

マンガンの測定法

日本工業規格 K 0 1 0 2 (工場排水試験方法) 56. 2、56. 3、56. 4、56. 5に定める方法(準備操作は規格によるほか、海水などを分析する場合にあっては、必要に応じ試料を希釈することとする。)

56.2 フレーム原子吸光法 試料を前処理した後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、マンガンによる原子吸光を波長279.5 nmで測定してマンガンを定量する。

定量範囲: Mn 0.1~4 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) マンガン標準液 (10 µgMn/ml) 56.1 a) 4) のマンガン標準液 (0.1 mgMn/ml) 50 mlを全量フラスコ500 mlにとり、硝酸(1+1) 10 mlを加え、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) フレー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) マンガン中空陰極ランプ

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3. 溶解マンガンを定量する場合には、3.2によってろ過した試料(ただし、ろ過にはろ紙5種Cを用いる。)の重量をとり、5.5によって処理する。

4. マンガンの濃度が低い場合には、備考2.に基づいて処理し、マンガンを連続分離する。沈殿は少量の過酸化水素(1+10)を加えた塩酸(1+2)の少量に溶かし、ろ紙は温水で洗浄する。ろ液と洗液を合わせ、0.1~1 mol/lの塩酸酸性溶液の一定量とする。又は52.の備考5.に基づいて操作してもよい。この場合には、pH 4.5~5.0で抽出する。

なお、マンガンの1-ピロリジンカルボジチオ酸錯体(APDC錯体)は水層に移行しやすいので、抽出及び層分離は手早く行う。

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、フレーム中に噴霧し、波長279.5 nmの指示値(%)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) 検量線からマンガンの量を求め、試料中のマンガンの濃度(mgMn/l)を算出する。

検量線 マンガン標準液(10 µgMn/ml) 1~40 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指示値を補正し、マンガン (Mn) 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(7) 吸光度又はその比例値

備考5. シリカを多量に含む場合には、干渉抑制剤としてカルシウム (又はマグネシウム) を200 mg/l濃度加えておくことよい。

56.3 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、マンガンによる原子吸光を波長279.5 nmで測定してマンガン含量を定量化する。

定量範囲: Mn 1~30 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6. 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) マンガン標準液 (1 µgMn/ml) 56.2.a)1) のマンガン標準液 (10 µg/ml) 10 mlを全量フラスコ100 mlにとり、硝酸 (1+1) 2 mlを加え、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) 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 蒸気浴又は耐熱金属製のもの
- 3) マンガン中空能率ランプ
- 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。
備考7. 共存マンガン含量を定量化する場合には、備考8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 0131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 (500~800 °C, 30~40秒間) し、次に、原子化 (2000~2700 °C, 4~6秒間) し、波長279.5 nmの指示値 (7) を読み取る (7)。
- 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) 検量線からマンガンの量を求め、試料中のマンガンの濃度 (µgMn/l) を算出する。

検量線 マンガン標準液 (1 µgMn/ml) 0.1~3 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指示値を補正し、マンガン (Mn) 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(7) 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変わることがある。

(7) 引き続き少なくとも1) の操作を3回繰り返す。指示値が合うことを確認する。

5.6.4 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、マンガンによる発光を波長257.610 nmで測定してマンガンを定量する。

定量範囲: Mn 10~200 µg/l, 0.2~5 mg/l。繰返し分析精度: 変動係数で2~10% (製法、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) マンガン標準液 (10 µgMn/ml) 5.6.2 a) 1) 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] 5.2.4 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8. 検出マンガンを定量する場合には、備考3.による。

9. 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、マンガンの濃度が低い場合には、5.2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257.610 nmの発光強度を測定する^(*) ⁽¹²⁾ ⁽¹³⁾。

- 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) 検量線からマンガンの量を求め、試料中のマンガンの濃度 (µgMn/l) を算出する。

検量線 マンガン標準液 (10 µgMn/ml) 0.1~2 ml (又は2~50 ml) ⁽¹²⁾ ⁽¹³⁾ 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、マンガン (Mn) 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^(*) 波長の異なる2本のスペクトル線を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 µgY/ml) [4.7.の注^(*) 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257.610 nmと同時に371.029 nm (イットリウム) の発光強度を測定し、マンガンとイットリウムとの発光強度の比を求める。

別に、マンガン標準液 (10 µgMn/ml) 0.1~2 ml (又は2~50 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 µgY/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257.610 nmと同時に371.029 nmの発光強度を測定し、マンガンの濃度に対するマンガン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比に相当するマンガンの量を求め、試料中のマンガンの濃度 (µgMn/l) を算出する。

- (12) 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。

(11) 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。

(12) 備考9.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、マンガン標準液 (10 µgMn/ml) を適当な濃度 (0.1~1 µgMn/ml) に薄め、その0.2~4 ml (又は4~100 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9.及びd) 1) と2) の操作を行ってマンガン (Mn) の量と発光強度の関係線を作成する。

(13) 銅、亜鉛、鉛、カドミウム、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, 6 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。

56.5 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、マンガン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、マンガン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マンガンを定量する。

定量範囲: Mn 0.5~25 µg/l, 10~500 µg/l, 繰返し分析精度: 変動係数で2~10 % (概説, 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 JIS K 0657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-硝酸を用いて調整する。
- 3) イットリウム溶液 (1 µgY/ml) (14) 52.5 a) 5) による。
- 4) マンガン標準液 (1 µgMn/ml) 56.3 a) 2) による。
- 5) マンガン標準液 (50 ngMn/ml) マンガン標準液 (1 µgMn/ml) 50 mlを全量フラスコ1000 mlにとり、硝酸 (1+1) 1.5 mlを加え、水を標線まで加える。使用時に調整する。
- 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 (14) 52.の注 (14) 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10. 52.の備考8.による。
11. 52.の備考9.による。
12. 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 (14)。

- 1) 試料を5.5によって処理する。
- 2) c) 1) で処理した試料の適量 (Mn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 (14) 52.の注 (14) による。
備考13. 溶存マンガンを定量する場合には、備考8.によって処理した後、2) を行う。

d) 操作 操作は、次のとおり行う (14)。

- 1) ICP質量分析装置を作動できる状態にし、c) 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マンガンとイットリウムの質量/荷電数 (17) における指示値 (14) を読み取り、マンガンの指示値とイットリウムの指示値との比を求める。

2) 空試験値として、c)1)での試料と同量の水をとり、試料と同様にc)及びd)1)の操作を行ってマンガンの指示値とイットリウムの指示値との比を求め、試料について得たマンガンとイットリウムとの指示値を補正する。

3) 検量線からマンガンの量を求め、試料中のマンガンの濃度 ($\mu\text{gMn/l}$) を算出する。

検量線 マンガン標準液 (50 $\mu\text{gMn/ml}$ 又は1 $\mu\text{gMn/ml}$) 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 $\mu\text{gY/ml}$) 1 mlを加え、c)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 $\mu\text{gY/ml}$) 1 mlを加え、c)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、マンガン (Mn)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⁽¹⁷⁾ 52.の注⁽¹⁶⁾による。

⁽¹⁷⁾ 52.の注⁽¹⁸⁾による。

⁽¹⁸⁾ 52.の注⁽¹⁹⁾による。

⁽¹⁹⁾ 52.の注⁽²⁰⁾による。

備考14. 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、懸濁物及び金属結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宜な方法を選択する。

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、硫化物、砒化物、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、直ちにピーカーにとり、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、ろ液と洗液を適量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、高温まで放冷する。

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済ます。不溶解物が残った場合は、蒸水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、直ちにその適量をピ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、ろ液と洗液を適量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) ケルゲ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。

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⁽⁷⁾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⁽⁷⁾をよく振り混ぜ、直ちにその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⁽⁷⁾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に稀める。不溶解物⁽⁷⁾が残った場合には、ろ紙5種Bを用いてろ過し、水で洗い、ろ液と洗液を適量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⁽⁷⁾ 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。

(7) 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燥し、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、塩酸(1+10)で洗浄する。放冷後、ろ液と洗液を適量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無機物の量、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⁾。

同量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⁾に調製する。

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液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。

有機物及び無機物が極めて少ない試料の場合は、5.1の操作を行う。有機物又は無機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⁽⁷⁾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はほぼ同じ濃度とする。

○52 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ブルー溶液 (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に規定する過硫酸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。四價物を硝酸 (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定量に一定量にしたもの、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-ピロリジニ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-ピロリジニ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ボジチオ酸 (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試験試管に入れる。

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-ピロリジニ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ボ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。