

各物質の測定法

亜鉛の分析法案

日本工業規格K0102（工場排水試験方法）53に定める方法（準備操作は規格によるほか、キレート樹脂イオン交換法を用いることもできる）

53. 亜鉛 (Zn) 亜鉛の定量には、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質量分析法を適用する。

53.1 フレイム原子吸光法 試料を前処理した後、アセチレン-空気フレイム中に噴霧し、亜鉛による原子吸光を波長213.9 nmで測定して亜鉛を定量する。

定量範囲：Zn 0.05~2 mg/l、繰返し分析精度：変動係数で2~10%（装置、測定条件によって異なる。）

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

- 1) 亜鉛標準液 (0.1 mgZn/ml) JIS K 8005に規定する容量分析用標準物質の亜鉛を塩酸 (1+3) で洗い、水洗し、JIS K 8101に規定するエタノール (99.5) で洗い、次に、JIS K 8103に規定するジエチルエーテルで洗った後、直ちにアシケーター中に入れ12時間以上放置する。Zn 100%に対してその0.100 gをとり、硝酸 (1+1) 20 ml中に加え、煮沸して溶かし、窒素酸化物を追い出し、放冷後、全量フラスコ1000 mlに移し入れ、水を標線まで加える。又はJIS K 0011に規定する亜鉛標準液のZn 100を用いる。
- 2) 亜鉛標準液 (10 µgZn/ml) 亜鉛標準液 (0.1 mgZn/ml) 50 mlを全量フラスコ500 mlにとり、硝酸 (1+1) 10 mlを加えた後、水を標線まで加える。

b) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- 1) フレイム原子吸光分析装置 バックグラウンド補正が可能なもの。
- 2) 亜鉛中空陰極ランプ

c) 準備操作 準備操作は、次のとおり行う。

- 1) 試料を5.5によって処理する。

備考1. 亜鉛の濃度が低い試料で、抽出操作を妨害する物質を含まない場合の準備操作は、52.の備考4.又は備考5.による。

d) 操作 操作は、次のとおり行う。

- 1) c)の準備操作を行った試料をJIS K 0121の6.(操作方法)の操作に従って、フレイム中に噴霧し、波長213.9 nmの指示値⁽¹⁾を読み取る。
- 2) 空試験としてc)の準備操作での試料と同量の水をとり、試料と同様にc)及びd)1)の操作を行って試料について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線から亜鉛の量を求め、試料中の亜鉛の濃度 (mgZn/l) を算出する。

検量線 亜鉛標準液 (10 µgZn/ml) 0.5~20 ml⁽²⁾を全量フラスコ100 mlに段階的にとり、c)1)を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、水を標線まで加える⁽³⁾。この溶液について1)の操作を行う。別に、空試験として水についてc)1)を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、1)の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、亜鉛 (Zn) の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

注⁽¹⁾ 吸光度又はその比例値。

⁽²⁾ 準備操作として溶媒抽出を適用するときは、亜鉛標準液 (10 µgZn/ml) の量を適宜減らす。

⁽³⁾ 備考1.によって準備操作を行って酢酸ブチル層、4-メチル-2-ペンタノン層又は2,6-ジメチル-4-ヘプタノン層をそのまま噴霧する場合の検量線の作成は、次による。

亜鉛標準液 (10 µgZn/ml) を適当な濃度 (0.1~1 µg/ml) に薄め、その0.5~20 mlを段階的にとり約100 mlとした後、試料と同様に備考1.及びd)1)と2)を行って亜鉛 (Zn) の量と指示値との関係線を作成する。

53.2 電気加熱原子吸光法 試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、亜鉛による原子吸光を波長213.9 nmで測定して亜鉛を定量する。

定量範囲：Zn 1~20 µg/l、繰返し分析精度：変動係数で2~10 % (装置、測定条件によって異なる。)

備考2. この方法は、共存する酸、塩の種類及び濃度の影響を受けやすいので、これらの影響の少ない試料に適用する。

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

- 1) 水 JIS K 0557に規定するA3の水。定量する元素について空試験を行って使用に支障のないことを確認しておく。
- 2) 硝酸 (1+1) JIS K 9901に規定する高純度試薬-硝酸を用いて調製する。
- 3) 亜鉛標準液 (1 µgZn/ml) 53.1 a) 2) の亜鉛標準液 (10 µgZn/ml) 10 mlを全量フラスコ100 mlにとり、2) の硝酸 (1+1) 2 mlを加えた後、水を標線まで加える。使用時に調製する。

b) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- 1) 電気加熱原子吸光分析装置 電気加熱方式でバックグラウンド補正が可能なもの。
- 2) 発熱体 黒鉛製又は耐熱金属製のもの
- 3) 亜鉛中空陰極ランプ
- 4) フローガス JIS K 1105に規定するアルゴン2級
- 5) マイクロピペット JIS K 0970に規定するプッシュボタン式液体用微量体積計5~50 µl又は自動注入装置。

c) 準備操作 準備操作は、次のとおり行う。

- 1) 試料を5.5によって処理する。

d) 操作 操作は、次のとおり行う。

- 1) e) の準備操作を行った試料の一定量 (例えば、10~50 µl) をマイクロピペットで発熱体に注入し、JIS K 0121の6. (操作方法) の操作に従って、乾燥 (100~120 °C, 30~40秒間) した後、灰化 (600~1000 °C, 30~40秒間) し、次に、原子化⁽⁴⁾ (2200~2700 °C, 3~6秒間) し、波長213.9 nmの指示値⁽⁴⁾を読み取る⁽⁵⁾。
- 2) 空試験としてe) の準備操作での試料と同量の水をとり、試料と同様にc) 及びd) 1) の操作を行って試料について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線から亜鉛の量を求め、試料中の亜鉛の濃度 (µgZn/l) を算出する。
検量線 亜鉛標準液 (1 µgZn/ml) 0.1~2 mlを全量フラスコ100 mlに段階的にとり、e) 1) を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について1) の操作を行う。別に、空試験として水についてe) 1) を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、1) の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、亜鉛 (Zn) の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試

料測定時に行う。

注⁽⁴⁾ 乾燥、灰化、原子化の条件は装置によって異なる。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。

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

53.3 ICP発光分光分析法 試料を前処理した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、亜鉛による発光を波長213.856 nmで測定して亜鉛を定量する。

定量範囲：Zn 10~6000 µg/l、繰返し分析精度：変動係数で2~10 % (装置、測定条件によって異なる。)

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

- 1) 亜鉛標準液 (10 µgZn/ml) 53.1 a) 2) による。
- 2) 混合標準液 [(10 µgCu, 10 µgZn, 10 µgPb, 8 µgCd, 10 µgMn, 10 µgFe, 10 µgNi, 10 µgCo)/ml] 52.4 a) 2) による。

b) 装置 装置は、次のとおりとする。

- 1) ICP発光分光分析装置

c) 準備操作 準備操作は、次のとおり行う。

- 1) 試料を5.5によって処理する。

備考3. 準備操作を行った試料のナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムなどの濃度が高く、亜鉛の濃度が低い場合には、52.の備考7.に準じた操作を行うとよい。

d) 操作 操作は、次のとおり行う。

- 1) c) の準備操作を行った試料を JIS K 0116 の 5.8 (ICP 発光分光分析の定量分析) に従って、試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、波長 213.856 nm の発光強度を測定する⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾ ⁽⁸⁾。
- 2) 空試験として c) の準備操作での試料と同量の水をとり、試料と同様に c) 及び d) 1) の操作を行って試料について得た発光強度を補正する。
- 3) 検量線から亜鉛の量を求め、試料中の亜鉛の濃度 ($\mu\text{gZn/l}$) を算出する。

検量線 亜鉛標準液 (10 $\mu\text{gZn/ml}$)⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾ 0.1~60 ml を全量フラスコ 100 ml に段階的にとり、c) 1) を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について 1) の操作を行う。別に、空試験として水について c) 1) を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、1) の操作を行って標準液について得た発光強度を補正し、亜鉛 (Zn) の量と発光強度との関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

注⁽⁶⁾ 波長の異なる 2 本以上のスペクトル線の同時測定が可能な装置では、内標準法によることができる。内標準法を用いるときは、c) 1) で処理した試料の適量を全量フラスコ 100 ml にとり、イットリウム溶液 (50 $\mu\text{gY/ml}$) [47. の注⁽⁶⁾ による。] 10 ml を加え、d) 1) の試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について d) 1) の噴霧操作を行って波長 213.856 nm と同時に 371.029 nm (イットリウム) の発光強度を測定し、亜鉛とイットリウムとの発光強度の比を求める。

別に、亜鉛標準液 (10 $\mu\text{gZn/ml}$) 0.1~60 ml を全量フラスコ 100 ml に段階的にとり、イットリウム溶液 (50 $\mu\text{gY/ml}$) 10 ml をそれぞれ加え、d) 1) の試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について d) 1) の噴霧操作を行って波長 213.856 nm と同時に 371.029 nm の発光強度を測定し、亜鉛の濃度に対する亜鉛とイットリウムとの発光強度比の関係線を作成し、検量線とする。この検量線から、試料について得た発光強度の比に相当する亜鉛の量を求め、試料中の亜鉛の濃度 ($\mu\text{gZn/l}$) を算出する。

⁽⁷⁾ 塩類の濃度が高い試料で、検量線法が適用できない場合には、JIS K 0116 の 5.8.3 (2) に規定する標準添加法を用いるとよい。ただし、この場合は、試料の種類によらずバックグラウンド補正を行う必要がある。

⁽⁸⁾ 高次のスペクトル線が使用可能な装置では、高次のスペクトル線を用いて測定してもよい。

また、精度、正確さを確認してあれば、他の波長を用いてもよい。

⁽⁹⁾ 備考 3. によって準備操作を行い、キシレン層をそのまま噴霧する場合の検量線は亜鉛標準液 (10 $\mu\text{gZn/ml}$) を適当な濃度 (0.1~1 $\mu\text{gZn/ml}$) に薄め、その 0.1~60 ml を段階的にとり、500 ml (又は 100~500 ml の一定量) とした後、試料と同様に備考 3. 及び d) 1) と 2) の操作を行い、亜鉛 (Zn) の量と発光強度との関係線を作成する。

⁽¹⁰⁾ 銅、鉛、カドミウム、マンガン、鉄、ニッケル及びコバルトを同時に試験する場合には、混合標準液 [(10 μgCu , 10 μgZn , 10 μgPb , 8 μgCd , 10 μgMn , 10 μgFe , 10 μgNi , 10 μgCo)/ml] を用いて、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成するとよい。

53.4 ICP 質量分析法 試料を前処理した後、内標準物質を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧

し、亜鉛と内標準物質のそれぞれの質量/荷電数におけるイオンの電流を測定し、亜鉛のイオンの電流と内標準物質のイオンの電流との比を求めて亜鉛を定量する。

定量範囲: Zn 0.5~25 $\mu\text{g/l}$, 10~500 $\mu\text{g/l}$, 繰返し分析精度: 変動係数で 2~10 % (装置、測定条件によって異なる。)

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

- 1) 水 53.2 a) 1) による。
- 2) 硝酸 (1+1) 53.2 a) 2) による。
- 3) イットリウム溶液 (1 $\mu\text{gY/ml}$)⁽¹¹⁾ 52.5 a) 3) による。
- 4) 亜鉛標準液 (1 $\mu\text{gZn/ml}$) 53.2 a) 3) による。
- 5) 亜鉛標準液 (50 ngZn/ml) 亜鉛標準液 (1 $\mu\text{gZn/ml}$) 50 ml を全量フラスコ 1000 ml にとり、硝酸 (1+1) 3 ml を加え、水を標線まで加える。使用時に調製する。
- 6) 混合標準液 [(1 μgCu , 1 μgZn , 1 μgPb , 1 μgCd , 1 μgMn , 1 μgCr)/ml] 52.5 a) 6) による。
- 7) 混合標準液 [(50 ngCu , 50 ngZn , 50 ngPb , 50 ngCd , 50 ngMn , 50 ngCr)/ml] 52.5 a) 7) による。

注⁽¹¹⁾ 52. の注⁽¹⁶⁾ による。

b) 装置 装置は、次のとおりとする。

1) ICP 質量分析装置

備考 4. 52. の備考 3. による。

5. 52. の備考 9. による。

6. 52. の備考 10. による。

c) 準備操作 準備操作は、次のとおり行う⁽¹²⁾。

1) 試料を5.5によって処理する。

2) e)1) で処理した試料の適量 (Znとして0.05~50 µgを含む。) を全量フラスコ100 mlにとり、イットリウム溶液 (1 µgY/ml) 1 mlを加え、硝酸の最終濃度が0.1~0.5 mol/lとなるように硝酸 (1+1) を加えた後、水を標線まで加える。

注⁽¹²⁾ 52.の注⁽¹⁷⁾による。

d) 操作 操作は、次のとおり行う⁽¹³⁾。

1) ICP質量分析装置を作動できる状態にし、e)2) の溶液を試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧して亜鉛とイットリウムの質量/荷電数⁽¹⁴⁾における指示値⁽¹⁵⁾を読み取り、亜鉛の指示値とイットリウムの指示値との比を求める。

2) 空試験として、e)1) での試料と同量の水をとり、試料と同様にe)及びd)1) の操作を行って亜鉛の指示値とイットリウムの指示値との比を求め、試料について得た亜鉛とイットリウムとの指示値の比を補正する。

3) 検量線から亜鉛の量を求め、試料中の亜鉛の濃度 (µgZn/l) を算出する。

検量線 亜鉛標準液 (50 ngZn/ml又は1 µgZn/ml) 1~50 ml⁽¹⁶⁾ を全量フラスコ100 mlに段階的にとり、イットリウム溶液 (1 µgY/ml) 1 mlを加え、e)2) の試料と同じ酸の濃度になるように硝酸 (1+1) を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について1) の操作を行う。別に、空試験として全量フラスコ100 mlにイットリウム溶液 (1 µgY/ml) 1 mlを加え、e)2) の試料と同じ酸の濃度になるように硝酸 (1+1) を加え、水を標線まで加えた後、1) の操作を行って標準液について得た指示値の比を補正し、亜鉛 (Zn) の量に対する指示値とイットリウムの指示値との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

注⁽¹³⁾ 52.の注⁽¹⁸⁾による。

⁽¹⁴⁾ 52.の注⁽¹⁹⁾による。

⁽¹⁵⁾ 52.の注⁽²⁰⁾による。

⁽¹⁶⁾ 52.の注⁽²¹⁾による。

備考7. 52.の備考11.による。

5. 試料の前処理 試料の前処理操作は、各試験項目で規定するが、金属元素の試験における前処理操作は、金属元素の種類に関係なく共通するものがほとんどであるため、一括して次に規定する。ただし、金属元素のうちナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、ヒ素、クロム(VI)、水銀、溶存マンガン、溶存鉄の試験の前処理は、それぞれの試験項目において規定する。

金属元素の試験の前処理は、主として共存する有機物、懸濁物及び金属錯体の分解を目的としている。

前処理には、試料に各種の酸を加えて加熱する方法を用いるが、試料の状態や試験の種類によって適当な方法を選択する。

5.1 塩酸又は硝酸酸性で煮沸 この方法は、有機物や懸濁物が極めて少ない試料に適用する。

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

- 1) 塩酸 JIS K 8180に規定するもの。
- 2) 硝酸 JIS K 8541に規定するもの。

b) 操作 操作は、次のとおり行う。

- 1) 試料⁽¹⁾ 100 mlにつき塩酸5 ml又は硝酸5 mlを加える。
- 2) 加熱して約10分間静かに煮沸する。
- 3) 放冷後、必要に応じて水で一定量にする。

注⁽¹⁾ 溶存状態の金属元素を試験する場合には、3.2によってろ過した試料を用いる。

5.2 塩酸又は硝酸による分解 この方法は、有機物が少なく、懸濁物として水酸化物、酸化物、硫化物、りん酸塩などを含む試料に適用する。

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

- 1) 塩酸 JIS K 8180に規定するもの。
- 2) 硝酸 JIS K 8541に規定するもの。

b) 操作 操作は、次のとおり行う。

- 1) 試料⁽²⁾ をよく振り混ぜた後、直ちにビーカーにとり、試料100 mlにつき塩酸5 ml又は硝酸5 mlを加える。
- 2) 加熱して液量が約15 mlになるまで濃縮する。
- 3) 不溶解物が残った場合には、ろ紙5種Bでろ過した後、水でよく洗浄する。
- 4) 放冷後、ろ液と洗液を適当な容量の全量フラスコに移し入れ、水を標線まで加える。

注⁽²⁾ 溶存状態の金属元素を試験する場合には、3.2によってろ過した試料を用い、5.1の方法を適用する。

備考 塩酸と硝酸の混酸による分解が有利な試料の場合には、2) までの操作を行った後、室温まで放冷する。

1) で塩酸を使用したときは硝酸5 mlを、硝酸を使用したときは塩酸5 mlを加え、時計皿で覆い再び加熱し、激しい反応が終わったら時計皿を取り除き、更に加熱して窒素酸化物を追い出し、約5 mlになるまで濃縮する。この操作で酸が不足している場合は、適量の塩酸又は硝酸を加え同じ操作で加熱して溶かす。不溶解物が残った場合は、温水15 mlを加え、3) 及び4) の操作を行う。

5.3 硝酸と過塩素酸とによる分解 この方法は、酸化されにくい有機物を含む試料に適用する。

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

- 1) 過塩素酸 JIS K 8223に規定するもの。
- 2) 硝酸 JIS K 8541に規定するもの。

b) 操作 操作は、次のとおり行う。

- 1) 試料⁽³⁾ をよく振り混ぜた後、直ちにその適量をビーカー又は磁器蒸発皿にとる。
- 2) 硝酸5~10 mlを加え、加熱板上で静かに加熱して約10 ml⁽⁴⁾ になるまで濃縮し、放冷する。
- 3) 硝酸5 mlを加え、過塩素酸⁽⁴⁾ 10 mlを少量ずつ加え、加熱を続け、過塩素酸の白煙が発生し始めたら、時計皿で容器を覆い、過塩素酸が器壁を流下する状態に保って有機物を分解する。
- 4) 有機物が分解しないで残ったときは、更に硝酸5 mlを加えて3) の操作を繰り返す。
- 5) 放冷後、水を加えて液量を約50 mlに薄め、不溶解物が残った場合には、ろ紙5種Bを用いてろ過し、水で洗い、ろ液と洗液を適当な容量の全量フラスコに移し入れ、水を標線まで加える。

注⁽³⁾ ケルダールフラスコに移して分解してもよい。

(4) 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、次のことに注意する。

- i) 酸化されやすい有機物は、過塩素酸を加える前に、2) の操作によって十分に分解しておく。
- ii) 過塩素酸の添加は、必ず濃縮液を放冷した後に行う。
- iii) 必ず過塩素酸と硝酸を共存させた状態で加熱分解を行う。
- iv) 濃縮液を乾固させない。