

5.4 硝酸と硫酸とによる分解 この方法は、多種類の試料に適用⁽⁵⁾することができる。

a) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

1) 硝酸 JIS K 8541に規定するもの。

2) 硫酸 (1+1) 水1容をビーカーにとり、これを冷却し、かき混ぜながらJIS K 8951に規定する硫酸1容を徐々に加える。

b) 操作 操作は、次のとおり行う。

1) 試料⁽²⁾をよく振り混ぜ、直ちにその適量をビーカー又は磁器蒸発皿にとり、硝酸5~10 mlを加える。

2) 加熱して、液量が約10 ml⁽³⁾になったら、再び硝酸5 mlと硫酸 (1+1) 10 mlとを加え、硫酸の白煙が発生し、有機物が分解するまで加熱する。

3) 有機物の分解が困難なときは、更に硝酸10 mlを加えて2)の操作を繰り返す。

4) 放冷後、水で液量を約50 mlに薄める。不溶解物⁽⁶⁾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⁽⁵⁾ 水溶液をそのまま噴霧するフレイム原子吸光法を適用する場合には、好ましくない。

⁽⁶⁾ 鉛が含まれていて沈殿を生じる場合には、5.3又は次の操作を行う。

2)の操作を行って溶液をほとんど蒸発乾固し、水約30 mlと塩酸15 mlとを加えて加熱して溶かす。

不溶解物がある場合には、ろ紙5種Bを用いてろ過した後、温塩酸 (1+10) で洗浄する。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。

5.5 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場合の前処理 試料に含まれている有機物及び懸濁物の量、その存在状態及び適用しようとする原子吸光法、ICP発光分光分析法又はICP質量分析法などの方法を十分に考慮して5.1~5.4の方法のうち最適なものを選択して前処理する⁽⁷⁾⁽⁸⁾。

調製した試料をそのまま噴霧するフレイム原子吸光法又はICP発光分光分析法を適用する場合には、特に断らない限り試料は塩酸又は硝酸酸性⁽⁹⁾、電気加熱原子吸光法及びICP質量分析法を適用する場合は、硝酸酸性とし、適当な濃度⁽¹⁰⁾に調節する。

注⁽⁷⁾ フレイム原子吸光法又はICP発光分光分析法に先立って溶媒抽出法を適用する場合の前処理は、特に断らない限り各項目のとおりとし、妨害する可能性のある有機物その他の妨害物質を十分に分解する。

試料をそのまま噴霧するフレイム原子吸光法又はICP発光分光分析法を適用する場合には、次に示す前処理を行ってもよい。

有機物及び懸濁物が極めて少ない試料の場合は、5.1の操作を行う。有機物又は懸濁物を含む試料の一般的な前処理法としては、5.3又は5.4を適用する。この場合、白煙を十分に発生させて大部分の硫酸及び過塩素酸を除去しておく。

ICP質量分析法の場合は、酸の種類と濃度によって空試験値が無視できないことがあるので、測定する元素についてあらかじめ酸の種類と濃度の影響について調べておく。

いずれの前処理方法を適用するかは、試料に一定量の目的成分を添加して回収試験を行い、その結果に基づいて判断するとよい。

⁽⁸⁾ 2.の注⁽³⁾による。高純度の試薬には、JIS K 9901に規定する高純度試薬-硝酸、JIS K 9902に規定する高純度試薬-塩酸、JIS K 9904に規定する高純度試薬-過塩素酸、JIS K 9905に規定する高純度試薬-硫酸などがある。

⁽⁹⁾ ICP発光分光分析法の場合、硫酸酸性では試料導入量が少なく感度が悪くなることがあるから、5.4の適用はやむを得ない場合だけとする。

⁽¹⁰⁾ フレイム原子吸光法及び電気加熱原子吸光法の場合には、0.1~1 mol/l、ICP発光分光分析法においては、すず (Sn) を対象としない場合には、0.1~0.5 mol/lとする。すず (Sn) を対象とする場合には、1~1.5 mol/lとする。また、ICP質量分析法の場合には、0.1~0.5 mol/lとする。ただし、いずれの場合も検量線作成時の場合とほぼ同じ濃度とする。

○ 5 2 備考4、備考5、備考7

備考4. 銅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、次のように行うか、又は備考5.による。

試料500 ml (又は100~500 mlの一定量) をビーカーにとり、JIS K 8180に規定する塩酸10 mlを加え、約5分間煮沸する。放冷後、分液漏斗1000 ml (又は200~500 ml) に移し入れ、くえん酸水素二アンモニウム溶液 (100 g/l) 10 ml及び指示薬としてメタクレゾールパープル溶液 (1 g/l) 2, 3滴を加えた後、アンモニア水 (1+1) を溶液の色がわずかに紫になるまで加える。

ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム溶液 (10 g/l) 5 mlを加えて振り混ぜた後、JIS K 8377に規定する酢酸ブチル10~20 mlを加え、約1分間激しく振り混ぜ、静置する。酢酸ブチル層を分離し、ビーカー100 mlに入れる。水層に酢酸ブチル5 mlを加え抽出操作を繰り返す。抽出した酢酸ブチル層は先のビーカーに合わせる。加熱して酢酸ブチルを揮散させた後、JIS K 8541に規定する硝酸2 mlとJIS K 8223に規定する過塩素酸2 mlを加えて加熱し、有機物を分解する。ほとんど乾固した後、放冷する。残留物を硝酸 (1+15) 10 mlに溶かし、これを銅の定量に用いる (亜鉛、鉛、カドミウム、ニッケルなどの定量にも使用できる。)

なお、抽出した酢酸ブチル層に酢酸ブチルを加えて液量を一定量にしたもの、又は抽出条件を一定にして、1回抽出を行った酢酸ブチル層をそのまま噴霧して原子吸光分析することもできる。JIS K 8377に規定する酢酸ブチルに代え、JIS K 8903に規定する4-メチル-2-ペンタノン又は2,6-ジメチル-4-ヘプタノン (ジイソブチルケトン, DIBK) を用いてもよい。

2,6-ジメチル-4-ヘプタノンを用いる場合は、2,6-ジメチル-4-ヘプタノンは水との相互溶解がほとんどないので、その添加量は少なくともよい。

5. 試料200 mlをと、備考4.と同様に酸処理し、pHを3.5~4.0に調節する。硫酸アンモニウム溶液 (飽和) 20 mlを加える。1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム (ピロリジン-N-ジチオカルバミド酸アンモニウム) (APDC) 溶液 (10 g/l) 5 mlを加え、静かに振り混ぜた後、約3分間放置する。次に、JIS K 8903に規定する4-メチル-2-ペンタノン10 mlを加え、約3分間激しく振り混ぜ、静置する。有機層を分離し、ビーカー100 mlに入れる。水層に4-メチル-2-ペンタノン5 mlを加え、抽出操作を繰り返す。抽出した有機層は先のビーカーに合わせる。この有機層を備考4.と同様に処理し、銅の定量に用いる (亜鉛、鉛、カドミウム、ニッケルなどの定量にも使用できる。)

なお、抽出した4-メチル-2-ペンタノン層に同じ溶媒を加えて一定量としたもの、又は抽出条件を一定にして、1回抽出を行った4-メチル-2-ペンタノン層をそのまま噴霧して原子吸光分析することもできる。

4-メチル-2-ペンタノンの代わりに2,6-ジメチル-4-ヘプタノンを用いてもよい。

備考7. 準備操作 (前処理) 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、銅の濃度が低い場合には、次のように操作する。

試料500 ml (又は100~500 mlの一定量) をビーカーにとり、JIS K 8180に規定する塩酸5 mlを加え、約5分間煮沸する。放冷後、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 5) (JIS K 8371に規定する酢酸ナトリウム三水和物19.2 gとJIS K 8355に規定する酢酸3.4 mlとを水に溶かして1 lとする。) 10 mlを加え、アンモニア水 (1+1) 又は硝酸 (1+10) でpHを5.2に調節する。この溶液を分液漏斗1000 ml (又は200~500 ml) に移し、1-ピロリジンカルボジチオ酸アンモニウム溶液 (20 g/l) 2 ml、ヘキサメチレンアンモニウム-ヘキサメチレンカルバモジチオ酸 (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) のメタノール溶液 (20 g/l) 2 mlを加えて混合した後、JIS K 8271に規定するキシレンの一定量 (5~20 ml) を加えて約5分間激しく振り混ぜて静置する。水層を捨てキシレン層を共栓試験管に入れる。

また、この溶液は亜鉛、鉛、カドミウム、マンガン、鉄、ニッケル、コバルト及びバナジウムなどのそれぞれの定量及び銅との同時定量に用いることができる。

なお、この操作に用いる酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 5) は使用前に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-ヘキサメチレンカルバモジチオ酸のメタノール溶液及びキシレンを加えて振り混ぜ、精製したものとする。

亜鉛のキレート樹脂イオン交換法

1 試薬

- (1) 硝酸：有害金属測定用
- (2) 1 mol/L 硝酸
- (3) 2 mol/L 硝酸
- (4) 酢酸アンモニウム
- (5) 0.1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液：酢酸アンモニウム ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 7.7 g を精製水で溶かして全量を 1L とする (注1)。
- (6) 0.5 mol/L 酢酸アンモニウム溶液：酢酸アンモニウム ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 38.5 g を精製水で溶かして全量を 1L とする。
- (7) アンモニア水 (有害金属測定用)
- (8) 亜鉛標準液 (0.01 mg Zn/mL)

(注1) 測定対象となる重金属類の汚染が測定を妨害することのないことを確認してから使用する。

2 器具及び装置

- (1) 固相：イミノ二酢酸キレート樹脂を充填したディスク (注2) またはミニカラム (注3) で、使用前に 2 mol/L 硝酸 20 mL を 1 回、精製水 50 mL を 2 回、0.1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 (pH 5.6) 50 mL を 1 回、順次流下し、洗浄及び活性化を行う。

(注2) 市販されている。

(注3) イミノ二酢酸キレート樹脂 (200-400 メッシュ) 1 g をポリプロピレン製固相カートリッジ (8 mL 容) に充填したもの、あるいは同等の吸着容量をもつ類似品でもよい。

3 操作

- (1) 水 1000 mL またはその適量 (亜鉛として 1~40 mg を含む量) を JIS K0102 5.5 によって処理する。
- (2) (1) に酢酸アンモニウム 7.7 g を加えて溶解させる。
- (3) アンモニア水でこの溶液の pH を 5.6 に調整した後、調製した固相に加圧または吸引より流速 50~100 mL/分 (注4) で流下させる
- (4) 0.5 mol/L 酢酸アンモニア溶液 50 mL を流下させて固相カラムを洗浄する。
- (5) 固相カラムの上端から 1 mol/L 硝酸 5 mL を 2 回、緩やかに通して亜鉛を溶出させ、試験管に受ける。
- (6) 精製水を加えて 20 mL とし、これを検液とする。

(注4) ミニカラムの場合は 10~20 mL/分とする。

クロロホルムの分析法案

日本工業規格K0125（用水・排水中の揮発性有機化合物試験方法）5.1、5.2及び5.3.1に定める方法

5.1 パージ・トラップ-ガスクロマトグラフ質量分析法 この方法は、表5.1の揮発性有機化合物について同時定量法（又は個別定量法）として適用する。

試料中に不活性ガスを通気することで揮発性有機化合物を気相中に移動させトラップ管に捕集し、トラップ管を加熱して揮発性有機化合物を脱着し、冷却凝集装置で冷却凝縮（クライオフォーカス）させ、ガスクロマトグラフ質量分析計に導入するか、トラップ管に捕集し、引き続きトラップ管を加熱して揮発性有機化合物を分離し、ガスクロマトグラフ質量分析計に導入して検出には選択イオン検出法（SIM）又はこれと同等の方法を用い、各々の選択イオンのクロマトグラムを測定して、揮発性有機化合物の濃度を求める方法である。この場合の定量範囲及び繰返し分析精度は、表5.1のとおりである。

表5.1 対象物質とその定量範囲及び繰返し分析精度の一覧

対象物質	定量範囲 ng	繰返し分析精度 %
ジクロロメタン (CH ₂ Cl ₂)	0.5~250	10~20
ジブロモクロロメタン (CHBr ₂ Cl)	0.5~250	10~20
テトラクロロメタン (四塩化炭素) (CCl ₄)	0.5~250	10~20
トリクロロメタン (クロロホルム) (CHCl ₃)	0.5~250	10~20
トリプロモメタン (プロモホルム) (CHBr ₃)	0.5~250	10~20
プロモジクロロメタン (CHBrCl ₂)	0.5~250	10~20
1,2-ジクロロエタン (CH ₂ ClCH ₂ Cl)	0.5~250	10~20
1,1,1-トリクロロエタン (CH ₃ CCl ₃)	0.5~250	10~20
1,1,2-トリクロロエタン (CHCl ₂ CH ₂ Cl)	0.5~250	10~20
1,1-ジクロロエテン (CCl ₂ =CH ₂)	0.5~250	10~20
<i>cis</i> -1,2-ジクロロエテン (<i>cis</i> -CHCl=CHCl)	0.5~250	10~20
<i>trans</i> -1,2-ジクロロエテン (<i>trans</i> -CHCl=CHCl)	0.5~250	10~20
テトラクロロエテン (CCl ₂ =CCl ₂)	0.5~250	10~20
トリクロロエテン (CHCl=CCl ₂)	0.5~250	10~20
1,2-ジクロロプロパン (CH ₃ CHClCH ₂ Cl)	0.5~250	10~20
<i>cis</i> -1,3-ジクロロ-1-プロペン (<i>cis</i> -ClCH=CHCH ₂ Cl) (1)	0.5~250	10~20
<i>trans</i> -1,3-ジクロロ-1-プロペン (<i>trans</i> -ClCH=CHCH ₂ Cl) (1)	0.5~250	10~20
1,4-ジクロロベンゼン (<i>p</i> -ジクロロベンゼン) (C ₆ H ₄ Cl ₂)	0.5~250	10~20
1,2-ジメチルベンゼン (<i>o</i> -キシレン) [<i>o</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂] (2)	0.5~250	10~20
1,3-ジメチルベンゼン (<i>m</i> -キシレン) [<i>m</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂] (2)	0.5~250	10~20
1,4-ジメチルベンゼン (<i>p</i> -キシレン) [<i>p</i> -C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂] (2)		
ベンゼン (C ₆ H ₆)	0.5~250	10~20
メチルベンゼン (トルエン) (C ₆ H ₅ CH ₃)	0.5~250	10~20

(いずれも装置、測定条件によって定量範囲は異なる。)

注(1) 1,3-ジクロロ-1-プロペンの定量では*cis*-形及び*trans*-形をそれぞれ測定して、その含量で表示する。

(2) キシレンの定量では1,3-ジメチルベンゼン (*m*-キシレン) 及び1,4-ジメチルベンゼン (*p*-キシレン) の含量と1,2-ジメチルベンゼン (*o*-キシレン) をそれぞれ測定して、その含量で表示する。

備考1. この試験方法において、環境からの汚染として建物の空調設備からのものが考えられるので、循環方式の場合には、特に注意して汚染を避ける工夫を行う。

(I) 試薬 試薬は、次のものを用いる。

(a) 水 2.(8)による。

(b) メタノール JIS K 8891に規定するもの(3)。

(c) ジクロロメタン標準液 (200 mg CH₂Cl₂/ml) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。これにJIS K 8161に規定するジクロロメタン約7.6 ml(4)を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める(5)。

(d) ジブロモクロロメタン標準液 (200 mg CHBr₂Cl/ml) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。ジブロモクロロメタン約4.2 ml(4)を手早く加えて密栓し、その質量を測定

- する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める⁽⁵⁾。
- (e) テトラクロロメタン (四塩化炭素) 標準液 (200 mg CCl_4/ml) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。JIS K 8459に規定する四塩化炭素約6.3 ml⁽⁴⁾を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める⁽⁵⁾。
- (f) トリクロロメタン (クロロホルム) 標準液 (200 mg CHCl_3/ml) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。JIS K 8322に規定するクロロホルム約6.8 ml⁽⁴⁾を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める⁽⁵⁾。
- (g) トリブロモメタン (プロモホルム) 標準液 (200 mg CHBr_3/ml) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。トリブロモメタン (プロモホルム) 約4.1 ml⁽⁴⁾を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める⁽⁵⁾。
- (h) プロモジクロロメタン標準液 (200 mg $\text{CHBrCl}_2/\text{ml}$) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。プロモジクロロメタン約5.1 ml⁽⁴⁾を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める⁽⁵⁾。
- (i) 1,2-ジクロロエタン標準液 (200 mg $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}/\text{ml}$) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。JIS K 8465に規定する1,2-ジクロロエタン約7.9 ml⁽⁴⁾を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める⁽⁵⁾。
- (j) 1,1,1-トリクロロエタン標準液 (200 mg $\text{CH}_3\text{CCl}_3/\text{ml}$) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。1,1,1-トリクロロエタン約7.5 ml⁽⁴⁾を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める⁽⁵⁾。
- (k) 1,1,2-トリクロロエタン標準液 (200 mg $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}/\text{ml}$) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。1,1,2-トリクロロエタン約7 ml⁽⁴⁾を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める⁽⁵⁾。
- (l) 1,1-ジクロロエテン標準液 (200 mg $\text{CCl}_2=\text{CH}_2/\text{ml}$) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。1,1-ジクロロエテン約8.3 ml⁽⁴⁾を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める⁽⁵⁾。
- (m) *cis*-1,2-ジクロロエテン標準液 (200 mg *cis*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}/\text{ml}$) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。*cis*-1,2-ジクロロエテン約7.8 ml⁽⁴⁾を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める⁽⁵⁾。
- (n) *trans*-1,2-ジクロロエテン標準液 (200 mg *trans*- $\text{CHCl}=\text{CHCl}/\text{ml}$) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。*trans*-1,2-ジクロロエテン約7.9 ml⁽⁴⁾を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める⁽⁵⁾。
- (o) テトラクロロエテン標準液 (200 mg $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2/\text{ml}$) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて密栓し、その質量を測定する。テトラクロロエテン約6.2 ml⁽⁴⁾を手早く加えて密栓し、その質量を測定する。次に、メタノールを標線まで加える。この溶液の濃度は、前後の質量の差から求める⁽⁵⁾。
- (p) トリクロロエテン標準液 (200 mg $\text{CHCl}=\text{CCl}_2/\text{ml}$) 全量フラスコ50 mlにメタノール約40 mlを入れて