ過操作をする</li> <li>・ 3000 回転/分を、3000 <math>\times g</math> とする（1 <math>\mu\text{m}</math> の粒子除去の确实性を重視）</li> </ul> マニュアルに留意事項を記載	改正
7	ろ過材の材質・孔径	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ ガラス繊維ろ紙よりメンブランフィルターの方が再現性が高いのではないか</li> <li>・ 農薬類の測定では、ろ過材の材質によって吸着が起る</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 基本的にメンブランフィルター採用（微粒子除去の再現性及び測定値の再現性の観点）</li> <li>・ 孔径は 1 <math>\mu\text{m}</math> とする</li> </ul> マニュアルに十分な留意事項を記載	改正
8	揮発性有機物質に対するろ過操作	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 約半数の機関がろ過操作を行っていない</li> <li>・ ろ過操作によって低値となる（実験結果）</li> </ul>	ろ過操作なしとする（揮発性有機物質の揮発を抑制する観点）	改正

また、環告 13 号の試験操作を行う関係者に、操作手順の考え方を記述することにより、手順のあいまいさを極力なくすことを意図して操作マニュアル『産業廃棄物の検定方法に係る分析操作マニュアル 平成 25 年 5 月 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部』を作成した。

しかしながら、当時の検討会では議論が不十分であった課題や、環境省による統一精度管理調査の結果などを踏まえ、さらに以下のような課題が指摘されていた。

<平成 27～30 年度の検討会において指摘されていた課題及びその結論>

- (1) 平成 25 年度の環告 13 号の改正では十分に検討できなかった規定があり、分析値のばらつきが大きくなる操作因子がいくつか残っている。特に、試料を溶媒と混合してから溶出操作を開始するまでの時間、また溶出操作後に遠心分離・ろ過操作を行うまでの時間が分析結果に影響する可能性があることが指摘されていた。振とう前、又は振とう後の放置時間は結果に影響を及ぼすものの、現状では放置時間の許容限度の厳格化は実務上困難であることを考慮し、「できるだけ速やかに」の記述を追加することとした。
- (2) 水銀やベンゼン、クロロホルムなど、社会的に使用を削減することが求められる有害な化学物質を使った分析方法が規定されており、実験条件の見直しが求められている。水銀を使用していた有機塩素化合物及び、ベンゼンを使用していたアルキル水銀の規定については、水銀及びベンゼンを使用しない分析方法へ変更することとした。
- (3) 有害物質の測定方法として引用している JIS K 0102 が 2013 年および 2016 年に改定され環境分析法では既に採用されているが、環告 13 号においては 2008 年版の JIS が採用されている。今回検討した項目については 2013 年版と 2016 年版では変更がないことから、廃棄物試料について 2016 年版の JIS が採用できるかを検討し、採用できる項目について 2016 年版の JIS へ変更した。一方で、採用が困難な項目については、採用できる測定方法を限定、又は採用可能な条件を示す等の方向で改正することとした。
- (4) 平成 28 年度の環境省による環境測定分析統一精度管理調査において、ばいじんからの六価クロムの溶出量の分析精度が著しく低く、再現性の高い分析方法が求められている。そのため、妨害物質の影響を低減できる測定方法を新たに告示に示し、従来方法を用いる場合には、添加回収試験で回収率が 80 %～120 %の間であることを義務付けることとした。

環境省は上記の課題をふまえ、平成 27 年度～平成 30 年度にかけて、産業廃棄物の検定方法に関する再検討を行った。

環告 13 号の内容について、改正にむけた議論内容の概要を表 2.2 に示す。また、改正内容を踏まえて本操作マニュアルを改定した（産業廃棄物の検定方法に係る分析操作マニュアル（第 2 版） 令和元年 10 月 環境省 環境再生・資源循環局 廃棄物規制課）。

表 2.2 令和元年度の改正の概要

	項目	論点	改正案の内容	改正の必要性 課題・問題点等
1	検液作成操作における放置時間の規定	振とう前、又は振とう後の放置時間を規定するか。	試料液の作成及び検液の作成の規定に「できるだけ速やかに」の記述を追加した	改正 放置時間は結果に影響を及ぼすものの、現状では放置時間の許容限度を決めることは難しい
2	カドミウム、鉛、銅、亜鉛、ニッケルの固相抽出法	固相抽出法の追加	適用不可とした (各項目の各検定方法で参照する JIS K 0102 (2016) の 51.2.2 の備考 6 に定める方法を除くとした)	改正 ばいじん等不溶化のためにキレート剤で処理した試料では、固相抽出での回収率が低くなるため
3	シアンの流れ分析法	流れ分析法の追加	JIS K 0102 (2016) の 38.5 に定める流れ分析法を適用可能とした	改正
4	ふっ素の流れ分析法	流れ分析法の追加	・適用可能とした。ただし FIA 法を用いる場合には流出液を塩酸で中和する旨を記載した	改正 適用可能だが、FIA 法について、蒸留操作後の中和には、硫酸ではなく、塩酸を用いる必要がある
5	ふっ素のイオンクロマトグラフィー	告示別表と JIS 法の整理	・別表第 6 を削除した	改正 別表第 6 と JIS K 0102 (2016) 34.3 が重複する内容であるため JIS で引用できることについては、極力引用すべきと有識者より助言を受け、検討会で方向性が示された
6	六価クロムの流れ分析法	流れ分析法の追加	適用不可とした (JIS K 0102(2016)65.2 に定める方法 (65.2.6 定める方法を除く) とした)	改正
7	六価クロムの比色分析法	妨害物質を含む場合、濁りや着色がある場合の対応	・逆添加法を基本的な分析法とし、別表第 1 として追加した ・従来の分析法では、添加回収実験を行い回収率が 80 %~120 %であることを確認した場合に適用できるとした ・濁りや着色がある場合には適用できないことをマニュアルの留意点に記載した	改正 ・妨害物質を含む場合に逆添加法が有効な場合が多い ・従来の分析方法では回収率が著しく悪い試料が非常に多い ・濁りがある場合はろ過操作を行う必要がある

	項目	論点	改正案の内容	改正の必要性 課題・問題点等
8	ひ素の前処理操作	<ul style="list-style-type: none"> <li>・予備還元としてアスコルビン酸添加の追加</li> <li>・有機ひ素化合物の前処理</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・予備還元としてアスコルビン酸を添加することとし、試薬添加量は十分な量を添加するとした</li> <li>・有機ひ素化合物の前処理操作について、マニュアルに記載した</li> </ul>	改正 <ul style="list-style-type: none"> <li>・アスコルビン酸の添加は適用可能で、むしろ添加を推奨する</li> <li>・有機ひ素化合物の分解には十分な温度・時間が必要（400℃以上、硫酸白煙が発生して30分以上）</li> </ul>
9	有機塩素化合物のイオンクロマトグラフィー	水銀化合物を使用しない分析方法への変更	<ul style="list-style-type: none"> <li>・従来別表第5として記載されていた吸光光度法は削除</li> <li>・JIS K 0102 (2016) の35.3に定めるイオンクロマトグラフィーを適用可能とし、炭酸ガスを用いた中和方法についてマニュアルに記載した</li> </ul> <p>なお、検液の調整については、新たに別表第6に記載した</p>	改正 <ul style="list-style-type: none"> <li>・吸光光度法は有害物質である水銀を試薬として使用するため削除する</li> <li>・JISで引用できることについては、極力引用すべきと有識者より助言を受け、検討会で方向性が示された</li> <li>・炭酸ガスで中和することで、イオンクロマトグラフィー法は適用可能である</li> </ul>
10	アルキル水銀	抽出溶媒をベンゼンからトルエンに変更するか	ベンゼンをトルエンに変更することとした（引き続き昭和46年12月環境庁告示第59号を引用することとした）	改正 <ul style="list-style-type: none"> <li>・排水に対する検討結果で、海水でトルエンの方が高い回収率を得られていることから、廃棄物の溶出試験でも適用可能である</li> <li>・ベンゼンは有害性が高く、作業環境上も使用しないことが望ましい。</li> </ul>
11	フェノール類	JIS K 0102 (2016) の適用 <ul style="list-style-type: none"> <li>・流れ分析法</li> <li>・濃縮操作の追加</li> </ul>	適用不可とした（JIS K 0102(2016)の28.1に定める方法（28.1.2の備考4、備考5及び28.1.3に定める方法を除く。）とした）	改正 <p>今回は検討しておらず、確認できていないため、見送ることとする</p>

さらに、当時の検討会では議論が不十分であった課題や、測定方法の多くを引用しているJIS K 0102がJIS K 0101と統合し、5つの規格群に分冊化されることへの対応を指摘されていた。

<令和2～6年度の検討会において指摘されていた課題及びその結論>

(1) 十分に検討できなかった項目

令和元年の環告 13 号の改正時に採用を見送ったフェノール類の流れ分析法について廃棄物試料への適用を検討し、採用することとした。同様に六価クロムの流れ分析法についても検証を行ったが、回収率が低くなるなど課題が残る結果となり、適用不可とした。流れ分析法の採用により試薬使用量の減少や作業時間の短縮が見込まれるため、引き続き適用可能性について検討する必要がある。

- (2) 埋立判定基準値と分析上の定量下限値との関係については、原則として基準値の 1/10 までを定量すべきであるとの意見が主流であった。ただし国内でも基準や化学物質の種類により定量下限値を緩和している例もあり、条件によっては緩和の検討が必要とされた。廃棄物の溶出試験の検液については共存物質が多様であり、それによる測定時の妨害も考えられること、多様な妨害物質の存在下でも測定可能な頑健な分析方法を確保すべきであること、また測定結果は埋立判定基準に直結するため誤った判断がなされると影響が大きいことなど、様々な視点から議論を行った結果、本来は目標値 (=基準値) をある精度内で定量できる手法であれば問題ないものであるが、分析を専門としない者でも判断できる明確な基準が必要であり、かつ環告 13 号基準は判定基準であることから、原則として目標定量下限値は基準値の 1/10 とする方針とした。
- (3) 六価クロムの測定方法のうち、鉄共沈法はすでに準備操作として公定法に採用されているが、技術的に難しいことが指摘されており、操作方法の改善が望まれている。令和 2 年度～令和 6 年度の調査により、鉄共沈操作時の pH 管理によって六価クロムの回収率に改善がみられることが確認された。今後は、鉄共沈改善法について共同試験等で室間精度を確認した上で、告示改正に向けて操作方法の設定や留意事項の周知方法を検討することとする。
- (4) JIS K 0101 (工業用水試験方法) 及び JIS K 0102 (工場排水試験方法) は、令和 3 年～令和 6 年にかけて統合・分冊化され、新たに JIS K 0102-1～JIS K 0102-5 (工業用水・工場排水試験方法) の 5 つの規格群として制定された。環告 13 号では多くの項目で JIS K 0102 を引用しているため、分冊化に伴う箇条番号の変更や内容の改訂を検討した。また、令和 7 年改正以前の環告 13 号では JIS 規格に年号をつけていたが、最新の規格が引用されることが適当であることから、JIS 規格の年号表記は削除することとした。

環境省は上記の課題を踏まえ、令和 2～6 年度にかけて、産業廃棄物の検定方法に関する再検討を行った。

環告 13 号の内容について、改正にむけた議論内容の概要を表 2.3 に示す。また、改正内容を踏まえて本操作マニュアルを改定した。

表 2.3 令和7年度の改正の概要

	項目	論点	改正案の内容	改正の必要性 課題・問題点等
1	全般	基準値に対して確保すべき定量下限値の考え方の整理 (埋立判定基準項目の測定精度をどのレベルで確保すべきか)	定量下限値は分析値の信頼性にリンクした特性値であり、分離濃縮などの操作がある場合、検出下限値から一律で定量下限値が設定されるものではない。本来は目標値(=基準値)をある精度内で定量できる手法であれば問題ないものであるが、分析を専門としない者でも判断できる明確な基準が必要であること、環告13号基準は判定基準であることから、目標定量下限値を原則として基準値の1/10とする方針とする。	—
2	六価クロム化合物のフレイム原子吸光法	目標定量下限値が基準値の1/10を満たさない。フレイム原子吸光法を除外するか	除外しないこととする	— ・フレイム原子吸光法は、検出下限は環告13号で規定される六価クロムの測定方法の中で他法と比較して高いものではあるが、原子スペクトル分析の中では最もシンプルで扱いやすく、廃棄物分析において利点もあることから、環告13号の測定方法から除外しないこととする
3	六価クロム化合物のLC/ICP-MS法	LC/ICP-MS法の追加	適用不可とした (JIS K 0102-3 24.3.7に定める方法を除くとした)	改正 分析機関へのアンケートの結果、採用の意思が低く、廃棄物への適用性を確認する実験結果でも課題が多いことから、告示への採用は時期尚早である
4	六価クロム化合物	流れ分析法の追加	適用不可とした (JIS K 0102-3 24.3.2に定める方法を除くとした)	改正 ・R元年度改正検討の際に適用不可としたが、添加回収試験を義務付けていることもあり、追加してほしいとの要望があった

	項目	論点	改正案の内容	改正の必要性 課題・問題点等
				・複数機関での検討試験を実施したところ、添加回収試験において回収率の低い試料があり課題が残ったことから、告示への採用は時期尚早である
5	シアン化合物	小型蒸留装置の追加	適用可能とした	改正
6	シアン化合物	流れ分析法（蒸留操作を含む）	適用可能とした	改正
7	ふっ化物	小型蒸留装置の追加	適用可能とした	改正
8	フェノール類	小型蒸留装置の追加	適用可能とした	改正
9	フェノール類	流れ分析法の追加	適用可能とした	改正 ・R元年度の改正の際に適用不可としたが、追加してほしいとの要望があり、R4年度及びR5年度に検討試験を実施し、適用可能とした
10	フェノール類	小型の蒸留フラスコの追加	適用不可とした (JIS K 0102-2 5.2.2.3 に定める方法を除くとした)	改正
11	ベリリウム及びその化合物	JIS K 0102-3 を引用するか	ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法は JIS K 0102-3 31 を引用し、別表第7 第1（フレーム原子吸光法）及び第2（電気加熱原子吸光法）は残す	改正 ・JIS に掲載のない別表第7 第1（フレーム原子吸光法）及び第2（電気加熱原子吸光法）を今後も適用するかどうかは引き続き検討する
12	アルキル水銀化合物	JIS K 0102-3 を引用するか (誘導体化ー GC/MS の追加)	水質環境基準告示の検討で、分析方法としては適用可能であるが、基準値の扱い等の課題があったため、机上で議論（水質環境基準告示の検討状況を注視）し、採用を見送ることとした	JIS K 0102-3 は引用しない
13	有機りん化合物	JIS K 0102-4 を引用するか（測定項目にメチルジメトンが追加、測定方法に GC/MS が追加）	排水基準告示に変えて、JIS K 0102-4 を引用する。GC/MS は適用しない	改正

### 3. 「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」と特別管理産業廃棄物

本検定方法は、産業廃棄物の最終処分（埋立処分、海洋投入処分）に係る基準値に対応する検定方法である。また、種類に応じて、特定の施設から排出される産業廃棄物については、本方法により測定された値が基準値を超過する場合には特別管理産業廃棄物（特定有害産業廃棄物）となる。基準値の一部を以下に示す。

表 3.1 特別管理産業廃棄物の基準

種 別	廃棄物処理法				水質 環境基準 (浸透水)	(参考) 水濁法 環境基準	(参考) 土壌 環境基準
	埋立処分	海洋投入処分					
対 象	汚泥等 <sup>注1</sup>	有機性 汚泥	廃酸・ 廃アルカ	非水溶性 無機性汚泥	環境水	排水水	土壌 <sup>注4)</sup>
試験方法	溶出量	含有量	含有量	溶出量	含有量	含有量	溶出量
(単 位)	(mg/L)	(mg/kg)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
アルキル水銀化合物	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出
水銀又はその化合物	0.005	0.025	0.025	0.0005	0.0005	0.005	0.0005
カドミウム又はその化合物	0.09 <sup>注2)</sup>	0.03	0.03	0.003	0.003	0.03	0.003
鉛又はその化合物	0.3 <sup>注2)</sup>	1	1	0.01	0.01	0.1	0.01
有機燐(りん)化合物	1	1	1	不検出	—	1	不検出
六価クロム化合物	1.5 <sup>注2)</sup>	0.5	0.5	0.05	0.02	0.2	0.05
砒(ひ)素又はその化合物	0.3 <sup>注2)</sup>	0.15	0.15	0.01	0.01	0.1	0.01
シアン化合物 <sup>注3)</sup>	1	1	1	不検出	不検出	1	不検出
P C B	0.003	0.003	0.003	不検出	不検出	0.003	不検出
トリクロロエチレン	0.1	0.1	0.1	0.01	0.01	0.1	0.01
テトラクロロエチレン	0.1	0.1	0.1	0.01	0.01	0.1	0.01
ジクロロメタン	0.2	0.2	0.2	0.02	0.02	0.2	0.02
四塩化炭素	0.02	0.02	0.02	0.002	0.002	0.02	0.002
1,2-ジクロロエタン	0.04	0.04	0.04	0.004	0.004	0.04	0.004
1,1-ジクロロエチレン	1	1	1	0.1	0.1	1	0.1
シス-1,2-ジクロロエチレン	0.4	0.4	0.4	0.04	0.04	0.4	0.04 <sup>注5)</sup>
1,1,1-トリクロロエタン	3	3	3	1	1	3	1
1,1,2-トリクロロエタン	0.06	0.06	0.06	0.006	0.006	0.06	0.006
1,3-ジクロロプロペン	0.02	0.02	0.02	0.002	0.002	0.02	0.002
チウラム	0.06	0.06	0.06	0.006	0.006	0.06	0.006
シマジン (CAT)	0.03	0.03	0.03	0.003	0.003	0.03	0.003
チオベンカルブ	0.2	0.2	0.2	0.02	0.02	0.2	0.02
ベンゼン	0.1	0.1	0.1	0.01	0.01	0.1	0.01
セレン又はその化合物	0.3	0.1	0.1	0.01	0.01	0.1	0.01
有機塩素化合物	—	4	4	1	—	—	—
銅又はその化合物	—	10	10	0.14	—	3	—
亜鉛又はその化合物	—	20	20	0.8	—	2	—
弗(ふつ)化物	—	15	15	3	0.8	15	0.8
ベリリウム又はその化合物	—	2.5	2.5	0.25	—	—	—
クロム又はその化合物	—	2	2	0.2	—	2	—
ニッケル又はその化合物	—	1.2	1.2	0.12	—	—	—
バナジウム又はその化合物	—	1.5	1.5	0.15	—	—	—
フェノール類	—	20	20	0.2	—	5	—
1,4-ジオキサン	0.5	0.5	5	0.05	0.05	0.5	0.05

注1) 汚泥、燃え殻、ばいじん、鉍さいを含む（燃え殻、ばいじん、鉍さいについては、水銀、カドミウム、鉛、六価クロム、ひ素のみを対象）

注2) カドミウム、鉛、六価クロム及びひ素については、土壌への吸着の可能性が考慮されている。

注3) 環境基準においては全シアン

注4) 農用地に係るものを除く

注5) 土壌環境基準においては1,2-ジクロロエチレン

## 4. 検定方法

### 4.1 検液の作成方法

図 4.1.1 検液の作成方法（重金属等）

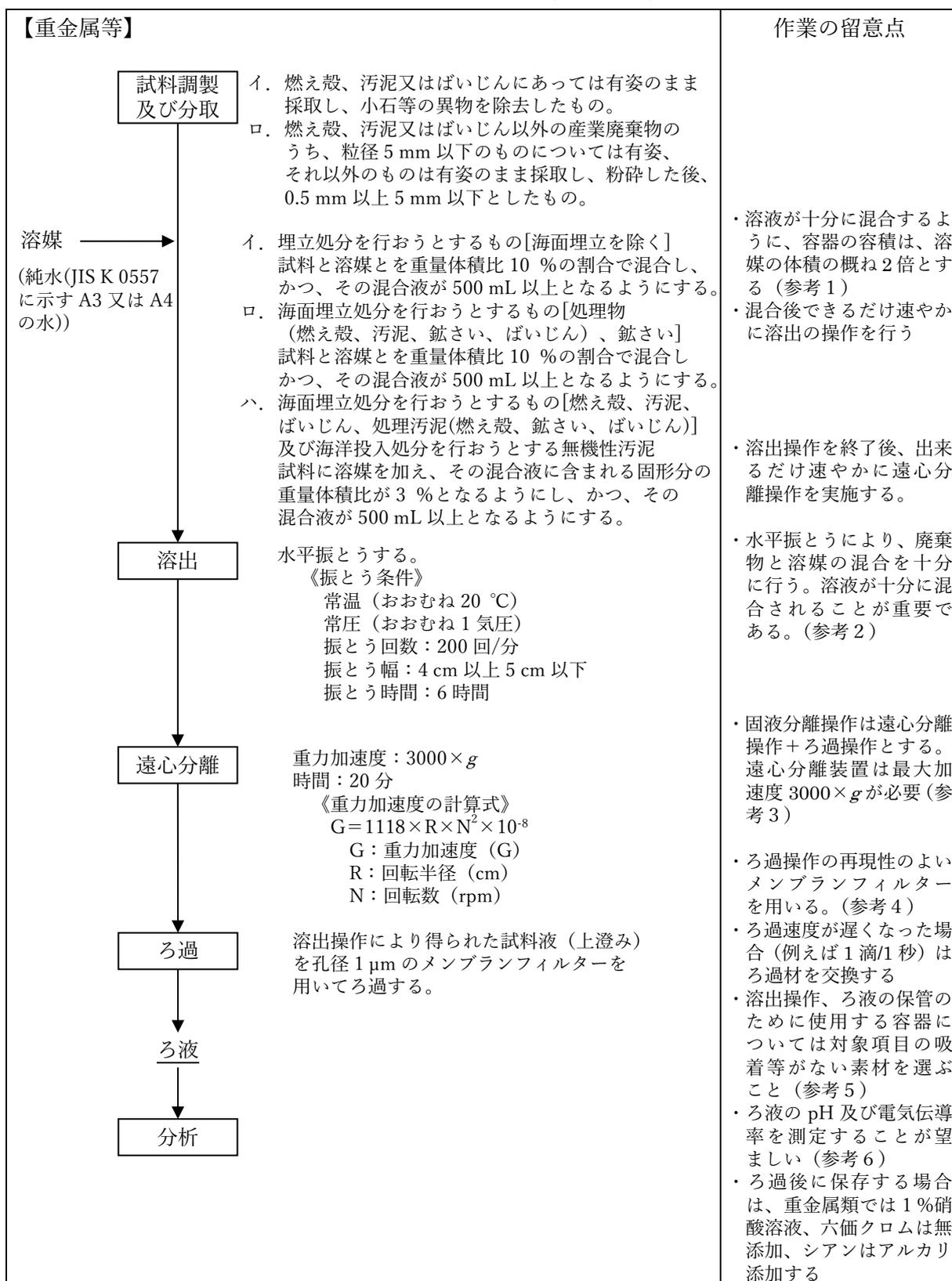


図 4.1.2 検液の作成方法（農薬・PCB）

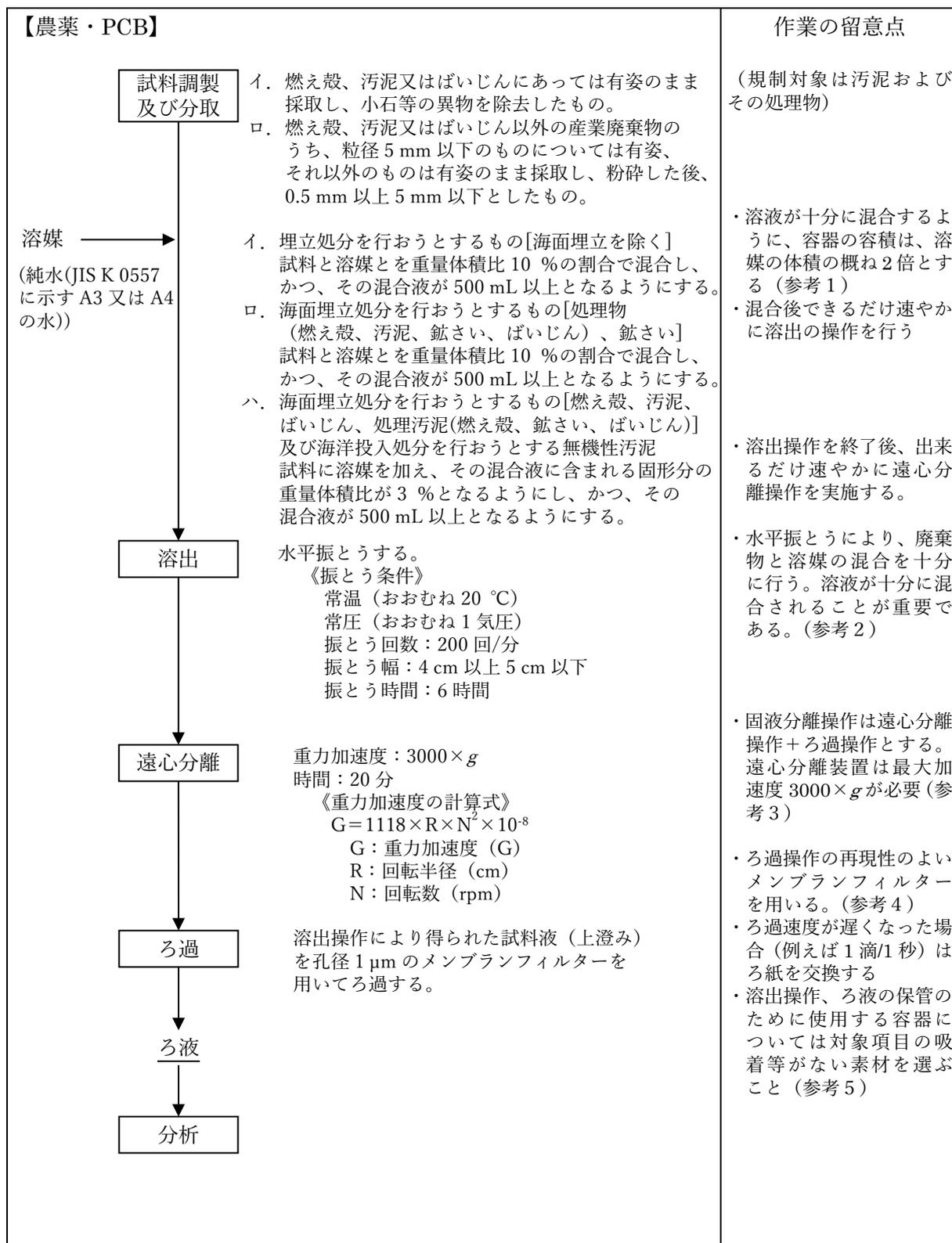


図 4.1.3 検液の作成方法 (VOC)

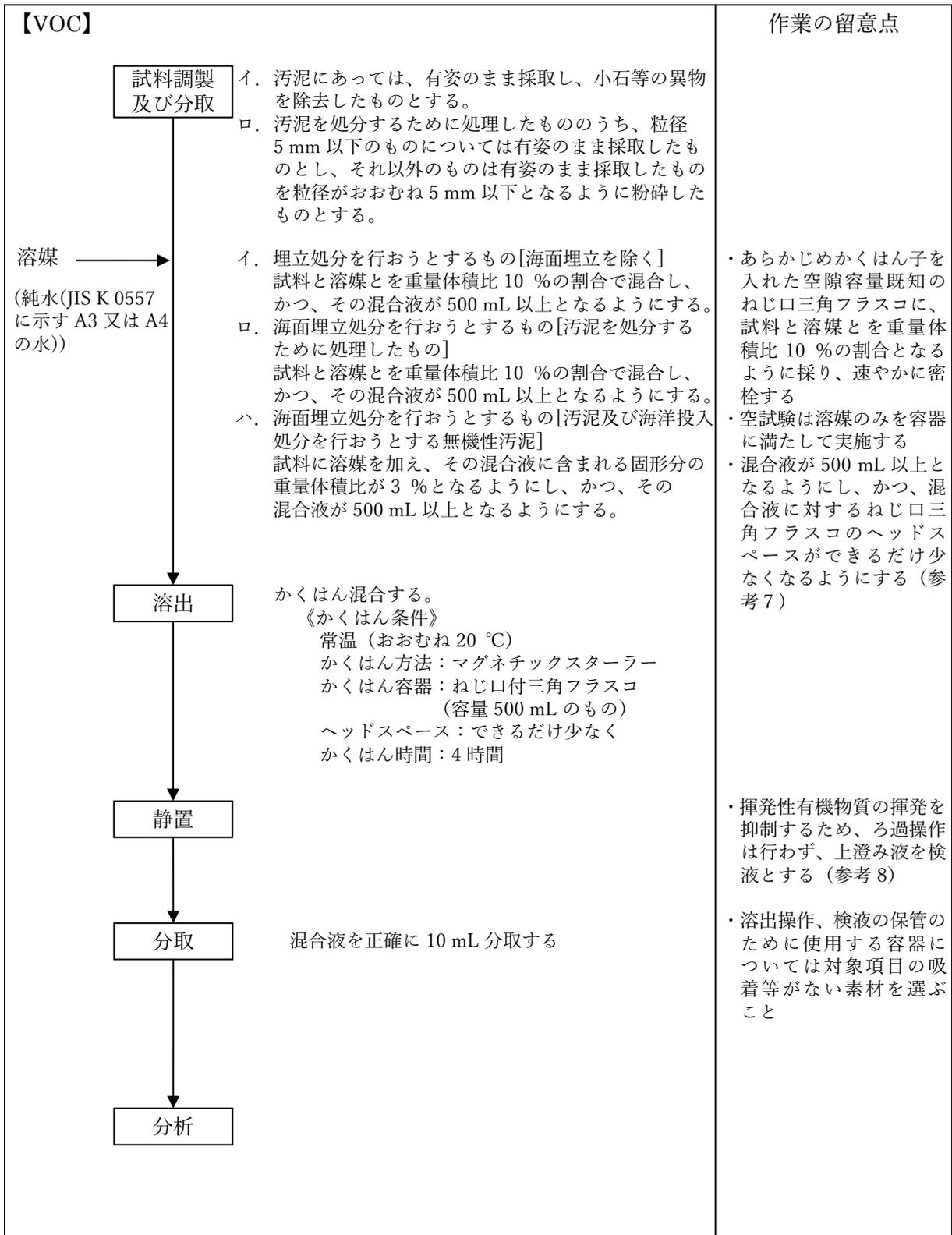
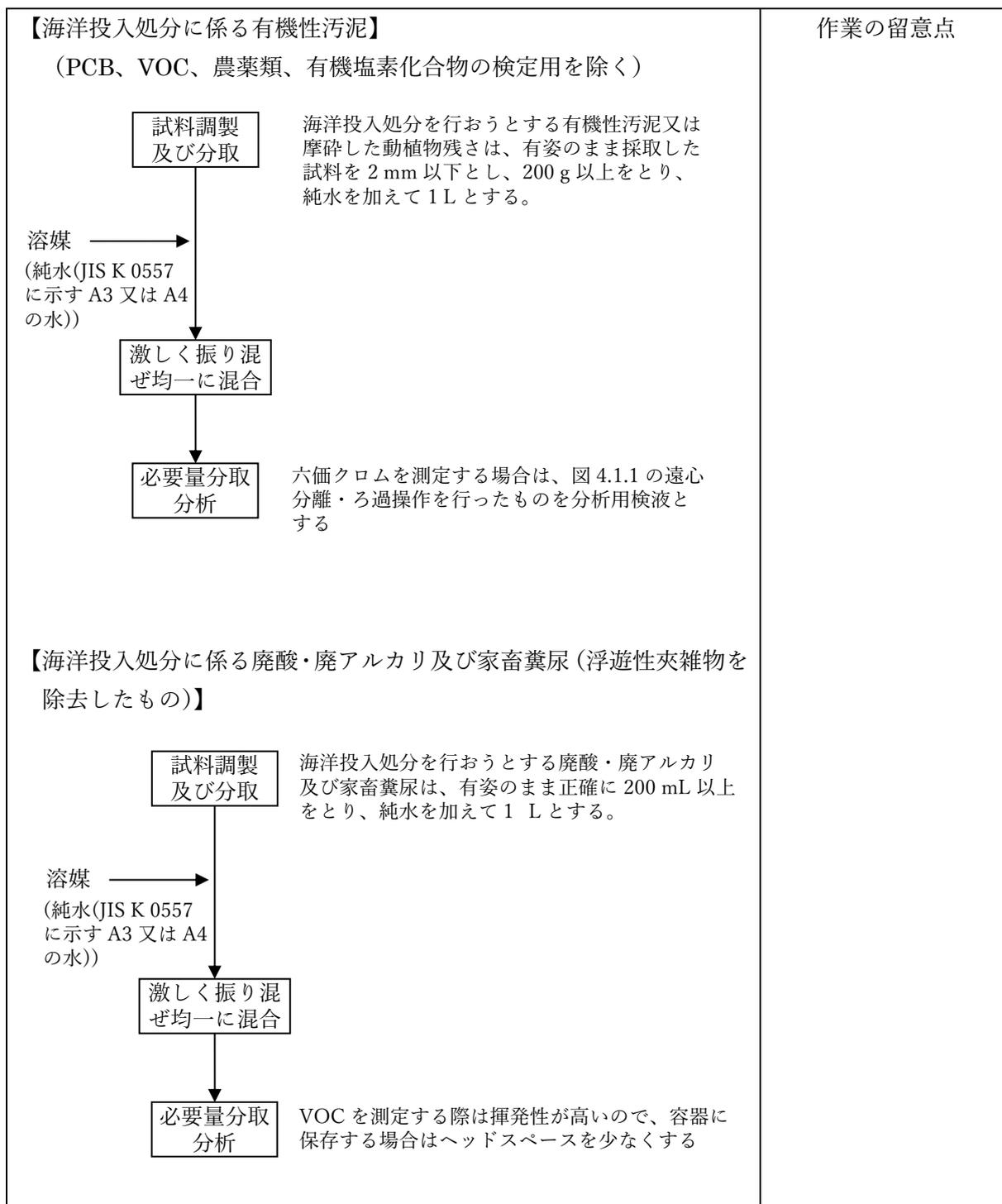


図 4.1.4 検液の作成方法（海洋投入処分に係る廃棄物）



## 4.2 検定方法と留意事項

### (1) 金属元素の前処理（酸分解）

検体の前処理は、JIS K 0102-3 4.2.3 に定める方法で行う。これには、塩酸酸性又は硝酸酸性での煮沸、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が適用されている。この前処理方法はカドミウム、鉛、銅、亜鉛、ベリリウム、クロム、ニッケル、バナジウムの測定を、原子吸光分析法、ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法で行う場合に適用する。

#### ① 塩酸酸性又は硝酸酸性での煮沸

JIS K 0102-3 4.2.3.2 による。

#### ② 塩酸又は硝酸による分解

JIS K 0102-3 4.2.3.3 による。

- 溶液中の塩濃度が高い場合には、濃縮すると塩が析出し突沸する可能性があるので注意する。

#### ③ 硝酸と過塩素酸とによる分解

JIS K 0102-3 4.2.3.4 による。

- 溶液中の塩濃度が高い場合には、濃縮すると塩が析出し突沸する可能性があるので注意する。

#### ④ 硝酸と硫酸とによる分解

JIS K 0102-3 4.2.3.5 による。

- 検液中にカルシウムが多量に存在する場合、検液の酸化分解過程で硫酸カルシウムの白色沈殿を生じることがある。その場合に突沸する可能性があるため、加熱温度を急激に高くせず、注意深く分解を終了する。

## (2) アルキル水銀化合物

アルキル水銀化合物の定量は、昭和 46 年 12 月環境庁告示第 59 号（以下「水質環境基準告示」という。）付表 3 及び昭和 49 年 9 月環境庁告示第 64 号（以下「排水基準告示」という。）付表 1 による。これには、ガスクロマトグラフィー及び薄層クロマトグラフ分離－原子吸光分析法が適用される。

- ① ガスクロマトグラフィー  
水質環境基準告示付表 3 による。
- ② 薄層クロマトグラフ分離－原子吸光分析法  
排水基準告示付表 1 による。

## (3) 水銀又はその化合物

水銀又はその化合物の定量は、水質環境基準告示付表 2 に掲げる方法による。還元気化原子吸光分析法及びジチゾン抽出－加熱気化原子吸光法が適用される。

- ① 還元気化原子吸光分析法  
水質環境基準告示付表 2 による。
  - 検液中にカルシウムが大量に存在する場合、検液の酸化分解過程で硫酸カルシウムの白色沈殿を生じることがある。その場合に突沸する可能性があるため、加熱温度を急激に高くせず、注意深く加熱する。
  - 検液中に多量の共存物質が存在する場合には、還元により原子状水銀の揮発状態が標準液と異なる場合があるため、標準添加法が推奨される。
- ② ジチゾン抽出－加熱気化原子吸光分析法  
水質環境基準告示付表 2 備考 1（4）による。
  - 検液中にカルシウムが大量に存在する場合、検液の酸化分解過程で硫酸カルシウムの白色沈殿を生じることがある。その場合に突沸する可能性があるため、加熱温度を急激に高くせず、注意深く加熱する。

#### (4) カドミウム又はその化合物

カドミウム又はその化合物の定量は、JIS K 0102-3 14 に定める方法による。これにはフレイム原子吸光分析法、電気加熱原子吸光分析法、ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法が適用される。また、準備操作で参照することとしている JIS K 0102-3 4.2.4.5 に定める方法（キレート樹脂による固相抽出法）は適用しない。（参考 9）

##### ① フレイム原子吸光分析法

JIS K 0102-3 14.2 による。

環告 13 号第 1 の 1 に掲げる検液のうち、海洋投入処分を行おうとする無機性の汚泥に係る検液にあつては、この方法は適用しない。また、環告 13 号第 1 の 2 及び 3 に掲げる検液にあつては、フレイム原子吸光分析法により測定する場合、濃縮分離（JIS K 0102-3 4.5.2.4 b））を行うものとする。

- JIS K 0102-3 4.5.2.4 b）に掲げる濃縮分離操作において、検液に共存物質が多い場合は、マスキング剤及びキレート剤の添加量を増やす。キレート剤を増やした場合、溶媒層を除いた水層に更にキレート剤を添加し、着色あるいは沈殿が生じなくなるまでキレート-溶媒抽出を繰り返す。

##### ② 電気加熱原子吸光分析法

JIS K 0102-3 14.3 による。

- 乾燥時の突沸が起こらないように注意する。

##### ③ ICP 発光分光分析法

JIS K 0102-3 14.4 による。

- 内標準元素及びその濃度は、各測定対象元素及び共存物質を考慮し、適切なものを選択する。
- 共存物質による干渉については、JIS K 0102-3 4.6.4 b）を参考に干渉の低減方法を検討する。
- 夾雑物の濃度が高い場合は、内標準法や標準添加法の適用が望ましい。

##### ④ ICP 質量分析法

JIS K 0102-3 14.5 による。

- 内標準元素及びその濃度は、各測定対象元素及び共存物質を考慮し、適切なものを選択する。
- 共存物質による干渉については、JIS K 0102-3 4.7.4 b）を参考に干渉の低減方法を検討する。

(5) 鉛又はその化合物

鉛又はその化合物の定量は、JIS K 0102-3 13 に定める方法による。これにはフレイム原子吸光分析法、電気加熱原子吸光分析法、ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法が適用される。また、準備操作で参照することとしている JIS K 0102-3 4.2.4.5 に定める方法（キレート樹脂による固相抽出法）は適用しない。（参考 9）

① フレイム原子吸光分析法

JIS K 0102-3 13.2 による。

- JIS K 0102-3 4.5.2.4 b) に掲げる濃縮分離操作において、検液に共存物質が多い場合は、マスキング剤及びキレート剤の添加量を増やす。キレート剤を増やした場合、溶媒層を除いた水層に更にキレート剤を添加し、着色あるいは沈殿が生じなくなるまでキレート-溶媒抽出を繰り返す。

② 電気加熱原子吸光分析法

JIS K 0102-3 13.3 による。

- 乾燥時の突沸が起こらないように注意する。

③ ICP 発光分光分析法

JIS K 0102-3 13.4 による。

- 内標準元素及びその濃度は、各測定対象元素及び共存物質を考慮し、適切なものを選択する。
- 共存物質による干渉については、JIS K 0102-3 4.6.4 b)を参考に干渉の低減方法を検討する。
- 夾雑物の濃度が高い場合は、内標準法や標準添加法の適用が望ましい。

④ ICP 質量分析法

JIS K 0102-3 13.5 による。

- 内標準元素及びその濃度は、各測定対象元素及び共存物質を考慮し、適切なものを選択する。
- 共存物質による干渉については、JIS K 0102-3 4.7.4 b)を参考に干渉の低減方法を検討する。

(6) 有機燐（りん）化合物

有機燐（りん）化合物の定量は、JIS K 0102-4 7.2 に定める方法による。ただし、GC/MS (JIS K 0102-4 7.2.4) は適用しない。ガスクロマトグラフィー、ナフチルエチレンジアミン吸光光度分析法（アベレルーノリス法）及び p-ニトロフェノール吸光光度分析法が適用される。

① ガスクロマトグラフィー

JIS K 0102-4 7.2.3 による。

② ナフチルエチレンジアミン吸光光度分析法（アベレルーノリス法）

JIS K 0102-4 7.2.5 による。

③ p-ニトロフェノール吸光光度分析法

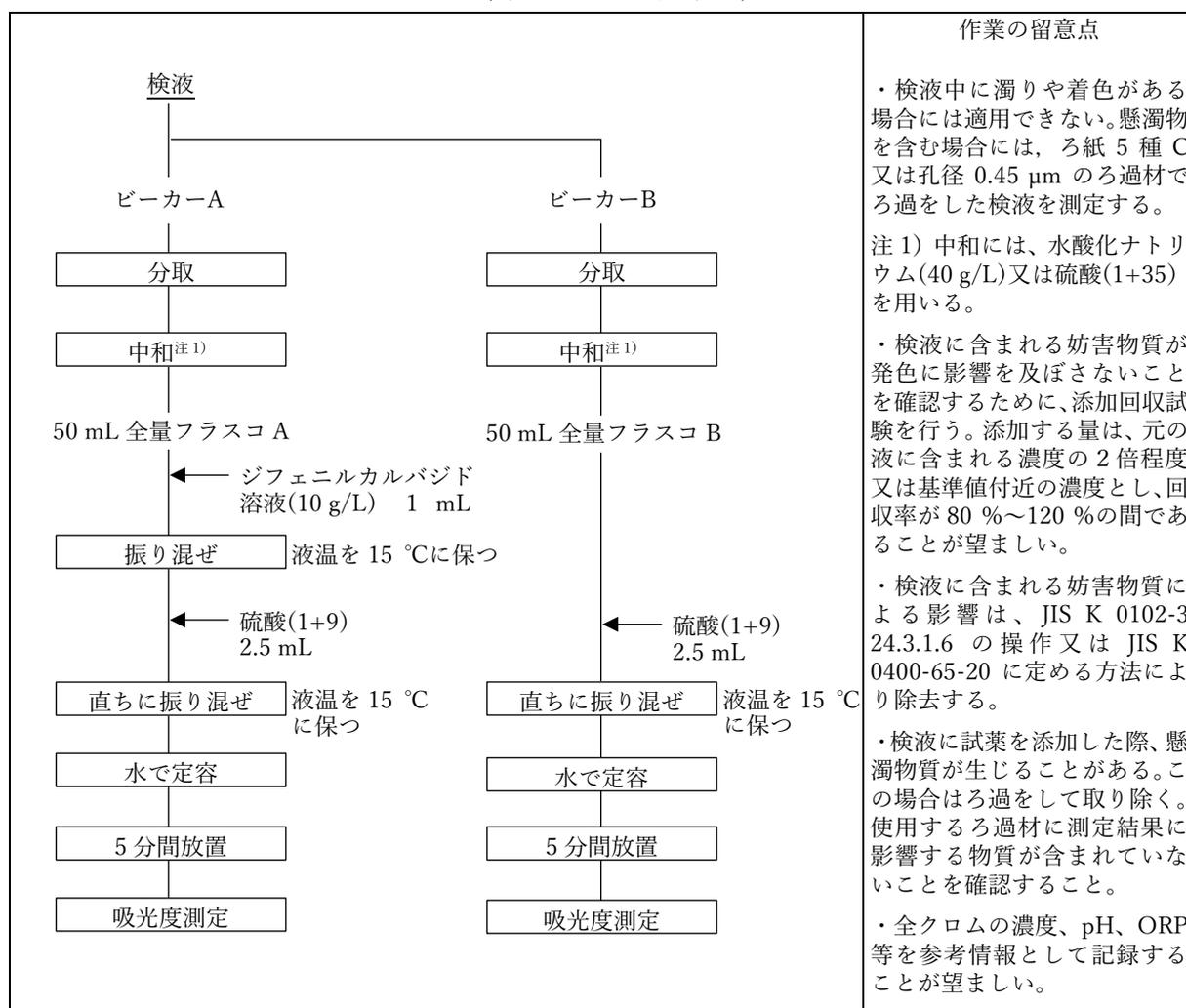
JIS K 0102-4 7.2.6 による。

(7) 六価クロム化合物

六価クロム化合物の定量は、環告 13 号別表第 1 に掲げる方法、又は添加回収試験において回収率が 80 %以上 120 %以下であるときに限り、JIS K 0102-3 24.3 に定める方法による。ただし、流れ分析法（ジフェニルカルバジド吸光光度分析法）（JIS K 0102-3 24.3.2）及び液体クロマトグラフィー-ICP 質量分析法（JIS K 0102-3 24.3.7）は適用しない。ジフェニルカルバジド吸光光度分析法、フレイム原子吸光分析法、電気加熱原子吸光分析法、ICP 発光分光分析法、ICP 質量分析法が適用される。

① ジフェニルカルバジド吸光光度分析法（環告 13 号別表第 1）

図 4.2.7.(1) 六価クロム化合物のジフェニルカルバジド吸光光度分析法  
(環告 13 号別表第 1)



② ジフェニルカルバジド吸光光度分析法 (JIS K 0102-3 24.3.1)

- 検液中に濁りや着色がある場合には適用できない。懸濁物を含む場合には、ろ紙 5 種 C 又は孔径 0.45  $\mu\text{m}$  のろ過材でろ過をした検液を測定する。
- 検液に含まれる妨害物質が発色に影響を及ぼさないことを確認するために、添加回収試験を行う。添加する量は元の液に含まれる濃度の 2 倍程度又は基準値付近の濃度とし、回収率が 80 %以上 120 %以下でなければならない。
- 検液に含まれる妨害物質による影響は、JIS K 0102-3 24.3.1.6 の操作又は JIS K 0400-65-20 に定める方法により除去する。
- 検液に試薬を添加した際に懸濁物質が生じることがある。この場合はろ過をして取り除く。使用するろ過材に測定結果に影響する物質が含まれていないことを確認する。

③ フレーム原子吸光分析法

JIS K 0102-3 24.3.3 による。

- 検液に含まれる妨害物質が鉄共沈法による三価クロムの分離除去に影響を及ぼさないことを確認するために、添加回収試験を行う。添加する量は元の液に含まれる濃度の 2 倍程度又は基準値付近の濃度とし、回収率が 80 %以上 120 %以下でなければならない。

④ 電気加熱原子吸光分析法

JIS K 0102-3 24.3.4 による。

- 検液に含まれる妨害物質が鉄共沈法による三価クロムの分離除去に影響を及ぼさないことを確認するために、添加回収試験を行う。添加する量は元の液に含まれる濃度の 2 倍程度又は基準値付近の濃度とし、回収率が 80 %以上 120 %以下でなければならない。
- 乾燥時の突沸が起こらないように注意する。

⑤ ICP 発光分光分析法

JIS K 0102-3 24.3.5 による。

- 検液に含まれる妨害物質が鉄共沈法による三価クロムの分離除去に影響を及ぼさないことを確認するために、添加回収試験を行う。添加する量は元の液に含まれる濃度の 2 倍程度又は基準値付近の濃度とし、回収率が 80 %以上 120 %以下でなければならない。
- 内標準元素及びその濃度は、各測定対象元素及び共存物質を考慮し、適切なものを選択する。
- 共存物質による干渉については、JIS K 0102-3 4.6.4 b)を参考に干渉の低減方法を検討する。
- 夾雑物の濃度が高い場合は、内標準法や標準添加法の適用が望ましい。

⑥ ICP 質量分析法

JIS K 0102-3 24.3.6 による。

- 検液に含まれる妨害物質が鉄共沈法による三価クロムの分離除去に影響を及ぼさないことを確認するために、添加回収試験を行う。添加する量は元の液に含まれる濃度の2倍程度又は基準値付近の濃度とし、回収率が80%以上120%以下でなければならない。
- 内標準元素及びその濃度は、各測定対象元素及び共存物質を考慮し、適切なものを選択する。
- 共存物質による干渉については、JIS K 0102-3 4.7.4 b)を参考に干渉の低減方法を検討する。

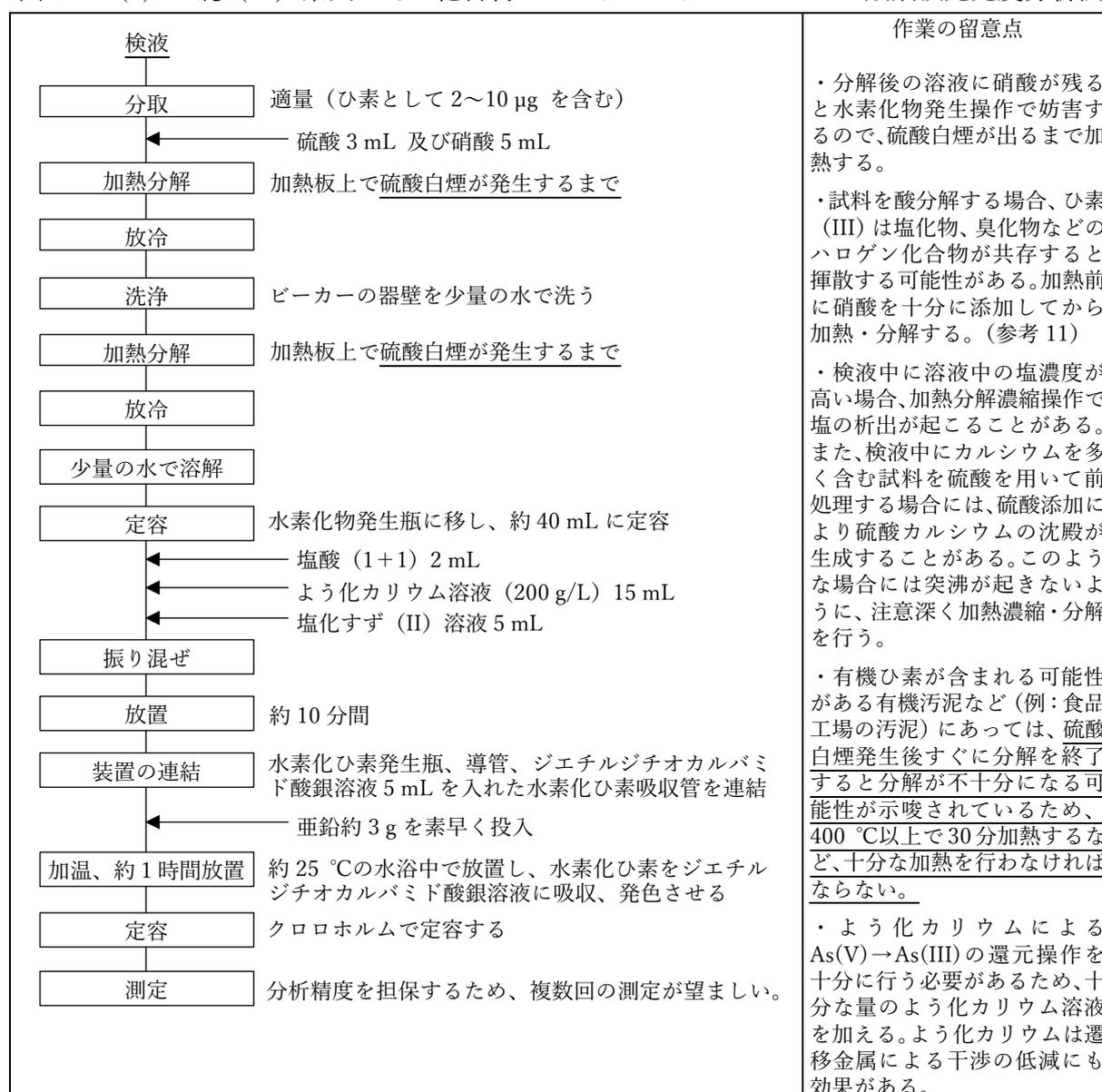
(8) 砒(ひ)素又はその化合物

砒(ひ)素又はその化合物の定量は、JIS K 0102-3 20 に定める方法による。これにはジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度分析法、水素化物発生原子吸光分析法、水素化物発生 ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法が適用される。

① ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度分析法

JIS K 0120-3 20.2 による。

図 4.2.8.(1) 砒(ひ)素又はその化合物のジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度分析法



② 水素化物発生原子吸光分析法

JIS K 0102-3 20.3 による。

③ 水素化物発生 ICP 発光分光分析法  
JIS K 0102-3 20.4 による。

図 4.2.8.(2) 砒（ひ）素又はその化合物の水素化物発生原子吸光分析法及び  
水素化物発生 ICP 発光分光分析法の準備操作フロー

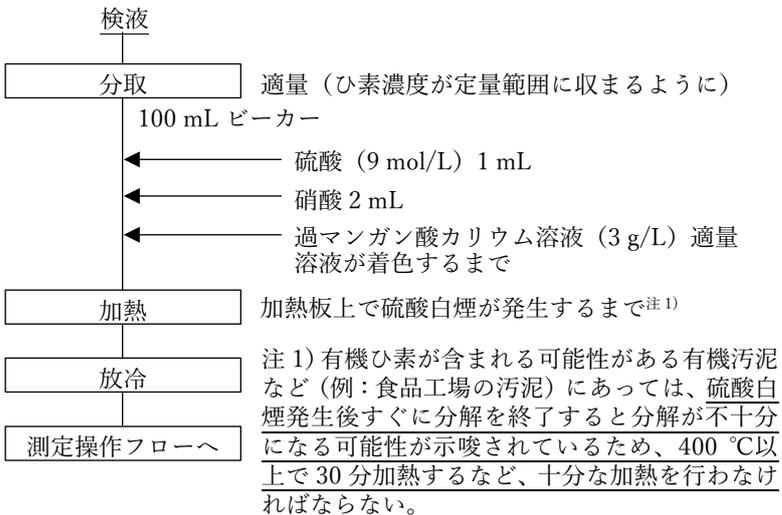
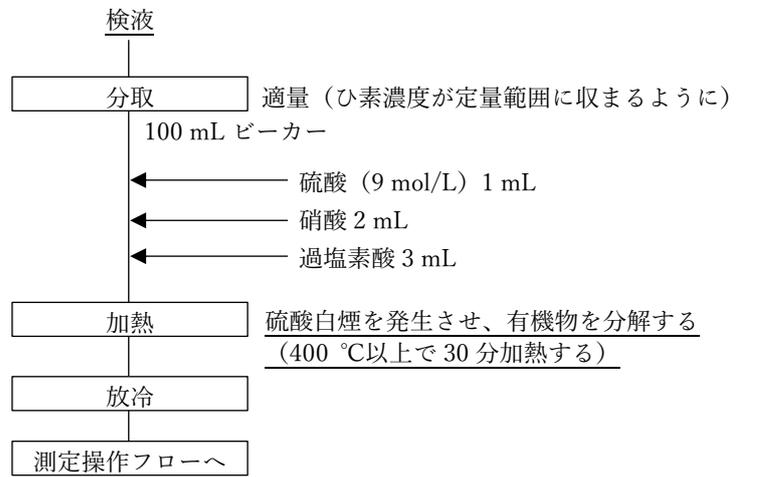
a. 一般的な試料の場合	作業の留意点
 <p>検液</p> <p>分取 適量（ひ素濃度が定量範囲に収まるように） 100 mL ビーカー</p> <p>← 硫酸（9 mol/L）1 mL ← 硝酸 2 mL ← 過マンガン酸カリウム溶液（3 g/L）適量 溶液が着色するまで</p> <p>加熱 加熱板上で硫酸白煙が発生するまで<sup>注1</sup></p> <p>放冷</p> <p>測定操作フローへ</p> <p>注1) 有機ひ素が含まれる可能性がある有機汚泥など（例：食品工場の汚泥）にあっては、硫酸白煙発生後すぐに分解を終了すると分解が不十分になる可能性が示唆されているため、400 °C以上で30分加熱するなど、十分な加熱を行わなければならない。</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 分解後の溶液に硝酸が残ると水素化物発生操作で妨害するので、硫酸白煙が出るまで加熱する。</li> <li>・ 溶液中の塩濃度が高い場合、加熱分解濃縮操作で塩の析出が起こることがある。また、検液中にカルシウムを多く含む試料を硫酸を用いて前処理する場合には、硫酸添加により硫酸カルシウムの沈殿が生成することがある。このような場合には突沸が起きないように、注意深く加熱濃縮・分解を行う。</li> <li>・ 試料を酸分解する場合、ひ素（III）は塩化物、臭化物などのハロゲン化合物が共存すると揮散する可能性がある。加熱前に硝酸を十分に添加してから加熱・分解する。（参考 11）</li> </ul>
<p>b. 多量の有機物を含む試料の場合</p>  <p>検液</p> <p>分取 適量（ひ素濃度が定量範囲に収まるように） 100 mL ビーカー</p> <p>← 硫酸（9 mol/L）1 mL ← 硝酸 2 mL ← 過塩素酸 3 mL</p> <p>加熱 硫酸白煙を発生させ、有機物を分解する (400 °C以上で30分加熱する)</p> <p>放冷</p> <p>測定操作フローへ</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 分解後の溶液に硝酸が残ると水素化物発生操作で妨害するので、硫酸白煙が出るまで加熱する。</li> <li>・ 過塩素酸を用いる加熱分解操作は、試料の種類によっては爆発の危険性があるため、硝酸が共存する状態で行うように注意する。</li> <li>・ 有機ひ素が含まれる可能性がある有機汚泥など（例：食品工場の汚泥）にあっては、硫酸白煙発生後すぐに分解を終了すると分解が不十分になる可能性が示唆されているため、400 °C以上で30分加熱するなど、十分な加熱を行わなければならない。</li> <li>・ 試料を酸分解する場合、ひ素（III）は塩化物、臭化物などのハロゲン化合物が共存すると揮散する可能性がある。加熱前に硝酸を十分に添加してから加熱・分解する。（参考 11）</li> </ul>

図 4.2.8.(2) 砒（ひ）素又はその化合物の水素化物発生原子吸光分析法及び  
水素化物発生 ICP 発光分光分析法の準備操作フロー（つづき）

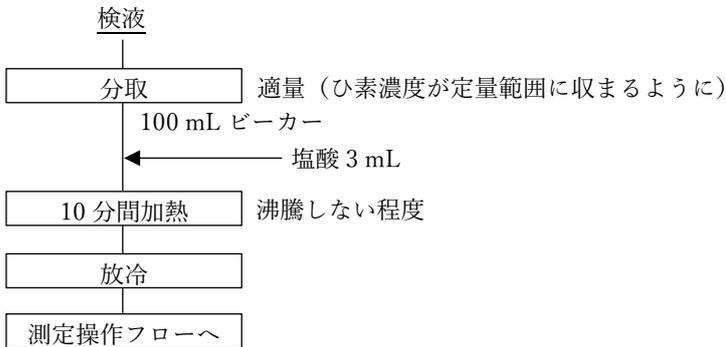
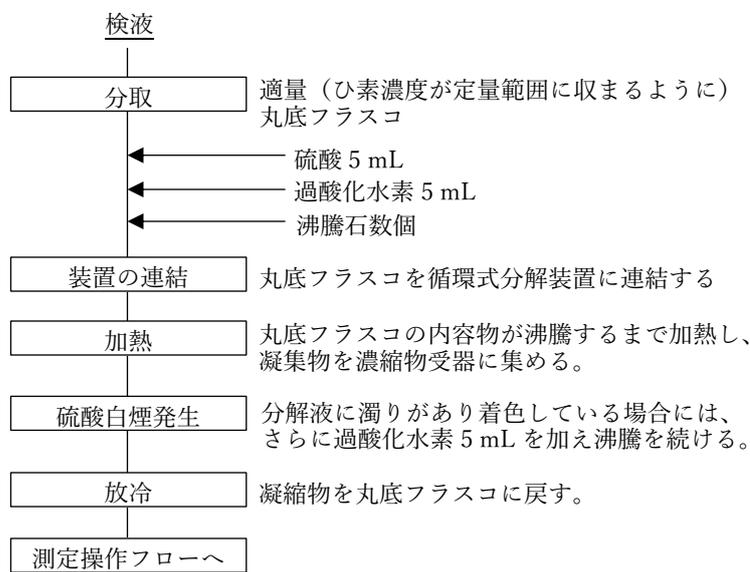
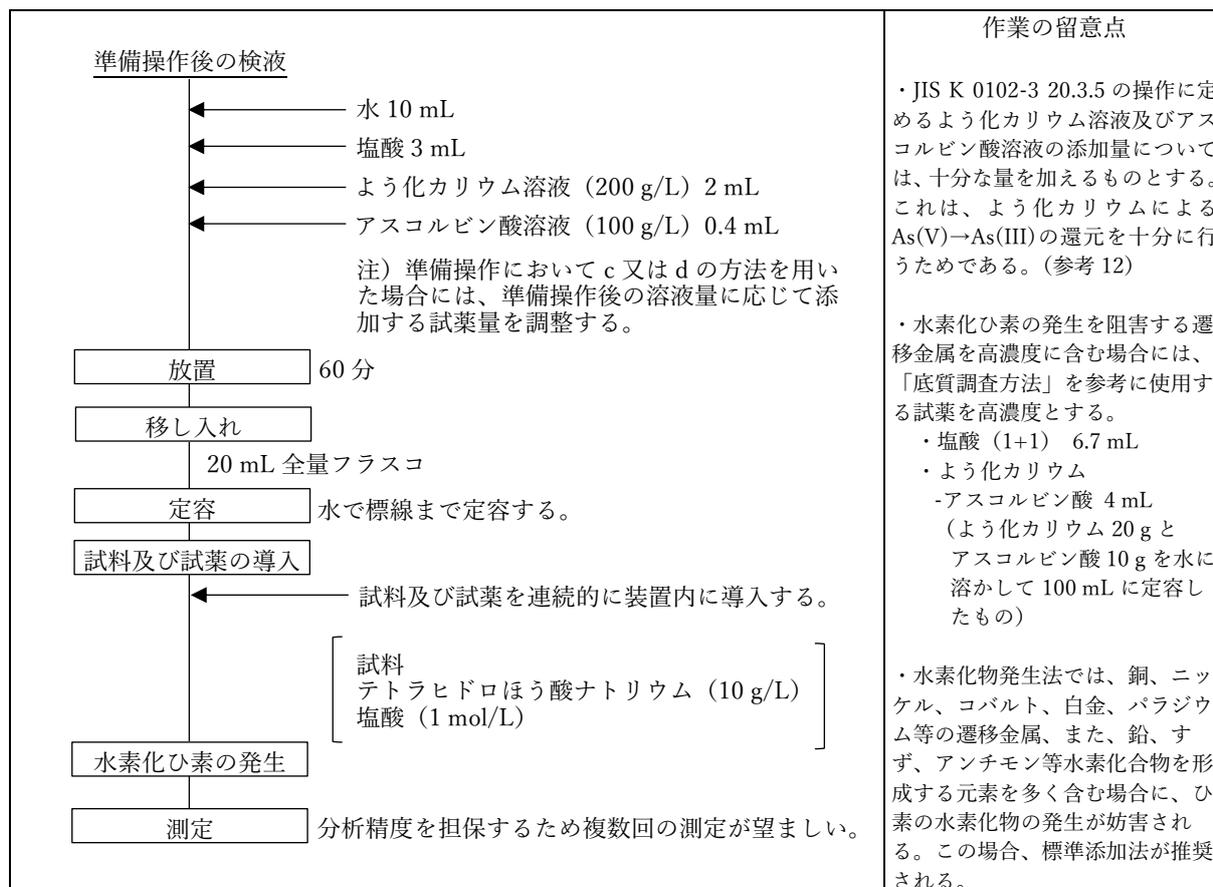
<p>c. 有機物及び亜硝酸イオンを含まない試料の場合</p>  <p>検液</p> <p>分取 100 mL ビーカー 塩酸 3 mL</p> <p>10 分間加熱 沸騰しない程度</p> <p>放冷</p> <p>測定操作フローへ</p>	<p>作業の留意点</p>
<p>d. 循環式分解装置を用いる場合</p>  <p>検液</p> <p>分取 丸底フラスコ 硫酸 5 mL 過酸化水素 5 mL 沸騰石数個</p> <p>装置の連結 丸底フラスコを循環式分解装置に連結する</p> <p>加熱 丸底フラスコの内容物が沸騰するまで加熱し、凝縮物を濃縮物受器に集める。</p> <p>硫酸白煙発生 分解液に濁りがあり着色している場合には、さらに過酸化水素 5 mL を加え沸騰を続ける。</p> <p>放冷 凝縮物を丸底フラスコに戻す。</p> <p>測定操作フローへ</p>	<p>作業の留意点</p>

図 4.2.8.(3) 砒（ひ）素又はその化合物の水素化物発生原子吸光分析法及び  
水素化物発生 ICP 発光分光分析法の測定操作フロー



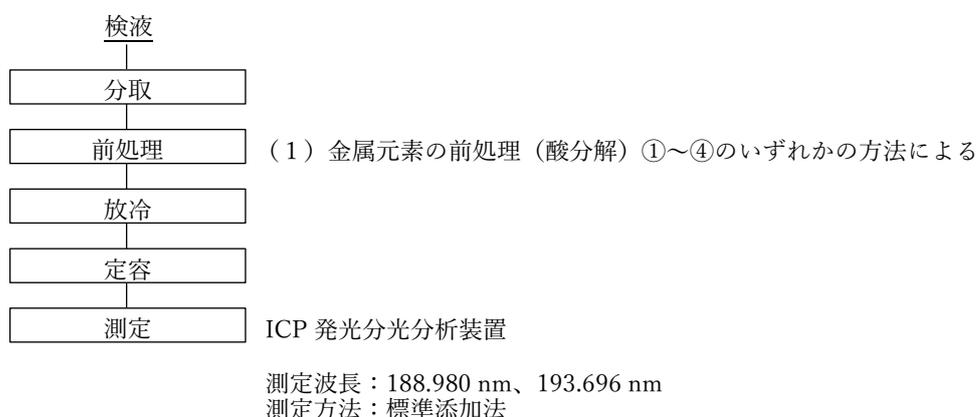
#### ④ ICP 質量分析法

JIS K 0102-3 20.5 による。

- 溶液中の塩濃度が高い場合、加熱分解濃縮操作で塩の析出が起こることがある。また、検液中にカルシウムを多く含む試料を硫酸を用いて前処理する場合には、硫酸添加により硫酸カルシウムの沈殿が生成することがある。このような場合には突沸が起きないように、注意深く加熱濃縮・分解を行う。
- 試料を酸分解する場合、ひ素 (III) は塩化物、臭化物などのハロゲン化合物が共存すると揮散する可能性がある。加熱前に硝酸を十分に添加してから加熱・分解する。(参考 11)
- 内標準元素及びその濃度は、各測定対象元素及び共存物質を考慮し、適切なものを選択する。
- 共存物質による干渉については、JIS K 0102-3 4.7.4 b) を参考に干渉の低減方法を検討する。

(参考法) 砒 (ひ) 素又はその化合物の直接 ICP 発光分光分析法

- 水素化物発生法は、検液中の共存物質による干渉が大きい場合には適用できず、廃棄物試料ではこれに該当する可能性がある。JIS K 0102-3 20 では直接 ICP 発光分光分析法は適用されていないが、水素化物発生法が適用できない場合、かつ、ICP 質量分析装置を装備していない機関もあることから、ICP 発光分光分析法を参考法として記載する。
- 前処理法は、(1) 金属元素の前処理 (酸分解) ①～④のいずれを用いてもよい。
- ICP 発光分光分析装置によっては、感度が十分に得られないことがある。  
(概ね 0.1 mg/L を目標としている。基準値を超えるかどうかの判断は可能である。)



(9) シアン化合物

シアン化合物の定量は、JIS K 0102-2 9 に定める方法 (ただし、シアン化物の定量方法 (JIS K 0102-2 9.2) は適用しない。) 又は水質環境基準告示付表 1 による。ピリジノーピラゾロン吸光光度分析法、4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度分析法、流れ分析法及びイオン電極測定法が適用される。

- ① ピリジノーピラゾロン吸光光度分析法  
JIS K 0102-2 9.4 による。
- ② 4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度分析法  
JIS K 0102-2 9.5 による。
- ③ 流れ分析法 (水質環境基準付表 1、JIS)  
水質環境基準告示付表 1 又は JIS K 0102-2 9.6 による。
- ④ イオン電極測定方法  
JIS K 0102-2 9.7 による。

(10) PCB

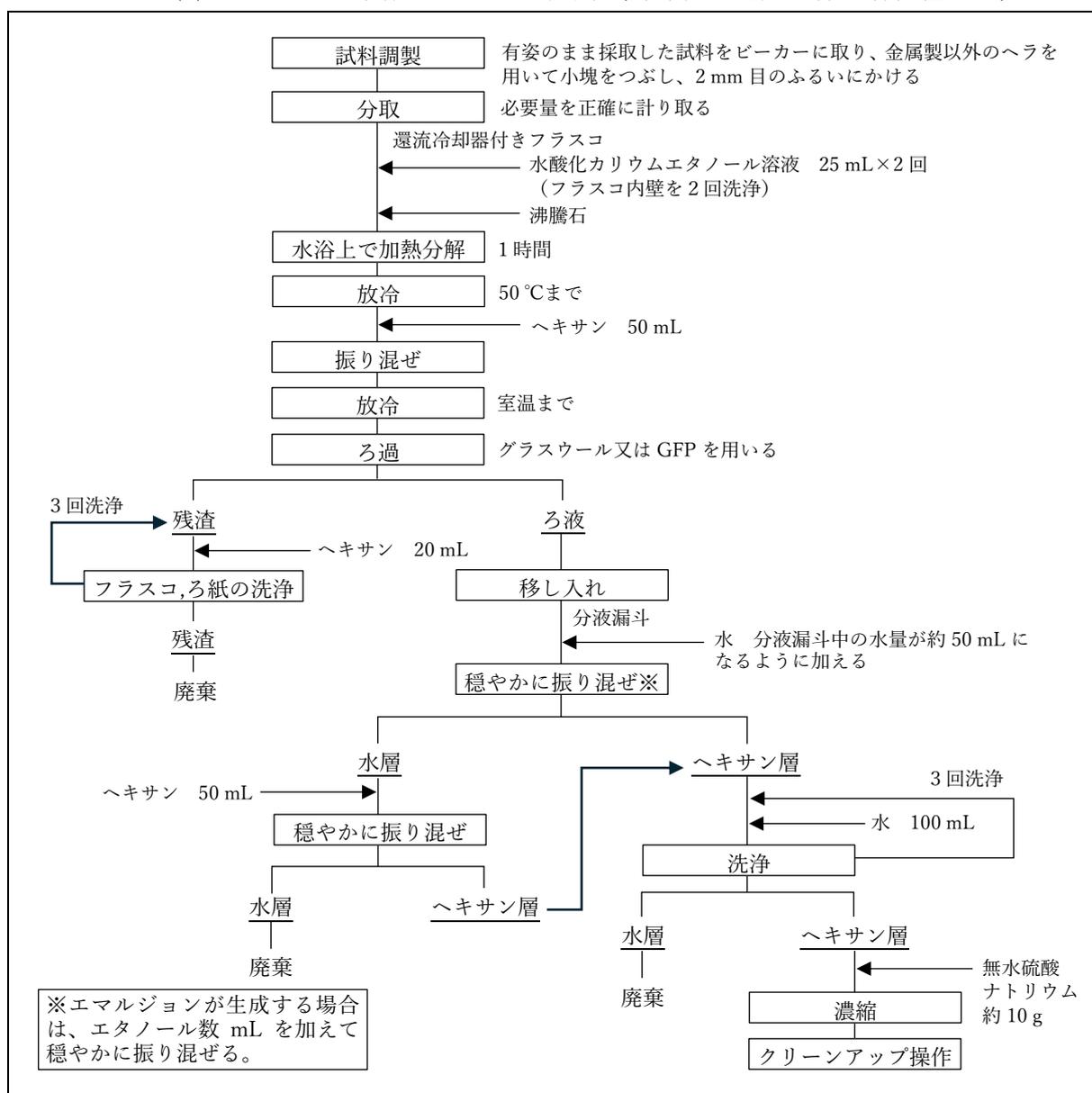
PCBの定量は、水質環境基準告示付表4に掲げる方法又はJIS K 0093に定める方法による。

海洋投入処分を行おうとする有機性の汚泥は、同方法の試験操作のうち、ヘキサン抽出、アルカリ分解及び抽出液の濃縮を別表第2に掲げる方法により行うものとし、シリカゲルカラムクロマト管による妨害物質の除去操作を行った後の溶液は検定が可能な定量限界が得られる量(例えば2 mL)まで濃縮するものとする。

① 抽出及びアルカリ分解(海洋投入処分に係る有機性汚泥)

環告13号別表第2による。

図4.2.10.(1) PCBの抽出及びアルカリ分解(海洋投入処分に係る有機性汚泥)



- ② アルカリ分解及び抽出（溶出試験検液及び廃酸・廃アルカリ）  
水質環境基準告示付表 4 又は JIS K 0093 による。
  
- ③ クリーンアップ方法  
水質環境基準告示付表 4 又は JIS K 0093 による。
  
- ④ 抽出及び定量方法（GC/MS）  
JIS K 0093 6 による。
  
- ⑤ 定量方法（係数法）  
水質環境基準告示付表 4 又は JIS K 0093 による。

(11) VOC

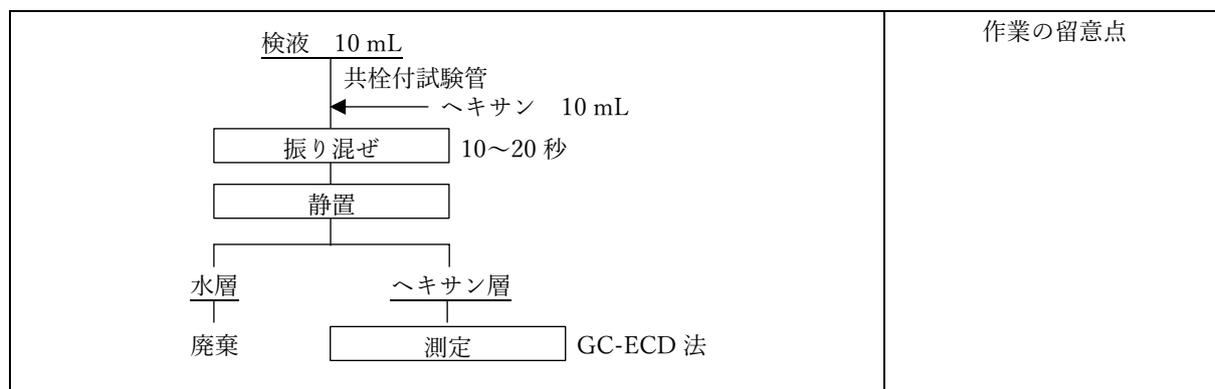
トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,3-ジクロロプロペン及びベンゼンの計 11 物質を「揮発性有機化合物（以下、「VOC」という。）」と総称している。

検液の前処理（揮発性物質の抽出）としては「パージ・トラップ法」「ヘッドスペース法」「溶媒抽出法」が、測定法としては「GC/MS」「GC-ECD 法」「GC-FID 法」が適用される。適用可能な前処理方法、測定方法、及びそれらの組み合わせについては、測定項目ごとに異なるため注意が必要である。（適用可能な方法については、表 4.2.11.(1)を参照のこと）

VOC の分析において高濃度試料を分析した後は、間にブランクを挟み込むなどし、ラインや採取器の汚染に十分注意する。

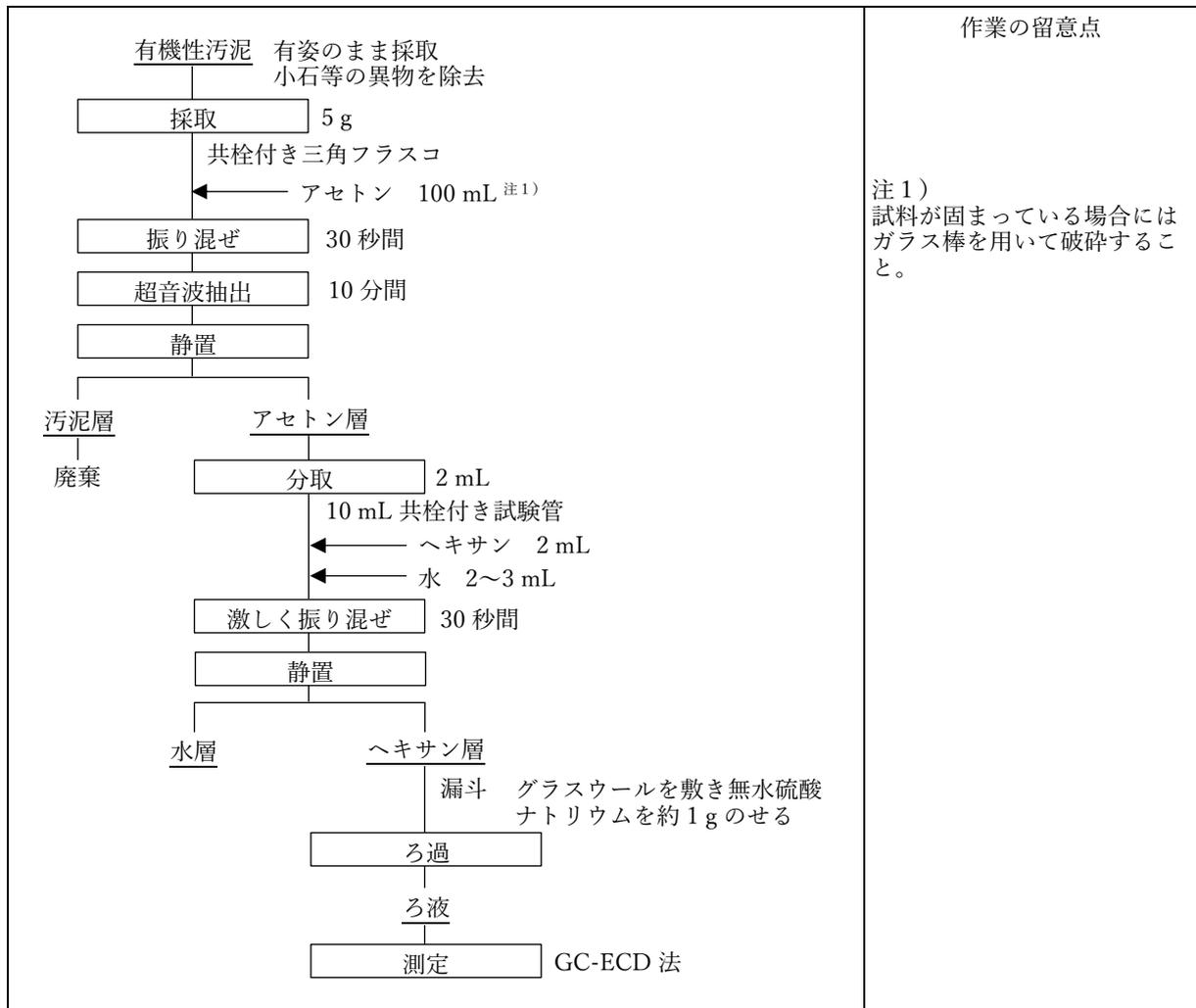
① ヘキサン抽出-GC-ECD 法  
環告 13 号別表第 3 による。

図 4.2.11.(1) VOC のヘキサン抽出-GC-ECD 法  
(海洋投入処分に係る無機性汚泥、及び、  
埋め立て処分をする汚泥、ばいじん及びこれらを処理したもの)



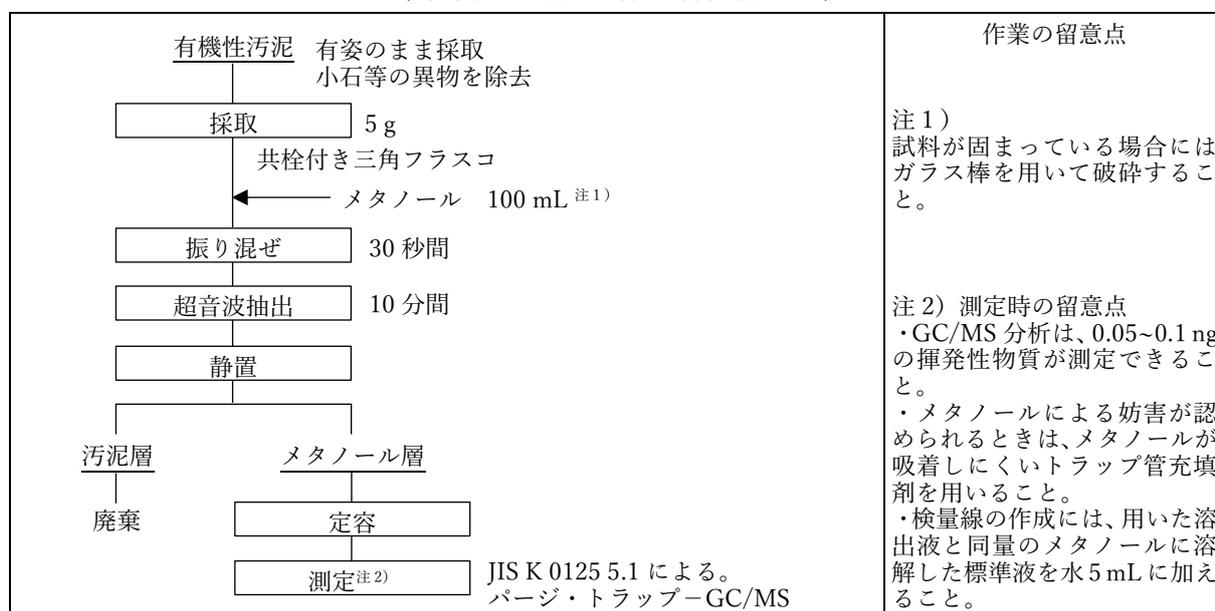
- ② アセトン抽出-ヘキサン転溶-GC-ECD 法 (海洋投入処分に係る有機性汚泥)  
環告 13 号別表第 4 による。

図 4.2.11.(2) VOC のアセトン抽出-ヘキサン転溶-GC-ECD 法  
(海洋投入処分に係る有機性汚泥)



- ③ メタノール超音波抽出-GC/MS (海洋投入処分に係る有機性汚泥)  
前処理は環告 13 号別表第 8、測定は JIS K 0125 5.1 による。

図 4.2.11.(3) VOC のメタノール超音波抽出-GC/MS  
(海洋投入処分に係る有機性汚泥)



- ④ パージ・トラップ-GC/MS  
JIS K 0125 5.1 による。

- 試料中の浮遊物質の量が多い場合は、4-ブロモフルオロベンゼンが吸着等によってパージされにくくなるため、内標準物質にはフルオロベンゼンを使用したほうがよい。

- ⑤ ヘッドスペース-GC/MS  
JIS K 0125 5.2 による。

- 試料中の浮遊物質の量が多い場合は、4-ブロモフルオロベンゼンが吸着等によってヘッドスペース中へ揮散しにくくなるため、内標準物質にはフルオロベンゼンを使用したほうがよい。
- 塩濃度の高い試料では、添加した塩化ナトリウムが溶けない場合もある。

- ⑥ パージ・トラップ-GC-ECD 法  
JIS K 0125 5.3.1 による。

- ⑦ パージ・トラップ-GC-FID 法  
JIS K 0125 5.3.2 による。

⑧ ヘッドスペース-GC-ECD 法

JIS K 0125 5.4.1 による。

- 塩濃度の高い試料では、添加した塩化ナトリウムが溶けない場合もある。

⑨ ヘッドスペース-GC-FID 法

JIS K 0125 5.4.2 による。

- 塩濃度の高い試料では、添加した塩化ナトリウムが溶けない場合もある。

⑩ 溶媒抽出-GC-ECD 法

JIS K 0125 5.5 による。

表 4.2.11.(1) VOC の物質・試料媒体ごとの適用可能な定量方法概要

試料媒体	廃酸・廃アルカリ						埋立処分をする汚泥・ばいじん及びこれらを処理したもの						海洋投入処分に係る無機性の汚泥						海洋投入処分に係る有機性の汚泥	
	JIS K 0125						環告13号	JIS K 0125					環告13号	JIS K 0125					環告13号	JIS K 0125
	5.1	5.2	5.3.2	5.4.1	5.4.2	5.5	別表第3	5.1	5.2	5.3.2	5.4.1	5.4.2	別表第3	5.1	5.2	5.3.1	5.3.2	5.4.1	別表第4	5.1※
トリクロロエチレン	○	○	○	○		○	○	○	○	○	○		○	○	○	○		○	○	○
テトラクロロエチレン	○	○	○	○		○	○	○	○	○	○		○	○	○	○		○	○	○
ジクロロメタン	○	○	○	○				○	○	○	○			○	○		○			○
四塩化炭素	○	○	○	○		○	○	○	○	○	○		○	○	○	○		○	○	○
1,2-ジクロロエタン	○	○	○	○				○	○	○	○			○	○	○	○			○
1,1-ジクロロエチレン	○	○	○	○				○	○	○	○			○	○		○			○
シス-1,2-ジクロロエチレン	○	○	○	○				○	○	○	○			○	○		○			○
1,1,1-トリクロロエタン	○	○	○	○		○	○	○	○	○	○		○	○	○	○		○	○	○
1,1,2-トリクロロエタン	○	○	○	○		○	○	○	○	○	○		○	○	○	○		○	○	○
1,3-ジクロロプロペン	○	○	○	○				○	○	○	○			○	○	○				○
ベンゼン	○	○	○		○			○	○	○		○		○	○		○			○

※前処理は環告13号別表第8による。

表 4.2.11.(2) VOC の定量方法

引用元	項	分析方法名称
JIS K 0125	5.1	バージ・トラップ-GC/MS
	5.2	ヘッドスペース-GC/MS
	5.3.1	バージ・トラップ-GC-ECD 法
	5.3.2	バージ・トラップ-GC-FID 法
	5.4.1	ヘッドスペース-GC-ECD 法
	5.4.2	ヘッドスペース-GC-FID 法
	5.5	溶媒抽出-GC-ECD 法
環告13号	別表第3	ヘキサン抽出-GC-ECD 法
	別表第4	アセトン超音波抽出-ヘキサン転溶-GC-ECD 法
	別表第8	メタノール超音波抽出-GC/MS (測定は JIS K 0125 5.1 による)

(12) 農薬類 (チウラム、シマジン、チオベンカルブ)

廃棄物関係で規制されている農薬類は、チウラム、シマジン、チオベンカルブ、有機燐(りん)化合物及び1,3-ジクロロプロペンである。このうち、有機燐(りん)化合物については4.2(6)に掲載しており、1,3-ジクロロプロペンについては4.2(11)の有機性揮発化合物に含まれているため、ここでは残りの3物質について述べる。

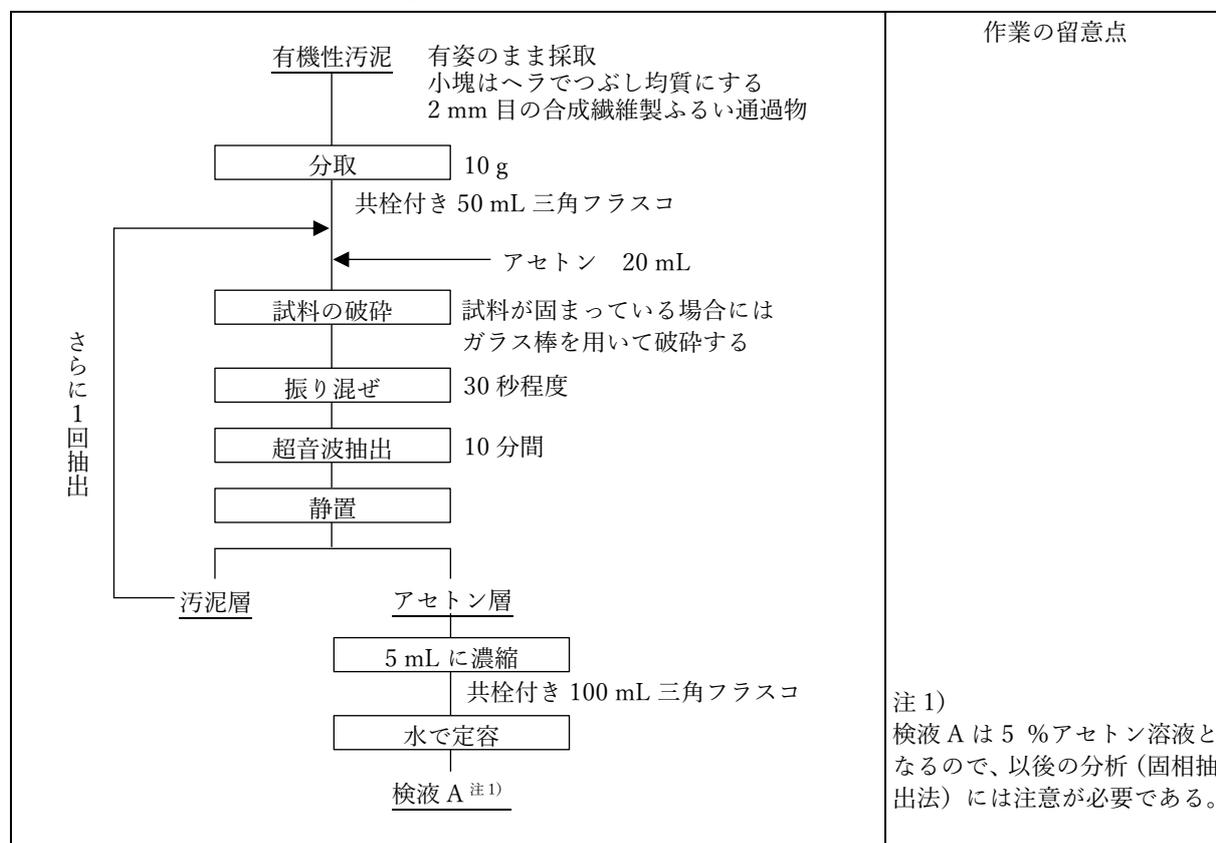
チウラムの定量は、水質環境基準告示付表5に掲げる方法による。これには、高速液体クロマトグラフ-紫外線吸収検出法(HPLC-UV法)が適用される。また、シマジン及びチオベンカルブの定量は、水質環境基準告示付表6に掲げる方法による。これには、GC/MS、GC-FTD法及びGC-ECD法が適用される。ただし、環告13号第1の3に掲げる検液並びに埋め立て処分を行おうとする汚泥及び汚泥を処分するために処理したものにあっては、同方法の操作のうち前処理における試料の量を100 mLとする。

海洋投入処分を行おうとする有機性の汚泥にあっては、同方法の試験操作のうち前処理を環告13号別表第5に掲げる方法(アセトン抽出後、溶媒抽出又は固相抽出を行う方法)により行うものとする。

① 前処理方法 (海洋投入処分に係る有機性汚泥)

環告13号別表第5による。

図4.2.12.(1)農薬類(チウラム、シマジン、チオベンカルブ)の前処理方法  
(海洋投入処分に係る有機性汚泥)



- ② チウラムの HPLC-UV 法（溶出試験検液及び廃酸・廃アルカリ）  
 水質環境基準告示付表 5 による。

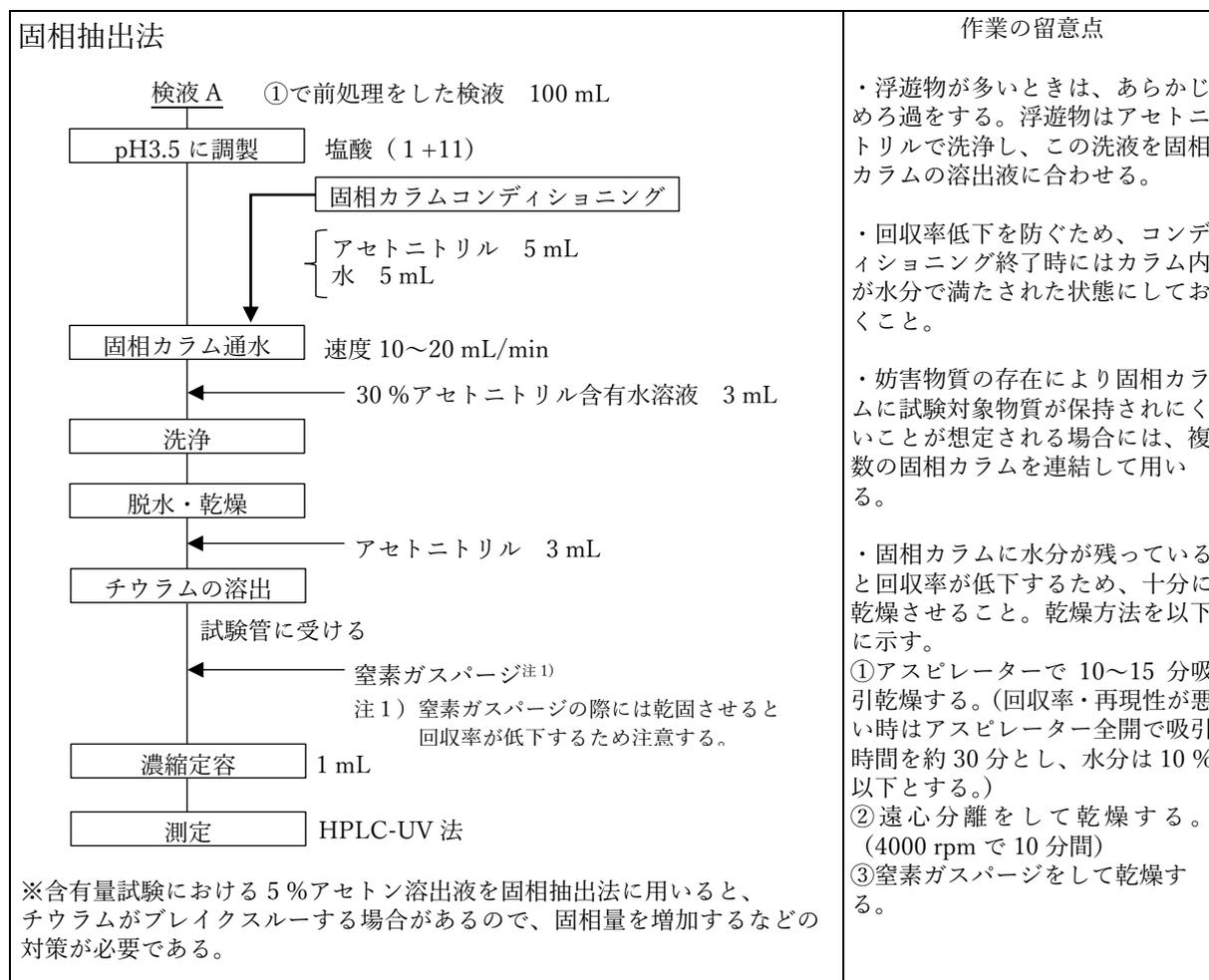
図 4.2.12.(2) チウラムの HPLC-UV 法（溶出試験検液及び廃酸・廃アルカリ）

<p>a. 溶媒抽出法</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・無機性の懸濁物質が多く存在する試料では、試料中の金属イオンとチウラムが反応して金属塩を生成し、チウラムの回収率が低下することが知られている。その場合は抽出前に EDTA・2Na を添加し、金属イオンのマスキングにより安定化させる操作が有効である。</li> <li>・環告 13 号により試料量が 100 mL と定められている廃棄物試料については、試薬量を下記のとおりとする。        EDTA・2Na 0.5 g        塩化ナトリウム 5 g        ジクロロメタン 10 mL        無水硫酸ナトリウム 3 g</li> <li>・無水硫酸ナトリウムは、400 °C で 4 時間加熱後放冷して使用する。</li> </ul>
<p>b. 固相抽出法</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・無機性の懸濁物質が多く存在する試料では、試料中の金属イオンとチウラムが反応して金属塩を生成し、チウラムの回収率が低下することが知られている。その場合は抽出前に EDTA・2Na・2H<sub>2</sub>O を添加し、金属イオンのマスキングにより安定化させる操作が有効である。</li> <li>・回収率低下を防ぐため、コンディショニング終了時にはカラム内が水分で満たされた状態にしておくこと。</li> <li>・30%アセトニトリル含有水溶液を通水することにより、水だけよりもクリーンアップ効果が期待できる。</li> <li>・固相カラムに水分が残っていると回収率が低下するため、十分に乾燥させること。乾燥方法を以下に示す。        ①アスピレーターで 10~15 分吸引乾燥する。(回収率・再現性が悪い時はアスピレーター全開で吸引時間を約 30 分とし、水分は 10% 以下とする。)        ②遠心分離をして乾燥する。(4000 rpm で 10 分間)        ③窒素ガスパージをして乾燥する。</li> </ul>

③ チウラムの HPLC-UV 法（海洋投入処分に係る有機性汚泥）

前処理は環告 13 号別表第 5 に、測定は水質環境基準告示付表 5 による。

図 4.2.12.(3) チウラムの HPLC-UV 法（海洋投入処分に係る有機性汚泥）



- ④ シマジン、チオベンカルブの GC/MS、GC-FTD 法及び GC-ECD 法（溶出試験検液及び廃酸・廃アルカリ）  
 水質環境基準告示付表 6 による。

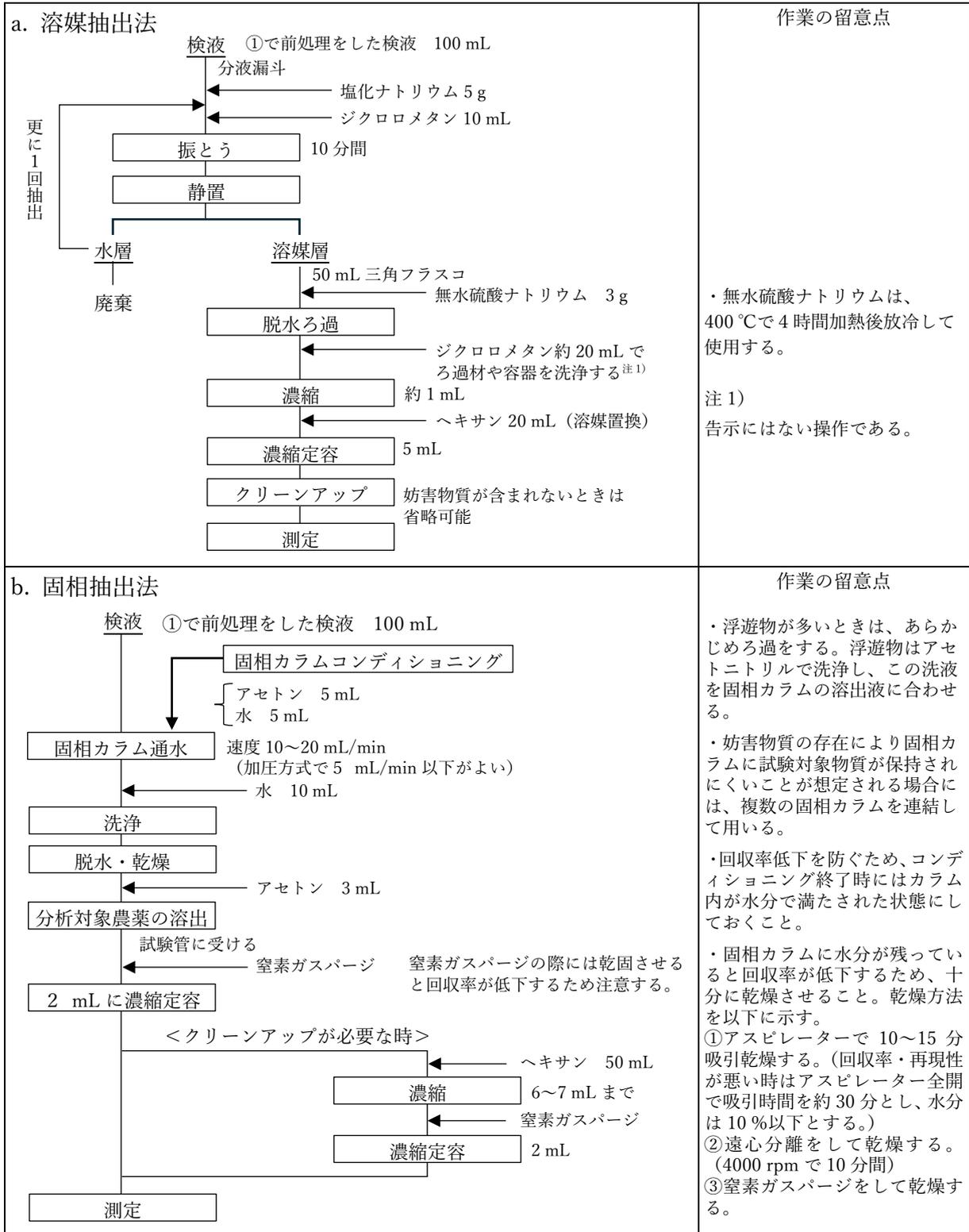
図 4.2.12.(4) シマジン、チオベンカルブの GC/MS、GC-FTD 法及び GC-ECD 法  
 （溶出試験検液及び廃酸・廃アルカリ）

<p>a. 溶媒抽出法</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・環告 13 号により試料量が 100 mL と定められている廃棄物試料については、試薬量を下記のとおりとする。        塩化ナトリウム 5 g        ジクロロメタン 10 mL        無水硫酸ナトリウム 3 g</li> <li>・無水硫酸ナトリウムは、400 °C で 4 時間加熱後放冷して使用する。</li> </ul> <p>注 1)        告示にはない操作である。</p>
<p>b. 固相抽出法</p>	<p>作業の留意点</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・回収率低下を防ぐため、コンディショニング終了時にはカラム内が水分で満たされた状態にしておくこと。</li> <li>・固相カラムに水分が残っていると回収率が低下するため、十分に乾燥させること。乾燥方法を以下に示す。        ①アスピレーターで 10~15 分吸引乾燥する。(回収率・再現性が悪い時はアスピレーター全開で吸引時間を約 30 分とし、水分は 10 % 以下とする。)        ②遠心分離をして乾燥する。(4000 rpm で 10 分間)        ③窒素ガスパーズをして乾燥する。</li> <li>・窒素ガスパーズの際には、乾固させると回収率が低下する。</li> </ul>

⑤ シマジン、チオベンカルブの GC/MS、GC-FTD 法及び GC-ECD 法（海洋投入処分に係る有機性汚泥）

前処理は環告 13 号別表第 5 に、測定は水質環境基準告示付表 6 による。

図 4.2.12.(5) シマジン、チオベンカルブの GC/MS、GC-FTD 法及び GC-ECD 法（海洋投入処分に係る有機性汚泥）



### (13) セレン又はその化合物

セレン又はその化合物の定量は、JIS K 0102-3 26 に定める方法による。これには、水素化物発生原子吸光分析法、水素化物発生 ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法が適用される。

#### ① 水素化物発生原子吸光分析法

JIS K 0102-3 26.2 による。

- 溶液中の塩濃度が高い場合は、加熱分解濃縮操作で塩の析出が起こることがある。また、検液中にカルシウムが多い試料を硫酸を用いて前処理する場合には、硫酸添加により硫酸カルシウムの沈殿が生成することがある。このような場合には突沸が起きないように、注意深く加熱濃縮・分解を行う。
- 試料を酸分解する場合、セレンは塩化物、臭化物などのハロゲン化合物が共存すると揮散する可能性がある。加熱前に硝酸を十分に添加してから加熱・分解する。(参考 12)
- 水素化物発生原子吸光分析法は、セレンを Se(IV)にし、セレン化水素 ( $H_2Se$ ) を発生させる試験法であり、塩酸による Se (VI) の還元が十分に行われることが重要である。
- 水素化物発生法では、銅、ニッケル、コバルト、白金、パラジウム等の遷移金属、また、鉛、すず、アンチモン等水素化合物を形成する元素を多く含む場合に、セレンの水素化物の発生が妨害される。この場合、標準添加法が推奨される。

#### ② 水素化物発生 ICP 発光分光分析法

JIS K 0102-3 26.3 による。

- 溶液中の塩濃度が高い場合は、加熱分解濃縮操作で塩の析出が起こることがある。また、検液中にカルシウムが多い試料を硫酸を用いて前処理する場合には、硫酸添加により硫酸カルシウムの沈殿が生成することがある。このような場合には突沸が起きないように、注意深く加熱濃縮・分解を行う。
- 試料を酸分解する場合、セレンは塩化物、臭化物などのハロゲン化合物が共存すると揮散する可能性がある。加熱前に硝酸を十分に添加してから加熱・分解する。(参考 12)
- 水素化物発生原子吸光分析法は、セレンを Se(IV)にし、セレン化水素 ( $H_2Se$ ) を発生させる試験法であり、塩酸による Se (VI) の還元が十分に行われることが重要である。
- 水素化物発生法では、銅、ニッケル、コバルト、白金、パラジウム等の遷移金属、また、鉛、すず、アンチモン等水素化合物を形成する元素を多く含む場合に、セレンの水素化物の発生が妨害される。この場合、標準添加法が推奨される。

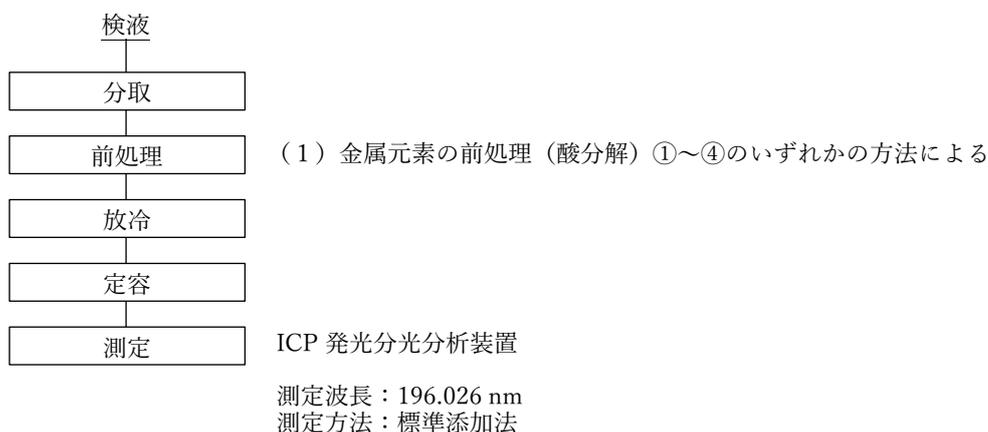
### ③ ICP 質量分析法

JIS K 0102-3 26.4 による。

- 溶液中の塩濃度が高い場合は、加熱分解濃縮操作で塩の析出が起こることがある。また、検液中にカルシウムが多い試料を硫酸を用いて前処理する場合には、硫酸添加により硫酸カルシウムの沈殿が生成することがある。このような場合には突沸が起きないように、注意深く加熱濃縮・分解を行う。
- 内標準元素及びその濃度は、各測定対象元素及び共存物質を考慮し、適切なものを選択する。
- 共存物質による干渉については、JIS K 0102-3 4.7.4 b)を参考に干渉の低減方法を検討する。

(参考法) セレン又はその化合物の直接 ICP 発光分光分析法

- 水素化物発生法は、検液中の共存物質による干渉が大きい場合には適用できず、廃棄物試料ではこれに該当する可能性がある。JIS K 0102-3 26 では直接 ICP 発光分光分析法は適用されていないが、水素化物発生法が適用できない場合、かつ、ICP 質量分析装置を装備していない機関もあることから、ICP 発光分光分析法を参考法として記載する。
- 前処理法は、(1) 金属元素の前処理 (酸分解) ①～④のいずれを用いてもよい。
- ICP 発光分光分析装置によっては、感度が十分に得られないことがある。  
(概ね 0.1 mg/L を目標としている。基準値を超えるかどうかの判断は可能である。)



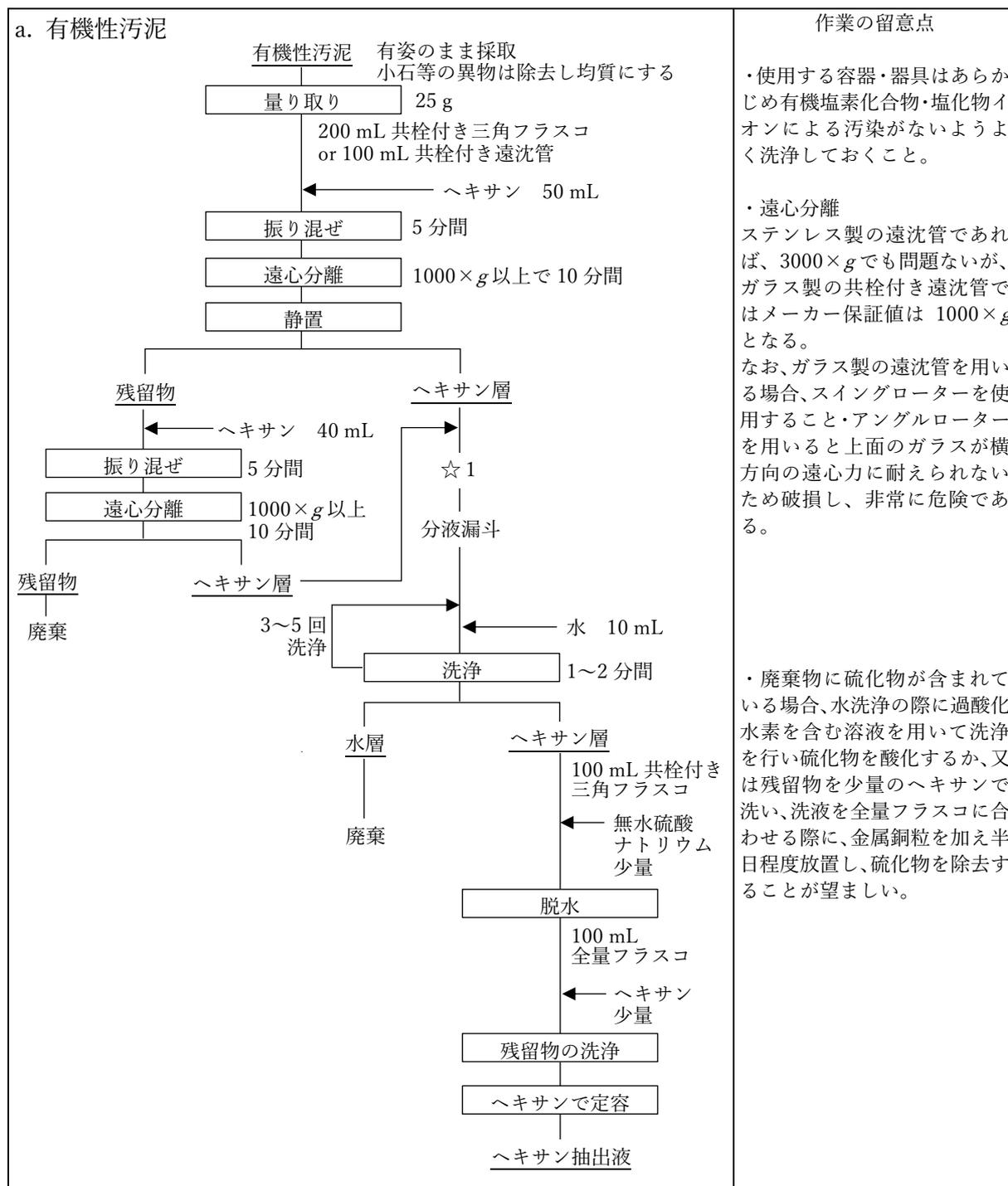
(14) 有機塩素化合物

有機塩素化合物は、環告13号別表第6に掲げる方法で得られた検液について、JIS K 0102-2.6.3に定めるイオンクロマトグラフィーで定量する。

① 前処理（ヘキサン抽出）

環告13号別表第6(3)イによる。

図 4.2.14.(1) 有機塩素化合物の前処理（ヘキサン抽出）

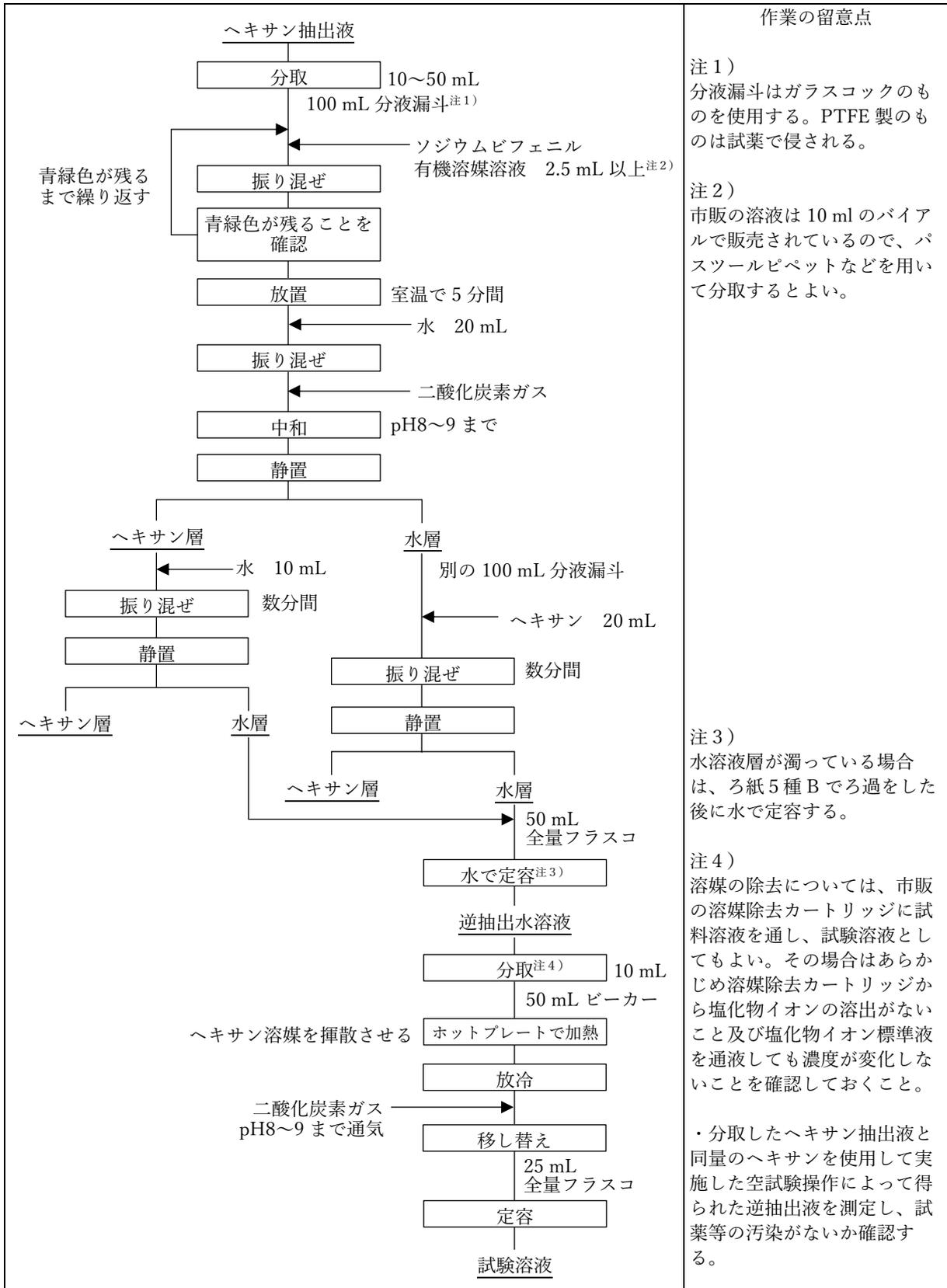




② 前処理（水による逆抽出及び溶媒の除去）

環告 13 号別表第 6 (3)ロ、ニによる。

図 4.2.14.(2) 有機塩素化合物の前処理（水による逆抽出及び溶媒の除去）



③ イオンクロマトグラフィー

①②の操作で得られた液について、JIS K 0102-2 6.3 により有機塩素化合物を定量する。

(15) 銅又はその化合物

銅又はその化合物の定量は、JIS K 0102-3 11 に定める方法による。これには、ジエチルジチオカルバミド酸吸光光度分析法、フレイム原子吸光分析法、電気加熱原子吸光分析法、ICP 発光分光分析及び ICP 質量分析法が適用される。また、準備操作で参照することとしている JIS K 0102-3 4.2.4.5 に定める方法(キレート樹脂による固相抽出法)は適用しない。(参考9)

① ジエチルジチオカルバミド酸吸光光度分析法

JIS K 0102-3 11.2 による。ただし、海洋投入処分を行おうとする有機性の汚泥については適用しない。

有機性の汚泥の検液の作成法は、有姿のまま試料を採取して水を加え、この試料液を激しく降り混ぜて均質な状態にしたあと、速やかに検定に必要な量を正確に計り取って作成する、含有量試験法として設定されているものである。したがって、溶出試験法によって得られる検液とは共存する成分濃度は著しく異なることが予想される。ジエチルジチオカルバミド酸吸光光度分析法で用いる試薬のジエチルジチオカルバミド酸ナトリウムは、鉄をはじめ多くの金属イオンと反応し錯塩を生成し、これにより吸光光度分析法による銅の定量の際に共存する金属イオンの干渉が大きくなるため、他の金属元素が多量に共存する検液では、そのマスクング操作が煩雑であるとともに良好な測定精度を得ることが難しく、得策でないと判断されている。

② フレイム原子吸光分析法

JIS K 0102-3 11.3 による。

- JIS K 0102-3 4.5.2.4 b) に掲げる濃縮分離操作において、検液に共存物質が多い場合は、マスクング剤及びキレート剤の添加量を増やす。キレート剤を増やした場合、溶媒層を除いた水層に更にキレート剤を添加し、着色あるいは沈殿が生じなくなるまでキレート-溶媒抽出を繰り返す。

③ 電気加熱原子吸光分析法

JIS K 0102-3 11.4 による。

- 乾燥時の突沸が起こらないように注意する。

④ ICP 発光分光分析法

JIS K 0102-3 11.5 による。

- 内標準元素及びその濃度は、各測定対象元素及び共存物質を考慮し、適切なものを

選択する。

- 共存物質による干渉については、JIS K 0102-3 4.6.4 b)を参考に干渉の低減方法を検討する。
- 夾雑物の濃度が高い場合は、内標準法や標準添加法の適用が望ましい。

⑤ ICP 質量分析法

JIS K 0102-3 11.6 による。

- 内標準元素及びその濃度は、各測定対象元素及び共存物質を考慮し、適切なものを選択する。
- 共存物質による干渉については、JIS K 0102-3 4.7.4 b)を参考に干渉の低減方法を検討する。

(16) 亜鉛又はその化合物

亜鉛又はその化合物の定量は、JIS K 0102-3 12 に定める方法による。これには、フレーム原子吸光分析法、電気加熱原子吸光分析法、ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法が適用される。また、準備操作で参照することとしている JIS K 0102-3 4.2.4.5 に定める方法（キレート樹脂による固相抽出法）は適用しない。（参考 9）

① フレーム原子吸光分析法

JIS K 0102-3 12.2 による。

- JIS K 0102-3 4.5.2.4 b) に掲げる濃縮分離操作において、検液に共存物質が多い場合は、マスキング剤及びキレート剤の添加量を増やす。キレート剤を増やした場合、溶媒層を除いた水層に更にキレート剤を添加し、着色あるいは沈殿が生じなくなるまでキレート-溶媒抽出を繰り返す。

② 電気加熱原子吸光分析法

JIS K 0102-3 12.3 による。

- 乾燥時の突沸が起こらないように注意する。

③ ICP 発光分光分析法

JIS K 0102-3 12.4 による。

- 内標準元素及びその濃度は、各測定対象元素及び共存物質を考慮し、適切なものを選択する。
- 共存物質による干渉については、JIS K 0102-3 4.6.4 b)を参考に干渉の低減方法を検討する。
- 夾雑物の濃度が高い場合は、内標準法や標準添加法の適用が望ましい。

④ ICP 質量分析法

JIS K 0102-3 12.5 による。

- 内標準元素及びその濃度は、各測定対象元素及び共存物質を考慮し、適切なものを選択する。
- 共存物質による干渉については、JIS K 0102-3 4.7.4 b)を参考に干渉の低減方法を検討する。

## (17) 弗（ふつ）化物

弗（ふつ）化物の定量は、JIS K 0102-25 に定める方法による。これには、ランタン－アリザリンコンプレキソン吸光光度分析法、流れ分析法（ランタン－アリザリンコンプレキソン発色）、イオンクロマトグラフィー及びイオン電極測定方法が適用される。

### ① ランタン－アリザリンコンプレキソン吸光光度分析法

JIS K 0102-25.3 による。

### ② 流れ分析法（ランタン－アリザリンコンプレキソン発色）

JIS K 0102-25.4 による。流れ分析法のうち FIA 法を用いる場合にあっては、前処理（水蒸気蒸留法）（JIS K 0102-25.2）の試験操作のうち蒸留して得た留出液を 0.1 モル毎リットル塩酸で中和することとする。これは、FIA 法を用いる測定では、ハロゲン化物を多く含む試料について、蒸留段階で硫酸を用いた場合に負の妨害があるためである。（参考 14 参照）

### ③ イオンクロマトグラフィー

JIS K 0102-25.5 による。

- 試料に妨害物質が含まれる場合は、蒸留（JIS K 0102-25.2.2 又は 5.2.3）を行った後に適用する。

### ④ イオン電極測定方法

JIS K 0102-25.6 による。

(18) ベリリウム又はその化合物

ベリリウム又はその化合物の定量は、別表第7に掲げる方法又はJIS K 0102-3 31 に定める方法による。これには、フレイム原子吸光法、電気加熱原子吸光法、ICP 発光分光分析法及びICP 質量分析法が適用される。

① フレイム原子吸光法

環告13号別表第7第1による。

図4.2.18.(1) ベリリウム又はその化合物のフレイム原子吸光法

検液	作業の留意点
<div style="text-align: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; width: 100px; margin: 0 auto;">前処理</div> <div style="margin: 5px 0 5px auto;">↓</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; width: 100px; margin: 0 auto;">定容</div> <div style="margin: 5px 0 5px auto;">↓</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; width: 100px; margin: 0 auto;">測定</div> </div>	<p>(1) 金属元素の前処理（酸分解）に掲げる方法のいずれか</p> <p>0.1 mol/L～1 mol/L の塩酸性又は硝酸酸性にする</p> <p>フレイム：一酸化二窒素－アセチレン 測定波長：234.9 nm</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・前処理は JIS K 0102-3 4.2.3 に定める方法による。</li> <li>・測定は、JIS K 01218 に定める操作に従う。</li> </ul>

② 電気加熱原子吸光法

環告13号別表第7第2による。

図4.2.18.(2) ベリリウム又はその化合物の電気加熱原子吸光法

検液	作業の留意点
<div style="text-align: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; width: 100px; margin: 0 auto;">前処理</div> <div style="margin: 5px 0 5px auto;">↓</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; width: 100px; margin: 0 auto;">定容</div> <div style="margin: 5px 0 5px auto;">↓</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; width: 100px; margin: 0 auto;">測定</div> </div>	<p>(1) 金属元素の前処理（酸分解）に掲げる方法のいずれか</p> <p>0.1 mol/L～1 mol/L の硝酸酸性にする</p> <p>カーボン炉又は金属炉（乾燥、灰化、原子化） 測定波長：234.9 nm</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・前処理は JIS K 0102-3 4.2.3 に定める方法による。</li> <li>・測定は、JIS K 0102-3 4.5.3 に定める操作に従う。</li> <li>・乾燥時の突沸が起こらないように注意する。</li> <li>・必要に応じてマトリックスモディファイヤーとして硝酸マグネシウムを添加する。</li> </ul>

③ ICP 発光分光分析法

JIS K 0102-3 31.2 による。

- 内標準元素及びその濃度は、各測定対象元素及び共存物質を考慮し、適切なものを選択する。
- 共存物質による干渉については、JIS K 0102-3 4.6.4 b)を参考に干渉の低減方法を検討する。
- 夾雑物の濃度が高い場合は、内標準法や標準添加法の適用が望ましい。

④ ICP 質量分析法

JIS K 0102-3 31.3 による。

- 内標準元素及びその濃度は、各測定対象元素及び共存物質を考慮し、適切なものを選択する。
- 共存物質による干渉については、JIS K 0102-3 4.7.4 b)を参考に干渉の低減方法を検討する。

(19) クロム又はその化合物

クロム又はその化合物の定量は、JIS K 0102-3 24.2 に定める方法による。これには、ジフェニルカルバジド吸光光度分析法、フレイム原子吸光分析法、電気加熱原子吸光分析法、ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法が適用される。

- 検液の前処理においては、(1) 金属の前処理 (酸分解) ③硝酸と過塩素酸とによる分解は適用しない。これは、検液中のクロムが過塩素酸と反応し塩化クロミル ( $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ) となって揮散するおそれがあるためである。

① ジフェニルカルバジド吸光光度分析法

JIS K 0102-3 24.2.1 による。

② フレイム原子吸光分析法

JIS K 0102-3 24.2.2 による。

③ 電気加熱原子吸光分析法

JIS K 0102-3 24.2.3 による。

- 乾燥時の突沸が起こらないように注意する。

④ ICP 発光分光分析法

JIS K 0102-3 24.2.4 による。

- 内標準元素及びその濃度は、各測定対象元素及び共存物質を考慮し、適切なものを選択する。
- 共存物質による干渉については、JIS K 0102-3 4.6.4 b)を参考に干渉の低減方法を検討する。
- 夾雑物の濃度が高い場合は、内標準法や標準添加法の適用が望ましい。

⑤ ICP 質量分析法

JIS K 0102-3 24.2.5 による。

- 内標準元素及びその濃度は、各測定対象元素及び共存物質を考慮し、適切なものを選択する。
- 共存物質による干渉については、JIS K 0102-3 4.7.4 b)を参考に干渉の低減方法を検討する。

## (20) ニッケル又はその化合物

ニッケル又はその化合物の定量は、JIS K 0102-3 18 に定める方法による。これには、ジメチルグリオキシム吸光光度分析法、フレーム原子吸光分析法、ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法が適用される。また、準備操作で参照することとしている JIS K 0102-3 4.2.4.5 に定める方法（キレート樹脂による固相抽出法）は適用しない。（参考 9）

### ① ジメチルグリオキシム吸光光度分析法

JIS K 0102-3 18.2 による。

### ② フレーム原子吸光分析法

JIS K 0102-3 18.3 による。

- JIS K 0102-3 4.5.2.4 b) に掲げる濃縮分離操作において、検液に共存物質が多い場合は、マスキング剤及びキレート剤の添加量を増やす。キレート剤を増やした場合、溶媒層を除いた水層に更にキレート剤を添加し、着色あるいは沈殿が生じなくなるまでキレート-溶媒抽出を繰り返す。

### ③ ICP 発光分光分析法

JIS K 0102-3 18.4 による。

- 内標準元素及びその濃度は、各測定対象元素及び共存物質を考慮し、適切なものを選択する。
- 共存物質による干渉については、JIS K 0102-3 4.6.4 b)を参考に干渉の低減方法を検討する。
- 夾雑物の濃度が高い場合は、内標準法や標準添加法の適用が望ましい。

### ④ ICP 質量分析法

JIS K 0102-3 18.5 による。

- 内標準元素及びその濃度は、各測定対象元素及び共存物質を考慮し、適切なものを選択する。
- 共存物質による干渉については、JIS K 0102-3 4.7.4 b)を参考に干渉の低減方法を検討する。

## (2 1) バナジウム又はその化合物

バナジウム又はその化合物の定量は、JIS K 0102-3 29 に定める方法による。これには、フレイム原子吸光分析法、電気加熱原子吸光分析法、ICP 発光分光分析法及び ICP 質量分析法が適用される。

① フレイム原子吸光分析法  
JIS K 0102-3 29.2 による。

② 電気加熱原子吸光分析法  
JIS K 0102-3 29.3 による。

- 乾燥時の突沸が起こらないように注意する。

③ ICP 発光分光分析法  
JIS K 0102-3 29.4 による。

- 内標準元素及びその濃度は、各測定対象元素及び共存物質を考慮し、適切なものを選択する。
- 共存物質による干渉については、JIS K 0102-3 4.6.4 b)を参考に干渉の低減方法を検討する。
- 夾雑物の濃度が高い場合は、内標準法や標準添加法の適用が望ましい。

④ ICP 質量分析法  
JIS K 0102-3 18.5 による。

- 内標準元素及びその濃度は、各測定対象元素及び共存物質を考慮し、適切なものを選択する。
- 共存物質による干渉については、JIS K 0102-3 4.7.4 b)を参考に干渉の低減方法を検討する。

## (22) フェノール類

フェノール類の定量は、JIS K 0102-4 5.2 に定める方法、又は JIS K 0170-5 6.3.4 定める方法による。これには、4-アミノアンチピリン吸光光度分析法、流れ分析法（4-アミノアンチピリン発色）及び流れ分析法（くえん酸蒸留・4-アミノアンチピリン発色 CFA 法）が適用される。

- 検液に色又は濁りがなく、妨害物質を含まない場合には、蒸留操作を省略することが可能である。ただしその場合は、りん酸及び硫酸銅 (II) 五水和物の添加による試料の保存は行わず、直ちに試験をする。

### ① 前処理（蒸留法）

JIS K 0102-4 5.2.2 による。ただし JIS K 0102-4 5.2.2.3（小型の蒸留フラスコを用いる方法）は適用しない。

### ② 4-アミノアンチピリン吸光光度分析法

JIS K 0102-4 5.2.3 による。ただし、抽出操作においては、JIS K 0102-3 5.2.3.4 に定める方法（固相抽出法）は適用しない。また、JIS K 0102-3 5.2.3.3 に定める方法（溶媒抽出法）のうち、抽出に用いる溶媒はクロロホルムとする。

### ③ 流れ分析法（4-アミノアンチピリン発色）

JIS K 0102-4 5.2.4 による。

### ④ 流れ分析法（くえん酸蒸留・4-アミノアンチピリン発色 CFA 法）

JIS K 0170-5 6.3.4 による。

## (23) 1, 4-ジオキサン

1,4-ジオキサンの定量は、海洋投入処分を行おうとする有機性の汚泥にあっては環告 13 号別表第 9 に掲げる方法、それ以外の試料にあっては水質環境基準告示付表 7 による。これには、活性炭抽出-GC/MS、パージ・トラップ-GC/MS、ヘッドスペース-GC/MS 及び超音波抽出-GC/MS が適用される。

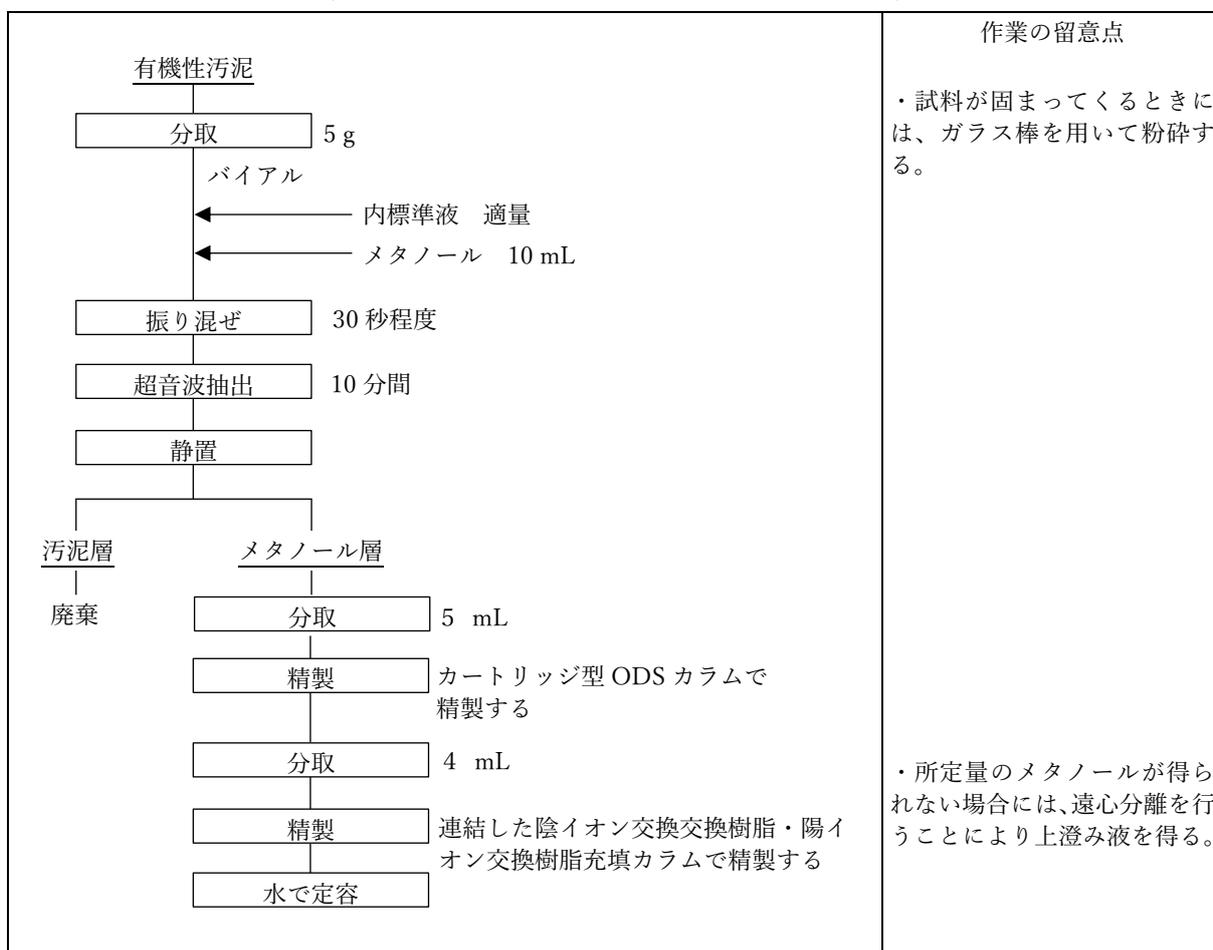
### ① 活性炭抽出-GC/MS

水質環境基準告示付表 7 第 1 による。

試験操作のうち前処理における試料水の量を 20 mL とし、活性炭カートリッジカラムの上部にカートリッジ型 ODS カラム又はポリスチレン樹脂充填カラムを装着することとする。

- ② パージ・トラップ-GC/MS  
水質環境基準告示付表7 第2による。
- ③ ヘッドスペース-GC/MS  
水質環境基準告示付表7 第3による。
- ④ 超音波抽出-GC/MS  
環告13号別表第9による。

図 4.2.23.(1) 1,4-ジオキサンの超音波抽出-GC/MS  
(海洋投入処分を行おうとする有機性の汚泥)



## 参考 1 溶媒量に対する容器容量

- 門木ら、再生材の溶出試験の検討と廃棄物の分析事例、廃棄物資源循環学会研究討論会発表資料(2010)

以下のデータから、容器容量は溶媒量の2倍程度（空隙率50%）とすることが望ましい。

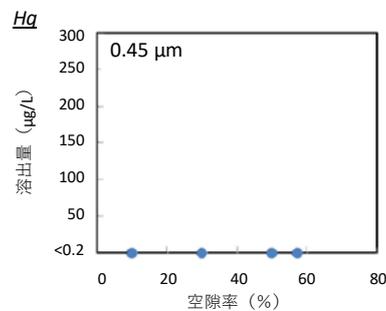
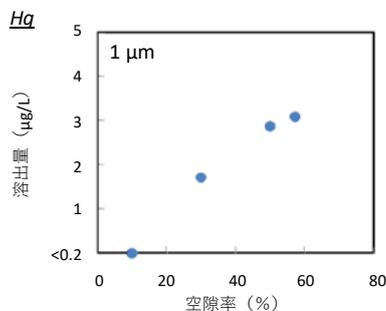
- ・ 容器容量 : 480 mL

試料量 (g)	20.5	24	33.6	43.2
水 (mL)	205	240	336	432
空隙率 (%)	57	50	30	10

- ・ 振とう時間 : 6時間
- ・ 容器 : 縦置き
- ・ 振とう方向 : 横方向
- ・ 遠心分離 : 3000 rpm、20 min
- ・ ろ過 : 吸引ろ過

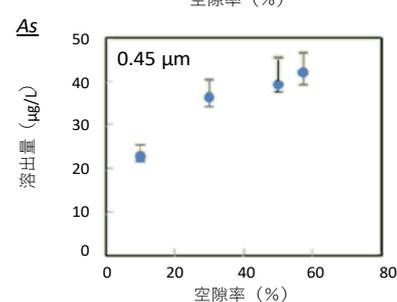
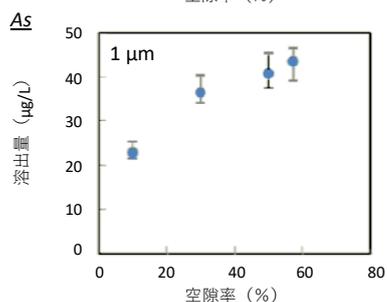
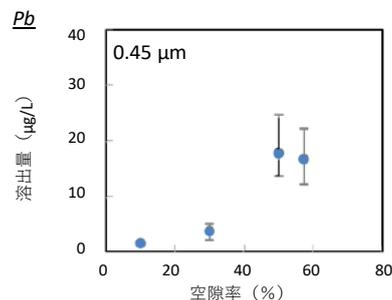
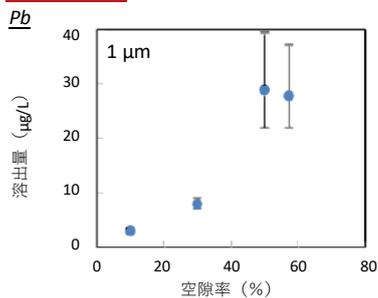
1 μm GFP で 200 mL ろ過した後、0.45 μm メンブレンフィルターで 100 mL ろ過

### 下水終末処理場脱水汚泥



左より、空隙率 10 %、30 %、50 % で溶出した時の、ろ液 (1 μm GFP)

### 発泡ガラス



○ 平成 21 年度産業廃棄物の検定方法等の検討業務報告書

以下のデータによれば、空隙率が 30 % と 60 % では差がないが、86 % では低値になることが示された。60 % でもよいと考えられるが、「概ね 50 %」が妥当だと判断される。

検討項目	条件	下水汚泥 ①		燃え殻 ①		燃え殻 ③	ばいじん ③
		As	T-Hg	Cr6+	Pb	As	As
環告13号	-	0.16	0.0029	0.10	0.012	0.034	2.2
環告46号	-	0.62	0.0031	0.055	0.012	0.043	2.1
スラグ等の化学試験法(成型体の再生材)	-	-	-	-	-	-	-
振とう容器と溶媒量 (溶媒/容器容積比)	溶媒/容器容積比86% 30g/300mL(350mL)	0.092	0.0014	0.084	0.009	-	1.8
	溶媒/容器容積比60% 30g/300mL(500mL)	0.16	0.0029	0.10	0.012	0.034	2.2
	溶媒/容器容積比30% 30g/300mL-1L容器	0.17	0.0021	0.093	0.016	0.034	2.3
振とう時間	6時間	0.16	0.0029	0.10	0.012	0.034	2.2
	24時間	0.15	0.0014	0.025	<0.001	0.038	2.4
ろ紙の種類	ガラスファイバーろ紙孔径1μm	0.18	0.0025	0.094	0.028	-	2.1
	メンブランフィルター孔径0.45μm	0.11	0.0016	0.091	0.021	-	2.1
遠心分離(3000rpm)	上澄み分析	0.13	0.0083	0.10	0.098	0.034	2.2
	ろ過作業有り	0.14	0.0026	0.091	0.025	0.033	2.3

単位:mg/L

検討項目	条件	ばいじん ⑤				鉛 ①	溶融スラグ ①
		Cr6+	Pb	T-Hg	Se	Cr6+	Pb
環告13号	-	0.060	390	0.13	0.016	0.10	0.28
環告46号	-	0.051	240	0.12	0.019	0.10	0.26
スラグ等の化学試験法(成型体の再生材)	-	-	-	-	-	-	-
振とう容器と溶媒量 (溶媒/容器容積比)	溶媒/容器容積比86% 30g/300mL(350mL容器)	0.045	290	0.098	0.008	0.086	0.19
	溶媒/容器容積比60% 30g/300mL(500mL容器)	0.060	390	0.13	0.016	0.10	0.28
	溶媒/容器容積比30% 30g/300mL(1L容器)	0.062	440	0.21	0.014	0.12	0.28
振とう時間	6時間	0.060	390	0.13	0.016	0.10	0.28
	24時間	0.044	190	0.0076	0.021	0.091	0.16
ろ紙の種類	ガラスファイバーろ紙孔径1μm*	-	-	-	-	(0.10)	-
	メンブランフィルター孔径0.45μm*	-	-	-	-	(0.083)	-
	ガラスファイバーろ紙孔径1μm	0.076	320	0.16	0.016	0.11	0.26
	メンブランフィルター孔径0.45μm	0.074	260	0.14	0.011	0.10	0.21
遠心分離(3000rpm)	上澄み分析	0.062	890	0.47	0.017	0.11	0.45
	ろ過作業有り	0.055	480	0.18	0.017	0.093	0.33

単位:mg/L

検討項目	条件	土壌 ①	土壌 ②
		PCB	PCB
環告13号	-	0.064	0.012
環告46号	-	0.025	0.0008
スラグ等の化学試験法(成型体の再生材)	-	-	-
振とう容器と溶媒量 (溶媒/容器容積比)	溶媒/容器容積比83% 50g/500mL(600mL容器)	0.043	0.012
	溶媒/容器容積比50% 50g/500mL(1L容器)	0.064	0.012
振とう時間	6時間	-	-
	24時間	-	-
ろ紙の種類	ガラスファイバーろ紙孔径1μm*	0.071	0.014
	メンブランフィルター孔径0.45μm*	-	-
	ガラスファイバーろ紙孔径1μm	0.071	0.014
	メンブランフィルター孔径0.45μm	0.011	0.0009
遠心分離(3000rpm)	上澄み分析	0.14	0.025
	ろ過作業有り	0.088	0.0091

単位:mg/L

## 参考 2 振とう方向

門木ら、再生材の溶出試験の検討と廃棄物の分析事例、廃棄物資源循環学会研究討論会発表資料(2010)

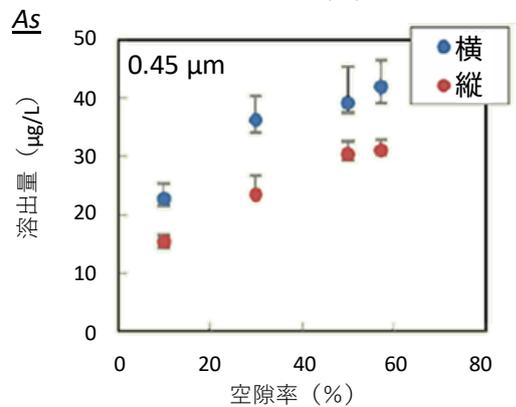
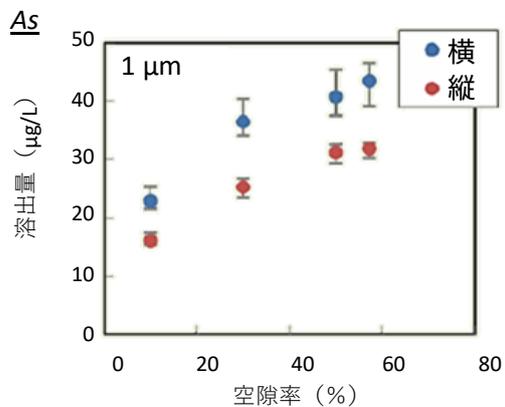
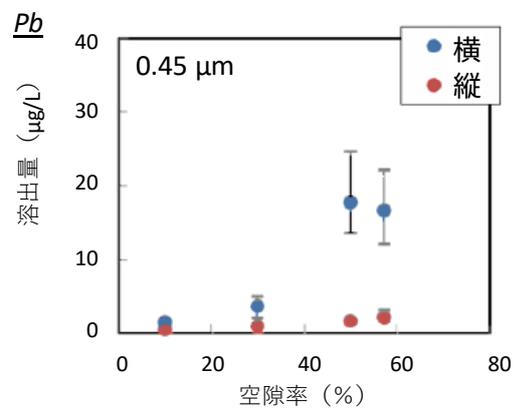
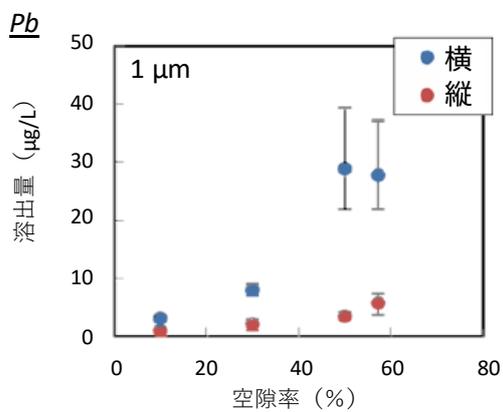
以下のデータから、横振とうより縦振とうの方が、溶出濃度が低くなる。縦振とうは振とうが十分に行われていないことが問題であった。

- ・振とう方向 : 横方向、縦振とう
- ・容器容量 : 480 mL

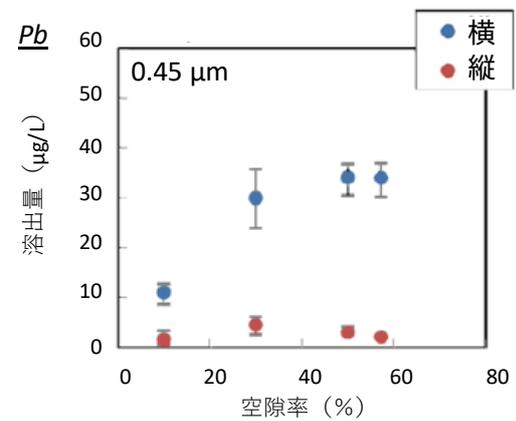
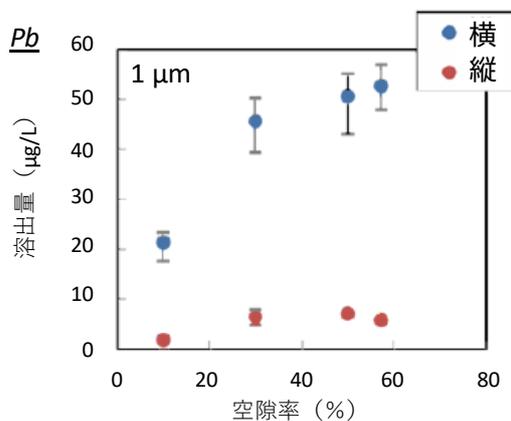
試料量 (g)	24
水 (mL)	240
空隙率 (%)	50

- ・振とう時間 : 6 時間
- ・容器 : 縦置き

### 発泡ガラス



### 溶融スラグ



### 参考 3 固液分離方法及び遠心分離の規定

固液分離方法として、従来のろ過のみから、遠心分離方法を採用した理由は以下のとおり。

- ① 従来、ろ過困難な場合に遠心分離を採用することになっていたが、ろ過困難の判断が測定者により異なることから、遠心分離操作を追加した。
- ② 遠心分離操作により、ろ紙への固体の負荷が少なくなり、固液分離操作が分析者の違いによる差が少なくなる。  
→室内精度及び室間精度の向上。
- ③ 遠心分離の性能は、装置の回転半径と回転数により決まるため、装置性能を一定にするため、重力加速度を規定する。(3000× $g$  への変更で、3000 rpm に相当する回転半径は 30 cm)  
→室間精度の向上

検討委員会では、検定方法の精度向上を重要なポイントと考える意見が大勢であり、回転数から重力加速度へ変更することとなった。溶出液の作成では、500mL 以上を必要とするため、大きい容量の遠心分離容器が望ましい。

### 参考 4 ろ紙の材質（メンブランフィルターの採用）

ガラス繊維ろ紙からメンブランフィルターに変更した理由は以下のとおり。

- ① ガラス繊維ろ紙に比べて、メンブランフィルターの 1  $\mu\text{m}$  粒子の捕捉性能は一定している。  
→室内精度及び室間精度の向上
- ② なお、ろ紙孔径を 0.45  $\mu\text{m}$  とすることも検討されたが、廃棄物と土壌とは特性が異なり、廃棄物は浸出水への影響評価を考えることが重要であること、また安全側での判定基準と考えられることから、0.45  $\mu\text{m}$  のろ紙孔径を採用するための妥当な（合理的な）説明ができないことから、採用されなかった。

### 参考 5 ろ紙の材質（目的成分の吸着がないものを選択）

次の 2 つの参考資料よりろ紙の材質について規定した。メンブランフィルター（MF）でも農薬類の吸着が起こる可能性があること、PTFE を用いることが推奨される結果が得られたがすべてのろ紙メーカー・ろ紙製品を検討していないこと、目的物質に対して吸着の生じるろ紙材質が異なることから、材質の規定ができず、結果として、「目的成分の吸着が起こらない材質」の記述となった。

- ① 井上豪ら、「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法（環境庁告示第 13 号）」で用いるフィルターの種類が測定結果に及ぼす影響、第 22 回廃棄物資源循環学会研究発表会、E3-2（2011）
  - ・ 有機バインダーを含むガラス繊維ろ紙では有機リンの吸着が起こる
  - ・ MF（セルロース系）でも吸着が起きる可能性がある
  - ・ 特に EPN の吸着が大きく、ガラス繊維ろ紙の方が吸着が少ない。
  - ・ PCB も同様にろ紙吸着が起こる。ガラス繊維ろ紙（GFP）の方が吸着が少ない。

比較試験を行ったガラス繊維ろ紙

	製造会社①			製造会社②	
	A	B	C	D	E
質量 (g/m <sup>2</sup> )	110	55	70	143	139
厚さ (mm)	0.44	0.21	0.21	0.675	0.73
保留粒子径 (μm)	1 <sup>※1</sup>	0.6 <sup>※1</sup>	0.6 <sup>※1</sup>	1 <sup>※2</sup>	1.2 <sup>※2</sup>
有機バインダー処理	無し	無し	有り	無し	無し

※1 JIS P 3801で規定された硫酸バリウムなどを自然ろ過した時の漏洩粒子径により求めたもの  
これが0.6 μmの場合、吸引ろ過時には保留粒子径が1 μmになるとのこと(製造会社①担当者より)

※2 Particle retention rating at 98% efficiency (製造会社②ホームページより：測定条件は不明)

比較試験を行ったメンブレンフィルター

	製造会社①	製造会社③	
	F	G	H
材質	セルロース混合エステル	PVDF	PTFE
孔径 (μm)	0.45	0.45	0.45
膜厚 (μm)	145	125	65
透水量 (mL/min/cm <sup>2</sup> ) <sup>※3</sup>	45	29	15

※3 Fは25°C、-0.069MPaの条件下、G、Hは20°C68.94kPaの条件で透水試験を行っている

測定結果

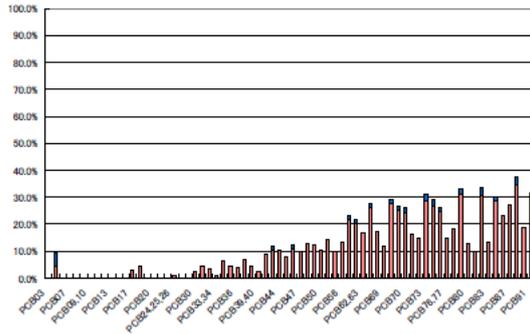
有機リン系農薬等を含む水試料をろ過した際の回収率 (ガラス繊維ろ紙)

	ガラス繊維ろ紙					メンブレンフィルター		
	A (n=3)	B (n=3)	C (n=3)	D (n=3)	E (n=3)	F (n=3)	G (n=3)	H (n=3)
メチルジメトン	112%	93%	92%	116%	112%	123%	94%	94%
シマジン	94%	103%	91%	102%	102%	111%	102%	102%
メチルパラチオン	100%	99%	78%	104%	105%	57%	97%	95%
チオベンカルブ	91%	95%	66%	96%	95%	41%	93%	87%
パラチオン	93%	94%	57%	92%	92%	33%	98%	94%
EPN	75%	74%	23%	71%	69%	12%	64%	80%

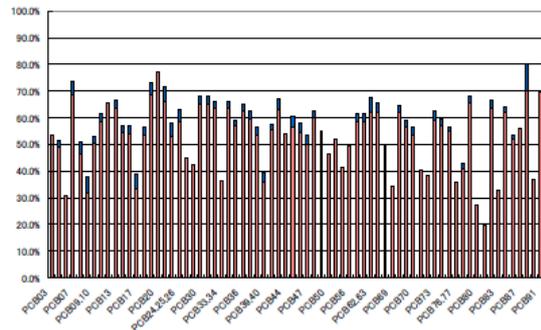
PCB のろ紙吸着

PCB はバインダーのないガラス繊維ろ紙が最も吸着が少なかった。井上らは PCB が溶出してもろ紙や容器に吸着する可能性があることから、含有量試験の検討を促している。しかし、ガラス繊維ろ紙 (GFP) では微粒子のろ紙通過がメンブレンフィルターより多くなる廃棄物 (汚泥) 試料もあり、ガラス繊維ろ紙を選択した場合は強い吸引ろ過は望ましくない。一方でメンブレンフィルターを選択した場合には、結果の評価において吸着による濃度低下の可能性があるのであることを認識しておく必要がある。

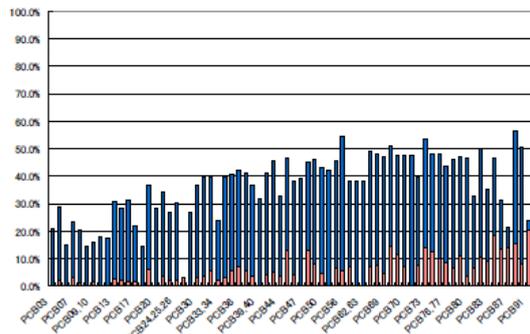
ガラス繊維ろ紙（有機バインダー無し）



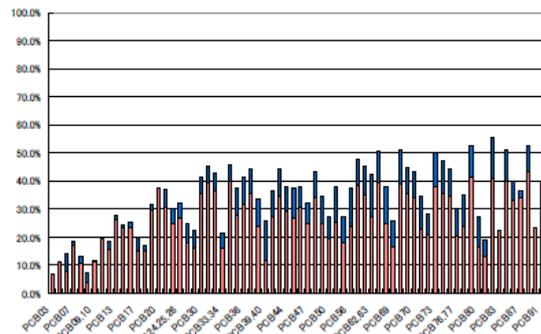
ガラス繊維ろ紙（有機バインダー有り）



メンブレンフィルター（セルロース混合エステル製）



メンブレンフィルター（PTFE製）



■ フィルターへキサン抽出      ■ フィルターアルカリ分解

平成 23 年度産業廃棄物の検定方法等検討業務における検討

- ・ チオベンカルブは、バインダーありのガラス繊維ろ紙やセルロース系のメンブレンフィルターで 60%~80%の回収率であり、若干の吸着があった。低濃度になるほど回収率は低下した。
- ・ 有機リンのうち、EPN はろ紙への吸着が著しく多かった。特に、バインダーありのガラス繊維ろ紙やセルロース系のメンブレンフィルターでは 10%程度の回収率であった。バインダーなしのガラス繊維ろ紙でも 50%~70%程度、1種の PTFE で 50%~60%と吸着がみられた。
- ・ 全体として、バインダーなしのガラス繊維ろ紙、PTFE が農薬の吸着が少ないといえる。

ろ紙吸着実験結果

分析項目：メチルパラチオン

定量下限値：2 μg（ろ紙含有）注）

ろ紙				基準値1/10量添加		基準値1/2量添加		基準値量添加				
				ろ液分析		ろ液分析		ろ液分析		ろ紙分析		
種類	材質等	メーカー	品名	濃度 (mg/L)	回収率 (%)	濃度 (mg/L)	回収率 (%)	濃度 (mg/L)	回収率 (%)	ろ紙含有 (μg)	ろ紙 (mg/L)	回収率 (%)
—	—	—	ろ過前液A	0.023	—	0.111	—	0.187	—	—	—	—
—	—	—	ろ過前液B	0.021	—	0.104	—	0.195	—	—	—	—
ガラス繊維	バインダー無	アドバンテック	GA-55	0.020	89.2	0.107	96.2	0.200	107.0	<2	<0.01	<5.1
	バインダー有	アドバンテック	GS-25	0.017	76.6	0.080	71.5	0.139	74.2	12	0.06	31.7
メンブレン	セルロース	アドバンテック	A100A	0.015	66.9	0.088	79.2	0.162	86.8	<2	<0.01	<5.1
		ミホア	AAWP	0.017	73.7	0.095	85.6	0.176	94.0	<2	<0.01	<5.1
		GEヘルスケア	ME27	0.016	74.7	0.094	89.9	0.164	84.2	<2	<0.01	<5.1
	PTFE	アドバンテック	H100A	0.023	108.8	0.100	95.4	0.190	97.4	<2	<0.01	<5.1
		ミホア	JAWP	0.020	88.2	0.107	95.9	0.198	105.9	<2	<0.01	<5.1

注）定量下限値は抽出、濃縮操作におけるろ紙の溶解、成分の析出等により、分析可能な値を設定

- ・ 回収率は、実験直前のろ過前液濃度を「100%」として算出。ろ過前後は、実験日よりAとBに分けた。
- ・ GA-55、GS-25、A100A、AAWP、JAWPは、ろ過前液Aを、H100A、ME27はろ過前液Bを用いて算出した。

## 参考 6 pH 及び電気伝導率の測定

pH と電気伝導率の測定を推奨するのは次の理由による。

- ① 溶出液の濃度が高い場合の評価（例えば強アルカリ性あるいは強酸性では Pb や六価クロムの溶出量が多い等）
- ② 金属類の測定で共存物質の影響を受ける場合の参考（塩類除去や希釈の必要性、また標準添加法で定量する必要性の有無等）

## 参考 7 VOC の溶出操作

VOC の検液作成における溶出操作はヘッドスペースを少なくして溶出液中から VOC を揮発させないようにするが、そのためには、予め容器容量を計り、廃棄物＋溶媒の容積が容器容量になるように廃棄物量を求めて量りとり操作によって、極力ヘッドスペースを少なくできる。

## 参考 8 VOC のろ過操作

VOC のろ過操作を省略することになった理由は以下のとおり。

- ① 以下の論文で、土壌溶出試験において VOC の溶出操作後のろ過操作を行う操作により VOC が揮発し低値になることが示された。
  - ・ 星純也ら、土壌中 VOC の簡易迅速測定手法の評価、東京都環境科学研究所年報 2007、55-62 (2007)
  - ・ 佐々木裕子、東京都における土壌中の重金属や VOC 等の簡易迅速分析技術の選定と活用、水環境学会誌、31(8)、415-418(2008)
- ② 平成 21 年度産業廃棄物の検定方法等検討業務における実験的検討から、ろ過操作の有無による測定値の比較をし、ろ過操作を行わない方が揮発による損失を防げることを確認した。

告示法	ろ過の有無	ろ紙の種類	模擬汚泥A(土壌:砂質)		有機汚泥B(土壌:シルト)	
			トリクロロエチレン濃度 (n=5平均値) (mg/L)	CV (%)	トリクロロエチレン濃度 (n=5平均値) (mg/L)	CV (%)
環告13号	有	ガラスファイバーろ紙、孔径1 $\mu$ m	0.38	28.4	0.21	37.3
環告46号	有	メンブレンフィルター、孔径0.45 $\mu$ m	0.32	18.1	0.17	16.6
ろ過なし	無	-(上澄み分析)	0.42	16.2	0.26	21.4

- ③ 平成 21 年度産業廃棄物の検定方法等検討業務における分析機関へのアンケート調査の結果、約半数の機関で溶出操作後のろ過操作を行っておらず、その理由として揮発による損失を考慮したためと回答していた。

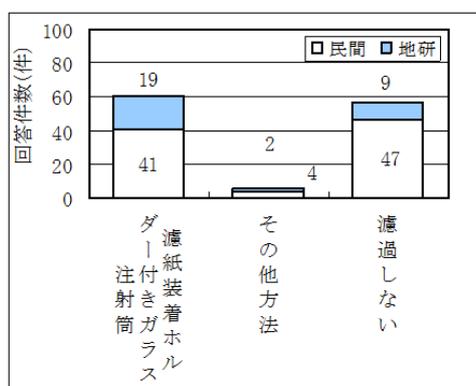


図 「揮発性有機物質の固液分離方法は、どの方法を使用していますか」への回答

ろ過しないということは、VOC の揮発が起こる操作を避けるという意味もあり妥当性があること、また操作の簡略化につながることから、ろ過操作なしの採用となった。

## 参考 9 キレート樹脂による分離濃縮法の適用

キレート樹脂による分離濃縮法は、カドミウム、鉛、銅、亜鉛及びニッケルの準備操作には適用しない。キレート樹脂による濃縮分離法を適用不可としたのは、以下の検討結果による。

藤森英治、水谷聡「イミノ二酢酸系キレート樹脂を用いる金属類の固相抽出における共存キレート剤による妨害」、第29回廃棄物資源循環学会研究発表会、E2-4 (2018)

- 市販のイミノ二酢酸系キレート樹脂を用いて、鉄、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛、カドミウム、鉛を濃縮する際に、ジチオカルバミド酸系キレート薬剤を共存させると、亜鉛を除く6元素で回収率の低下が確認された。(図1)
- 多元素混合液にキレート試薬としてジエチルジチオカルバミン酸 (DDTC) 1 mM、ニトリロ三酢酸 (NTA) 1 mM、エチドロロン酸 (HEDP) 10 mM、及びエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) 1 μM を共存させたモデル溶液を用いて添加回収試験を実施したところ、キレート試薬の添加により金属類の回収率低下が認められた (図2)。
- キレート試薬共存による回収率低下の対策には、検液の前処理として硝酸と過塩素酸とによる分解法を適用すると有効である。

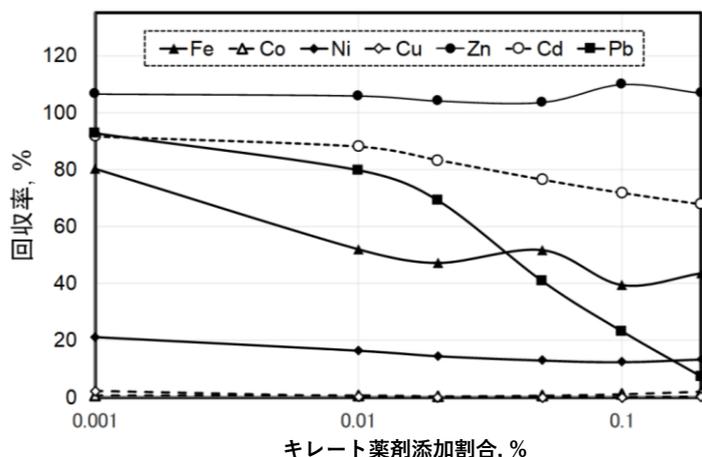


図1 キレート樹脂濃縮における金属類の回収率のキレート薬剤添加割合による変化

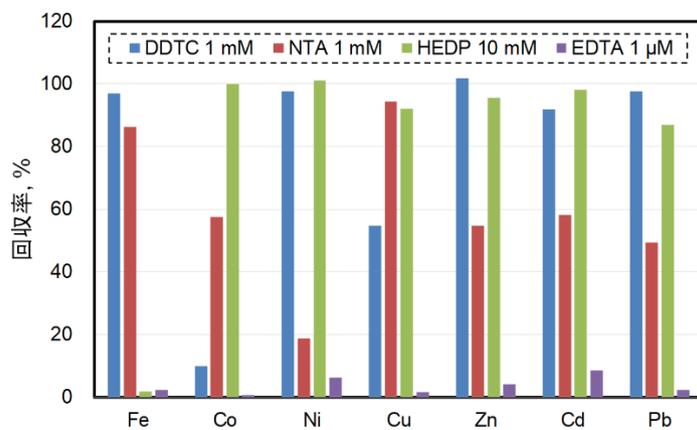


図2 キレート試薬の共存による金属類の回収率低下

参考 10 六価クロムの吸光光度法（逆添加法）

妨害物質を含む試料の六価クロムの分析方法について、平成 27~30 年度産業廃棄物の検定方法等検討業務で検討した。六価クロムの分析方法の検討として広く採用されているジフェニルカルバジド吸光光度法（以下「標準法」という）による分析で妨害物質の影響が確認された試料に対し、試薬の添加順を変える方法（以下「逆添加法」）が効果的である事例が示された。「標準法」における妨害除去の方法が煩雑で高度な技術を要するのに対し、「逆添加法」では簡便な操作で同等の妨害生物の影響の低減効果が得られた。

表 1 各分析法の結果の比較

通し番号	試料名	標準添加 mg/L	全クロム		六価クロム					
			添加前	添加後	逆添加		標準法		鉄共沈	
			mg/L	mg/L	濃度(mg/L)	Cr6+/T-Cr	濃度(mg/L)	Cr6+/T-Cr	濃度(mg/L)	Cr6+/T-Cr
1	ばいじんA	-	2.710	-	2.64	0.97	2.69	0.99	1.94	0.72
2	ばいじんB	-	0.393	-	0.413	1.05	<0.005	0.00	0.095	0.24
3	ばいじんC	-	0.592	-	0.571	0.96	<0.005	0.00	0.137	0.23
4	ばいじんD	-	1.293	-	1.268	0.98	1.23	0.95	0.975	0.75
5	ばいじんE	-	1.307	-	1.280	0.98	0.131	0.10	0.400	0.31
6	ばいじんF	-	0.251	-	0.247	0.98	<0.005	0.00	0.053	0.21
7	ばいじんG	0.6	0.019	0.6215	0.686	1.10	0.629	1.01	0.413	0.66
8	ばいじんH	-	0.376	-	0.317	0.84	<0.005	0.00	0.048	0.13
9	ばいじんI	-	0.388	-	0.287	0.74	0.292	0.75	0.213	0.55
10	ばいじんJ	-	0.663	-	0.580	0.88	<0.005	0.00	0.093	0.14
11	ばいじんK	-	0.440	-	0.430	0.98	<0.005	0.00	0.040	0.09
12	ばいじんL	0.6	0.096	0.7387	0.664	0.90	<0.005	0.03	0.008	0.01
13	ばいじんM	-	0.152	-	0.105	0.69	<0.005	0.01	<0.005	0.00
14	ばいじんO	-	0.254	-	0.256	1.01	0.263	1.03	0.240	0.94
15	ばいじんP	-	0.413	-	0.425	1.03	0.416	1.01	0.256	0.62
16	ばいじんQ	0.06	<0.005	0.0477	0.052	1.08	<0.005	0.00	0.017	0.36
17	ばいじんR	0.06	0.005	0.0640	0.014	0.23	<0.005	0.01	0.021	0.33
18	汚泥A	0.06	0.038	0.0907	0.041	0.46	<0.005	0.00	0.039	0.43
19	汚泥B	0.06	<0.005	0.0596	0.068	1.14	0.081	1.35	0.038	0.64
20	もえがらA	0.06	<0.005	0.0629	0.060	0.95	0.059	0.94	0.026	0.42
21	鉱さいA	0.06	<0.005	0.0668	0.049	0.73	<0.005	0.03	0.020	0.30

定量下限値 全クロム(ICP-MS) 0.005mg/L

定量下限値 六価クロム(吸光光度法) 0.005mg/L

□	:Cr6+/T-Crが0.85~1.15の範囲内
□	:Cr6+/T-Crが0.85~1.15の範囲内範囲外
赤字	:Cr6+/T-Crが0.5未満

「標準法」と「逆添加法」とで大きく結果が異なった試料について行った添加回収試験の結果、逆添加法では非常に良好な回収率が得られた。

表 2 添加回収試験の結果

通し番号	試料名	標準添加濃度 (mg/L)	六価クロム濃度 (mg/L)					
			逆添加			標準法		
			添加後	添加前	添加回収率	添加後	添加前	添加回収率
2	ばいじんB	1.5	1.8294	0.3295	100.0%	0.1345	0.0010	8.9%
3	ばいじんC	1.5	1.9965	0.5713	95.0%	0.0000	0.0020	0.0%
5	ばいじんE	1.5	2.6299	1.2275	93.5%	0.7947	0.1313	44.2%
6	ばいじんF	1.5	1.7816	0.2467	102.3%	0.8506	0.0008	56.7%
8	ばいじんH	1.5	1.7936	0.1827	107.4%	0.0000	0.0010	0.0%
10	ばいじんJ	1.5	2.1158	0.5804	102.4%	0.4090	0.0020	27.1%
11	ばいじんK	1.5	1.8891	0.4304	97.2%	0.0509	0.0016	3.3%
12	ばいじんL	1.5	1.5592	0.0933	97.7%	0.4551	0.0008	30.3%
16	ばいじんQ	1.5	1.3758	0.0157	90.7%	0.0374	0.0037	2.2%

「逆添加法」を行っても分析がうまくいかない試料も散見されるため、原因も含めて更なる検討が必要ではあるが、「逆添加法」が妨害物質の影響を受けにくく、極めて有効な分析方法であることが確認できた。

参考 11 ひ素及びセレンの前処理での揮散

ひ素及びセレンの前処理において、塩化物イオンが共存する際にこれらの元素が揮散する可能性がある。平成 23 年度産業廃棄物の検定方法等検討業務において検討した結果、塩化ナトリウム及び塩化カルシウムの 1% 共存化においても揮散しない結果を得た。ホットプレートでの加熱実験では揮散しないが、直火による加熱・乾固は検討していない。硫酸を含む溶液では感度が上がっていることについて、理由は明らかではないが物理干渉（トーチへの噴霧量の違い等）によるものと考えられる。

As（測定波長：188.980 nm）

酸分解に使用した酸		HNO <sub>3</sub>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
添加した塩素化合物		—	—	—	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	—	NaCl
測定結果 (mg/L)	無添加	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
	1 mg/L 標準添加	1.03	1.05	1.21	1.03	1.01	1.18	1.03
	1 mg/L 標準添加 加熱	1.02	1.06	1.18	1.03	1.02	1.18	1.05
	1 mg/L 標準添加 乾固	1.18	1.11	1.17	1.03	1.03	1.18	1.06

測定方法 : ICP 発光分光分析法  
 定量下限値 : 0.05 mg/L  
 酸及び塩素化合物の濃度 : 1 %

Se（測定波長：196.026 nm）

酸分解に使用した酸		HNO <sub>3</sub>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
添加した塩素化合物		—	—	—	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	—	NaCl
測定結果 (mg/L)	無添加	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
	1 mg/L 標準添加	1.05	1.09	1.39	0.93	0.90	1.37	1.16
	1 mg/L 標準添加 加熱	1.03	1.07	1.38	0.92	0.91	1.37	1.18
	1 mg/L 標準添加 乾固	1.05	0.98	1.36	0.83	0.92	1.38	1.20

測定方法 : ICP 発光分光分析法  
 定量下限値 : 0.05 mg/L  
 酸及び塩素化合物の濃度 : 1 %

出典：平成 23 年度産業廃棄物の検定方法等検討事業報告書

## 参考 12 ひ素の前処理

JIS K0102(2013)でひ素の前処理過程にアスコルビン酸を添加することとなった。平成 27～29 年度産業廃棄物の検定方法等検討業務において水素化物発生法で分析する際の留意点について整理することを目的に、廃棄物試料に含まれる可能性がある有機ひ素に対して、アスコルビン酸の添加量の検討と、湿式分解の温度について検討した。

下図は有機ひ素標準 (DMA) を添加した試料及び有機物由来の妨害成分が多いと予想される汚泥に対して還元試薬の量と湿式分解温度を組み合わせる試験を行ったものである。

水素化物発生法の前処理操作で、硫酸白煙発生後すぐに分解を終了した場合には、有機ひ素を含む試料は分解が不十分になる可能性が示唆された。分解時に十分な温度 (本実験では、ホットプレートの表面温度 400 °C) で、硫酸白煙発生後の分解時間を十分に保ち、アスコルビン酸添加量を JIS K0102 (2013) の 10 倍量である底質調査方法の還元条件にすることで、ICP 質量分析法の測定値と近い測定結果が得られた。

廃棄物試料に対して水素化物発生法を選択する際には、試料性状に十分留意して分析する必要がある。

表 1 試験条件

試験条件名称	分解方法	分解温度	条件
JIS / 250	JIS K 0102 (2013) 61.2	250 °C	JIS K 0102 (2013) 61.2
JIS / 400	JIS K 0102 (2013) 61.2	400 °C	JIS K 0102 (2013) 61.2
底質 / 250	JIS K 0102 (2013) 61.2	250 °C	底質調査方法 5.9.2
底質 / 400	JIS K 0102 (2013) 61.2	400 °C	底質調査方法 5.9.2

表 2 水素化物発生－原子吸光分析法の試薬量

	試薬の種類	JIS K 0102 (2013)	底質調査方法
準備操作	水	10 mL	—
	塩酸	Conc. 3 mL	(1+1) 6.7 mL
	よう化カリウム溶液 (200 g/L)	2 mL	4 mL 相当※
	アスコルビン酸溶液 (100 g/L)	0.4 mL	4 mL 相当※
水素化物発生装置	テトラヒドロほう酸ナトリウム (10 g/L)	適量	適量
	塩酸 (1 mol/L)	適量	適量

※底質調査方法ではヨウ化カリウム－アスコルビン酸溶液 (ヨウ化カリウム 20g と L(+)-アスコルビン酸 10g を水に溶かして 100mL としたもの) を 4mL 添加する。

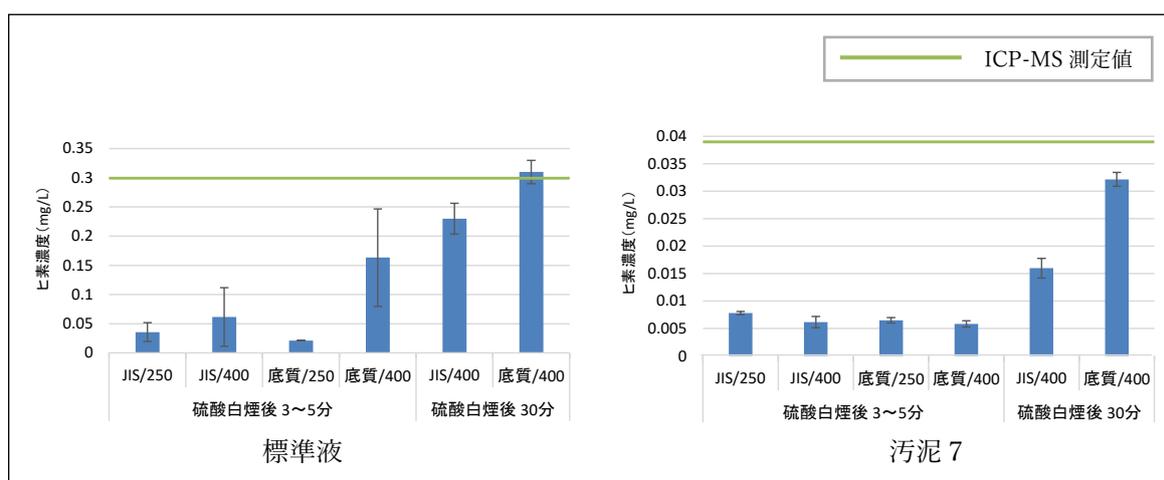


図 ひ素の検討試験の結果

出典：平成 29 年度産業廃棄物の検定方法等検討業務報告書

### 参考 13 ひ素及びセレンの ICP 質量分析装置の適用

ひ素及びセレンの測定に対する ICP 質量分析装置の適用が可能かどうか、平成 22 年度及び平成 23 年度産業廃棄物の検定方法等検討業務において検討した。

溶出液にひ素及びセレンの標準を添加し、低濃度～高濃度の濃度範囲で、公定法（水素化物発生原子吸光法、水素化物発生 ICP 発光法）と ICP 質量分析法、また参考法として ICP 発光分析直接法を比較した結果、低濃度（基準値×1/10）では汚泥の水素化物発生法（AAS、OES）が低値であったが、概ね ICP 質量分析法は水素化物法と一致した。

上記測定は、コリジョンリアクションガスセル装備で測定したデータである。ICP 質量分析装置のスペクトル干渉の除去方法は異なるため、各メーカーにブラインドサンプルを送付して測定した結果は以下のとおりである。確度の高い結果ではないが、概ねよい結果となっている。これらの結果を総合すると、ひ素の測定に ICP 質量分析を使用する際には、各分析機関で塩化物イオンやカルシウムを含む溶液によってスペクトル干渉がないことを確認する必要がある。

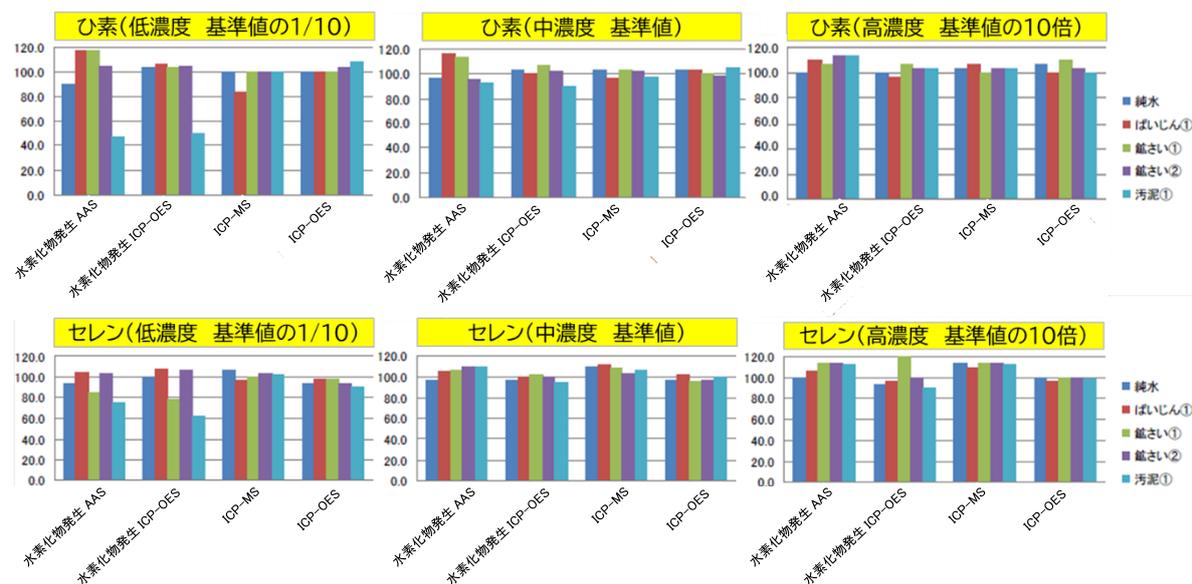


図 ひ素及びセレンの測定結果（標準添加）

上記測定は、コリジョンリアクションガスセル装備で測定したデータである。ICP 質量分析装置のスペクトル干渉の除去方法は異なるため、各メーカーにブラインドサンプルを送付して測定した結果は以下のとおりである。確度の高い結果ではないが、概ねよい結果となっている。これらの結果を統合すると、ひ素の測定に ICP 質量分析法を使用する際には、各分析機関で塩化物イオンやカルシウムを含む溶液によってスペクトル干渉がないことを確認する必要がある。

表 ブラインドサンプルの各メーカーでの分析結果

検体	条件	添加濃度	想定濃度	公定法	分析機関	ECC	Agilent	Perkin Elmer		SII	Thermo Fisher
					装置	Agilent	Agilent	Perkin Elmer		SII	Thermo Fisher
						7500ce	7700x	ELAN	ELAN	SPQ 97000	Scientific XSeries2
						コリジョン・リアクションガス	He	He	He	AsO	H2
質量数	75	75	75	91	75	75					
汚泥	溶出液	-	0.130	0.130		0.119	0.093	0.112	0.116	0.106	0.112
	条件1	0.001	0.131	0.110		0.143	0.094	0.113	0.114	0.107	0.106
	条件2	0.01	0.140	0.060		0.153	0.103	0.120	0.121	0.115	0.122
	条件3	0.03	0.160	0.080		0.163	0.117	0.141	0.137	0.130	0.140
	条件4	0.1	0.230	0.16		0.253	0.175	0.212	0.203	0.204	0.211
	条件5	0.3	0.430	0.38		0.484	0.342	0.414	0.392	0.390	0.405
	条件6	0.5	0.630	0.58		0.655	0.515	0.616	0.584	0.579	0.607
	条件7	1.0	1.130	0.98		1.309	1.064	1.056	1.021	1.063	1.094
	条件8	3.0	3.130	2.7		3.670	2.793	2.918	2.793	2.968	3.039
鉱さい	13号溶出	-	0.001	0.001		0.006	0.000	0.005	0.006	0.000	0.000
	条件1	0.001	0.002	0.001		0.004	0.001	0.005	0.006	0.000	0.000
	条件2	0.01	0.011	0.010		0.012	0.008	0.015	0.015	0.007	0.009
	条件3	0.03	0.031	0.030		0.032	0.026	0.035	0.036	0.027	0.030
	条件4	0.1	0.101	0.10		0.108	0.079	0.111	0.113	0.095	0.099
	条件5	0.3	0.301	0.30		0.324	0.265	0.330	0.336	0.293	0.291
	条件6	0.5	0.501	0.52		0.538	0.450	0.535	0.558	0.492	0.489
	条件7	1.0	1.001	1.0		1.034	0.911	1.060	1.094	0.974	0.963
	条件8	3.0	3.001	2.9		3.438	2.889	3.164	3.181	2.907	2.765
ばいじん	13号溶出	-	<0.001	<0.001		0.008	0.002	0.266	0.035	0.000	0.002
	条件1	0.001	0.001	0.001		0.010	0.001	0.259	0.029	0.000	0.004
	条件2	0.01	0.010	0.010		0.018	0.009	0.248	0.032	0.010	0.012
	条件3	0.03	0.030	0.028		0.039	0.026	0.230	0.051	0.032	0.033
	条件4	0.1	0.100	0.10		0.111	0.083	0.324	0.125	0.107	0.110
	条件5	0.3	0.300	0.23		0.327	0.242	0.499	0.331	0.319	0.321
	条件6	0.5	0.500	0.41		0.483	0.443	0.785	0.533	0.546	0.542
	条件7	1.0	1.000	0.78		1.000	0.817	1.350	1.074	1.108	1.076
	条件8	3.0	3.000	2.1		3.170	2.535	3.572	3.208	3.321	3.185

単位: mg/L

参考 14 ふっ化物の流れ分析法の前処理に用いる酸

ハロゲン化物を多く含む試料では、蒸留段階に用いる硫酸の影響で FIA 装置側に負の妨害があり、廃棄物試料への JIS K 0102 (2013) の適用にあたり、課題とされていた。平成 29 年度産業廃棄物の検定方法等検討業務等において、蒸留段階に用いる酸を塩酸に変更することで、従来法と比較して良好な結果が得られたことから、JIS K 0102 (2013) の適用は、蒸留段階に用いる酸の変更により可能であると考えられる。

● 平成 29 年度産業廃棄物の検定方法等検討業務

下図は、蒸留段階で中和の操作に用いる酸を硫酸から塩酸に変更した場合の測定結果である。従来法と比較して良好な結果が得られている。

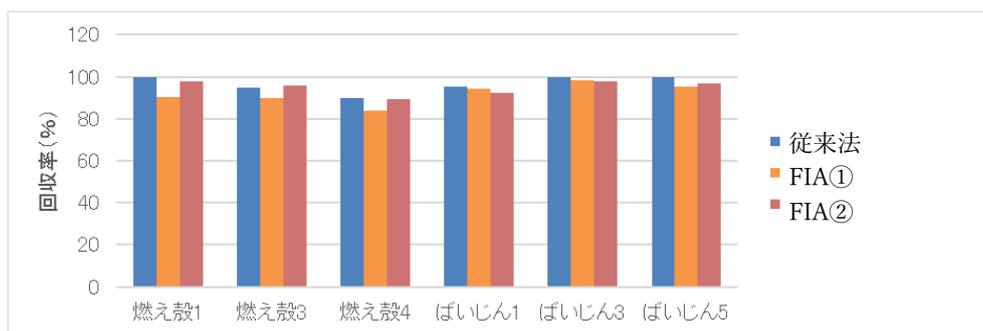


図1 ふっ素の流れ分析の結果 (回収率) ①

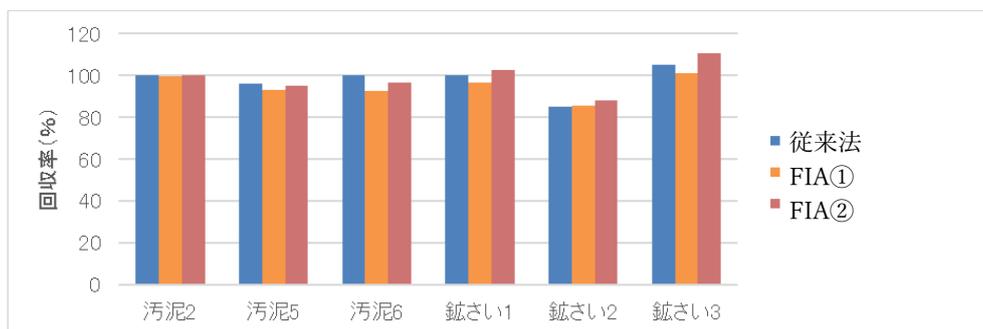


図2 ふっ素の流れ分析の結果 (回収率) ②

● 酒井ら、ふっ化物イオンの FIA 分析における共存イオンの影響

下図は、フッ化物イオン標準液に塩化物イオン及び硫酸イオンが添加された溶液の FIA のチャートである。硫酸イオンが存在する場合、負の妨害があることが明らかである。

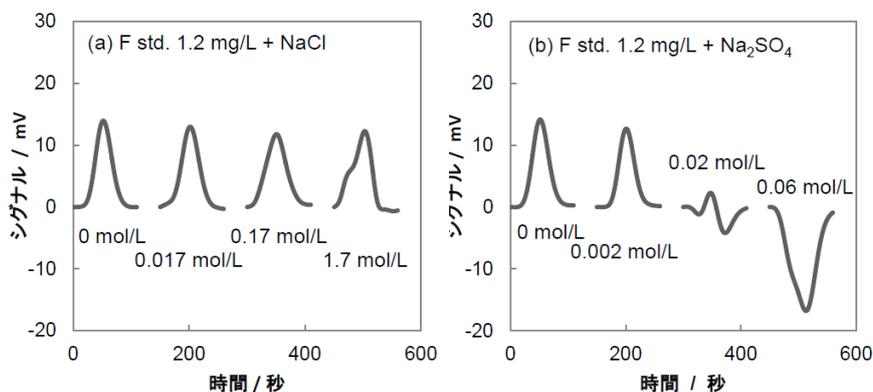


図3 フッ化物イオン標準液に塩化物イオン(a)及び硫酸イオン(b)を添加した場合の FIA チャート

