

要調査項目等調査マニュアル

平成 24 年 2 月

環境省 水・大気環境局 水環境課

要調査項目等調査マニュアルの策定に当たって

水環境を経由した多種多様な化学物質からの、人の健康や生態系に有害な影響を与えるおそれを低減するため、あらかじめ系統的、効率的に対策を進める必要があるとの認識のもと、調査を進める際に優先的に知見の集積を図るべき物質のリストとして「水環境の保全に向けた取り組みのための要調査項目リスト」を平成 10 年 6 月に作成した。

これら、選定された要調査項目の調査は、微量測定を要求され、高度な測定技術等が必要である。しかしながら、測定方法の詳細について標準化されていないため、要調査項目の調査実施に当たっては、測定方法の確立が必要である。

そこで、これら要調査項目等に係る測定方法等について、平成 11 年 12 月以降順次、対象項目を変えてマニュアルを策定してきており、今般、知見の集積や測定方法の検討を進めた結果を本マニュアルとしてとりまとめた。

本マニュアルの作成にあたっては、以下の有識者等からなる検討会を設け、御指導、御助言をいただいた。

平成 24 年 2 月
環境省水・大気環境局水環境課

(所属は平成 23 年当時)

氏名	所属	役職
森田 昌敏	国立大学法人愛媛大学農学部	客員教授
西村 哲治	国立医薬食品衛生研究所生活衛生化学部	部長
小森 行也	独立行政法人土木研究所水環境研究グループ水質チーム	総括主任研究員
佐々木裕子	明治薬科大学	客員研究員
柴田 康行	独立行政法人国立環境研究所環境計測研究センター	上級主席研究員
田尾 博明	独立行政法人産業技術総合研究所環境管理技術研究部門	部門長
小泉 義彦	大阪府立公衆衛生研究所衛生化学部生活環境課	主任研究員
福嶋 実	国立大学法人愛媛大学農学部	客員教授 (非常勤講師)
鶴川 正寛	財団法人ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター 安全科学科	主任研究員
吉永 淳	国立大学法人東京大学大学院新領域創成科学研究科環境 システム学専攻	准教授

は座長。

要調査項目について <http://www.env.go.jp/water/chosa/index.html>

目 次

調査対象物質一覧表.....	1
分析法	2
. ピリジンの分析法	2
. ニッケルの分析法.....	9

. 調査対象物質一覧表

調査対象物質及びその分析法

番号	要調査項目 別番号	物質名	分析法
----	--------------	-----	-----

1. ピリジン

1	206	ピリジン	水質：固相抽出 GC/MS
---	-----	------	---------------

2. ニッケル

2	-	ニッケル	水質：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、 ICP 質量分析法
---	---	------	--

. 分析法

. ピリジンの分析法

1 対象物質

ピリジン

2 目標検出下限値及び定量下限値

本分析法の目標検出下限値及び目標定量下限値を表 1 に示す。

表 1 目標検出下限値及び定量下限値

	水質 (µg/L)	
	目標検出下限値	目標定量下限値
ピリジン	12	35

3 分析法の概要

分析法は、固相抽出 GC/MS 法である。水質試料中のピリジンの分析に適用する。試料にサロゲート内標準液を添加し、固相抽出を行う。ジクロロメタンで溶出し、定容後、シリンジスパイク内標準液を添加したものを検液として、GC/MS で定量する。

4 試薬、器具及び装置

(1) 試薬

- ・標準物質：市販脱水品（99.5%以上）
- ・サロゲート内標準物質：ピリジン- d_5 （99.8 atom % D）
- ・シリンジスパイク内標準物質：クメン- d_{12} 標準品（注 1）
- ・水：日本工業規格 K 0557 に規定する A1～A4 の水（注 2）
- ・アセトン：残留農薬・PCB 試験用
- ・ヘキサン：残留農薬・PCB 試験用
- ・ジクロロメタン：残留農薬・PCB 試験用
- ・硫酸ナトリウム：残留農薬・PCB 試験用
- ・固相抽出カートリッジカラム（注 3）：ODS 系、プレカラムとして使用
- ・固相抽出カートリッジカラム（注 4）：活性炭、抽出カラムとして使用

(2) 器具・装置

- ・ガラス器具類：使用前に水で洗浄した後、更にアセトン、次いでヘキサンで洗浄し、乾燥したものを使用する。

- ・固相抽出用器具：カートリッジ、コンセンレーター、注射筒等
- ・ガスクロマトグラフ/質量分析計：キャピラリーカラムを装着できるもの

5 試料の採取・運搬

水質試料は細口褐色ガラス瓶（内容積は 500～1000 mL 程度。金属キャップ付き）に、試料水で内部を 2～3 回共洗い後、泡立てないように静かに容器に流し入れて満水にし、直ちに密栓する。密栓の後、容器中に気泡が無いことを確認する。採取した試料は冷蔵状態で試験室まで運搬し、すみやかに分析する。

また、試料容器のガラス瓶は、洗剤、水、アセトン、ヘキサンの順で洗浄し、乾燥後密栓したものを使用する。

6 試験操作

(1) 前処理及び試験液の調製

- (ア) 試料を振り混ぜ均一化した後、100 mL を分取し、サロゲート内標準液としてピリジン- d_5 内標準液（1,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）を加える（例えば各 20 μL ）。その後、加圧法により試料を固相カートリッジカラム（前段 ODS 系カラム、後段活性炭カラム）（注 5）に 5～10 mL/分で通す。
- (イ) 試料を通水後、前段カラムを取り除き、後段カラムを注射筒（10 mL）で 10 mL ほど通気して固相カラム内の水分を取り除く。さらに窒素パージを 20 分間程行い、脱水後、ジクロロメタン 6 mL でバックフラッシュ溶出する（注 6）。溶出流量は一滴/秒程度とする。
- (ウ) この溶出液にジクロロメタンを加え 20 mL に定容する。その後、シリンジスパイク内標準液を添加し、無水硫酸ナトリウム 3 g を加えて脱水し、測定用バイアルに分取したものを試験液とする。

(2) 空試験液の調製

試料と同量の精製水を用いて、「6 試験操作（1）前処理及び試験液の調製」に従って試料と同様の処理をして得た試験液を空試験液とする。

(3) 検量線作成用標準液の調製

対象物質及びサロゲート内標準物質はそれぞれ 100 mg を精秤してアセトンで正確に 100 mL に定容し、1,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ の標準原液及びサロゲート内標準原液を調製する。また、シリンジスパイク内標準物質は 50 mg を精秤してジクロロメタンで正確に 50 mL に定容し、1,000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ のシリンジスパイク内標準原液を調製する。

標準原液及びサロゲート内標準原液は適宜アセトンで希釈し、標準液は 5 段階以上になるようにジクロロメタン溶液として調製する。サロゲート内標準液は各標準液に一定濃度で調製する。また、各標準液にシリンジスパイク内標準液として、クメン- d_{12} を一定濃度となるよう添加する。

これを検量線作成用標準液とし、それぞれの一定量（試験液と同量。例えば、1 μL ）を GC/MS に注入する。

(4) 測定

- (ア) GC/MS 測定条件の例

(a) GC

- ・カラム：ポリエチレングリコール化学結合型（内径 0.32 mm、長さ 60 m、膜厚 1.0 μm 程度）カラム又は同等以上の分離性能をもつもの（注 7）
- ・キャリアガス：ヘリウム、1.5 mL/min
- ・カラム温度：40 (1min) 5 /min 130 (0min) 10 /min 230 (0 min)
- ・注入口温度：200
- ・注入方法：スプリットレス（パージ開始時間 2 min）
- ・注入液量：1 μL

(b) MS

- ・イオン源温度：230
- ・イオン化法：EI
- ・検出モード：SIM

(c) 測定イオン

対象物質、サロゲート内標準物質及びシリンジスパイク内標準物質の測定イオンを表 2 に示す。

表 2 対象物質、サロゲート内標準物質及びシリンジスパイク内標準物質の測定イオン（注 8）

物質名	定量イオン (m/z)	確認イオン (m/z)
ピリジン	79	51
ピリジン- d_5	84	56
クメン- d_{12}	114	132

(イ) 検量線（注 9）（注 10）

検量線作成用標準液の一定量を GC/MS に注入して、対象物質とサロゲート内標準物質の面積比を求め、検量線を作成する。

(ウ) 試料液の測定

測定用試料液の一部を GC/MS に注入する。対象物質とサロゲート内標準物質の各測定イオンの面積を求める。

7 同定、定量及び計算

(1) 同定

対象物質、サロゲート内標準物質及びシリンジスパイク内標準物質について、定量イオン及び確認イオンが、検量線作成に用いた標準物質の保持時間の ±5 秒以内に出現し（注 11）確認イオンの強度比が検量線作成に用いた標準物質における強度比の ±20 % 以下であれば、対象物質などが存在していると見なす。

(2) 定量及び計算

対象物質及びサロゲート内標準物質のピーク面積比ならびにサロゲート内標準物質の添加量が

ら、あらかじめ作成した検量線を用いて、対象物質の量を求め、次式によって試料中の濃度を計算する。

$$\text{濃度}(\mu\text{g/L}) = (\text{検出量}(\text{ng}) - \text{空試料液の検出量}(\text{ng}) (\text{注 12})) / \text{試料量}(\text{mL})$$

8 分析精度管理

要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）平成 20 年 3 月の「 . 分析精度管理」に従い、標準作業手順を設定し、器具・装置の性能評価と維持管理を徹底し、その結果を記録しなければならない。

9 結果の表示

結果には、用いた試験方法、試料量、濃縮条件（例えば、濃縮量、カラムクロマトグラフ分離の有無等）、ガスクロマトグラフ質量分析計の測定条件、ガスクロマトグラフィーへの導入量、ピリジンの測定結果、サロゲート内標準物質の回収率等を記載する。

10 注意事項

- （注 1）内標準物質には測定対象物質を妨害せず、安定して検出されるものを使用する。また、測定対象物質の保持時間と大きく離れないものが望ましい。ここではクメン- d_{12} を使用した。
- （注 2）使用前に空試験を行い、対象物質の分析に影響がないことを確認する。
- （注 3）ODS 系固相カートリッジカラムとして、GL サイエンス製 InertSep[®] C18、ウォーターズ社製の Sep-Pak[®] C18、等がある。これらのカラムはピリジンの吸着力が強いものや、ピリジンを多量に含むものがあり、製品や Lot 毎にチェックして使用する。（備考 1）
- （注 4）活性炭固相カートリッジカラムとして、ウォーターズ社製の Sep-Pak[®] AC-2、GL サイエンス製 InertSep[®] Active Carbon 等がある。これらのカラムはピリジンの吸着力が強いものがあり、製品や Lot 毎にチェックして使用する。（備考 1）
- （注 5）使用前にそれぞれの固相カラムにジクロロメタン約 10 mL、アセトン約 10 mL、次いで精製水約 10 mL を通して洗浄する。
- （注 6）事前に試料量と同量の精製水に既知量の対象物質を添加し、固相抽出を行い、対象物質の溶出に必要なジクロロメタン量を確認しておく。
- （注 7）ここでは DB-Waxetr を使用した。（備考 1）
- （注 8）ピリジンの確認イオン $m/z=51$ はサロゲート物質からのフラグメントイオンの影響を受けるため、サロゲート物質の添加量は対象物質の定量に影響を与えないレベルで使用する。参考資料にピリジンとピリジン- d_5 のマススペクトルを示す。
- （注 9）検量線の切片は限りなく 0（ゼロ）に近づける。
- （注 10）検量線の R^2 は 0.990 以上（0.995 以上が望ましい）であることを確認する。これ以下の場合は、測定条件の見直しや検量線の範囲を狭くする等して、再度作成する。
- （注 11）測定用試料中に夾雑物が多い場合には、保持時間が変わることがあるので注意する。
- （注 12）空試料液における検出値が空試験に用いた水以外の試料に由来する場合は、空試料液の

検出量を差し引くこと。

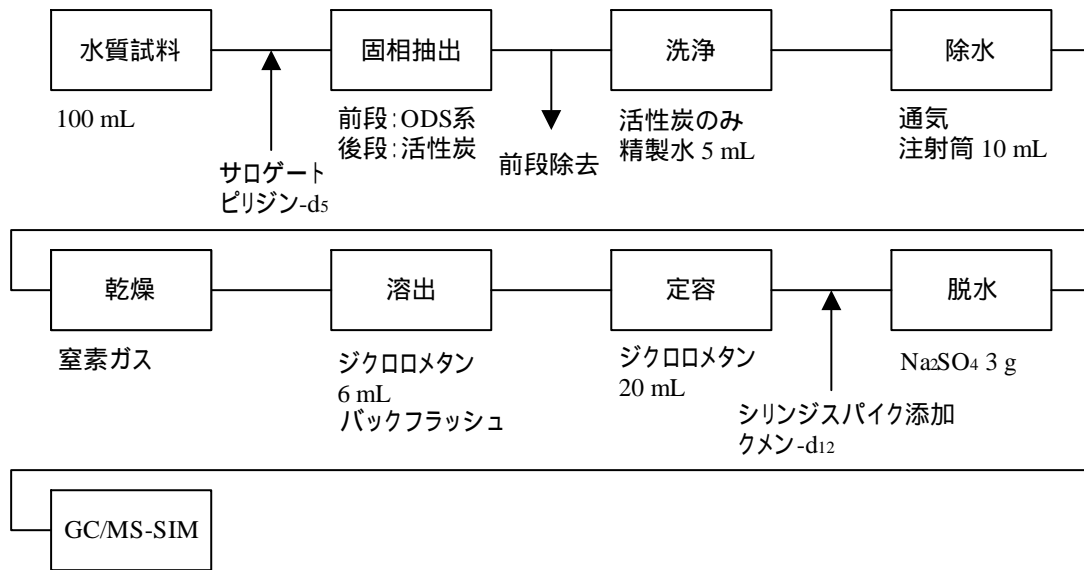
(備考 1) ここに示す商品は、このマニュアル使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして例示したが、これを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

(備考 2) この測定方法における用語の定義その他で、この測定方法に定めのない事項については日本工業規格に定めるところによる。

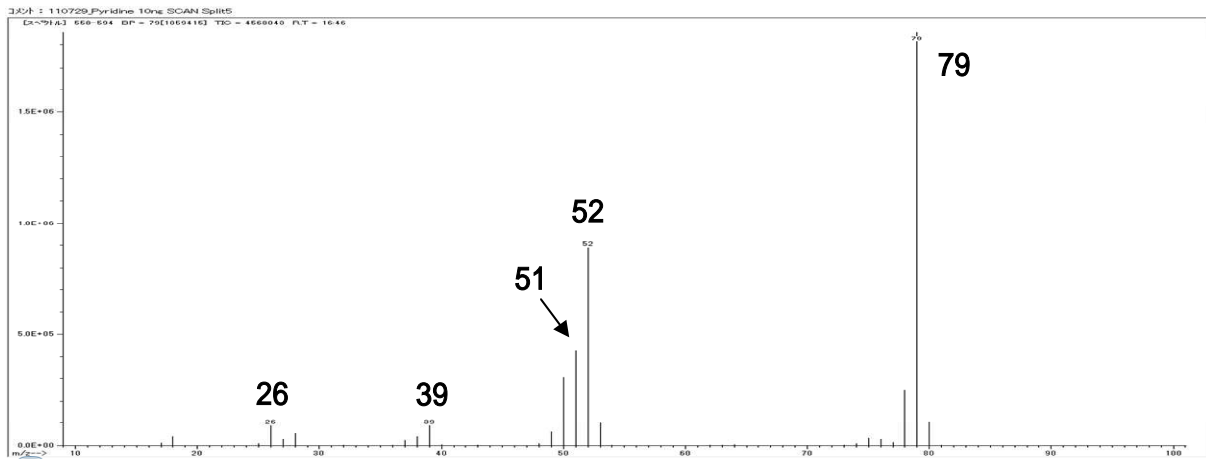
参考文献

- 1)環境庁水質保全局水質管理課(2000):「要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)平成12年12月」
．分析法、
．水溶性物質の分析法(活性炭抽出法)
- 2)環境庁環境保健部環境安全課(1998):「化学物質と環境 平成9年度 化学物質分析法開発調査報告書 平成10年5月」
、ピリジン
- 3)環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課(2009):「化学物質環境実態調査実施の手引き(平成20年度版)平成21年3月」
- 4)環境省水・大気環境局水環境課(2008):「要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)平成20年3月」
．分析精度管理

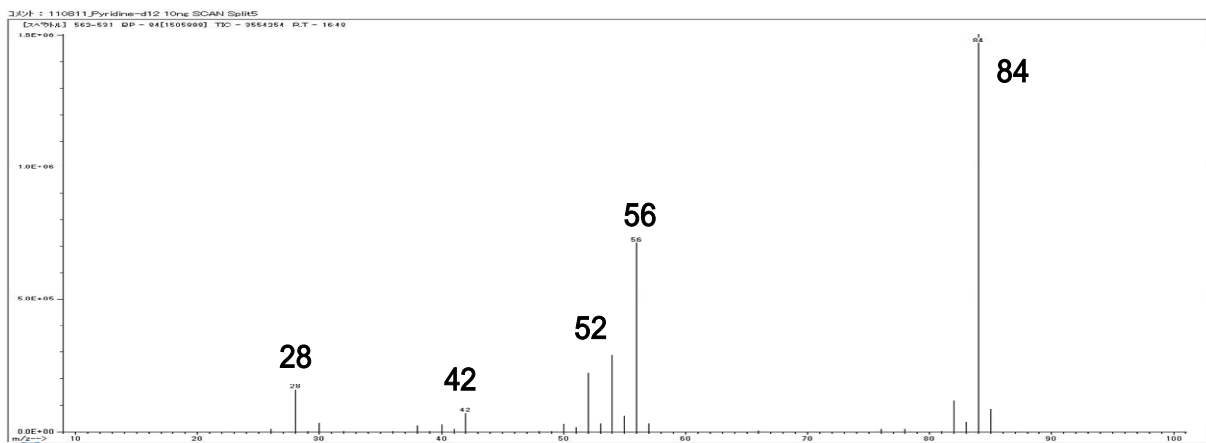
分析法フローチャート



参考資料: ピリジンとピリジン- d_5 のマススペクトル



ピリジンのマススペクトル



ピリジン- d_5 のマススペクトル

ニッケルの分析法

1 対象物質

ニッケル

2 目標検出下限値及び定量下限値

本分析法の目標検出下限値及び目標定量下限値を表 1 に示す。

表 1 目標検出下限値及び定量下限値

	水質 (µg/L)	
	目標検出下限値	目標定量下限値
ニッケル	2	5

3 分析法の概要

水質試料中のニッケルの分析に適用し、表 2 のいずれかの方法によりニッケルの測定を行う。

表 2 分析法の一覧表

	測定法
ニッケル	フレイム原子吸光法 (キレート樹脂による前処理が必要) 電気加熱原子吸光法 ICP 発光分光分析法 (キレート樹脂による前処理が必要) ICP 質量分析法

- ・フレイム原子吸光法：試料を前処理した後、空気 - アセチレンフレイムにより原子化し、ニッケルによる原子吸光を測定して定量する。
- ・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各元素による原子吸光を測定して定量する。
- ・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、各元素による発光を測定して定量する。
- ・ICP 質量分析法：試料を前処理した後、内標準元素を加え、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、各元素と内標準元素のそれぞれの質量 / 電荷数におけるイオンの個数を測定し、各元素のイオンの個数と内標準元素のイオンの個数との比を求めて定量する。

4 試薬、器具及び装置

(1) 試薬 (注 1)

- ・ニッケル：市販の容量分析用標準元素 (99.9% 以上) または市販のニッケル標準液 (混合標準液を含む (注 2)) (濃度の精度が ±1% のもの)

- ・超純水：日本工業規格 K 0211 に定めるもの。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。
- ・硝酸：有害金属測定用又は同等品（注3）
- ・塩酸：有害金属測定用又は同等品
- ・過塩素酸：有害金属測定用又は同等品
- ・硫酸：有害金属測定用又は同等品
- ・メタノール：日本工業規格 K 8891に定めるもの
- ・アセトン：日本工業規格 K 8034に定めるもの
- ・2 mol/L 硝酸：硝酸（注3）に超純水を加え調整したもの
- ・酢酸アンモニウム：日本工業規格 K 8359に定めるもの
- ・アンモニア水：日本工業規格 K 8085に定めるもの
- ・酢酸アンモニウム溶液（0.1 mol/L）：酢酸アンモニウム7.708 gを超純水900 mLで溶かし、硝酸もしくはアンモニア水によりpH 5.5に調整した後、超純水を加えて全量1000 mLとする（注4）
- ・酢酸アンモニウム溶液（0.5 mol/L）：酢酸アンモニウム38.54 gを超純水900 mLで溶かし、硝酸もしくはアンモニア水によりpH 5.5に調整した後、超純水を加えて全量1000 mLとする（注4）

(2) 器具・装置

(ア) 器具（注5）

- ・キレート樹脂（注6）：イミノ二酢酸キレート樹脂を固定したディスク（注7）（注8）または充填したカートリッジ。あるいはポリアミノポリカルボン酸型キレート樹脂を充填したカートリッジ（注9）
- ・ガラス製ビーカー又はテフロン製ビーカー：容量1000 mL以上のもの。容量2000 mLのものが望ましい。
- ・固相抽出器具：マニホールド、ガラスファンネル、ガラスサポートベースなど
- ・受器：容量20 mL以上のもの
- ・全量フラスコ：20 mLのもの

(イ) 装置

(a) フレーム原子吸光法

- ・フレーム原子吸光分析装置：空気 - アセチレンフレーム方式でバックグラウンド補正が可能なもの
- ・ニッケル中空陰極ランプ

(b) 電気加熱原子吸光法

- ・電気加熱原子吸光分析装置：電気加熱炉方式でバックグラウンド補正が可能なもの
- ・ニッケル中空陰極ランプ
- ・プッシュボタン式液体用微量体積計または自動注入装置

(c) ICP 発光分光分析法

- ・同時多元素分析型 ICP 発光分光分析装置またはシーケンシャル型 ICP 発光分光分析装置：バックグラウンド補正が可能なもの

(d) ICP 質量分析法

- ・ICP 質量分析装置

5 試料の採取・運搬

水質試料は、予め水洗、硝酸(1+10)または塩酸(1+5)による酸洗浄を行い、超純水で濯いだポリエチレン、ポリプロピレン等の合成樹脂製容器を用い、氷冷・遮光して、実験室へ持ち帰る。分析操作は可能な限り速やかに行い、やむを得ず保管が必要な場合は、冷暗所(4)に置く。

なお、試料採取、運搬、調製にかかわる手順等の詳細は、要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)平成20年3月の「 。試料の採取、運搬、調製にかかわる一般事項」に従う。

6 試験操作及び同定、定量

(1)前処理

(ア)酸処理

共存物質により妨害を除去するための前処理方法として、JIS K 0102「工場排水試験方法」には、元素定量のための前処理方法が記載されている。これら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おり、元素によらずほぼ共通の方法である。試料の状態によって以下(a)～(d)の方法があげられている。なお、溶存状態の成分のみを分析する場合には、採水直後にろ紙(たとえば5種C)、メンブランフィルターなどでろ過し、最初の約50 mLを捨て、その後のろ液を試料として分析する。

(a) 塩酸または硝酸酸性で煮沸

有機物や懸濁物質がきわめて少ない試料に適用する。

試料 100 mL につき塩酸 5 mL または硝酸 5 mL の割合で加える。

加熱して約 10 分間沸騰させる。

放冷後、必要に応じて超純水で一定量にする。

(b) 塩酸または硝酸による分解

有機物が少なく、懸濁物質として水酸化物、酸化物、硫化物、リン酸塩などを含む試料に適用する。

試料をよく振り混ぜた後、直ちに分取し、試料 100 mL につき塩酸 5 mL または硝酸 5 mL の割合で加える。

加熱して液量が約 15 mL になるまで濃縮する。

不溶解物が残った場合はろ過し、超純水でよく洗浄する。

ろ液と洗液を合せて一定量にする。

(c) 硝酸と過塩素酸による分解

酸化されにくい有機物を含む試料に適用する。

試料をよく振り混ぜた後、適量をビーカー等にとり、硝酸 5～10 mL を加える。

ホットプレート上で加熱濃縮し、液量が10 mL 程度になったら放冷し、硝酸5 mLを加え、過塩素酸(60%)10 mLを少量ずつ加える。

過塩素酸の白煙を生ずるまで加熱を続け、その後時計皿などで覆いをして加熱を続ける。有機物の分解が完全に終了するまで、を繰り返し行う。

放冷後、超純水を加え、不溶解物が残った場合はろ過後よく洗浄し、ろ液と洗液を合せて一定量とする。

(d) 硝酸と硫酸による分解

この方法は多種類の試料の前処理として適用できる。

試料をよく振り混ぜた後、適量をビーカー等にとり、硝酸5~10 mLを加える。

ホットプレート上で加熱濃縮し、液量が10 mL 程度になったら放冷し、硝酸5 mLと硫酸(1+1)10 mLを加える。

硫酸の白煙を生ずるまで加熱を続ける。

有機物の分解が完全に終了するまで、を繰り返し行う。

放冷後、超純水を加え、不溶解物が残った場合はろ過後よく洗浄し、ろ液と洗液を合わせて一定量とする。

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する分析法を考慮して上記(a)~(d)のうち最も適当なものを選択して前処理を行う(注10)。調製した試料をそのまま噴霧する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または硝酸酸性、電気加熱原子吸光法及びICP質量分析法を適用する場合には硝酸酸性とし、適当な濃度に調節する。

なお、全ての海水試料、並びに、淡水試料のうち、フレイム原子吸光法及びICP発光分光分析法を適用する場合、ニッケルの濃度が低い場合、共存塩類の濃度が高い場合については、以下の分離・濃縮操作を行う。

(イ) 分離・濃縮操作

試料1 L又はその適量(注11)を「6試験操作及び同定、定量(1)前処理(ア)酸処理」の方法によって前処理する。続いて、酢酸アンモニウムを0.1 mol/Lになるように添加し、アンモニア水でpH 5.6に調整し、これを前処理液とする。

(a) イミノ酢酸キレート樹脂を固定した固相ディスク又は固相カートリッジによる濃縮

前処理液をコンディショニングされた固相ディスク又は固相カートリッジに加圧、吸引又は自然滴下により流下させる。流速は固相ディスクでは50~100 mL/分、固相カートリッジでは10~20 mL/分とする。

0.5 mol/L 酢酸アンモニウム溶液50 mLを流下させて固相ディスク又は固相カートリッジを洗浄する。

固相ディスク又は固相カートリッジの上端から2 mol/L 硝酸5 mL、続いて2 mol/L 硝酸3 mLを緩やかに通して、ニッケルを溶出させる(注12)。

得られた溶出液を全量フラスコ20 mLに移し入れ、内標準元素を加えて、超純水を標線ま

で加えたものを試験液とする。

- (b) ポリアミノポリカルボン酸型キレート樹脂を充填した固相カートリッジによる濃縮
前処理液をコンディショニングされた固相カートリッジに加圧、吸引又は自然滴下により
流下させる。流速は 10～20 mL/分とする。
超純水 10～20 mL を流下させて固相カートリッジを洗浄する。
固相カートリッジの上端から 3 mol/L 硝酸 3 mL を 2 回、緩やかに通してニッケルを溶出
させる（注 12）。
得られた溶出液を全量フラスコ 20 mL に移し入れ、内標準を加え、超純水を標線まで加え
たものを試験液とする。

(2)測定

(ア)フレイム原子吸光法

(a)概要

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、ニッケルによる原子吸光を波
長 232.0 nm で測定してニッケルを定量する。

定量範囲：0.3～6 mg/L

繰り返し分析精度：変動係数で 10% 以下（装置、条件によって異なる）

(b)標準液の調製

ニッケル標準液（10 µg Ni/mL）：ニッケル標準液（100 µg Ni/mL）10 mL を全量フラスコ 100
mL に取り、硝酸（1+1）2 mL を加え、超純水を標線まで加える。

(c)操作

試料を「6 試験操作及び同定、定量（1）前処理」に従い処理した試料を、JIS K0121（原
子吸光分析通則）の操作方法に従って、フレイム中に噴霧し、ニッケルによる原子吸光を波長
232.0 nm の指示値（注 13）を読む。

(d)空試験

試料と同量の超純水を用いて、試料と同様に前処理、抽出、測定を行い、試料について得ら
れた指示値を補正する。

(e)検量線

ニッケル標準液（10 µg Ni/mL）3～60 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的に取り、試料と同
じ酸濃度になるように酸を加えた後、超純水を標線まで加える。この溶液について（c）の測
定操作を行う。別に空試験として超純水について検量線の作成に用いた標準液と同じ条件にな
るように酸を加えた後、（c）の操作を行って、標準液について得た指示値を補正し、ニッケ
ル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。

(f)同定・定量

検量線からニッケルの量を求め、試料中のニッケルの濃度を算出する。

(イ)電気加熱原子吸光法

(a)概要

試料を前処理、抽出した後、電気加熱炉で原子化し、ニッケルによる原始吸光を波長 232.0 nm

で測定して、ニッケルを定量する。この方法は共存する酸や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、またはこれらを前処理で分離した試料に適用する。

定量範囲：0.5～50 µg/L

繰り返し分析精度：変動係数で 10% 以下（装置、条件によって異なる）

(b) 標準液の調製

ニッケル標準液(0.1 µg Ni/mL)：ニッケル標準液(1 µg Ni/mL)10 mL を全量フラスコ 100 mL に取り、硝酸(1+1)2 mL を加え、超純水を標線まで加える。

(c) 操作

試料を「6 試験操作及び同定、定量(1)前処理」に従い処理した試料の一定量を、JIS K0121(原子吸光分析通則)の操作方法に従って、プッシュボタン式微量体積計または自動注入装置を用いて電気加熱炉に導入し、乾燥、灰化、原子化を行い(注14)、波長 232.0 nm の指示値(注13)を読む。

(d) 空試験

試料と同量の超純水を用いて、試料と同様に前処理、抽出、測定を行い、試料について得られた指示値を補正する。

(e) 検量線

ニッケル標準液(0.1 µg Ni/mL)0.5～5 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的に取り、試料と同じ酸濃度になるように酸を加えた後、超純水を標線まで加える。この溶液について(c)の測定操作を行う。別に空試験として超純水について検量線の作成に用いた標準液と同じ条件になるように酸を加えた後、(c)の操作を行って、標準液について得た指示値を補正し、ニッケル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。

(f) 同定・定量

検量線からニッケルの量を求め、試料中のニッケルの濃度を算出する。

(ウ)ICP 発光分光分析法

(a) 概要

試料を前処理、抽出した後、試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、元素による発光を定量する。

定量範囲：40～2000 µg/L

繰り返し分析精度：変動係数で 10% 以下（装置、条件によって異なる）

なお、本法ではニッケルの他の元素も含め多元素同時分析が行われるため、その方法を示す。

(b) 標準液の調製

混合標準液 [(5 µg Cd、20 µg Ni、50 µg Pb、20 µg Zn、20 µg Cu) /mL]

混合標準液は使用時に調製する。例えば、100 mL の全量フラスコを用いる場合は、予め超純水約 20 mL と硝酸 1 mL を全量フラスコに入れておき、そこに各標準液を上記の濃度になるように添加し、超純水を標線まで加える。

(c) 操作

試料を「6 試験操作及び同定、定量(1)前処理」に従い処理し、JIS K 0116(発光分光分析通則)の 5.(ICP 発光分光分析)に従って、プラズマ中に噴霧し(注15)、各元素の波長((Cd :

214.438 nm、Ni : 221.647 nm、Pb : 220.351 nm、Zn : 213.856 nm、Cu : 324.754 nm) の発光強度を測定する(注 16、注 17)。

(d) 空試験

試料と同量の超純水を用いて、試料と同様に前処理、測定を行い、試料について得られた発光強度を補正する。

(e) 検量線

混合標準液 0.1 ~ 20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。(c) の操作を行った試料と同じ酸濃度になるように酸を加えた後、超純水を標線まで加える。この溶液について(c) の操作を行う。別に空試験として超純水について検量線の作成に用いた標準液と同じ条件になるように酸を加えた後、(c) の操作を行って、標準液について得た発光強度を補正し、各元素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。

(f) 同定・定量

検量線から各元素の量を求め、試料中の各元素の濃度を算出する。

(工) ICP 質量分析法

(a) 概要

試料を前処理、抽出した後、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、測定元素と内標準元素のそれぞれの質量/電荷数におけるイオンの個数を測定し、測定元素イオンの個数と内標準元素のイオンの個数との比を求め定量する。

定量範囲 : 0.5 ~ 500 µg/L

繰り返し分析精度 : 変動係数で 10% 以下 (装置、条件によって異なる)

なお、本法ではニッケルの他の元素も含め多元素同時分析が行われるため、その方法を示す。

(b) 標準液の調製

混合標準液 [(1 µg Cd、1 µg Ni、1 µg Pb、1 µg Zn、1 µg Cu) /mL] : ニッケル及び他の測定元素を含む市販混合標準液を使用する。これらの標準液の適量(0.1 mg/L の場合は 1 mL、10 µg/L の場合は 10 mL) をあらかじめ硝酸 (1+1) 3 mL を入れた全量フラスコ 100 mL にとり、超純水を標線まで加える。使用時に調製する。

(c) 操作

試料を「6 試験操作及び同定、定量(1) 前処理」に従い処理し、JIS K 0133 (高周波プラズマ質量分析通則) に従って、プラズマトーチ中に噴霧し、各元素の質量/電荷数 (m/z) (Ni : 58、60、他の測定元素の質量数の例 Cd : 111、114、Pb : 206、207、208、Cu : 63、65、Zn : 64、66) におけるイオンカウント値を測定する(注 18、注 19、注 20、注 21)。

(d) 空試験

試料と同量の超純水を用いて、試料と同様に前処理、測定を行い、試料について得られたイオンカウント値を補正する。

(e) 検量線

混合標準液 [1 µg 各元素 /mL] 0.05 ~ 5 mL を別の全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。(c) の操作を行った試料と同じ酸濃度になるように酸を加えた後、超純水を標線まで加える。この

溶液について(c)の操作を行う。別に空試験として超純水について検量線の作成に用いた標準液と同じ酸濃度になるように酸を加えた後、(c)の操作を行って、標準液について得たイオンカウント値を補正し、各元素の量とイオンカウント値との関係線を作成し検量線を作成する。検量線の作成は試料測定時に行う。

(f) 同定・定量

検量線から各元素の量を求め、試料中の各元素の濃度を算出する。

7 分析精度管理

要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)平成20年3月の「 . 分析精度管理」に従い、標準作業手順を設定し、器具・装置の性能評価と維持管理を徹底し、その結果を記録しなければならない。

8 結果の表示

結果には、用いた試験方法、試料量、前処理方法、分析機器の測定条件、分析機器への導入量、ニッケルの測定結果等を記載する。

9 注意事項

- (注1) ニッケル測定を妨害する元素のないことが確認されているもの。
- (注2) 米国スペックス社製混合標準用液、関東化学混合標準液(EMサイエンス社製)などがある。ここに示す商品は、このマニュアル使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして例示したが、これを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。
- (注3) 市販の高純度硝酸を用いてもよい。
- (注4) 測定に影響がある場合は、キレート樹脂に通水し精製する。
- (注5) 器具は日本工業規格 K 0094 の 3.2 によって洗浄し、ニッケルの測定を妨害する元素のないことが確認されているもの。
- (注6) 市販のものでもよい(3M社製エムポアTMキレートディスク イミノ二酢酸系、日立ハイテクノロジーズ社製ノビアスキレート、GLサイエンス社製InertSep ME-1などがある)。また、イミノ二酢酸キレート樹脂(200-400メッシュ)1gをポリプロピレン製固相カートリッジ(8mL容)に充填した、あるいは同等の吸着容量をもつ固相カラムでもよい。ただし、市販のものを用いる場合は、カラムのコンディショニングに使用する溶媒や通液速度が異なるので、取り扱い説明書などに従う。
- (注7) 1 mol/L 硝酸に浸漬してディスクの洗浄を行い、キレートディスクのブランク値の低減を図る。使用前に、超純水でよくすすいだものをコンディショニングする。キレートディスクをセットするホルダーも1 mol/L 硝酸で浸漬洗浄するとよい。
- (注8) コンディショニングの例として、メタノール2 mL、2 mol/L 硝酸20 mLを2回、超純水50 mLを2回、0.1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液50 mLを順次流下する。
- (注9) コンディショニングの例として、アセトン10 mL、超純水10 mL、3 mol/L 硝酸10 mL、超純水10 mL、0.1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液10 mLを順次流下する。

- (注10) ICP 発光分光分析法、ICP 質量分析法の場合、試料の導入効率が硫酸濃度の影響を受けやすく、またスペクトル干渉が増加するため、(d)の適用はやむを得ない場合のみとする。
- (注11) フレーム原子吸光法の操作を行う場合はニッケルとして6~120 µg、電気加熱原子吸光法の操作を行う場合は0.01~1 µg、ICP 発光分光法の操作を行う場合は0.8~40 µg、ICP-MS 質量分析法を行う場合は0.01~10 µg を含む量とすること。
- (注12) 溶出条件は事前に確認しておく。
- (注13) 吸光度またはその比例値。
- (注14) 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。
- (注15) 前処理を行った試料のナトリウム、カリウム、カルシウムやマグネシウム等の濃度の総量が約1 mg/L を超えることがない場合は、超音波ネブライザーを使用することができる。
- (注16) 波長の異なる2本以上のスペクトル線の同時またはシーケンシャル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、前処理、濃縮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 µg Y/mL)[酸化イットリウム()0.318 g をとり高純度試薬硝酸5 mL を加え加熱して溶かし、窒素酸化物を追い出し、冷却後、全量フラスコ250 mL に移し入れ、超純水を標線まで加える。この溶液10 mL を全量フラスコ200 mLにとり、超純水を標線まで加える。]10 mL を加え、(2)(ウ)(c)の操作を行った試料と同じ条件になるように酸を加えた後、超純水を標線まで加える。この溶液について(2)(ウ)(c)の噴霧操作を行って各元素の波長と同時または逐次に371.029 nm (イットリウム)の発光強度を測定し、各元素とイットリウムの発光強度の比を求める。別に混合標準原液[(5 µg Cd、20 µg Ni、50 µg Pb、20 µg Zn、20 µg Cu)/mL]0.1~20 mL を各々別の全量フラスコ100 mL に段階的にとる。イットリウム溶液(50 µg Y/mL)10 mL をそれぞれ加えた後、超純水を標線まで加える。この溶液について(2)(ウ)(c)の噴霧操作を行って各元素の波長と同時または逐次に371.029 nm の発光強度を測定し、各元素の濃度に対する各元素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各元素の量を求め、試料中の各元素の濃度を算出する。
- (注17) 塩濃度が高いため、検量線法が適用できない試料の場合には、JIS K 0116 の5.8.3 (b) 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。
- (注18) 亜鉛、銅の測定には硝酸と硫酸による前処理は使用しない。
- (注19) 内標準法を用いる。前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(5 µg Y/mL)[(注16)のイットリウム溶液(50 µg Y/mL)100 mL を全量フラスコ1,000 mLにとり硝酸(1+1)を3 mL を加え超純水を標線まで加える]1 mL を加え、(2)(エ)(c)の操作を行った試料と同じ条件になるように硝酸を加えた後、超純水を標線まで加える。この溶液について(2)(エ)(c)の噴霧操作を行って各元素の質量/電荷数(m/z)と同時に89(イットリウム)のイオンカウント値を測定し、各元

素とイットリウム(I)のイオンカウント値の比を求める。別に混合標準液〔(12 μg Cd、1 μg Pb、1 μg Cu、1 μg Zn、1 μg Mn、1 μg Ni) / mL〕0.05 ~ 5 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。イットリウム溶液 (5 μg Y/mL) 1 mL をそれぞれ加えた後、超純水を標線まで加える。この溶液について (2)(エ)(c) の噴霧操作を行って各元素の質量/電荷数 (m/z) と同時に 89 (イットリウム) のイオンカウント値を測定し、各元素の濃度に対する各元素とイットリウムとのイオンカウント値比の関係線を作成し、検量線とする。この検量線から、試料について得たイオンカウント値比に相当する各元素の量を求め、試料中の各元素の濃度 (μg/L) を算出する。

内標準元素としてはイットリウムを用いるが、マトリックスによる減感が広い質量範囲で生じる恐れがある場合には、測定元素に最適な内標準元素を追加して、複数の内標準元素を用いる必要がある。たとえば、鉛など質量数の大きい元素の分析値が重要である場合には、内標準元素としてイットリウムではなくタリウムやビスマスを用いる。

(注20) 試料中のマトリックスの影響が大きく検量線法が適用できない場合には、JIS K 0133 に規定する標準添加法を用いるとよい。

(注21) 複数の質量数 (m/z) を用いて測定を行うことにより、その同位体比から多原子イオンによる妨害を確認することができる。試料の希釈によっても多原子イオンによる影響を無視できない場合には、適当な分離法を用いて妨害となるマトリックスを除去した後、測定を行う必要がある。

(備考 1) ここに示す商品は、このマニュアル使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして例示したが、これを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。

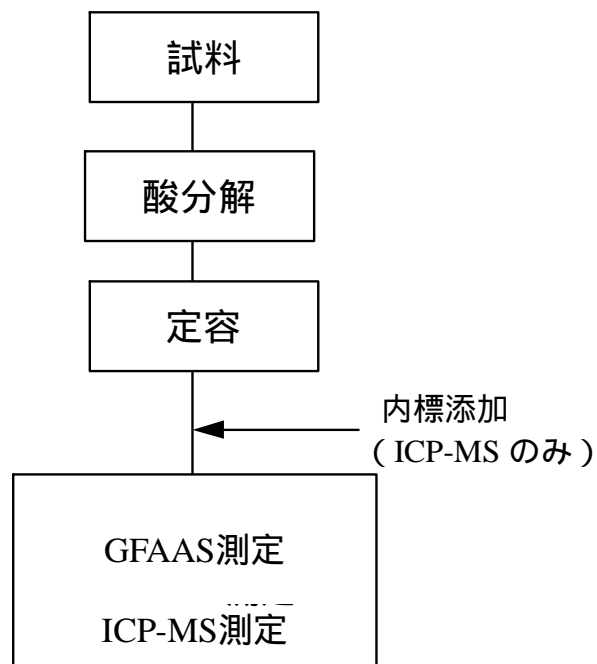
(備考 2) この測定方法における用語の定義その他で、この測定方法に定めのない事項については日本工業規格に定めるところによる。

参考文献

- 1) 環境省告示第 59 号 (昭和 46 年) 付表 10、全亜鉛の測定方法の準備操作
- 2) 日本規格協会 (2010): JIS K 0102 「工場排水試験方法」
- 3) 環境省水・大気環境局水環境課 (2002): 「要調査項目等調査マニュアル (水質、底質、水生生物) 平成 14 年 3 月」, . 分析法、. ウラン、マンガンの分析法
- 4) 環境省水・大気環境局水環境課 (2008): 「要調査項目等調査マニュアル (水質、底質、水生生物) 平成 20 年 3 月」, . 分析精度管理

分析法フローチャート

(ア) 淡水試料(フレイム原子吸光法、ICP 発光分光分析法を除く)



(イ)海水試料及び淡水試料(フレイム原子吸光法及び ICP 発光分光分析法)

