

5. 金属

5.1 カドミウム

5.1.1 フレーン原子吸光法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、アセチレン-空気フレーン中に噴霧し、カドミウムによる原子吸光を波長 228.8nm で測定してカドミウムを定量する。通常の底質試料の場合では、存在量が極微量であり、試験溶液を直接噴霧して測定するのは困難である。そのため、溶媒抽出法を用いて分離濃縮するのが一般的である。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 硝酸：有害金属測定用または同等品
- c) 硝酸(1+1)：b)の硝酸を用いて調製する
- d) 硝酸(1+15)：b)の硝酸を用いて調製する
- e) 塩酸：有害金属測定用または同等品
- f) 過塩素酸(60%)：有害金属測定用または同等品
- g) アンモニア水(1+1)：有害金属測定用または同等品のアンモニア水を用いて調製する。
- h) ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム溶液(50g/L)：JIS K 8454 に規定する *N,N*-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水和物 6.5g を水に溶かして 100mL とし、着色びんに保存する。調製後、2 週間以上経過したものを使用してはならない。
- i) くえん酸水素二アンモニウム溶液(200g/L)：JIS K 8284 に規定するくえん酸水素二アンモニウム 20g を水に溶かし 100mL とする。くえん酸水素二アンモニウム溶液は、必要に応じ次の操作によって精製する。
 - ① くえん酸二水素アンモニウム 20g を水 80mL に溶かし、アンモニア水(1+1)を加えて pH 約 9 とした後、水を加えて 100mL とする。
 - ② これを分液ロートに入れ、ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム溶液(10g/L)2mL 及び酢酸ブチル 10mL を加え、激しく振り混ぜて静置する。
 - ③ 水層を乾いたろ紙でろ過し、酢酸ブチルの微泡を除いたろ液を用いる。
- j) 酢酸ブチル：JIS K 8377 に規定するもの
- k) カドミウム標準液(1mgCd/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のカドミウム(1000mgCd/L)を用いる。
- l) カドミウム標準液(0.1mgCd/mL)：k)のカドミウム標準液(1mgCd/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。または、計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のカドミウム(100mgCd/L)を用いる。
- m) カドミウム標準液(1μgCd/mL)：l)のカドミウム標準液(0.1mgCd/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。
- n) カドミウム標準液(0.1μgCd/mL)：l)のカドミウム標準液(1μgCd/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

(3) 器具及び装置

a) フレーン原子吸光分析装置

JIS K 0121 に規定するフレーン原子吸光分析装置で、測定対象元素用の中空陰極ランプまたは無電極放電ランプを備え、かつ、バックグラウンド補正が可能なもの。

b) ガス

- ① 燃料ガス：アセチレン
- ② 助燃ガス：空気（粉塵を十分に除去したもの）

c) 加熱装置（5.1.1（4）b）圧力容器法（参考法）による前処理用）

マイクロウェーブ分解装置：樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブにより加熱でき、温度制御機能をもつもの。

(4) 前処理操作

下記に示す a)湿式分解法により、試料を酸分解して試験溶液を調製する。

カドミウムの濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、c)溶媒抽出法による分離濃縮の操作を行う。この操作はカドミウムの他、鉛、銅、及びニッケルに適用できる。

また、参考法として b)圧力容器法（参考法）を示す。この方法は、使用する加熱装置・分解条件によっては、湿式分解法と異なる測定結果が得られる可能性があるため、参考法とする。圧力容器法を採用する場合は、湿式分解法で得られる測定結果と十分に比較検討する必要がある。

a) 湿式分解法

- ① II 3.3 で調製した乾燥試料⁽¹⁾(0.1～5g 程度)をビーカー200mL に 1g までは 0.001g の桁まで、1g 以上は 0.01g の桁まではかり取る。
- ② 硝酸 10mL と塩酸 20mL を加え、軽く振って試料と酸を混和させた後、熱板上で加熱する。加熱中は、時計皿でふたをする⁽²⁾。
- ③ 液量が約半分になったらいったんビーカーを熱板から下ろし、硝酸 20mL、過塩素酸 5mL を加え、再び同様に加熱を続け、液量が 20mL 程度になったら放冷する。過塩素酸の白煙発生後も液が黒褐色から褐色の場合は、硝酸 10mL を加え再び加熱する。その操作を液が淡黄色から無色になるまで繰り返し、過塩素酸の白煙を十分に発生させ、次いでほぼ蒸発乾固する。
- ④ 放冷後、ビーカーに硝酸 2mL と少量の水を加え、加熱して析出物を溶解した後、ビーカーの壁を少量の水で洗い、水 50mL を加えて穏やかに加熱した後、不溶解物が沈降するのを待って、ろ紙 5 種Bでろ過し、ろ液を全量フラスコ 25～100mL に受ける。
- ⑤ ビーカー中の不溶解物を少量の水で洗浄し、洗液をろ紙上に移し入れる。この操作を 2～3 回繰り返す⁽³⁾。
- ⑥ ろ液を受けた全量フラスコ 25～100mL に水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

注(1) II 3.1 の湿試料または II 3.2 の風乾試料を用いてもよい。測定装置の感度を十分考慮して試料量を決定する。

注(2) 分解に伴う反応が止んだら時計皿は少しずらすか、ガラス棒を用いるなど適当な方法で時計皿を浮かしておく。

注(3) ろ液の全量が標線を超えないように注意する。超えた場合は、ろ液をビーカーに移して加熱濃縮する。

b) 圧力容器法（参考法）

- ① 乾燥試料⁽⁴⁾(0.1～0.5g)を密閉式の四フッ化エチレン樹脂容器（50mL 容以上）に 0.001g の桁まではかり取る。
- ② 硝酸 5mL と塩酸 2mL を加え、密閉して加熱装置に入れ、加圧分解⁽⁵⁾する。
- ③ 放冷後、溶液が淡黄色から白色になっていることを確認した後⁽⁶⁾、四フッ化エチレン樹脂ビーカー100mL に移し入れ、容器及びふたを少量の水で洗い、四フッ化エチレン樹脂

ビーカーに入れ、加熱してほぼ蒸発乾固する。

- ④ 四フッ化エチレン樹脂ビーカーに硝酸 2mL と少量の水を加え、加熱して析出物を溶解した後、四フッ化エチレン樹脂ビーカーの壁を少量の水で洗い、水 50mL を加えて穏やかに加熱した後、不溶解物が沈降するのを待って、ろ紙 5 種B でろ過し、ろ液を全量フラスコ 25~100mL に受ける。
- ⑤ 四フッ化エチレン樹脂ビーカー中の不溶解物を少量の水で洗浄し、洗液をろ紙上に移し入れる。この操作を 2~3 回繰り返す。
- ⑥ ろ液を受けた全量フラスコ 25~100mL に水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

注(4) II 3.1 湿試料またはII 3.2 風乾試料を用いてもよい。測定装置の感度を十分考慮して試料量を決定する。

注(5) 分解条件は「約 6 分間で約 180℃まで昇温し、分解時間は約 10 分間」を標準とする。分解条件は、あらかじめ密閉容器内の圧力が上昇し過ぎないように検討しておく。急激な加熱を行うと、密閉容器の耐圧を超えることがある。

注(6) 液がまだ茶褐色であれば、再び分解を継続する。

c) 溶媒抽出法

- ① a)または b)により調製した試験溶液の適量を分液ロート 200mL に取り、くえん酸水素二アンモニウム溶液(200g/L)10mL を加え、アンモニア水(1+1)を用いて pH9~9.5 に調節する(7)。
- ② ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム溶液(50g/L)10mL を加え、水で全容を約 150mL として混ぜた後、酢酸ブチル 10mL を加えて 2~3 分間激しく振り混ぜる。
- ③ 静置して水層と酢酸ブチル層とを十分分離した後、水層は別の分液ロート 200mL に入れ、酢酸ブチル層はビーカー50mL に入れる(8)。
- ④ 水層を入れた分液ロートに酢酸ブチル 10mL を加えて 2~3 分間激しく振り混ぜる。
- ⑤ 静置後、水層は捨て、酢酸ブチル層は先のビーカー50mL に入れる。
- ⑥ 分液ロートは少量の酢酸ブチルで洗い、これを先のビーカー50mL に入れる。
- ⑦ 酢酸ブチル層を入れたビーカーを 100℃程度の熱板上で穏やかに加熱して、酢酸ブチルを揮散させる(9)。
- ⑧ 放冷後、硝酸 4mL と過塩素酸 2mL を加え、100℃程度の熱板上で穏やかに加熱して有機物(ジエチルジチオカルバミド酸錯体)を酸化分解し、褐色のガスの発生がおさまったら 150~200℃に温度を上げてほぼ蒸発乾固する。
- ⑨ 室温で放冷後、硝酸(1+15)5mL(10)を加え、100℃程度の熱板上で穏やかに加熱して析出物を溶解し、室温に放冷した後、全量フラスコ 25mL(10)に移し入れ、さらに少量の水でビーカーを洗って同様に移し入れた後、水を標線まで加え、これを測定溶液とする。

注(7) メタクレゾールパープル指示薬 (JIS K 8889 に規定するメタクレゾールパープル 0.1g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)50mL に溶かし、水で 100mL としたもの)を用いるとよい。同指示薬 2~3 滴を加えた後、アンモニア水(1+1)を液が薄い紫色になるまで加える。変色点が見にくい場合は pH 計または pH 試験紙を用いる。

注(8) 酢酸ブチル層に水分が混入しないように操作する。水分が混入すると⑦の加熱時に突沸することがある。⑤及び⑥の場合もこれと同じように操作する。

注(9) 酢酸ブチルは完全に揮散させる。酢酸ブチルが残留すると、⑧の有機物の酸化分解が不十分になる。

注(10) 硝酸(1+15)の量及び定容量は例として示したものである。この例では硝酸濃度は

0.2mol/L となるが、測定溶液の硝酸濃度は、フレイム原子吸光法及び電気加熱原子吸光法は 0.1~1 mol/L に、ICP 質量分析法及び ICP 発光分光分析法については 0.1~0.5mol/L の範囲となるように設定する。

(5) 測定

a) 測定条件

フレイム原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

測定波長：228.8nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

ガス流量：アセチレン(1.7L/min)、空気(15L/min)

b) 検量線

カドミウム標準液(10 μ gCd/mL)0.5~20mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)①の操作を行う。別に、水 20mL を全量フラスコ 100mL に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加えた後、c)①の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、カドミウムの量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液または測定溶液⁽¹¹⁾をフレイム中に噴霧し、波長 228.8nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む。
- ② 空試験として、(4)a)②~⑥、(4)b)②~⑥または(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①の操作を行って指示値を読み、試料について得た指示値を補正する。

注(11) 試験溶液または測定溶液は検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるようにあらかじめ希釈しておく。希釈液の酸濃度は 0.1~1mol/L となるように硝酸で調製する。

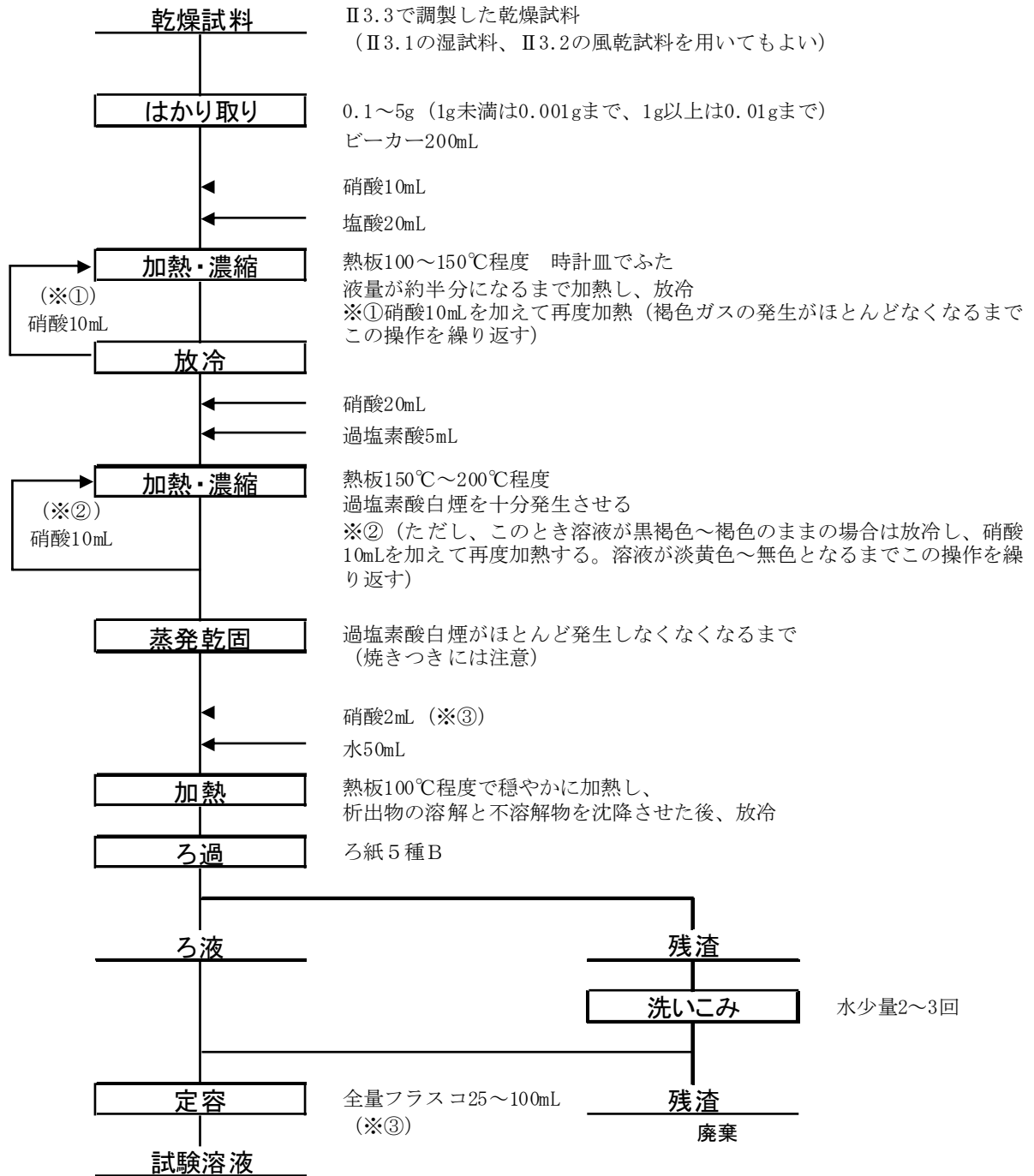
d) 定量及び計算

検量線からカドミウムの量を求め、乾燥試料当たりのカドミウムの濃度(mgCd/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

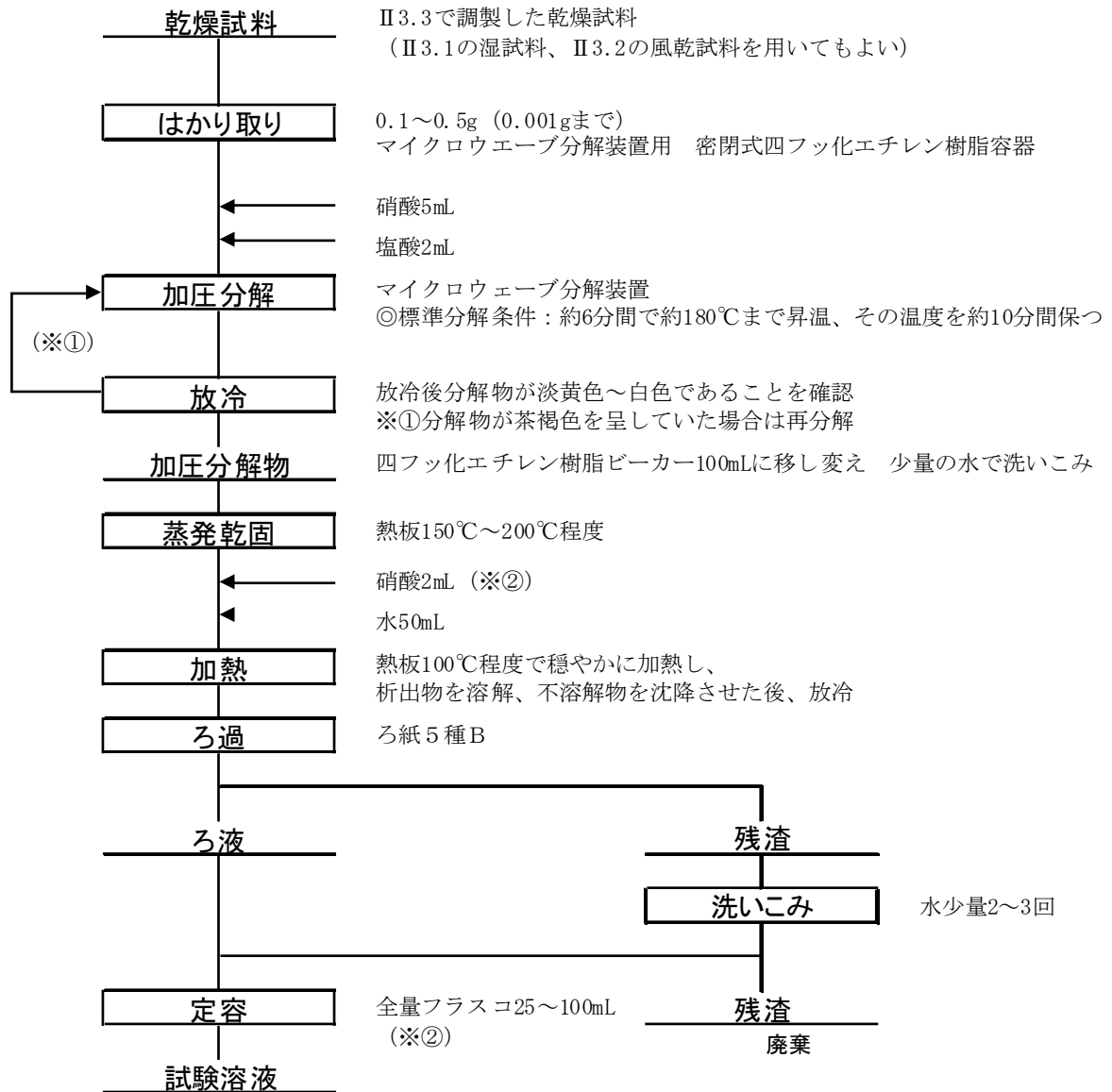
分解操作は a)湿式分解法または b)圧力容器法（参考法）に、分離濃縮操作は c)溶媒抽出法に、測定操作は d)フレイム原子吸光法に、それぞれフローを示す。

a) 湿式分解法 (Cd、Pb、Cu、Zn、Fe、Mn、Ni、Mo、Cr (酸抽出)、Be、V、U)



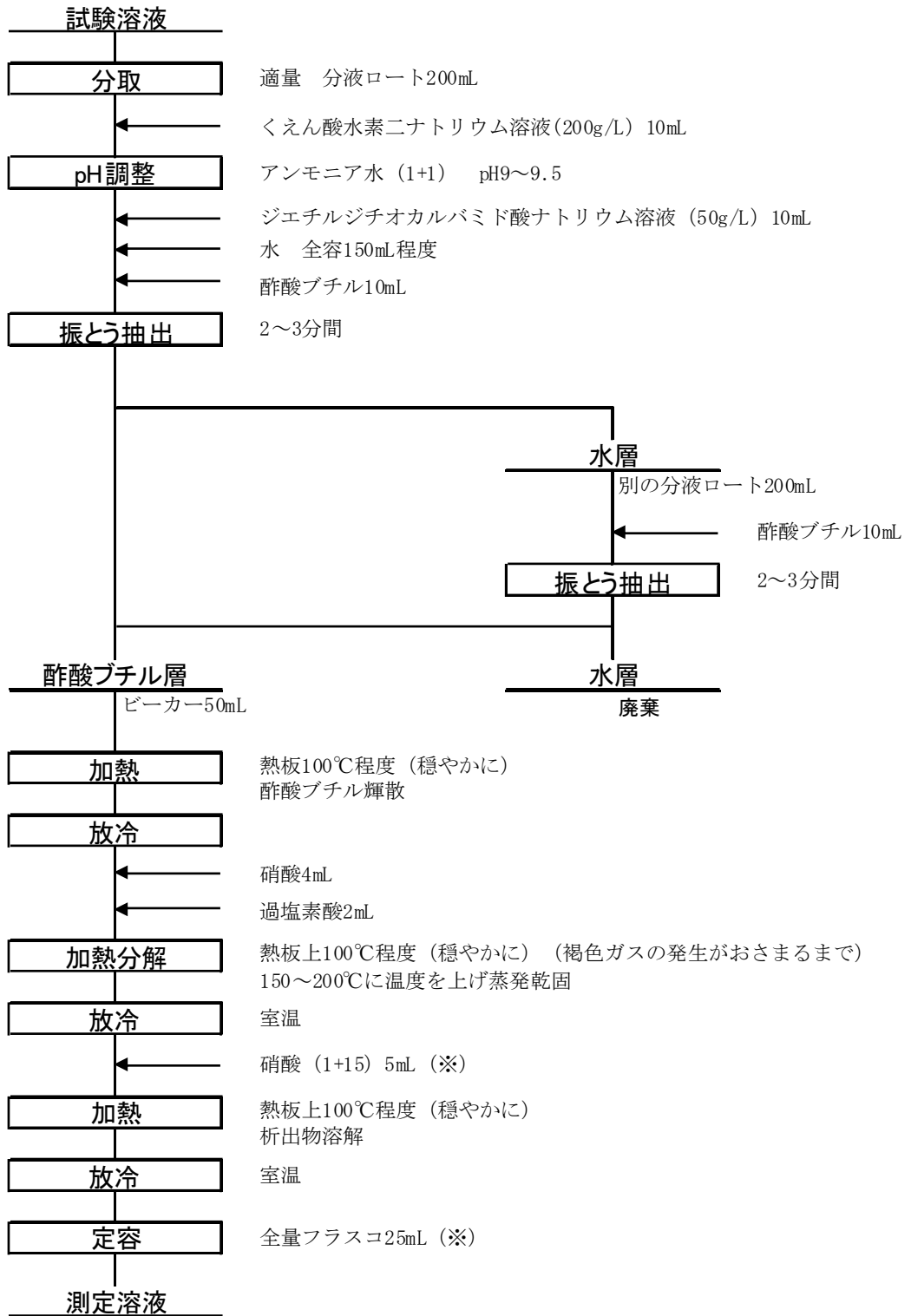
※③硝酸量、定容量は例として示した。試験溶液の硝酸濃度が、フレイム原子吸光法及び電気加熱原子吸光法は0.1~1mol/Lに、ICP質量分析法及びICP発光分光分析法については0.1~0.5mol/Lの範囲となるように設定する。

b) 圧力容器法 (Cd、Pb、Cu、Zn、Fe、Mn、Ni、Mo、Cr (酸抽出)、V、Be、U)



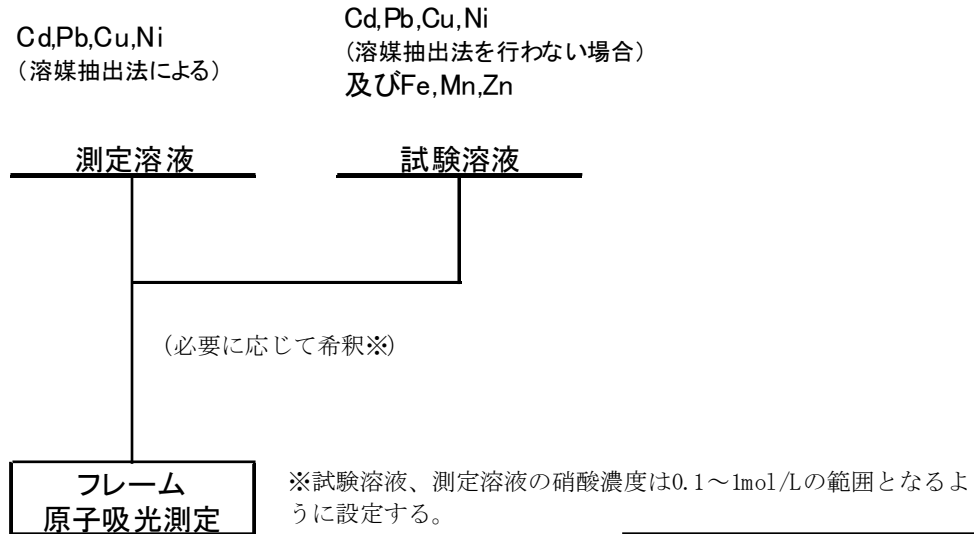
※②硝酸量、定容量は例として示した。硝酸濃度は、フレイム原子吸光法及び電気加熱原子吸光法は0.1～1mol/Lに、ICP質量分析法及びICP発光分光分析法については0.1～0.5mol/Lの範囲となるように設定する。

c) 溶媒抽出法 (Cd、Pb、Cu、Ni)



※硝酸量、定容量は例として示した。硝酸濃度は、フレイム原子吸光法及び電気加熱原子吸光法は0.1~1mol/Lに、ICP質量分析法及びICP発光分光分析法については0.1~0.5mol/Lの範囲となるように設定する。

d) 測定（フレイム原子吸光法（Cd、Pb、Cu、Zn、Fe、Mn、Ni））



元素	測定波長(nm)
Cd	228.8
Pb	283.3
Cu	324.8
Zn	213.9
Fe	248.3
Mn	279.5
Ni	232.0

5.1.2 電気加熱原子吸光法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、マトリックスモディファイヤーとして硝酸パラジウム(II)を加えて電気加熱炉で原子化し、カドミウムによる原子吸光を波長 228.8nm で測定してカドミウムを定量する。この方法は、共存する酸や塩類の影響を受けるため、定量方法は、標準添加法のみとする。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 硝酸：有害金属測定用または同等品
- c) 硝酸(1+1)：b)を用いて調製する
- d) カドミウム標準液(0.1 μgCd/mL)：5.1.1(2)n)による。
- e) 硝酸パラジウム(II)溶液(10 μgPd/mL)：原子吸光分析用の硝酸パラジウム(II)溶液を希釈したもの

(3) 器具及び装置

a) 電気加熱原子吸光分析装置

JIS K 0121 に規定する電気加熱原子吸光分析装置で、測定対象元素用の中空陰極ランプまたは無電極放電ランプを備え、かつ、バックグラウンド補正が可能なもの。

b) ガス

アルゴン

c) 加熱装置 (5.1.1 (4) b) 圧力容器法 (参考法) による前処理用)

マイクロウェーブ分解装置：樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブにより加熱でき、温度制御機能をもつもの。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。カドミウムの濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、5.1.1(4)c)溶媒抽出法による分離濃縮の操作を行う。

(5) 測定

a) 測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾燥：100～120℃、30～40 秒

灰化：200～300℃、30～40 秒

原子化：1800～2000℃、3～6 秒

測定波長：228.8nm

b) 標準添加法による測定

- ① 試験溶液または測定溶液の適量⁽¹²⁾をそれぞれ全量フラスコ 20mL に取り、カドミウム標準液(0.1µgCd/mL)を加えないものと、0.1～1 mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したものの⁽¹²⁾とを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が 0.1～1mol/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⁽¹³⁾。
- ② この溶液の一定量(10～50µL)⁽¹²⁾及びそれと同体積の硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(10µgPd/mL)⁽¹⁴⁾を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉で乾燥、灰化、原子化⁽¹⁵⁾して、波長 228.8nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む⁽¹⁶⁾。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c) (分離濃縮の操作を行った場合)の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(12) 標準液を添加しない溶液と添加した溶液で作成する検量線が良好な直線性を示し、かつ標準液を添加しない溶液の指示値が最大量添加した溶液の指示値の半分程度となることが望ましい。

注(13) オートサンプラーに自動希釈機能や電気加熱炉内への標準液の分注機能がある場合は、それを使用して希釈、分注してもよい。

注(14) 硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液(10µgPd/mL)はマトリックスモディファイヤーとして添加するものである。マトリックスモディファイヤーとしては、硝酸パラジウム(Ⅱ)溶液に加えて、例えば、硝酸マグネシウム溶液、りん酸二水素アンモニウム等を単独あるいは適宜組み合わせで適量添加することで、良好な添加回収率が得られる場合がある。十分な検討を行い適切なマトリックスモディファイヤーを選択するとよい。

注(15) 乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(16) 引き続いて②の操作を少なくとも 3 回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

c) 定量及び計算

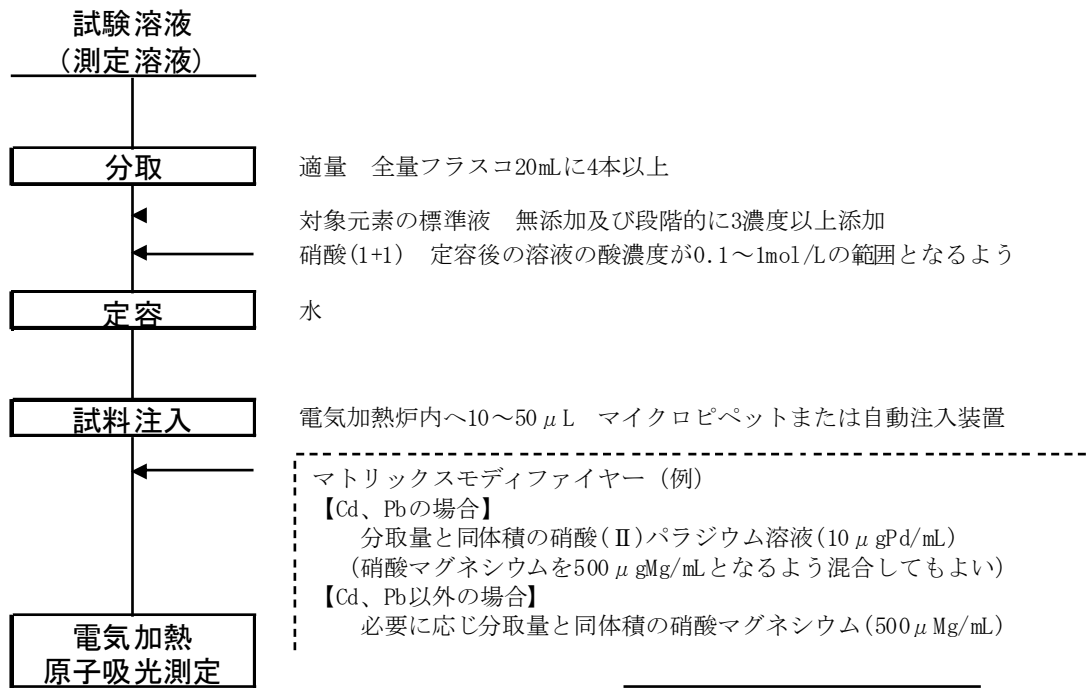
カドミウムの添加量と指示値との関係線を作成し、カドミウムの量を求め、乾燥試料当たりのカドミウムの濃度(mgCd/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)~c)による。

b) 測定（電気加熱原子吸光法(Cd、Pb、Cu、Zn、Fe、Mn、Ni、Mo、Cr（酸抽出）、Be、V）
（標準添加法のみ）



元素	測定波長(nm)
Cd	228.8
Pb	283.3
Cu	324.8
Zn	213.9
Fe	248.3
Mn	279.5
Ni	232.0
Mo	313.3
Cr	357.9
Be	234.9
V	318.4

5.1.3 ICP 質量分析法

(1) 測定方法の概要

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 (ICP) 中に噴霧し、カドミウムと内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、カドミウムの指示値と内標準元素の指示値との比を求めてカドミウムを定量する。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 硝酸：有害金属測定用または同等品
- c) 内標準液⁽¹⁷⁾
 - ① ロジウム標準液 (1 μgRh/mL)：原子吸光分析用ロジウム標準液(1mgRh/mL)1mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。
 - ② レニウム標準液 (1 μgRe/mL)：原子吸光分析用レニウム標準液(1mgRe/mL)1mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。
- d) カドミウム標準液 (1 μgCd/mL)：5.1.1(2)m)による。
- e) 混合標準液 [(1 μgCd、1 μgPb、1 μgCu、1 μgZn、1 μgFe、1 μgMn、1 μgNi、1 μgMo、1 μgCr、1 μgBe、1 μgV、1 μgU)/mL]⁽¹⁸⁾：5.1.1(2)l)のカドミウム標準液(0.1mgCd/mL)、5.2.1(2)c)の鉛標準液(0.1mgPb/mL)、5.3.1(2)c)の銅標準液(0.1mgCu/mL)、5.4.1(2)c)の亜鉛標準液(0.1mgZn/mL)、5.5.1(2)c)の鉄標準液(0.1mgFe/mL)、5.6.1(2)c)のマンガン標準液(0.1mgMn/mL)、5.7.1(2)c)のニッケル標準液(0.1mgNi/mL)、5.8.1(2)f)のモリブデン標準液(0.1mgMo/mL)、5.12.1.1(2)f)のクロム標準液(0.1mgCr/mL)、5.15.1(2)c)のベリリウム標準液(0.1mgBe/mL)、5.16.1(2)c)のバナジウム標準液(0.1mgV/mL)、5.17.1(2)e)のウラン標準液(0.1mgU/mL)のそれぞれ 10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。これらの金属を含む市販の混合標準液を調製して用いてもよい。
- f) 混合標準液 [(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngCr、50ngV、50ngU)/mL]⁽¹⁸⁾：混合標準液 [(1 μgCd、1 μgPb、1 μgCu、1 μgZn、1 μgFe、1 μgMn、1 μgNi、1 μgMo、1 μgCr、1 μgBe、1 μgV、1 μgU)/mL] の 50mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。これらの金属を含む市販の混合標準液を調製して用いてもよい。

注(17) 内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。

注(18) 標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3) 器具及び装置

a) ICP 質量分析装置

JIS K 0133 に規定する誘導結合プラズマ質量分析計

b) ガス

アルゴン

c) 加熱装置 (5.1.1(4) b) 圧力容器法 (参考法) による前処理用)

マイクロウェーブ分解装置：樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブにより加熱でき、温度制御機能をもつもの。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：カドミウム(111, 114)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力：1.2~1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリアーガス流量：1.0L/min

装置の調整：低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b) 検量線

カドミウム標準液(1 μ gCd/mL)⁽¹⁹⁾0.1~10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1 μ gRh/mL)及びレニウム標準液(1 μ gRe/mL)を各 1mL 加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、カドミウムの量に対する指示値とロジウムあるいはレニ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、試験溶液の測定時に行う。

注(19) 多元素を同時に定量する場合は、混合標準液[(1 μ gCd、1 μ gPb、1 μ gCu、1 μ gZn、1 μ gFe、1 μ gMn、1 μ gNi、1 μ gMo、1 μ gCr、1 μ gBe、1 μ gV、1 μ gU)/mL]または混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngCr、50ngBe、50ngV、50ngU)/mL]を段階的に取り、内標準液としてロジウム(1 μ gRh/mL)及びレニウム(1 μ gRe/mL)を各 1mL 加え、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液の適量⁽²⁰⁾を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1 μ gRh/mL)及びレニウム標準液(1 μ gRe/mL)を各 1mL 加え、酸濃度が 0.1~0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①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、カドミウムとロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値⁽²¹⁾を読み取り、カドミウムの指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②~⑥または 5.1.1(4)b)②~⑥の操作を行った空試験溶液について、①~②の操作を行ってカドミウムとロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得たカドミウムとロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(20) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合、100mL に定容後 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(21) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1 妨害物質の存在が不明の場合には、定量に先だって ICP 質量分析計による定性分析を行うことによって、測定対象元素及び内標準元素の測定質量数に対する妨害(ス

ペクトル干渉及び非スペクトル干渉)の有無と程度を推定することができる。

スペクトル干渉は、一般に、①測定質量数の変更、②干渉補正(数学的、実験的補正)、③(特に干渉種が Ar や Cl に起因する場合) コリジョン・リアクションセルを用いる、④前処理により干渉種を除去する、といった方法のうち測定対象元素に適用可能なもので妨害の軽減を図る。

非スペクトル干渉(マトリックス干渉ともいい、検量線の傾きに影響する。)は、一般に内標準法によって補正できるが、妨害物質の濃度が高い場合には、補正が不十分となることがある。このような場合には、可能であれば前処理(適切な分離濃縮方法を用いて妨害となるマトリックスを除去)を行った後、内標準法を適用して妨害の軽減を図る。非スペクトル干渉の程度は、標準液を添加して回収率を求めることによって推定することができる。例えば、試料(元の試料又は希釈・前処理後の試料)中の測定対象元素の濃度が 10ng/mL 分だけ増加するように、測定対象元素の標準液を試料に添加後、c)に準じた操作を行って測定対象元素の濃度を求め、添加した試料から無添加の試料を差し引き、その回収率を求める。回収率が 90~110%の範囲にあれば、非スペクトル干渉は、ほぼ無視し得るものと考えられる。

備考 2 カドミウムの測定では、例えば、質量数 111 で多原子イオン $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$ 及び $^{94}\text{Mo}^{16}\text{OH}$ 、質量数 114 で多原子イオン $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$ 、 $^{97}\text{Mo}^{16}\text{OH}$ 及び同重体イオン ^{114}Sn 等のスペクトル干渉が起こり得る。その場合、質量数 111, 114 の指示値の他に 106, 108, 118 の指示値も同時に測定し、次式によりカドミウムの指示値を補正するとよい。

$$^{111}\text{Cd} = 1.000 \times ^{111}\text{M} - 1.073 (^{108}\text{M} - 0.712 \times ^{106}\text{M})$$

$$^{114}\text{Cd} = 1.000 \times ^{114}\text{M} - 0.0272 \times ^{118}\text{M} - 1.6285 \times ^{108}\text{M}$$

ここで、Cd は 111 または 114 でのカドミウムの補正指示値、M は各質量数の指示値

d) 定量及び計算

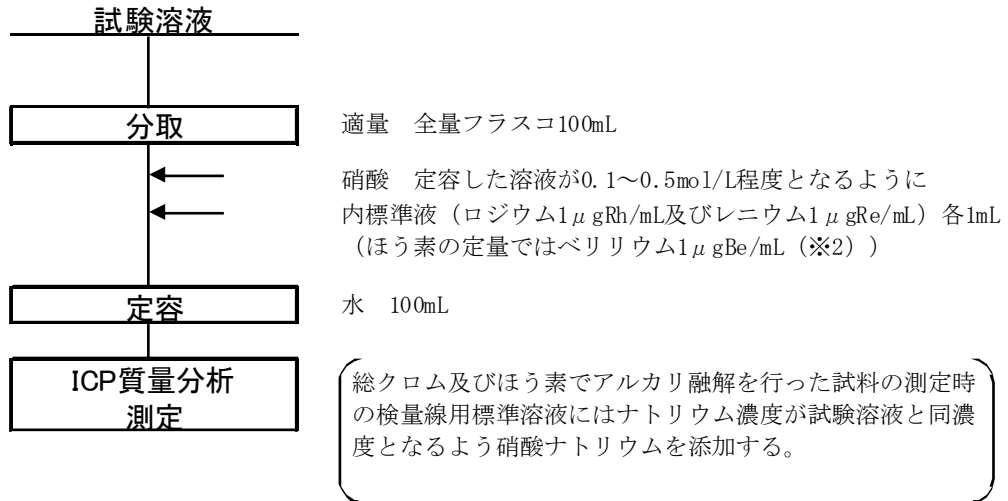
検量線からカドミウムの量を求め、乾燥試料当たりのカドミウムの濃度(mgCd/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)~c)による。

b) 測定 (ICP質量分析法)



元素	測定質量数		
【一斉測定可能(前処理が共通)な元素】			
Cd	111	114	
Pb	206	207	208
Cu	63	65	
Zn	64	66	68
Fe	54	56	57
Mn	55		
Ni	58	60	
Mo	95	98	
Cr(酸抽出)	50	52	53
Be	9		
V	51		
U	238		

元素	測定質量数		
【個別測定元素】			
As	75		
Se	77	78	82
Sb	121	123	
Cr(総クロム)	50	52	53
B	10	11	

元素	測定質量数	
【内標準元素(※1)】		
Be(※2)	9	
Rh	103	
Re	187	

※1内標準元素の測定質量数は対象元素の測定質量数に近いものを使用することが望ましい。

※2ほう素用(試験溶液中のベリリウム濃度がほう素に比べて十分低い場合のみ使用)

5.1.4 ICP 発光分光分析法

(1) 測定方法の概要

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、カドミウムと内標準元素の発光強度を測定してカドミウムを定量する。底質中の存在量に対して測定感度が低いため、測定が困難な場合があるが、その場合は溶媒抽出による分離濃縮を用いる。スペクトル干渉を受けやすいので、必ず適切なバックグラウンド補正を行う。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 硝酸：有害金属測定用または同等品
- c) 硝酸(1+1)：b)の硝酸を用いて調製する。
- d) インジウム溶液(50 μ gIn/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルなインジウム標準液(1mg/mL)50mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。
- e) カドミウム標準液(10 μ gCd/mL)：5.1.1(2)l)のカドミウム標準液(0.1mg/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加えて、水を標線まで加える。
- f) 混合標準液[(10 μ gCd、10 μ gPb、10 μ gCu、10 μ gZn、10 μ gFe、10 μ gMn、10 μ gNi、10 μ gMo、10 μ gCr、10 μ gBe、10 μ gV)/mL]⁽²²⁾：5.1.1(2)k)のカドミウム標準液(1mgCd/mL)、5.2.1(2)c)の鉛標準液(1mgPb/mL)、5.3.1(2)c)の銅標準液(1mgCu/mL)、5.4.1(2)c)の亜鉛標準液(1mgZn/mL)、5.5.1(2)c)の鉄標準液(1mgFe/mL)、5.6.1(2)c)のマンガン標準液(1mgMn/mL)、5.7.1(2)c)のニッケル標準液(1mgNi/mL)、5.8.1(2)e)のモリブデン標準液(1mgMo/mL)、5.12.1.1(2)e)のクロム標準液(1mgCr/mL)、5.15.1(2)c)のベリリウム標準液(1mgBe/mL)、5.16.1(2)c)のバナジウム標準液(1mgV/mL)のそれぞれ 10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。これらの金属を含む市販の混合標準液を調製して用いてもよい。

注(22) 標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3) 器具及び装置

a) ICP 発光分光分析装置

JIS K 0116 に規定する誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析装置で波長の異なる 2 本以上のスペクトル線の同時測定が可能なもの。

b) ガス

アルゴン

c) 加熱装置 (5.1.1 (4) b) 圧力容器法 (参考法) による前処理用)

マイクロウェーブ分解装置：樹脂製の密閉容器をマイクロウェーブにより加熱でき、温度制御機能をもつもの。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。必要に応じて 5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5) 測定

a) 測定条件

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に

設定する。

- 測定波長⁽²³⁾**：カドミウム (214.438nm(II), 226.502nm(II), 228.802nm(I))、
インジウム (158.637nm(II), 230.606nm(II), 325.609nm(I), 451.132nm(I))
- 高周波出力**：1.2～1.5kW
- プラズマガス流量**：16L/min
- 補助ガス流量**：0.5L/min
- キャリアーガス流量**：1.0L/min

注(23) 波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のインジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線を、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b) 検量線

カドミウム標準液(10 μ gCd/mL)⁽²⁴⁾0.1～20mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50 μ gIn/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、カドミウム標準液に代えて水20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得たカドミウムの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、カドミウムの濃度とカドミウムの発光強度とインジウムの発光強度との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(24) 多元素を同時に定量する場合は、混合標準液[(10 μ gCd、10 μ gPb、10 μ gCu、10 μ gZn、10 μ gFe、10 μ gMn、10 μ gNi、10 μ gMo、10 μ gCr、10 μ gBe、10 μ gV)/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。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液または測定溶液の適量⁽²⁵⁾を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液(50 μ gIn/mL)10mL を加え、酸濃度が0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、カドミウムとインジウムの発光強度を測定し、カドミウムの発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または5.1.1(4)c) (分離濃縮の操作を行った場合) の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って、試料について得たカドミウムの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(25) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

備考 3 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、標準添加法を用いるとよい。

備考 4 底質中に多量に存在する元素の影響をみるためには複数波長による測定を行い、測定値に差がないことを確認する。測定波長の選定においては定性的に複数のピーク波形を確認し、ピークの先端が二重になっていないこと、ピークに肩ができていないこと(他の元素の影響がないこと)を標準溶液のピーク形状との比較から確認する。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もよい。

d) 定量及び計算

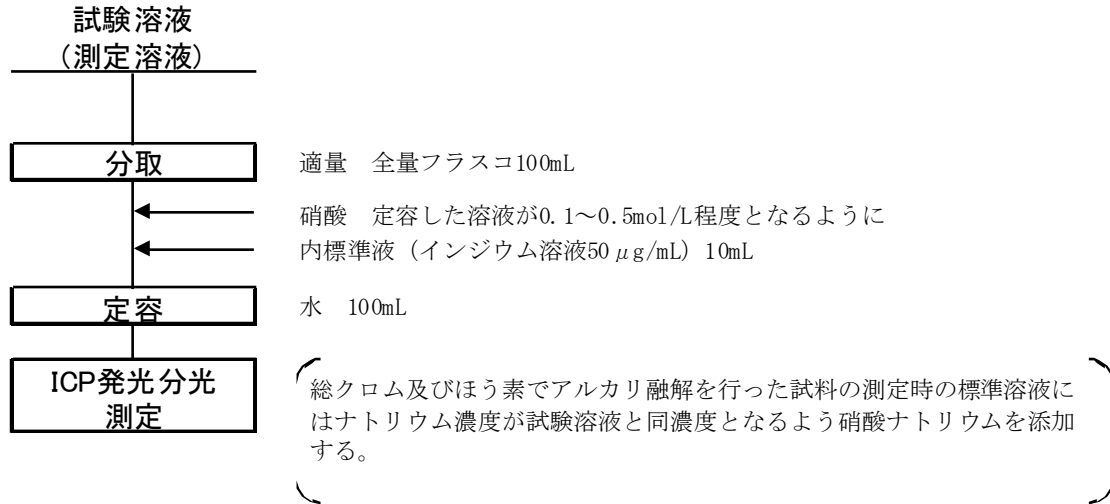
検量線からカドミウムの濃度を求め、乾燥試料当たりのカドミウムの濃度(mgCd/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)~c)による。

b) ICP発光分光分析法



元素	測定波長(例)(nm)			
【一斉測定可能(前処理が共通)な元素】				
Cd	214.438(II)	226.502(II)	228.802(I)	
Pb	216.999(I)	220.351(II)	405.782(I)	
Cu	224.700(II)	324.754(I)	327.396(I)	
Zn	202.551(II)	206.191(II)	213.856(I)	
Fe	232.036(I)	238.204(II)	239.562(II)	259.940(II)
Mn	257.610(II)	259.373(II)	260.569(II)	
Ni	221.647(II)	231.604(II)	341.477(I)	
Mo	202.030(II)	203.844(II)	281.615(II)	
Cr(酸抽出)	205.552(II)	206.149(II)	267.716(II)	
Be	234.861(I)	313.042(II)	313.107(II)	
V	289.332(II)	290.882(II)	292.403(II)	309.311(II)
【個別測定元素】				
Cr(総クロム)	205.552(II)	206.149(II)	267.716(II)	
B	208.959(I)	249.773(I)	249.678(I)	
【内標準元素(※)】				
In	158.637(II)	230.606(II)	325.609(I)	451.132(I)

(I)…中性原子線、(II)…イオン線

JIS K 0102で採用または参考(付属書)として示される波長
※内標準元素の測定波長は対象元素の測定波長に(I)を選定した場合には(I)を、
(II)を選定した場合には(II)を使用することが望ましい。

5.2 鉛

5.2.1 フレーム原子吸光法

(1) 測定方法の概要

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、鉛による原子吸光を波長 283.3nm で測定して鉛を定量する。試料中の濃度が低い場合や塩類の影響が考えられる場合は、溶媒抽出法による分離濃縮を用いる。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 硝酸：有害金属測定用または同等品
- c) 鉛標準液(1mgPb/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液の鉛(1000mgPb/L)を用いる。
- d) 鉛標準液(0.1mgPb/mL)：c)の鉛標準液(1mg/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。または、計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液の鉛(100mgPb/L)を用いる。

(3) 器具及び装置

5.1.1(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により、試料を酸分解して試験溶液を調製する。鉛の濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5) 測定

a) 測定条件

フレーム原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

測定波長：283.3nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

ガス流量：アセチレン(1.7L/min)、空気(15L/min)

b) 検量線

鉛標準液(0.1mgPb/mL)0.5～20mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)①の操作を行う。別に、水 20mL を全量フラスコ 100mL に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加えた後、c)①の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、鉛の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液または測定溶液⁽¹⁾をフレーム中に噴霧し、波長 283.3nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む。
- ② 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①の操作を行って指示値を読み、試料について得た指示値を補正する。

注(1) 試験溶液または測定溶液は検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるようにあらかじめ希釈しておく。希釈液の酸濃度は 0.1～1mol/L となるように硝酸で調製する。

d) 定量及び計算

検量線から鉛の量を求め、乾燥試料当たりの鉛の濃度(mgPb/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～c)による。

b) 測定

5.1.1(6)d)による。

5.2.2 電気加熱原子吸光法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、マトリックスモディファイヤーとして硝酸パラジウム(II)を加えて電気加熱炉で原子化し、鉛による原子吸光を波長 283.3nm で測定して鉛を定量する。この方法は、共存する酸や塩類の影響を受けるため、定量方法は、標準添加法のみとする。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) 鉛標準液(1 μgPb/mL)：5.2.1(2)d)の鉛標準液(0.1mgPb/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

d) 硝酸パラジウム(II)溶液(10 μgPd/mL)：原子吸光分析用の硝酸パラジウム(II)溶液を希釈して用いる。

(3) 器具及び装置

5.1.2(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。鉛の濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5) 測定

a) 測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾燥：100～120℃、30～40 秒

灰化：500～800℃、30～40 秒

原子化：1800～2500℃、3～6 秒

測定波長：283.3nm

b) 標準添加法による測定

① 試験溶液または測定溶液の適量⁽²⁾をそれぞれ全量フラスコ 20mL に取り、鉛標準液(1μgPb/mL)を加えないものと、0.1～1mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したものの⁽²⁾とを

調製し、それぞれの溶液の酸濃度が 0.1~1mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える⁽³⁾。

- ② この溶液の一定量(10~50 μ L)⁽²⁾及びそれと同体積の硝酸パラジウム(II)溶液(10 μ g/mL)⁽⁴⁾を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉で乾燥、灰化、原子化⁽⁵⁾して、波長 283.3nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む⁽⁶⁾。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②~⑥、5.1.1(4)b)②~⑥または 5.1.1(4)c) (分離濃縮の操作を行った場合)の操作を行った空試験溶液について、①~②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(2) 標準液を添加しない溶液と添加した溶液で作成する検量線が良好な直線性を示し、かつ標準液を添加しない溶液の指示値が最大量添加した溶液の指示値の半分程度となることが望ましい。

注(3) オートサンプラーに自動希釈機能や電気加熱炉内への標準液の分注機能がある場合は、それを使用して希釈、分注してもよい。

注(4) 硝酸パラジウム(II)溶液(10 μ gPd/mL)はマトリックスモディファイヤーとして添加するものである。マトリックスモディファイヤーとしては、硝酸パラジウム(II)溶液に加えて、例えば、硝酸マグネシウム溶液、りん酸二水素アンモニウム等を単独あるいは適宜組み合わせることで、良好な添加回収率が得られる場合がある。十分な検討を行い適切なマトリックスモディファイヤーを選択するとよい。

注(5) 乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(6) 引き続き②の操作を少なくとも3回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

c) 定量及び計算

鉛の添加量と指示値との関係線を作成し、鉛の量を求め、乾燥試料当たりの鉛の濃度(mgPb/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)~c)による。

b) 測定

5.1.2(6)b)による。

5.2.3 ICP 質量分析法

(1) 測定方法の概要

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、鉛と内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、鉛の指示値と内標準元素の指示値との比を求めて鉛を定量する。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

- b) 硝酸：有害金属測定用または同等品
- c) 内標準液⁽⁷⁾
 - ① ロジウム標準液(1 μgRh/mL)：5.1.3(2)c)①による。
 - ② レニウム標準液(1 μg/RemL)：5.1.3(2)c)②による。
- d) 鉛標準液(1 μgPb/mL)：5.2.2(2)d)による。
- e) 混合標準液[(1 μgCd、1 μgPb、1 μgCu、1 μgZn、1 μgFe、1 μgMn、1 μgNi、1 μgMo、1 μgCr、1 μgBe、1 μgV、1 μgU)/mL]⁽⁸⁾：5.1.3(2)e)による。
- f) 混合標準液[50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngCr、50ngBe、50ngV、50ngU)/mL]⁽⁸⁾：5.1.3(2)f)による。

注(7) 内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。

注(8) 標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3) 器具及び装置

5.1.3(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：鉛(206, 207, 208)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリアーガス流量：1.0L/min

装置の調整：低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b) 検量線

鉛標準液(1 μgPb/mL)⁽⁹⁾0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1 μgRh/mL)及びレニウム標準液(1 μgRe/mL)を各 1mL 加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、鉛の量に対する指示値とロジウムあるいはレニ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、試験溶液の測定時に行う。

注(9) 多元素を同時に定量する場合は、5.1.3 注(19)による。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液の適量⁽¹⁰⁾を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1 μgRh/mL)及びレニウム標準液(1 μgRe/mL)を各 1mL 加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①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、鉛とロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値⁽¹¹⁾を読み取り、鉛の指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。

- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って鉛とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得た鉛とロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(10) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合、100mLに定容後1g/L以下となるように希釈して取る。

注(11) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値。

備考 1 5.1.3 備考 1 参照。

備考 2 鉛の同位体の変動性を考慮して質量数 206, 207, 208 の指示値を同時に測定し、次式により鉛の指示値とするするとよい。

$$1.000 \times {}^{206}\text{M} + 1.000 \times {}^{207}\text{M} + 1.000 \times {}^{208}\text{M}$$

d) 定量及び計算

検量線から鉛の量を求め、乾燥試料当たりの鉛の濃度(mgPb/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～c)による。

b) 測定

5.1.3(6)b)による。

5.2.4 ICP 発光分光分析法

(1) 測定方法の概要

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、鉛と内標準元素の発光強度を測定して鉛を定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、必ず適切なバックグラウンド補正を行う。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) **インジウム標準液(50 μg In/mL)**：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルなインジウム標準液(1mg/mL)50mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

d) **鉛標準液(10 μg Pb/mL)**：5.2.1(2)d)の鉛標準液(0.1mgPb/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e) **混合標準液[(10 μg Cd、10 μg Pb、10 μg Cu、10 μg Zn、10 μg Fe、10 μg Mn、10 μg Ni、10 μg Mo、10 μg Cr、10 μg Be、10 μg V)/mL]**：5.1.4(2)h)による。

(3) 器具及び装置

5.1.4(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。必要に応じて5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5) 測定**a) 測定条件**

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長⁽¹²⁾：鉛 (216.999nm(I), 220.351nm(II), 405.782nm(I))、
インジウム (158.637nm(II), 230.606nm(II), 325.609nm(I), 451.132nm(I))

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：16L/min

補助ガス流量：0.5L/min

キャリアーガス流量：1.0L/min

注(12) 波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のインジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線を、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b) 検量線

鉛標準液(10 μ gPb/mL)0.5～20mL⁽¹³⁾を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50 μ gIn/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、鉛標準液に代えて水 20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た鉛の発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、鉛の量と発光強度との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(13) 多元素を同時に定量する場合は5.1.4注(23)による。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液または測定溶液の適量⁽¹⁴⁾を全量フラスコ 100mL に取り、酸濃度が0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、鉛の発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または5.1.1(4)c) (分離濃縮の操作を行った場合) の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って試料について得た鉛の発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(14) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

備考 3 5.1.4 備考 3 参照。

備考 4 5.1.4 備考 4 参照。

d) 定量及び計算

検量線から鉛の量を求め、乾燥試料当たりの鉛の濃度(mgPb/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～c)による。

b) 測定

5.1.4(6)b)による。

5.3 銅

5.3.1 フレーム原子吸光法

(1) 測定方法の概要

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、銅による原子吸光を波長 324.8nm で測定して銅を定量する。試料中の濃度が低い場合や塩類の影響が考えられる場合は、溶媒抽出法による分離濃縮を用いる。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 硝酸：有害金属測定用または同等品
- c) 銅標準液(1mgCu/mL)：計量法 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液の銅(1000mgCu/L)を用いる。
- d) 銅標準液(0.1mgCu/mL)：c)の銅標準液(1mgCu/mL)10mL を全量フラスコ 100 mL にとり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。または、計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液の銅(100mgCu/L)を用いる。

(3) 器具及び装置

5.1.1(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。銅の濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5) 測定

a) 測定条件

フレーム原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

測定波長：324.8nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

ガス流量：アセチレン(1.7L/min)、空気(15L/min)

b) 検量線

銅標準液(0.1mgCu/mL)0.1～4mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)①の操作を行う。別に、水 4mL を全量フラスコ 100mL に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加えた後、c)①の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、銅の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液または測定溶液(1)をフレーム中に噴霧し、波長 324.8nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む。
- ② 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について①の操作を行って指示値を読み、試料について得た指示値を補正する。

注(1) 試験溶液または測定溶液は検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるようあらかじめ希釈しておく。希釈液の酸濃度は 0.1～1mol/L となるように硝酸で調製する。

d) 定量及び計算

検量線から銅の量を求め、乾燥試料当たりの銅の濃度(mgCu/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～c)による。

b) 測定

5.1.1(6)d)による。

5.3.2 電気加熱原子吸光法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、銅による原子吸光を波長 324.8nm で測定して銅を定量する。この方法は、共存する酸や塩類の影響を受けるため、定量方法は、標準添加法のみとする。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) 銅標準液(1 μgCu/mL)：5.3.1(2)c)の銅標準液(0.1mgCu/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

(3) 器具及び装置

5.1.2(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。銅の濃度が低い場合は、5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5) 測定

a) 測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾燥：100～120℃、30～40 秒

灰化：600～800℃、30～40 秒

原子化：2200～2700℃、3～6 秒

測定波長：324.8nm

b) 標準添加法による測定

① 試験溶液または測定溶液の適量⁽²⁾をそれぞれ全量フラスコ 20mL に取り、銅標準液(1μgCu/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したものの⁽²⁾を調製し、それぞれの溶液の酸濃度が 0.1～1mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える⁽³⁾。

② この溶液の一定量(10～50μL)⁽²⁾を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加

熱炉に注入する⁽⁴⁾。電気加熱炉で乾燥、灰化、原子化⁽⁵⁾して、波長 324.8nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む⁽⁶⁾。

- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(2) 標準液を添加しない溶液と添加した溶液で作成する検量線が良好な直線性を示し、かつ標準液を添加しない溶液の指示値が最大量添加した溶液の指示値の半分程度となることが望ましい。

注(3) オートサンプラーに自動希釈機能や電気加熱炉内への標準液の分注機能がある場合は、それを使用して希釈、分注してもよい。

注(4) マトリックスモディファイヤーとして、例えば、硝酸パラジウム（II）溶液、硝酸マグネシウム溶液、りん酸二水素アンモニウム等を単独あるいは適宜組み合わせて適量添加することで良好な添加回収率が得られる場合がある。十分な検討を行い適切なマトリックスモディファイヤーを使用するとよい。

注(5) 乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(6) 引き続いて②の操作を少なくとも3回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

c) 定量及び計算

銅の添加量と指示値との関係線を作成し、銅の量を求め、乾燥試料当たりの銅の濃度 (mgCu/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～c)による。

b) 測定

5.1.2(6)b)による。

5.3.3 ICP 質量分析法

(1) 測定方法の概要

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、銅と内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、銅の指示値と内標準元素の指示値との比を求めて銅を定量する。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) 内標準液⁽⁷⁾

① ロジウム標準液 (1 μgRh/mL)：5.1.3(2)c)①による。

② レニウム標準液 (1 μgRe/mL)：5.1.3(2)c)②による。

d) 銅標準液 (1 μgCu/mL)：5.3.2(2)d)による。

- e) 混合標準液[(1 μgCd、1 μgPb、1 μgCu、1 μgZn、1 μgFe、1 μgMn、1 μgNi、1 μgMo、1 μgCr、1 μgBe、1 μgV、1 μgU)/mL]⁽⁸⁾ : 5.1.3(2)e)による。
- f) 混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngCr、50ngBe、50ngV、50ngU)/mL]⁽⁸⁾ : 5.1.3(2)f)による。

注(7) 内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。

注(8) 標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3) 器具及び装置

5.1.3(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数 : 銅(63, 65)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力 : 1.2～1.5kW

プラズマガス流量 : 15L/min

補助ガス流量 : 1.0L/min

キャリアーガス流量 : 1.0L/min

装置の調整 : 低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b) 検量線

銅標準液(1μgCu/mL)⁽⁹⁾0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、銅の量に対する指示値とロジウムあるいはレニ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、試験溶液の測定時に行う。

注(9) 多元素を同時に定量する場合は、5.1.3 注(19)による。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液の適量⁽¹⁰⁾を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1μgRh/mL)及びレニウム標準液(1μgRe/mL)を各 1mL 加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①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、銅とロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾を読み取り、銅の指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って銅とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得た銅とロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(10) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合、100mL に定容後 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(11) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1 5.1.3 備考 1 参照。

備考 2 銅の測定では、例えば、質量数 63 で多原子イオン $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$ 及び $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 、質量数 65 で多原子イオン $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{OH}$ 、 $^{33}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 及び $^{32}\text{S}^{33}\text{S}$ 等によるスペクトル干渉が起こり得る。その場合は、いずれかスペクトル干渉の程度が低い質量数を選定する。また、コリジョン・リアクションセルを備えた装置においては、それらを使用してスペクトル干渉を除去または低減できる場合があるので、コリジョン・リアクションガスの種類等の条件を確認し効果が認められる場合は使用してもよい。

d) 定量及び計算

検量線から銅の量を求め、乾燥試料当たりの銅の濃度(mgCu/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)~c)による。

b) 測定

5.1.3(6)b)による。

5.3.4 ICP 発光分光分析法

(1) 測定方法の概要

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、銅と内標準元素の発光強度を測定して銅を定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、必ず適切なバックグラウンド補正を行う。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) **インジウム標準液 (50 µgIn/mL)**：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルなインジウム標準液(1mgIn/mL)50 mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。1000

d) **銅標準液 (10 µgCu/mL)**：5.3.1(2)c)の銅標準液(0.1mgCu/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e) **混合標準液 [(10 µgCd、10 µgPb、10 µgCu、10 µgZn、10 µgFe、10 µgMn、10 µgNi、10 µgMo、10 µgCr、10 µgBe、10 µgV)/mL]**：5.1.4(2)d)による。

(3) 器具及び装置

5.1.4(3)a)~c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。銅の濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5) 測定**a) 測定条件**

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長⁽¹²⁾：銅 (224.700nm(II), 324.754nm(I), 327.396nm(I))、
インジウム (158.637nm(II), 230.606nm(II), 325.609nm(I), 451.132nm(I))

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：16L/min

補助ガス流量：0.5L/min

キャリアーガス流量：1.0L/min

注(12) 波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のインジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線を、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b) 検量線

銅標準液(10 μ gCu/mL)0.1～20mL⁽¹³⁾を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50 μ gIn/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、銅標準液に代えて水 20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た銅の発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、銅の濃度と銅の発光強度とインジウムの発光強度との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(13) 多元素を同時に定量する場合は 5.1.4 注(23)による。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液または測定溶液の適量⁽¹⁴⁾を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液(50 μ gIn/mL)10mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、銅とインジウムの発光強度を測定し銅の発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c) (分離濃縮の操作を行った場合) の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って試料について得た銅の発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(14) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

備考 3 5.1.4 備考 3 参照。

備考 4 5.1.4 備考 4 参照。

d) 定量及び計算

検量線から銅の量を求め、乾燥試料当たりの銅の濃度(mgCu/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～c)による。

b) 測定

5.1.4(6)b)による。

5.4 亜鉛

5.4.1 フレーム原子吸光法

(1) 測定方法の概要

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、亜鉛による原子吸光を波長 213.9nm で測定して亜鉛を定量する。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 硝酸：有害金属測定用または同等品
- c) 亜鉛標準液 (1mgZn/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液の亜鉛(1000mg/L)を用いる。
- d) 亜鉛標準液 (0.1mgZn/mL)：c)の亜鉛標準液(1 mg/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。または、計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液の亜鉛(100mg/L)を用いる。

(3) 器具及び装置

5.1.1(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

フレーム原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

測定波長：213.9nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

ガス流量：アセチレン(1.7L/min)、空気(15L/min)

b) 検量線

亜鉛標準液(0.1mgZn/mL)0.01～2mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)①の操作を行う。別に、水 2mL を全量フラスコ 100mL に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加えた後、c)①の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、亜鉛の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液⁽¹⁾をフレーム中に噴霧し、波長 213.9nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む。
- ② 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①の操作を行って指示値を読み、①の指示値を補正する。

注(1) 試験溶液または測定溶液は検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるようにあらかじめ希釈しておく。希釈液の酸濃度は 0.1～1mol/L となるように硝酸で調製する。

d) 定量及び計算

検量線から亜鉛の量を求め、乾燥試料当たりの亜鉛の濃度(mgZn/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート**a) 試験溶液の調製**

5.1.1(6)a)～b)による。

b) 測定

5.1.1(6)d)による。

5.4.2 電気加熱原子吸光法**(1) 測定方法の概要**

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、亜鉛における原子吸光を波長 213.9nm で測定して亜鉛を定量する。この方法は、底質中の存在量に対し測定感度が高すぎるため、希釈率がかなり高く、測定が困難であるので十分に注意する。特に希釈水の純度は測定誤差に大きく影響するため細心の注意が必要である。定量方法は、標準添加法のみとする。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) 亜鉛標準液(1 $\mu\text{gZn/mL}$)：5.4.1(2)c)の亜鉛標準液(0.1mgZn/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

d) 亜鉛標準液(0.1 $\mu\text{gZn/mL}$)：c)の亜鉛標準液(1 $\mu\text{gZn/mL}$)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

(3) 器具及び装置

5.1.2(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定**a) 測定条件**

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾燥：100～120℃、30～40 秒

灰化：300～800℃、30～40 秒

原子化：2000～2800℃、3～6 秒

測定波長：213.9nm

b) 標準添加法による測定

① 試験溶液の適量⁽²⁾をそれぞれ全量フラスコ 20mL に取り、亜鉛標準液(0.1 $\mu\text{gZn/mL}$)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したものの⁽²⁾とを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が 0.1～1mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える⁽³⁾。

② この溶液の一定量(10～50 μL)⁽²⁾⁽⁴⁾を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉で乾燥、灰化、原子化⁽⁵⁾して、波長 213.9nm における指示

値（吸光度またはその比例値）を読む⁽⁶⁾。

- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(2) 標準液を添加しない溶液と添加した溶液で作成する検量線が良好な直線性を示し、かつ標準液を添加しない溶液の指示値が最大量添加した溶液の指示値の半分程度となることが望ましい。

注(3) オートサンプラーに自動希釈機能や電気加熱炉内への標準液の分注機能がある場合は、それを使用して希釈、分注してもよい。

注(4) マトリックスモディファイヤーとして、例えば、硝酸パラジウム（II）溶液、硝酸マグネシウム溶液、りん酸二水素アンモニウム等を単独あるいは適宜組み合わせて適量添加することで良好な添加回収率が得られる場合がある。十分な検討を行い適切なマトリックスモディファイヤーを使用するとよい。

注(5) 乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(6) 引き続き②の操作を少なくとも3回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

c) 定量及び計算

亜鉛の添加量と指示値との関係線を作成し、亜鉛の量を求め、乾燥試料当たりの亜鉛の濃度(mgZn/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b) 測定

5.1.2(6)b)による。

5.4.3 ICP 質量分析法

(1) 試料の前処理

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、亜鉛と内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、亜鉛の指示値と内標準元素の指示値との比を求めて亜鉛を定量する。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) 内標準液⁽⁷⁾

① ロジウム標準液(1 μgRh/mL)：5.1.3(2)c)①による。

② レニウム標準液(1 μgRe/mL)：5.1.3(2)c)②による。

d) 亜鉛標準液(1 μgZn/mL)：5.4.2(2)c)による。

e) 混合標準液[(1 μgCd、1 μgPb、1 μgCu、1 μgZn、1 μgFe、1 μgMn、1 μgNi、1 μgMo、1 μgCr、1 μgB、1 μgBe、1 μgV、1 μgU)/mL]⁽⁸⁾：5.1.3(2)e)による。

- f) 混合標準液〔50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngCr、50ngB、50ngBe、50ngV、50ngU〕/mL⁽⁸⁾：5.1.3(2)f)による。

注(7) 内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。

注(8) 標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3) 器具及び装置

5.1.3(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：亜鉛(64, 66, 68)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリアーガス流量：1.0L/min

装置の調整：低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b) 検量線

亜鉛標準液(1µgZn/mL)⁽⁹⁾0.1～50mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1µgRh/mL)及びレニウム標準液(1µgRe/mL)を各 1mL 加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、亜鉛の量に対する指示値とロジウムあるいはレニ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、試験溶液の測定時に行う。

注(9) 多元素を同時に定量する場合は、5.1.3 注(19)による。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液の適量⁽¹⁰⁾を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1µgRh/mL)及びレニウム標準液(1µgRe/mL)を各 1mL 加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①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、亜鉛とロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値⁽¹¹⁾を読み取り、亜鉛の指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って亜鉛とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得た亜鉛とロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(10) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリッ

クス濃度が高い場合、100mLに定容後1g/L以下となるように希釈して取る。

注(11) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1 5.1.3 備考 1 参照。

備考 2 亜鉛の測定では、例えば、質量数 64 で多原子イオン $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{32}\text{S}^{32}\text{S}$, $^{27}\text{Al}^{37}\text{Cl}$ 及び $^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}$ 、質量数 66 で多原子イオン $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{32}\text{S}^{34}\text{S}$, $^{31}\text{P}^{35}\text{Cl}$, $^{54}\text{Fe}^{12}\text{C}$ 及び 2 価イオン $^{132}\text{Ba}^{++}$ 、質量数 68 で多原子イオン $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{14}\text{N}$, $^{36}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{32}\text{S}^{36}\text{S}$, $^{36}\text{Ar}^{32}\text{S}$, $^{31}\text{P}^{37}\text{Cl}$, $^{54}\text{Fe}^{14}\text{N}$, $^{56}\text{Fe}^{12}\text{C}$, 2 価イオン $^{136}\text{Ba}^{++}$ 及び $^{136}\text{Ce}^{++}$ 等によるスペクトル干渉が起こり得る。その場合は、いずれかスペクトル干渉の程度が低い質量数を選定する。また、コリジョン・リアクションセルを備えた装置においては、それらを使用してスペクトル干渉を除去または低減できる場合があるので、コリジョン・リアクションガスの種類等の条件を確認し効果が認められる場合は使用してもよい。

d) 定量及び計算

検量線から亜鉛の量を求め、乾燥試料当たりの亜鉛の濃度(mgZn/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

5.1.1(6)a)~c)による。

b) 測定

5.1.3(6)b)による。

5.4.4 ICP 発光分光分析法

(1) 測定方法の前処理

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、亜鉛と内標準元素の発光強度を測定して亜鉛を定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、必ず適切なバックグラウンド補正を行う。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) インジウム溶液 (50 $\mu\text{gIn/mL}$)：5.1.4(2)d)による。

d) 亜鉛標準液 (10 $\mu\text{gZn/mL}$)：5.4.1(2)d)の亜鉛標準液(0.1mgZn/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e) 混合標準液 [(10 μgCd 、10 μgPb 、10 μgCu 、10 μgZn 、10 μgFe 、10 μgMn 、10 μgNi 、10 μgMo 、10 μgCr 、10 μgBe 、10 μgV)/mL]：5.1.4(2)f)による。

(3) 器具及び装置

5.1.4(3)a)~c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定**a) 測定条件**

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長⁽¹²⁾：亜鉛 (202.551nm(II), 206.191nm(II), 213.856nm(I))、
インジウム (158.637nm(II), 230.606nm(II), 325.609nm(I), 451.132nm(I))

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：16L/min

補助ガス流量：0.5L/min

キャリアーガス流量：1.0L/min

注(12) 波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のインジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線を、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b) 検量線

亜鉛標準液(10 μ gZn/mL)⁽¹³⁾0.1～20mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50 μ gIn/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、亜鉛標準液に代えて水 20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た亜鉛の発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、亜鉛の濃度と亜鉛の発光強度とインジウムの発光強度との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(13) 多元素を同時に定量する場合は 5.1.4 注(23)による。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液⁽¹³⁾の適量を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液 (50 μ gIn/mL)10mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、亜鉛とインジウムの発光強度を測定し亜鉛の発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って試料について得た亜鉛の発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(13) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

備考 3 5.1.4 備考 3 参照。

備考 4 5.1.4 備考 4 参照。

d) 定量及び計算

検量線から亜鉛の量を求め、乾燥試料当たりの亜鉛の濃度(mgZn/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b) 測定

5.1.4(6)b)による。

5.5 鉄

5.5.1 フレーム原子吸光法

(1) 測定方法の概要

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、鉄による原子吸光を波長 248.3nm で測定して鉄を定量する。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 硝酸：有害金属測定用または同等品
- c) 鉄標準液(1mgFe/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液の鉄(100mg/L)を用いる。
- d) 鉄標準液(0.1mgFe/mL)：c)の鉄標準液(1mgFe/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。または、計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液の鉄(100mg/L)を用いる。

(3) 器具及び装置

5.1.1(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

フレーム原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

測定波長：248.3nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

ガス流量：アセチレン(1.7L/min)、空気(15L/min)

b) 検量線

鉄標準液(0.1mgFe/mL)0.1～5mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)①の操作を行う。別に、水 5mL を全量フラスコ 100mL に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加えた後、c)①の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、鉄の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液⁽¹⁾をフレーム中に噴霧し、波長 248.3nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む。
- ② 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①の操作を行って指示値を読み、①の指示値を補正する。

注(1) 試験溶液は検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるようにあらかじめ希釈しておく。希釈液の酸濃度は 0.1～1 mol/L となるように硝酸で調製する。

d) 定量及び計算

検量線から鉄の量を求め、乾燥試料当たりの鉄の濃度(mgFe/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート**a) 試験溶液の調製**

5.1.1(6)a)～b)による。

b) 測定

5.1.1(6)d)による。

5.5.2 電気加熱原子吸光法**(1) 測定方法の概要**

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、鉄における原子吸光を波長 248.3nm で測定して鉄を定量する。この方法は、底質中の存在量に対し測定感度が高すぎるため、希釈率がかなり高く、測定が困難であるので十分に注意する。定量方法は、標準添加法のみとする。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) 鉄標準液(1 μgFe/mL)：5.5.1(2)d)の鉄標準液(0.1mgFe/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加えた後、水を標線まで加える。

(3) 器具及び装置

5.1.2(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定**a) 測定条件**

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾燥：100～120℃、30～40 秒

灰化：600～1000℃、30～40 秒

原子化：2200～2700℃、3～6 秒

測定波長：248.3nm

b) 標準添加法による測定

① 試験溶液の適量⁽²⁾をそれぞれ全量フラスコ 20mL に取り、鉄標準液(1μgFe/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したもの⁽²⁾とを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が 0.1～1mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える⁽³⁾。

② この溶液の一定量(10～50μL)⁽²⁾を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する⁽⁴⁾。電気加熱炉で乾燥、灰化、原子化⁽⁵⁾して、波長 248.3nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む⁽⁶⁾。

③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(2) 標準液を添加しない溶液と添加した溶液で作成する検量線が良好な直線性を示し、かつ標準液を添加しない溶液の指示値が最大量添加した溶液の指示値の半分程度となることが望ましい。

注(3) オートサンプラーに自動希釈機能や電気加熱炉内への標準液の分注機能がある場合は、それを使用して希釈、分注してもよい。

注(4) マトリックスモディファイヤーとして、例えば、硝酸パラジウム（II）溶液、硝酸マグネシウム溶液、りん酸二水素アンモニウム等を単独あるいは適宜組み合わせて適量添加することで良好な添加回収率が得られる場合がある。十分な検討を行い適切なマトリックスモディファイヤーを使用するとよい。

注(5) 乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(6) 引き続き②の操作を少なくとも3回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

c) 定量及び計算

鉄の添加量と指示値との関係線を作成し、鉄の量を求め、乾燥試料当たりの鉄の濃度 (mgFe/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

5.1.1(6)a)~b)による。

b) 測定

5.1.2(6)b)による。

5.5.3 ICP 質量分析法

(1) 測定方法の概要

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、鉄と内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、鉄の指示値と内標準元素の指示値との比を求めて鉄を定量する。ArOH 及び ArN によるバックグラウンドが高いので注意する。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) 内標準液⁽⁷⁾

① ロジウム標準液 (1 μgRh/mL)：5.1.3(2)c)①による。

② レニウム標準液 (1 μgRe/mL)：5.1.3(2)c)②による。

d) 鉄標準液 (1 μgFe/mL)：5.5.1(2)d)の鉄標準液(0.1mg/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、とり、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加えるによる。

e) 混合標準液 [(1 μgCd、1 μgPb、1 μgCu、1 μgZn、1 μgFe、1 μgMn、1 μgNi、1 μgMo、1 μgCr、1 μgBe、1 μgV、1 μgU) /mL]⁽⁸⁾：5.1.3(2)e)による。

- f) 混合標準液 [(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngCr、50ngBe、50ngV、50ngU)/mL] ⁽⁸⁾ : 5.1.3(2)㉑による。

注(7) 内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。

注(8) 標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3) 器具及び装置

5.1.3(3)a)~c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)の操作を行い、試料を酸分解して試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：鉄(54, 56, 57)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力：1.2~1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリアーガス流量：1.0L/min

装置の調整：低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b) 検量線

鉄標準液(10µgFe/mL)⁽⁹⁾0.5~50mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1µgRh/mL)及びレニウム標準液(1µgRe/mL)を各 1mL 加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、鉄の量に対する指示値とロジウムあるいはレニ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、試験溶液の測定時に行う。

注(9) 多元素を同時に定量する場合は、5.1.3 注(19)による。

c) 試料の測定

- ① 試験溶液の適量⁽¹⁰⁾を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1µgRh/mL)及びレニウム標準液(1µgRe/mL)を各 1mL 加え、酸濃度が 0.1~0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①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、鉄とロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値⁽¹¹⁾を読み取り、鉄の指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②~⑥または 5.1.1(4)b)②~⑥の操作を行った空試験溶液について、①~②の操作を行って鉄とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得た鉄とロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(10) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合、100mL に定容後 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(11) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1 5.1.3 備考 1 参照。

備考 2 鉄の測定では、例えば、質量数 54 で多原子イオン $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$ 及び $^{37}\text{Cl}^{16}\text{OH}$ 、質量数 56 で多原子イオン $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ 、質量数 57 で $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}$ 等によるスペクトル干渉が起こり得る。その場合は、いずれかスペクトル干渉の程度が低い質量数を選定する。また、コリジョン・リアクションセルを備えた装置においては、それを用いてスペクトル干渉を除去または低減できる場合があるので、コリジョン・リアクションガスの種類等の条件を確認し効果が認められる場合は使用してもよい。

d) 定量及び計算

検量線から鉄の量を求め、乾燥試料当たりの鉄の濃度(mgFe/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

5.1.1(6)a)~b)による。

b) 測定

5.1.3(6)b)による。

5.5.4 ICP 発光分光分析法

(1) 測定方法の概要

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、鉄と内標準元素の発光強度を測定して鉄を定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、必ず適切なバックグラウンド補正を行う。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) インジウム溶液(50 μ gIn/mL)：5.1.4(2)d)による。

d) 鉄標準液(10 μ gFe/mL)：5.5.1(2)d)の鉄標準液(0.1mgFe/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e) 混合標準液[(10 μ gCd、10 μ gPb、10 μ gCu、10 μ gZn、10 μ gFe、10 μ gMn、10 μ gNi、10 μ gMo、10 μ gCr、10 μ gBe、10 μ gV)/mL]：5.1.4(2)f)による。

(3) 器具及び装置

5.1.4(3)a)~c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定**a) 測定条件**

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長⁽¹²⁾：鉄 (232.036nm(I), 238.204nm(II), 239.562nm(II), 259.940nm(II))、
インジウム (158.637nm(II), 230.606nm(II), 325.609nm(I), 451.132nm(I))

高周波出力：1.2~1.5kW

プラズマガス流量：16L/min

補助ガス流量：0.5L/min

キャリアーガス流量：1.0L/min

注(12) 波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のインジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線を、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b) 検量線

鉄標準液(10 μ gFe/mL)0.1~20mL⁽¹³⁾を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50 μ gIn/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、鉄標準液に代えて水 20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た鉄の発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、鉄の濃度と鉄の発光強度とインジウムの発光強度との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(13) 多元素を同時に定量する場合は 5.1.4 注(23)による。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液⁽¹⁴⁾の適量を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液(50 μ gIn/mL)10mL を加え、酸濃度が 0.1~0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、鉄とインジウムの発光強度を測定し鉄の発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4a)②~⑥または 5.1.1(4b)②~⑥の操作を行った空試験溶液について、①~②の操作を行って試料について得た鉄の発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(14) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

備考 3 5.1.4 備考 3 参照。

備考 4 5.1.4 備考 4 参照。

d) 定量及び計算

検量線から鉄の量を求め、乾燥試料当たりの鉄の濃度(mgFe/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b) 測定

5.1.4(6)b)による。

5.6 マンガン

5.6.1 フレーム原子吸光法

(1) 測定方法の概要

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 279.5nm で測定して鉄を定量する。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 硝酸：有害金属測定用または同等品
- c) マンガン標準液(1mgMn/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のマンガン(1000mgMn/L)を用いる。
- d) マンガン標準液(0.1mgMn/mL)：c)のマンガン標準液(1mg/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。または、計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のマンガン Mn(100mg/L)を用いる。

(3) 器具及び装置

5.1.1(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

フレーム原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

測定波長：279.5nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

ガス流量：アセチレン(1.7L/min)、空気(15L/min)

b) 検量線

マンガン標準液(0.1mgMn/mL)0.1～5mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)①の操作を行う。別に、水 50mL を全量フラスコ 100mL に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加えた後、c)①の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、マンガンの量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液⁽¹⁾をフレーム中に噴霧し、波長 279.5nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む。
- ② 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について①の操作を行って指示値を読み、①の指示値を補正する。

注(1) 試験溶液は検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるようにあらかじめ希釈しておく。希釈液の酸濃度は 0.1～1 mol/L となるように硝酸で調製する。

d) 定量及び計算

検量線からマンガンの量を求め、乾燥試料当たりのマンガンの濃度(mgMn/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート**a) 試験溶液の調製**

5.1.1(6)a)～b)による。

b) 測定

5.1.1(6)d)による。

5.6.2 電気加熱原子吸光法**(1) 測定方法の概要**

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、マンガンにおける原子吸光を波長 279.5nm で測定してマンガンを定量する。この方法は、底質中の存在量に対し測定感度が高すぎるため、希釈率がかなり高く、測定が困難であるので十分に注意する。定量方法は、標準添加法のみとする。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) マンガン標準液 (1 μgMn/mL)：5.6.1(2)d)のマンガン標準液(1mgMn/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加えた後、水を標線まで加える。

(3) 器具及び装置

5.1.2(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定**a) 測定条件**

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾燥：100～120℃、30～40 秒

灰化：600～1000℃、30～40 秒

原子化：2200～2700℃、3～6 秒

測定波長：279.5nm

b) 標準添加法による測定

- ① 試験溶液の適量⁽²⁾をそれぞれ全量フラスコ 20mL に取り、マンガン標準液(0.1μgMn/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したものと⁽²⁾を調製し、それぞれの溶液の酸濃度が 0.1～1mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える⁽³⁾。
 - ② この溶液の一定量(10～50μL)⁽²⁾⁽⁴⁾を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉で乾燥、灰化、原子化⁽⁵⁾して、波長 279.5nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む⁽⁶⁾。
 - ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。
- ①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(2) 標準液を添加しない溶液と添加した溶液で作成する検量線が良好な直線性を示し、かつ標準液を添加しない溶液の指示値が最大量添加した溶液の指示値の半分程度となることが望ましい。

注(3) オートサンプラーに自動希釈機能や電気加熱炉内への標準液の分注機能がある場合は、それを使用して希釈、分注してもよい。

注(4) マトリックスモディファイヤーとして、例えば、硝酸パラジウム（II）溶液、硝酸マグネシウム溶液、りん酸二水素アンモニウム等を単独あるいは適宜組み合わせて適量添加することで良好な添加回収率が得られる場合がある。十分な検討を行い適切なマトリックスモディファイヤーを使用するとよい。

注(5) 乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(6) 引き続き②の操作を少なくとも3回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

c) 定量及び計算

マンガンの添加量と指示値との関係線を作成し、マンガンの量を求め、乾燥試料当たりのマンガンの濃度(mgMn/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

分解については5.1.1(6)a)~b)、測定については5.1.2(6)a)を参照。

a) 試験溶液の調製

5.1.1(6)a)~b)による。

b) 測定

5.1.2(6)b)による。

5.6.3 ICP 質量分析法

(1) 測定方法の概要

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、マンガンの内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、マンガンの指示値と内標準元素の指示値との比を求めてマンガンを定量する。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) 内標準液⁽⁷⁾

① ロジウム標準液(1 μgRh/mL)：5.1.3(2)c)①による。

② レニウム標準液(1 μgRe/mL)：5.1.3(2)c)②による。

d) マンガン標準液(1 μgMn/mL)：5.6.2(2)c)による。

e) 混合標準液[(1 μgCd、1 μgPb、1 μgCu、1 μgZn、1 μgFe、1 μgMn、1 μgNi、1 μgMo、1 μgCr、1 μgBe、1 μgV、1 μgU)/mL]⁽⁸⁾：5.1.3(2)e)による。

f) 混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、

50ngCr、0ngBe、50ngV、50ngU) /mL]⁽⁸⁾ : 5.1.3(2)①による。

注(7) 内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。

注(8) 標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3) 器具及び装置

5.1.3(3)a)~c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数 : マンガン(55)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力 : 1.2~1.5kW

プラズマガス流量 : 15L/min

補助ガス流量 : 1.0L/min

キャリアーガス流量 : 1.0L/min

装置の調整 : 低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b) 検量線

マンガン標準液(1 μ gMn/mL)⁽⁹⁾0.1~10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1 μ gRh/mL)及びレニウム標準液(1 μ gRe/mL)を各 1mL 加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、マンガンの量に対する指示値とロジウムあるいはレニ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、試験溶液の測定時に行う。

注(9) 多元素を同時に定量する場合は、5.1.3 注(19)による。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液の適量⁽¹⁰⁾を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1 μ gRh/mL)及びレニウム標準液(1 μ gRe/mL)を各 1mL 加え、酸濃度が 0.1~0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①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、マンガンとロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値⁽¹¹⁾を読み取り、マンガンの指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②~⑥または5.1.1(4)b)②~⑥の操作を行った空試験溶液について、①~②の操作を行ってマンガンとロジウムあるいはレニ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ロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(10) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合、100mL に定容後 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(11) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1 5.1.3 備考 1 参照。ただし、マンガンの安定同位体は質量数 55 のみであり、スペクトル干渉の低減に測定質量数の変更はできない。

備考 2 マンガンの測定（質量数 55）では、例えば、多原子イオン $^{40}\text{Ar}^{14}\text{NH}$ 、 $^{38}\text{Ar}^{16}\text{OH}$ 及び $^{23}\text{Na}^{32}\text{S}$ 等によるスペクトル干渉が起こり得る。その場合は、コリジョン・リアクションセルを備えた装置においては、それらを使用してスペクトル干渉を除去または低減できる場合があるので、コリジョン・リアクションガスの種類等の条件を確認し効果が認められる場合は使用してもよい。

d) 定量及び計算

検量線からマンガンの量を求め、乾燥試料当たりのマンガンの濃度(mgMn/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

5.1.1(6)a)~b)による。

b) 測定

5.1.3(6)b)による。

5.6.4 ICP 発光分光分析法

(1) 測定方法の概要

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、マンガンの内標準元素の発光強度を測定してマンガンを定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、必ず適切なバックグラウンド補正を行う。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) インジウム溶液 ($50 \mu\text{gIn/mL}$)：5.1.4(2)d)による。

d) マンガン標準液 ($10 \mu\text{gMn/mL}$)：5.6.1(2)d)のマンガン標準液 (0.1mgMn/mL) 10mL を 10mL 取り、硝酸(1+1) 2mL を加え、水を標線まで加える。

e) 混合標準液 [($10 \mu\text{gCd}$ 、 $10 \mu\text{gPb}$ 、 $10 \mu\text{gCu}$ 、 $10 \mu\text{gZn}$ 、 $10 \mu\text{gFe}$ 、 $10 \mu\text{gMn}$ 、 $10 \mu\text{gNi}$ 、 $10 \mu\text{gMo}$ 、 $10 \mu\text{gCr}$ 、 $10 \mu\text{gBe}$ 、 $10 \mu\text{gV}$)/ mL]：5.1.4(2)f)による。

(3) 器具及び装置

5.1.4(3)a)~c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定**a) 測定条件**

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長⁽¹²⁾ : マンガン (257.610nm(II), 259.373nm(II), 260.569nm(II))、
インジウム (158.637nm(II), 230.606nm(II), 325.609nm(I), 451.132nm(I))

高周波出力 : 1.2~1.5kW

プラズマガス流量 : 16L/min

補助ガス流量 : 0.5L/min

キャリアーガス流量 : 1.0L/min

注(12) 波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のインジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線を、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b) 検量線

マンガン標準液(10 μ gMn/mL)0.1~20mL⁽¹³⁾を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50 μ gIn/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、マンガン標準液に代えて水 20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得たマンガンの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、マンガンの濃度とマンガンの発光強度とインジウムの発光強度との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(13) 多元素を同時に定量する場合は 5.1.4 注(23)による。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液⁽¹⁴⁾の適量を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液(50 μ gIn/mL)10mL を加え、酸濃度が 0.1~0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、マンガンとインジウムの発光強度を測定しマンガンの発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4a)②~⑥または 5.1.1(4b)②~⑥の操作を行った空試験溶液について、①~②の操作を行って試料について得たマンガンの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(14) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

備考 3 5.1.4 備考 3 参照。

備考 4 5.1.4 備考 4 参照。

d) 定量及び計算

検量線からマンガンの量を求め、乾燥試料当たりのマンガンの濃度(mgMn/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b) 測定

5.1.4(6)b)による。

5.7 ニッケル

5.7.1 フレーム原子吸光法

(1) 測定方法の概要

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、ニッケルによる原子吸光を波長 232.0nm で測定してニッケルを定量する。試料中の濃度が低い場合や塩類の影響が考えられる場合は、溶媒抽出法による分離濃縮を用いる。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 硝酸：有害金属測定用または同等品
- c) ニッケル標準液(1mgNi/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のニッケル(1000mg/L)を用いる。
- d) ニッケル標準液(0.1mgNi/mL)：c)のニッケル標準液(1mg/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。または、計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のニッケル(100mg/L)を用いる。

(3) 器具及び装置

5.1.1(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。ニッケルの濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5) 測定

a) 測定条件

フレーム原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。

測定波長：232.0nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

ガス流量：アセチレン(1.7L/min)、空気(15L/min)

b) 検量線

ニッケル標準液(0.1mgNi/mL)0.1～5mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)①の操作を行う。別に、水 5mL を全量フラスコ 100mL に取り、試験溶液と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加えた後、c)①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、試験溶液の測定時に行う。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液または測定溶液(1)をフレーム中に噴霧し、波長 232.0nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む。
- ② 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①の操作を行って指示値を読み、試料について得た指示値を補正する。

注(1) 試験溶液または測定溶液は検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるようにあらかじめ希釈しておく。希釈液の酸濃度は 0.1～1mol/L となるように硝酸で調製する。

d) 定量及び計算

検量線からニッケルの量を求め、乾燥試料当たりのニッケルの濃度(mgNi/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～c)による。

b) 測定

5.1.1(6)d)による。

5.7.2 電気加熱原子吸光法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、ニッケルによる原子吸光を波長 232.0nm で測定してニッケルを定量する。この方法は、共存する酸や塩類の影響を受けるため、定量方法は標準添加法のみとする。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) ニッケル標準液(1 μg/mL)：5.7.1(2)c)のニッケル標準液(0.1mg/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

(3) 器具及び装置

5.1.2(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。ニッケルの濃度が低い場合は、5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5) 測定

a) 測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

乾燥：100～120℃、30～40 秒

灰化：1000～1500℃、30～40 秒

原子化：2200～2700℃、3～6 秒

測定波長：232.0nm

b) 標準添加法による測定

① 試験溶液または測定溶液の適量⁽²⁾をそれぞれ全量フラスコ 20mL に取り、ニッケル標準液(0.1μgNi/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したものとを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が 0.1～1mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える⁽³⁾。

② この溶液の一定量(10～50μL)⁽²⁾⁽⁴⁾を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気

加熱炉に注入する。電気加熱炉で乾燥、灰化、原子化⁽⁵⁾して、波長 232.0 nm における指示値（吸光度またはその比例値）を読む⁽⁶⁾。

- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c)（分離濃縮の操作を行った場合）の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(2) 標準液を添加しない溶液と添加した溶液で作成する検量線が良好な直線性を示し、かつ標準液を添加しない溶液の指示値が最大量添加した溶液の指示値の半分程度となることが望ましい。

注(3) オートサンプラーに自動希釈機能や電気加熱炉内への標準液の分注機能がある場合は、それを使用して希釈、分注してもよい。

注(4) マトリックスモディファイヤーとして、例えば、硝酸パラジウム（II）溶液、硝酸マグネシウム溶液、りん酸二水素アンモニウム等を単独あるいは適宜組み合わせて適量添加することで良好な添加回収率が得られる場合がある。十分な検討を行い適切なマトリックスモディファイヤーを使用するとよい。

注(5) 乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(6) 引き続いて②の操作を少なくとも 3 回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

c) 定量及び計算

ニッケルの添加量と指示値との関係線を作成し、ニッケルの量を求め、乾燥試料当たりのニッケルの濃度(mgNi/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～c)による。

b) 測定

5.1.2(6)b)による。

5.7.3 ICP 質量分析法

(1) 測定方法の概要

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、ニッケルと内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、ニッケルの指示値と内標準元素の指示値との比を求めてニッケルを定量する。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) 内標準液⁽⁷⁾

① ロジウム標準液(1 μgRh/mL)：5.1.3(2)c)①による。

② レニウム標準液(1 μgRe/mL)：5.1.3(2)c)②による。

- d) ニッケル標準液(1 μgNi/mL) : 5.7.2(2)c)による。
- e) 混合標準液[(1 μgCd、1 μgPb、1 μgCu、1 μgZn、1 μgFe、1 μgMn、1 μgNi、1 μgMo、1 μgCr、1 μgBe、1 μgV、1 μgU)/mL] ⁽⁸⁾ : 5.1.3(2)e)による。
- f) 混合標準液[(50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngCr、50ngBe、50ngV、50ngU)/mL] ⁽⁸⁾ : 5.1.3(2)f)による。

注(7) 内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。

注(8) 標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3) 器具及び装置

5.1.3(3)a)~c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数 : ニッケル(58, 60)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力 : 1.2~1.5kW

プラズマガス流量 : 15L/min

補助ガス流量 : 1.0L/min

キャリアーガス流量 : 1.0L/min

装置の調整 : 低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b) 検量線

ニッケル標準液(1 μgNi/mL)⁽⁹⁾0.1~10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1 μgRh/mL)及びレニウム標準液(1 μgRe/mL)を各 1mL 加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、ニッケルの量に対する指示値とロジウムあるいはレニ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、試験溶液の測定時に行う。

注(9) 多元素を同時に定量する場合は、5.1.3 注(19)による。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液の適量⁽¹⁰⁾を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1 μgRh/mL)及びレニウム標準液(1 μgRe/mL)を各 1mL 加え、酸濃度が 0.1~0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①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、ニッケルとロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値⁽¹¹⁾を読み取り、ニッケルの指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②~⑥または5.1.1(4)b)②~⑥の操作を行った空試験溶液について、①~②の操作を行ってニッケルとロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試

料について得たニッケルとロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(10) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合、100mL に定容後 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(11) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1 5.1.3 備考 1 参照。

備考 2 ニッケルの測定では、例えば、質量数 58 で多原子イオン $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}$ 、 $^{44}\text{Ca}^{14}\text{N}$ 、 $^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}$ 、 $^{24}\text{Mg}^{34}\text{S}$ 及び同重体イオン ^{58}Fe 、質量数 60 で多原子イオン $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$ 、 $^{43}\text{Ca}^{16}\text{OH}$ 、 $^{25}\text{Mg}^{35}\text{S}$ 及び $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$ 等によるスペクトル干渉が起こり得る。その場合は、コリジョン・リアクションセルを備えた装置においては、それらを使用してスペクトル干渉を除去または低減できる場合があるので、コリジョン・リアクションガスの種類等の条件を確認し効果が認められる場合は使用してもよい。

d) 定量及び計算

検量線からニッケルの量を求め、乾燥試料当たりのニッケルの濃度(mgNi/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)～c)による。

b) 測定

5.1.3(6)b)による。

5.7.4 ICP 発光分光分析法

(1) 測定方法の概要

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、ニッケルと内標準元素の発光強度を測定してニッケルを定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、必ず適切なバックグラウンド補正を行う。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸(1+1)：有害金属測定用または同等品の硝酸を用いて調製する

c) インジウム溶液(50 μgIn/mL)：5.1.4(2)d)による。

d) ニッケル標準液(10 μgNi/mL)：5.7.1(2)d)のニッケル標準液(0.1mgNi/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e) 混合標準液[(10 μgCd、10 μgPb、10 μgCu、10 μgZn、10 μgFe、10 μgMn、10 μgNi、10 μgMo、10 μgCr、10 μgBe、10 μgV)/mL]：5.1.4(2)f)による。

(3) 器具及び装置

5.1.4(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。ニッケルの濃度が低い場合や塩類の影響がある場合は、5.1.1(4)c)の操作を行い、分離濃縮する。

(5) 測定**a) 測定条件**

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長(12)：ニッケル (221.647nm(II), 231.604nm(II), 341.477nm(I))、
インジウム (158.637nm(II), 230.606nm(II), 325.609nm(I), 451.132nm(I))

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：16L/min

補助ガス流量：0.5L/min

キャリアーガス流量：1.0L/min

注(12) 波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のインジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線を、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b) 検量線

ニッケル標準液(10 μ gNi/mL)0.1～20mL⁽¹³⁾を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50 μ gIn/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、ニッケル標準液に代えて水 20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得たニッケルの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、ニッケルの濃度とニッケルの発光強度とインジウムの発光強度との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(13) 多元素を同時に定量する場合は 5.1.4 注(23)による。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液または測定溶液⁽¹⁴⁾の適量を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液(50 μ gIn/mL)10mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、ニッケルとインジウムの発光強度を測定しニッケルの発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥、5.1.1(4)b)②～⑥または 5.1.1(4)c) (分離濃縮の操作を行った場合)の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って試料について得たニッケルの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(14) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

備考 3 5.1.4 備考 3 参照。

備考 4 5.1.4 備考 4 参照。

d) 定量及び計算

検量線からニッケルの量を求め、乾燥試料当たりのニッケルの濃度(mgNi/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

分解、分離濃縮については 5.1.1(6)a)~c)、測定については 5.1.4(6)a)を参照。

a) 試験溶液、測定溶液の調製

5.1.1(6)a)~b)による。

b) 測定

5.1.4(6)b)による。

5.8 モリブデン

5.8.1 電気加熱原子吸光法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、電気加熱炉で原子化し、モリブデンにおける原子吸光を波長 313.3nm で測定してモリブデンを定量する。この方法は、安定な酸化物の形成によるメモリー効果により測定が難しく、機器の状態によっても再現性が劣るので、測定に関しては十分に注意する。定量方法は、標準添加法のみとする。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 硝酸：有害金属測定用または同等品
- c) モリブデン標準液(1mgMo/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな標準液のモリブデン(1000mgMo/L)を用いる。
- d) モリブデン標準液(0.1mgMo/mL)：e)のモリブデン標準液(1mgMo/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。
- e) モリブデン標準液(1 μgMo/mL)：モリブデン標準液(0.1mgMo/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

(3) 器具及び装置

5.1.2(3)a)～c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

電気加熱原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

- 乾燥：100～120℃、30～40 秒
- 灰化：1000～1800℃、30～40 秒
- 原子化：2700～2800℃、5～10 秒
- 測定波長：313.3nm

b) 標準添加法による測定

- ① 試験溶液の適量⁽¹⁾をそれぞれ全量フラスコ 20mL に取り、モリブデン標準液(0.1μgMo/mL)を加えないものと、0.1～2mL の範囲で段階的に 3 濃度以上添加したものの⁽¹⁾とを調製し、それぞれの溶液の酸濃度が 0.1～1mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える⁽²⁾。
- ② この溶液の一定量(10～50μL)⁽¹⁾⁽³⁾を、マイクロピペットまたは自動注入装置を用いて電気加熱炉に注入する。電気加熱炉で乾燥、灰化、原子化⁽⁴⁾して、波長 313.3nm における指示値(吸光度またはその比例値)を読む⁽⁵⁾。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②～⑥または 5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って指示値を読み、②の指示値を補正する。

注(1) 標準液を添加しない溶液と添加した溶液で作成する検量線が良好な直線性を示し、かつ標準液を添加しない溶液の指示値が最大量添加した溶液の指示値の半分程度とな

ることが望ましい。

注(2) オートサンプラーに自動希釈機能や電気加熱炉内への標準液の分注機能がある場合は、それを使用して希釈、分注してもよい。

注(3) マトリックスモディファイヤーとして、例えば、硝酸パラジウム(II)溶液、硝酸マグネシウム溶液、りん酸二水素アンモニウム等を単独あるいは適宜組み合わせで適量添加することで良好な添加回収率が得られる場合がある。十分な検討を行い適切なマトリックスモディファイヤーを使用するとよい。

注(4) 乾燥、灰化、原子化等の条件は、装置によって異なる。また、試料の注入量や共存する塩類の濃度によっても異なる場合がある。

注(5) 引き続き①～②の操作を少なくとも3回繰り返し、指示値が合うことを確認する。

c) 定量及び計算

モリブデンの添加量と指示値との関係線を作成し、モリブデンの量を求め、乾燥試料当たりのモリブデンの濃度(mgMo/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

5.1.1(6)a)～b)による。

b) 測定

5.1.2(6)b)による。

5.8.2 ICP 質量分析法

(1) 測定方法の概要

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、モリブデンと内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、モリブデンの指示値と内標準元素の指示値との比を求めてモリブデンを定量する。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品。

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品。

c) 内標準液⁽⁶⁾

① ロジウム標準液(1 μgRh/mL)：5.1.3(2)c)①による。

② レニウム標準液(1 μgRe/mL)：5.1.3(2)c)②による。

d) モリブデン標準液(1 μgMo/mL)：5.8.1(2)g)による。

e) 混合標準液[(1 μgCd、1 μgPb、1 μgCu、1 μgZn、1 μgFe、1 μgMn、1 μgNi、1 μgMo、1 μgCr、1 μgBe、1 μgV、1 μgU)/mL]⁽⁷⁾：5.1.3(2)e)による。

f) 混合標準液[50ngCd、50ngPb、50ngCu、50ngZn、50ngFe、50ngMn、50ngNi、50ngMo、50ngCr、50ngBe、50ngV、50ngU)/mL]⁽⁷⁾：5.1.3(2)f)による。

注(6) 内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。

注(7) 標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3) 器具及び装置

5.1.3(3)a)~c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：モリブデン(95, 98)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力：1.2~1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリアーガス流量：1.0L/min

装置の調整：低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低 3 質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b) 検量線

モリブデン標準液(1 μ gMo/mL)⁽⁸⁾0.1~10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液(1 μ gRh/mL)及びレニウム標準液(1 μ gRe/mL)を各 1mL 加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、モリブデンの量に対する指示値とロジウムあるいはレニ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、試験溶液の測定時に行う。

注(8) 多元素を同時に定量する場合は、5.1.3 注(19)による。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液の適量⁽⁹⁾を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液(1 μ gRh/mL)及びレニウム標準液(1 μ gRe/mL)を各 1mL 加え、酸濃度が 0.1~0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①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、モリブデンとロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値⁽¹⁰⁾を読み取り、モリブデンの指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)a)②~⑥または 5.1.1(4)b)②~⑥の操作を行った空試験溶液について、①~②の操作を行ってモリブデンとロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得たモリブデンとロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(9) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合、100mL に定容後 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(10) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 1 5.1.3 備考 1 参照。

備考 2 モリブデンの測定では、例えば、質量数 95 で多原子イオン $^{79}\text{Br}^{16}\text{O}$ 、質量数 98 で同重体イオン ^{98}Ru 等によるスペクトル干渉が起こり得る。質量数 98 での測定において ^{98}Ru によるスペクトル干渉がある場合は質量数 98 の指示値の他に 99 の指示値も同時に測定し、次式によりモリブデンの指示値を補正するとよい。

$$^{98}\text{Mo} = 1.000 \times ^{98}\text{M} - 0.146 \times ^{99}\text{M}$$

ここで、Mo は質量数 98 でのモリブデンの補正指示値、M は各質量数の指示値

d) 定量及び計算

検量線からモリブデンの量を求め、乾燥試料当たりのモリブデンの濃度(mgMo/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

5.1.1(6)a)~b)による。

b) 測定

5.1.3(6)b)による。

5.8.3 ICP 発光分光分析法

(1) 測定方法の概要

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、モリブデンと内標準元素の発光強度を測定してモリブデンを定量する。スペクトル干渉を受けやすいので、必ず適切なバックグラウンド補正を行う。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 硝酸：有害金属測定用または同等品

c) インジウム溶液(50 μgIn/mL)：5.1.4(2)d)による。

d) モリブデン標準液(10 μgMo/mL)：5.8.1(2)f)のモリブデン標準液(0.1mgMo/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

e) 混合標準液[(10 μgCd、10 μgPb、10 μgCu、10 μgZn、10 μgFe、10 μgMn、10 μgNi、10 μgMo、10 μgCr、10 μgBe、10 μgV)/mL]：5.1.4(2)f)による。

(3) 器具及び装置

5.1.4(3)a)~c)による。

(4) 前処理操作

5.1.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長⁽¹¹⁾：モリブデン (202.030nm(II), 203.844nm(II), 281.615nm(II))、

インジウム (158.637nm(II), 230.606nm(II), 325.609nm(I), 451.132nm(I))

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：16L/min

補助ガス流量：0.5L/min

キャリアーガス流量：1.0L/min

注(11) 波長の後に示した(I)は中性原子線、(II)はイオン線であることを示す。内標準元素のインジウムの測定波長は対象元素の測定波長に中性原子線を選定した場合には中性原子線、イオン線を選定した場合にはイオン線を使用することが望ましい。

b) 検量線

モリブデン標準液(10 μ gMo/mL)0.1～20mL⁽¹²⁾を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、インジウム標準液(50 μ gIn/mL)10mL を加え、c)①の試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加え、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、モリブデン標準液に代えて水 20mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得たモリブデンの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正し、モリブデンの濃度とモリブデンの発光強度とインジウムの発光強度との比の関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

注(12) 多元素を同時に定量する場合は 5.1.4 注(23)による。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験試料の適量⁽¹³⁾を全量フラスコ 100mL に取り、インジウム標準液 (50 μ gIn/mL)10mL を加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 発光分光分析装置を作動できる状態にし、①の溶液を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、モリブデンとインジウムの発光強度を測定しモリブデンの発光強度とインジウムの発光強度との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4a)②～⑥または 5.1.1(4b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行って試料について得たモリブデンの発光強度とインジウムの発光強度との比を補正する。

注(13) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

備考 3 5.1.4 備考 3 参照。

備考 4 5.1.4 備考 4 参照。

d) 定量及び計算

検量線からモリブデンの量を求め、乾燥試料当たりのモリブデンの濃度(mgMo/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

5.1.1(6a)～b)による。

b) 測定

5.1.4(6b)による。

5.9 ひ素

5.9.1 ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、ひ素を水素化ひ素として発生させ、ジエチルジチオカルバミド酸銀(*N,N*-ジエチルジチオカルバミン酸銀)のクロロホルム溶液に吸収させ、生成する赤紫の吸光度を測定してひ素を定量する。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 硝酸：有害金属測定用または同等品
- c) 塩酸：ひ素分析用、有害金属測定用または同等品
- d) 硫酸：有害金属測定用または同等品
- e) 過塩素酸：有害金属測定用または同等品
- f) 塩酸(1+1)：c)塩酸を用いて調製する
- g) 硫酸(1+1)：水 1 容をビーカーにとり、これをかき混ぜながら d)に規定する硫酸 1 容を徐々に加えて調製する
- h) よう化カリウム溶液(200g/L)：JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 20g を水に溶かして 100mL とする。
- i) 塩化すず(Ⅱ)溶液：JIS K 8136 に規定する塩化すず(Ⅱ)二水和物 40g を塩酸に溶かし、塩酸で 100mL とする。小粒のすず 2～3 個を加え褐色びんに入れて保存する。使用時に水で 10 倍に薄める。
- j) 酢酸鉛(Ⅱ)溶液(100g/L)：JIS K 8374 に規定する酢酸鉛(Ⅱ)三水和物 12g を酢酸 1、2 滴と水に溶かして 100mL とする。
- k) 亜鉛：ひ素分析用(砂状 1000～1410 μ m)
- l) ジエチルジチオカルバミド酸銀溶液：JIS K 9512 に規定する *N,N*-ジエチルジチオカルバミド酸銀 0.25g とブルシン二水和物 0.1g をクロロホルムに溶かして 100mL とする。暗所に保存する。
- m) クロロホルム：JIS K 8322 に規定するもの
- n) 鉄(Ⅲ)溶液：JIS K 8142 に規定する塩化鉄(Ⅲ)六水和物 5g または JIS K 8982 に規定する硫酸アンモニウム鉄(Ⅲ)・12 水 9g を塩酸 5mL と水に溶かして 100mL とする。
- o) ひ素標準液(1mgAs/mL)：計量法第 134 条に基づく特定標準物質(国家計量標準)にトレーサブルな標準液のひ素(1000mg/L)を用いる。
- p) ひ素標準液(0.1mgAs/mL)：m)のひ素標準液(1mgAs/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、塩酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加えたもの。または、計量法第 134 条に基づく特定標準物質(国家計量標準)にトレーサブルな標準液のひ素(100mg/L)を用いる。
- q) ひ素標準液(1 μ gAs/mL)：ひ素標準液(0.1mgAs/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、塩酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。

(3) 器具及び装置

- a) 分光光度計：JIS K 0115 に規定する分光光度計
- b) 水素化ひ素発生装置：水素化ひ素発生びんと水素化ひ素吸尿管を導管で連結したもの。導管には酢酸鉛(Ⅱ)溶液(100g/L)で湿したガラスウールを充填する。(装置例については JIS K 0102 図 61.1 または図 61.2 を参照)

(4) 前処理操作

- ① II 3.1 で調製した湿試料の適量 (1~5g) (1)をビーカー(2)200mL に 0.01g の桁まではかり取る。
- ② 硝酸 15mL、硫酸(1+1)15mL を加え、軽く振って試料と酸を混和させた後、熱板上で穏やかに加熱する。加熱中は、時計皿でふたをする(3)。
- ③ 液量が約 15mL になったら、いったんビーカーを熱板から下ろし、硝酸 10mL を加えて再び加熱する。硝酸を添加して加熱するこの操作を二酸化窒素の褐色のガスが発生しなくなるまで繰り返す(4)。
- ④ ビーカーを熱板から下ろし、硝酸 5mL、過塩素酸 2~3mL を加えて加熱を続け、過塩素酸及び硫酸の白煙を発生させた後(5)、放冷する。
- ⑤ ビーカーの壁を少量の水で洗い、再び加熱して硫酸の白煙を十分に発生させ(6)、液量が約 5mL になったら放冷する。
- ⑥ 水約 50mL を加えて穏やかに加熱した後、不溶解物が沈降するのを待って、ろ紙 5 種 B でろ過する。ビーカー中の不溶解物及びろ紙を水で洗浄する。ろ液及び洗液を合わせて室温まで冷却し全量フラスコ 100mL に移し入れ、水を標線まで加え、これを試験溶液とする。

注(1) II 3.2 の風乾試料を用いてもよい。また、風乾試料を用いる場合で、5.9.2~4 または 5.10 での測定に供する場合は 0.1~5g (1g 未満は 0.001g まで、1g 以上は 0.01g まで) はかり取る。

注(2) ビーカーはガラスまたは石英製のものを用いる。

注(3) 分解に伴う反応がやんだら時計皿は少しずらすか、ガラス棒を用いるなど適当な方法で浮かしておく。

注(4) 過塩素酸による有機物の酸化反応は極めて急激で爆発的に進行する。このため、危険のないように硝酸による有機物の酸化を十分に行ってから過塩素酸を添加する。

注(5) 過塩素酸白煙が発生したとき、液に着色(黒褐色や褐色)のある場合は直ちに加熱をやめ、放冷後、硝酸 10mL を加えて再び加熱する操作を繰り返す。

注(6) 硝酸が存在すると水素化ひ素の発生が阻害されるので、十分に硫酸の白煙を発生させて硝酸を除去する。

(5) 測定**a) 測定条件**

分光光度計の分析条件は、以下を参考にして設定する。

測定波長 : 510nm

b) 検量線

ひ素標準液(1 μ gAs/mL)2~10mL を水素化ひ素発生びんに段階的に取り、硫酸(1+1)6mL 及び鉄(III)溶液 2mL を加え、水で約 40mL とした後、c)②~⑥の操作を行い、ひ素の量と吸光度との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c) 試料の測定

- ① 試験溶液の適量(7)を水素化ひ素発生びんに取り、溶液中にすでに含まれている硫酸との含量が硫酸として約 3mL になるように硫酸(1+1)を加えた後、水を加え約 40mL とする。
- ② 塩酸(1+1)2mL、よう化カリウム溶液(200g/L)15mL 及び塩化すず(II)溶液 5mL を加えて穏やかに振り混ぜ、10 分間静置する。
- ③ 水素化ひ素発生びん、導管及びジエチルジチオカルバミド酸銀溶液 5mL を入れた水素化ひ素吸尿管を連結した後、水素化ひ素発生びんに亜鉛約 5g を手早く投入する。
- ④ 水素化ひ素発生びんを約 25℃の水浴に入れ、約 1 時間静置してジエチルジチオカルバミ

ド酸銀溶液に水素化ひ素を吸収、発色させる。

- ⑤ この溶液にクロロホルムを加えて正確に 5mL とする。
- ⑥ 溶液の一部を吸収セルに(10mm)に移し、クロロホルムを対照として波長 510nm 付近の吸光度を測定する。
- ⑦ 空試験として、200mL ビーカーを用い 5.9.1(4a)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～⑥の操作を行って吸光度を読み取り、試料について得た吸光度を補正する。

注(7) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。

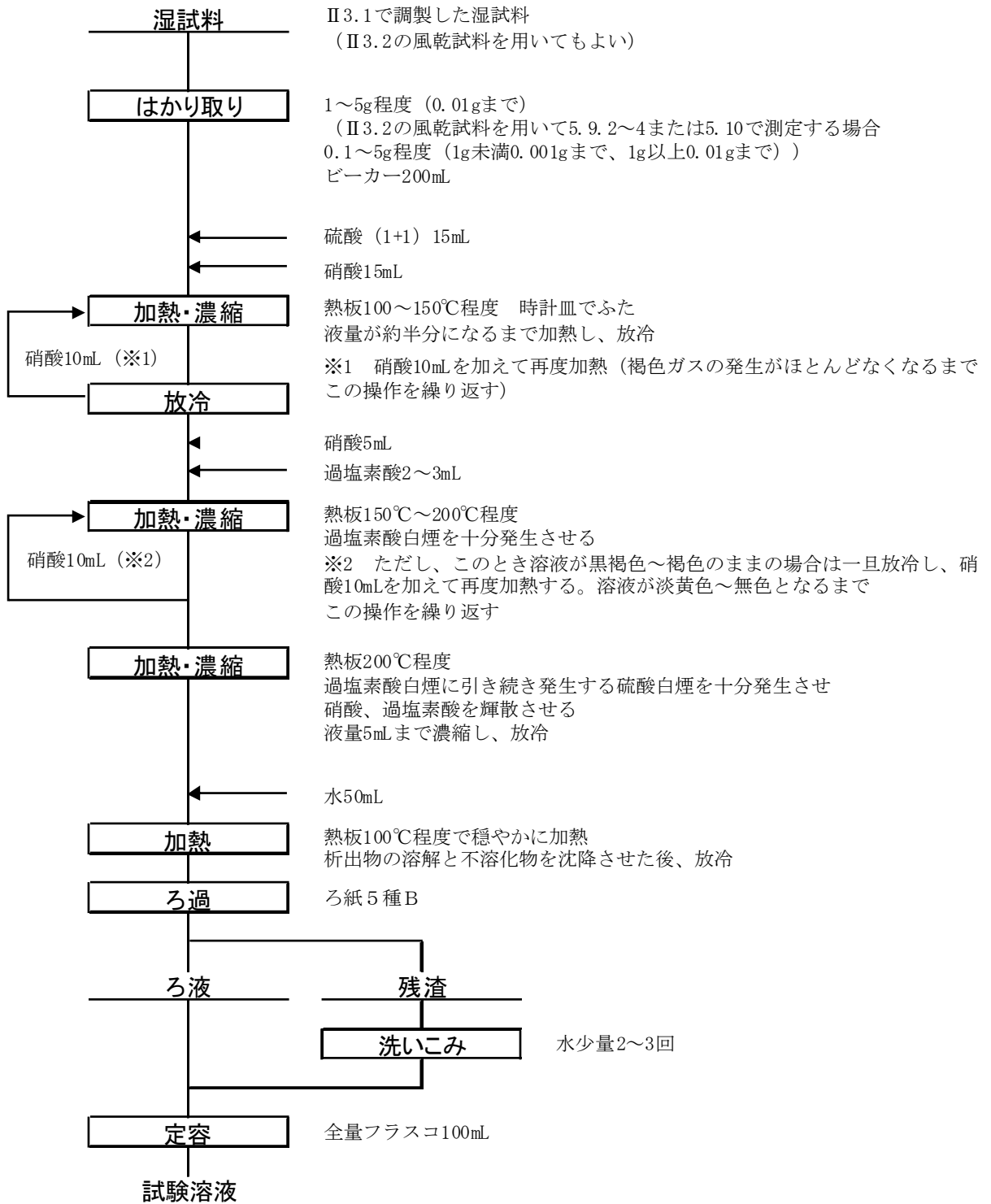
d) 定量及び計算

検量線からひ素の量を求め、乾燥試料当たりのひ素の濃度(mgAs/kg)を算出する。

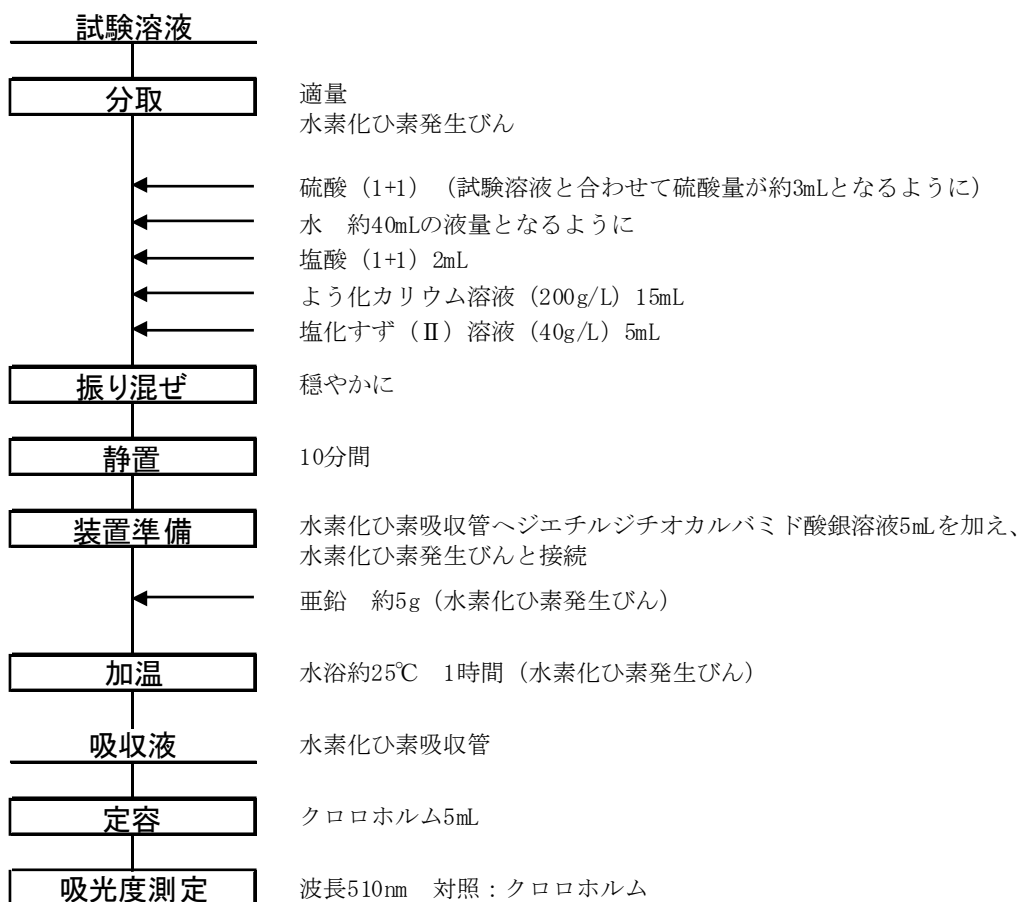
(6) 分析フローシート

分解操作は a)、測定操作は b)にそれぞれフローを示す。

a) 試験溶液の調製 (As、Se)



b) 測定



5.9.2 水素化物発生原子吸光法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えて水素化ひ素を発生させる。これを加熱された石英管に導き、ひ素による原子吸光を波長 193.7nm で測定してひ素を定量する。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 硝酸：有害金属測定用または同等品
- c) 塩酸：ひ素分析用、有害金属測定用または同等品
- d) 硫酸：有害金属測定用または同等品
- e) 塩酸 (1+1)：c)塩酸を用いて調製する
- f) 硫酸 (1+1)：水 1 容をビーカーにとり、これをかき混ぜながら d)に規定する硫酸 1 容を徐々に加えて調製する
- g) よう化カリウム-アスコルビン酸溶液：JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 20g と JIS K 9502 に規定する L(+)-アスコルビン酸 10g を水に溶かして 100mL とする。
- h) テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)：テトラヒドロほう酸ナトリウム NaBH₄ 10g

を 0.1mol/L 水酸化ナトリウム溶液に溶かして 1L とする。

- i) **ひ素標準液 (0.1 μ gAs/mL) : 5.9.1(2)q)のひ素標準液 (1 μ gAs/mL)10mL を全量フラスコ 100mL に取り、塩酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。使用時に調製する。**

(3) 器具及び装置

a) 原子吸光分析装置

JIS K 0121 に規定するフレーム原子吸光分析装置で、測定対象元素用の中空陰極ランプまたは無電極放電ランプ及び加熱吸収セル⁽⁸⁾を備えたもの。

注(8) セルの加熱には電気加熱方式やフレーム加熱方式がある。

b) ガス

① アルゴン

② 燃料ガス：アセチレン（フレーム加熱方式用）

③ 助燃ガス：空気（粉塵を十分に除去したもの）（フレーム加熱方式用）

c) 水素化物発生装置

水素化物発生装置は、定量ポンプによりテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液、塩酸及び試験溶液を連続的に反応槽に送液して水素化物を発生させる連続式水素化物発生装置（フローインジェクション式）が一般的である。1回の測定ごとにテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液、塩酸及び試験溶液を混合して水素化物を発生させるバッチ式水素化物発生装置を使用しても良い。（連続式水素化物発生装置構成の例は JIS K 0102 図 61.3 を、バッチ式水素化物発生装置構成の例は JIS K 0102 図 61.5 をそれぞれ参照。）

(4) 前処理操作

5.9.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定

a) 測定条件

原子吸光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長：193.7nm

ランプ電流：ランプに記載の電流値以下

b) 検量線

ひ素標準液(0.1 μ gAs/mL)0.5～5mL を全量フラスコ 20mL に段階的に取り、塩酸(1+1)6.7mL 及びよう化カリウム-アスコルビン酸溶液 4mL を加え、水で 20mL とした後、c)④～⑤の操作を行う。別に、水 5mL を全量フラスコ 20mL に取り、塩酸(1+1)6.7mL 及びよう化カリウム-アスコルビン酸溶液 4mL を加え、水で 20mL とし、c)④～⑤の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、ひ素の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c) 試料の測定

① 試験溶液の適量⁽⁹⁾をビーカー50mL に分取する。

② 塩酸(1+1)6.7mL、よう化カリウム-アスコルビン酸溶液 4mL を加えて振り混ぜて、約 60 分間静置する。

③ 全量フラスコ 20mL に移し入れ、水を標線まで加える。

④ 水素化物発生装置にアルゴンを流しながら、③の試験溶液、塩酸(1～6mol/L)及びテトラ

ヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)を定量ポンプを用いて、それぞれ 1~10mL/min の流量(10)で連続的に装置内に導入し、水素化ひ素を発生させる。

- ⑤ 発生した水素化ひ素と廃液を分離した後、水素化ひ素を含む気体を加熱吸収セルに導入し、波長 193.7nm の指示値を読む。
- ⑥ 空試験として、5.9.1(4a)②~⑥の操作を行った空試験溶液について、①~⑤の操作を行って指示値を読み取り、試料について得た指示値を補正する。

注(9) 検量線の濃度範囲内となるように取る。試験溶液中のひ素量が少なく、試験溶液を 10mL 以上分取する必要がある場合は分取後熱板上で 10mL 以下まで濃縮し、放冷する。

注(10) 装置によって、試料、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の流量、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は異なる。

備考 1 水素化物発生法は、鉄、ニッケル、コバルト、白金、パラジウムなどの遷移金属によって発生効率が影響される。また、アンチモン、セレンなどの水素化物を形成する元素によっても発生効率が低下する。よう化カリウムはひ素をⅤ価からⅢ価に還元するために用いられるが、遷移金属による干渉の低減にも効果がある。

なお、未知試料のように共存物質の影響が不明な場合は、未知試料に一定量の測定対象元素を添加したときに得られる指示値の増加分と、同量の測定元素を含む検量線用標準液の指示値とを比較することによって、干渉の大きさを知ることができる。共存物質による干渉がある場合は、標準添加法を適用すると真度が向上するが、干渉が大きい場合は、水素化物発生法は適用できない。

d) 定量及び計算

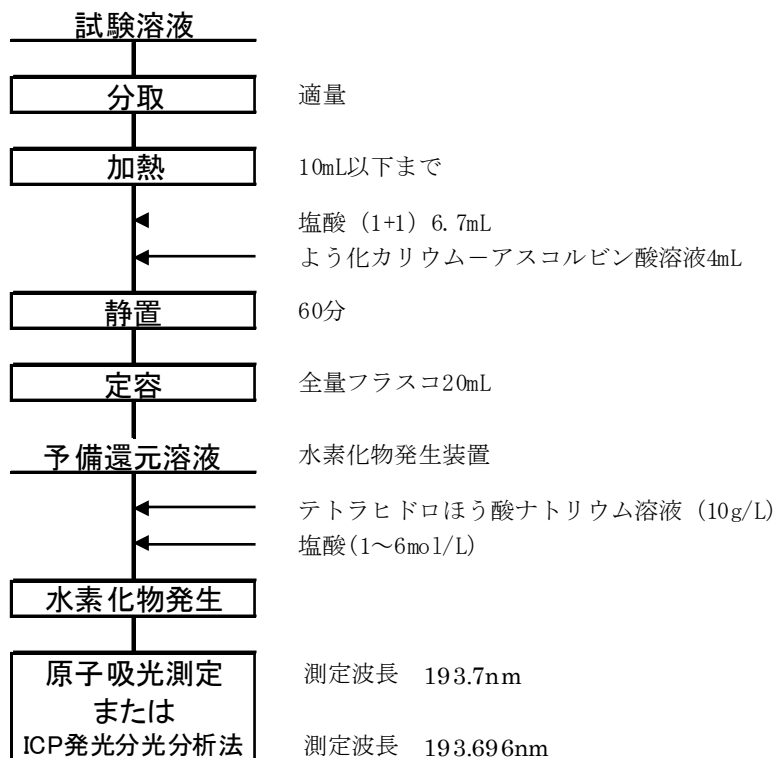
検量線からひ素の量を求め、乾燥試料当たりのひ素の濃度(mgAs/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

5.9.1(6a)による。

b) 測定



5.9.3 ICP 質量分析法

(1) 測定方法の概要

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、ひ素と内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、ひ素の指示値と内標準元素の指示値との比を求めてひ素を定量する。

(2) 試薬

- a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品
- b) 硝酸：有害金属測定用または同等品
- c) 内標準液⁽¹¹⁾
 - ① ロジウム標準液 (1 μgRh/mL)：5.1.3(2)c)①による。
 - ② レニウム標準液 (1 μgRe/mL)：5.1.3(2)c)②による。
- d) ひ素標準液 (1 μgAs/mL)：5.9.1(2)p) のひ素標準液 (0.1mgAs/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL にとり、硝酸(1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。
- e) 混合標準液 [(1 μgAs、1 μgSe)/mL]⁽¹²⁾：5.9.1(2)p) のひ素標準液 (0.1mgAs/mL)10mL と 5.10.1(2)e) のセレン標準液 (0.1mgSe/mL)10mL を全量フラスコ 1000mL に取り、硝酸 (1+1)20mL を加え、水を標線まで加える。
- f) 混合標準液 [(50ngAs、50ngSe)/mL]⁽¹²⁾：e) の混合標準液 [(1μgAs、1μgSe)/mL]5mL を全量フラスコ 100mL に取り、硝酸(1+1)2mL を加え、水を標線まで加える。

注(11) 内標準元素は、測定対象元素と比較的質量数の近いものを用いることが望ましい。

注(12) 標準液は、混合したときに沈殿を生じないものを用いる。

(3) 器具及び装置

5.1.3(3)a)～b)による。

(4) 前処理操作

5.9.1.(4)または 5.1.1(4)b)圧力容器法（参考法）により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定**a) 測定条件**

ICP 質量分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

定量用質量数：ひ素(75)、ロジウム(103)、レニウム(187)

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：15L/min

補助ガス流量：1.0L/min

キャリアーガス流量：1.0L/min

装置の調整をするために、低、中、高質量の元素を含んだ標準液を用い、最低3質量数を同時にモニターしながらチューニングを行う。

b) 検量線

ひ素標準液(1 μ gAs/mL)⁽¹³⁾0.1～10mL を全量フラスコ 100mL に段階的に取り、ロジウム標準液 (1 μ gRh/mL)及びレニウム標準液(1 μ gRe/mL)を各 1mL 加え、試料と同じ酸濃度になるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。この溶液について c)②の操作を行う。別に、水 10mL を用いて、同じ操作を行い、標準液について得た指示値の比を補正し、ひ素の量に対する指示値とロジウムあるいはレニ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、試験溶液の測定時に行う。

注(13) セレンと同時に定量する場合は、混合標準液[(1 μ gAs、1 μ gSe)/mL]または混合標準液[(50ngAs、50ngSe)/mL]を段階的に取り、内部標準液としてロジウム(1 μ g/mL)及びレニウム(1 μ g/mL)を各 1mL 加え、それぞれの金属元素の試験条件で検量線を作成する。

c) 試料の測定

- ① 前処理した試験溶液の適量⁽¹⁴⁾を全量フラスコ 100mL に取り、ロジウム標準液 (1 μ gRh/mL)及びレニウム標準液(1 μ gRe/mL)を各 1mL 加え、酸濃度が 0.1～0.5mol/L となるように硝酸を加えた後、水を標線まで加える。
- ② ICP 質量分析装置を作動できる状態にし、①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、ひ素とロジウムあるいはレニウムの質量/電荷数(m/z)における指示値⁽¹⁵⁾を読み取り、ひ素の指示値とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求める。
- ③ 空試験として、5.1.1(4)b)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～②の操作を行ってひ素とロジウムあるいはレニウムの指示値との比を求め、試料について得たひ素とロジウムあるいはレニウムとの比を補正する。

注(14) 検量線が良好な直線性を示す濃度範囲内となるように取る。ただし、総マトリックス濃度が高い場合、100mL に定容後 1g/L 以下となるように希釈して取る。

注(15) 目的元素の質量/電荷数(m/z)におけるイオンカウント数またはその比例値

備考 2 5.1.3 備考 1 参照。ただし、ひ素の安定同位体は質量数 75 のみであり、スペクトル干渉の低減に測定質量数の変更はできない。

備考 3 ひ素の測定では、例えば、質量数 75 で多原子イオン $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ 及び $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$ 等のスペクトル干渉が起こり得る。コリジョン・リアクションセルを備えた装置においては、それらを使用してスペクトル干渉を除去または低減できる場合があるので、コリジョン・リアクションガスの種類等の条件を確認し効果が認められる場合は使用してもよい。また、 $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ のスペクトル干渉を補正する手法としては ^{35}Cl と ^{37}Cl の同位体比が一定であることを利用した以下の補正式を用いてもよい。ひ素の質量数 75 の他、質量数 77 及び 82、または質量数 77 及び 78 を測定する。(質量数 82、78 の測定はセレンによる質量数 77 の指示値への影響を補正するため)

$$^{75}\text{As} = 1.000 \times ^{75}\text{M} - 3.127 (^{77}\text{M} - 0.815 \times ^{82}\text{M})$$

または

$$^{75}\text{As} = 1.000 \times ^{75}\text{M} - 3.127 (^{77}\text{M} - 0.325 \times ^{78}\text{M})$$

ここで、 ^{75}As はひ素の補正指示値、M は各質量数の指示値。

d) 定量及び計算

検量線からひ素の量を求め、乾燥試料当たりのひ素の濃度(mgAs/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

5.9.1(6)a)または5.1.1(6)b)による。

b) 測定

5.1.3(6)b)による。

5.9.4 水素化物発生 ICP 発光分光分析法

(1) 測定方法の概要

試料を前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えて水素化ひ素を発生させる。これを試料導入部を通して誘導結合プラズマ中に噴霧し、ひ素による発光を波長 193.696nm で測定してひ素を定量する。

(2) 試薬

a) 水：JIS K 0557 に規定する A3 の水または同等品

b) 塩酸：有害金属測定用または同等品

c) よう化カリウム溶液－アスコルビン酸溶液：JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 20g と JIS K 9502 に規定する L(+)-アスコルビン酸 10g を水に溶かして 100mL とする。

d) テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)：テトラヒドロほう酸ナトリウム(NaBH_4)10g を 0.1mol/L 水酸化ナトリウム溶液に溶かして 1L とする。

e) ひ素標準液(0.1 $\mu\text{gAs/mL}$)：5.9.2(2)i)による。

(3) 器具及び装置**a) ICP 発光分光分析装置**

JIS K 0116 に規定する誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析装置

b) ガス

アルゴン

c) 水素化物発生装置

5.9.2(3)c)による。

(4) 前処理操作

5.9.1(4)により試料を酸分解して、試験溶液を調製する。

(5) 測定**a) 測定条件**

ICP 発光分光分析条件は、以下を参考にして設定する。装置により異なるので、最適条件に設定する。

測定波長：ひ素 (193.696nm(I))

高周波出力：1.2～1.5kW

プラズマガス流量：16L/min

補助ガス流量：0.5L/min

キャリアーガス流量：1.0L/min

b) 検量線

ひ素標準液(0.1 μ gAs/mL)0.5～5mL を全量フラスコ 20mL に段階的に取り、c)②～④の操作を行う。別に、水 5mL を反応容器または全量フラスコ 20mL に取り、c)②～④の操作を行って標準液について得た指示値を補正し、ひ素の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試験溶液の測定時に行う。

c) 試料の測定

- ① 試験溶液の適量⁽¹⁶⁾をビーカー50mL に分取する。
- ② 塩酸 (1+1) 6.7mL、よう化カリウム-アスコルビン酸溶液 4mL を加えて振り混ぜて、約 60 分間静置する。
- ③ 全量フラスコ 20mL に移し入れ、水を標線まで加えて定容する。
- ④ 水素化ひ素発生装置と ICP 発光分光分析装置を接続し、アルゴンを流しながら、試験溶液、塩酸(1～6mol/L)⁽¹⁷⁾及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(10g/L)⁽¹⁷⁾を定量ポンプを用いて、それぞれ 1～10mL/min の流量⁽¹⁷⁾で連続的に装置内に導入し、水素化ひ素を発生させる。
- ⑤ 水素化ひ素を試料導入部を通してプラズマ中に噴霧し、ひ素の発光強度を測定する。
- ⑥ 空試験として、200mL ビーカーを用い 5.9.1(4)a)②～⑥の操作を行った空試験溶液について、①～④の操作を行って発光強度を読み取り、試料について得た発光強度を補正する。

注(16) 検量線の濃度範囲内となるように取る。試験溶液中のひ素量が少なく、試験溶液を 10mL 以上分取する必要がある場合は分取後熱板上で 10mL 以下まで濃縮、放冷する。

注(17) 装置によって、試料、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の流量、塩酸及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は異なる。

備考 4 5.9.2 備考 1 参照。

d) 定量及び計算

検量線からひ素の量を求め、乾燥試料当たりのひ素濃度(mgAs/kg)を算出する。

(6) 分析フローシート

a) 試験溶液の調製

5.9.1(6)a)による。

b) 測定

5.9.2(6)b)による。ただし、「原子吸光測定」は「ICP 発光分光分析」と読み替える。