

5. 有害成分

5.1 水銀

5.1.a 還元気化原子吸光法

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料を除く肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.1.a-2017 又は Hg.a-1 とする。

分析試料を硝酸－過塩素酸で前処理した後、溶液中の水銀(Ⅱ)を塩化すず(Ⅱ)で還元する。この溶液に通気し、発生する水銀蒸気による原子吸光を波長 253.7 nm で測定し、分析試料中の水銀(Hg)を求める。なお、この試験法の性能は備考 3 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 過塩素酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) 硫酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- e) 塩化すず(Ⅱ)溶液: JIS K 8136 に規定する塩化すず(Ⅱ)二水和物⁽¹⁾ 10 g に硫酸(1+20) 60 mL を加え、かき混ぜながら加熱して溶かす。冷却した後、水を加えて 100 mL とする。
- f) L-システイン溶液: 純度 98.0 % (質量分率) 以上の L-システイン(HSCH₂CH(NH₂)COOH) 10 mg に水 100 mL 及び硝酸 2 mL を加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- g) リン酸トリ-*n*-ブチル⁽²⁾: 純度 98.0 % (質量分率) 以上の試薬。
- h) 水銀標準液(Hg 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな水銀標準液(Hg 0.1 mg/mL)。
- i) 水銀標準液(Hg 10 µg/mL)⁽³⁾⁽⁴⁾: 水銀標準液(Hg 0.1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで L-システイン溶液を加える。
- j) 水銀標準液(Hg 0.1 µg/mL)⁽³⁾⁽⁵⁾: 水銀標準液(Hg 10 µg/mL) の一定量を L-システイン溶液で希釈し、水銀標準液(Hg 0.1 µg/mL) を調製する。

注(1) 水銀分析用、有害金属測定用等水銀含有量の少ない試薬を用いる。

- (2) 消泡剤として用いる。
- (3) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。
- (4) 冷蔵庫で保存し、調製後 4 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- (5) 冷蔵庫で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)の水銀標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな水銀標準液(Hg 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用水銀標準液を調製することもできる。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 水銀専用原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する還元気化方式の水銀専用原子吸光分析装置。
 - 1) 光源部: 低圧水銀ランプ
- b) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい

砂の量を調整し、砂浴温度を 180 °C～200 °C にできるようにしたもの。

c) **試料分解フラスコ**⁽⁶⁾: ほうけい酸ガラス製全量フラスコ 100 mL(全高 180 mm、口径 13 mm)

注(6) 分解に使用する全量フラスコは試料分解フラスコとして区別し、他の用途に用いないようにする。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、試料分解フラスコに入れる。
- b) 硝酸約 10 mL を加え、ホットプレート又は砂浴上で少時加熱する⁽⁷⁾。
- c) 放冷後、過塩素酸約 10 mL を加え、180 °C～200 °C のホットプレート又は砂浴上で約 30 分間～1 時間加熱して分解する⁽⁸⁾。
- d) 放冷後、水を加えて 100 mL に定容し、試料溶液とする。
- e) 空試験として、別の試料分解フラスコを用いて b)～d) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(7) 泡の発生が激しい場合は、1 夜放置する。

(8) 試料溶液及び空試験溶液の保存は(4.1)c)の操作の後、放冷した時点で行う。試料溶液及び空試験溶液を水で定容した後は直ちに(4.2)の操作を実施する。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0121 に規定する冷蒸気方式原子吸光法により行う。具体的な測定操作は、使用する原子吸光分析装置の操作方法に従う。水銀用原子吸光分析装置を用いた測定の一例を次に示す。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長: 253.7 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 水銀標準液(Hg 0.1 µg/mL) 1 mL～20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで水を加える。この液 5 mL をそれぞれの還元容器に入れ、りん酸トリ-*n*-ブチル 1 滴を加え⁽⁹⁾、検量線用水銀標準液とする。
- 2) 別の還元容器に水 5 mL を入れ、りん酸トリ-*n*-ブチル 1 滴を加え⁽⁹⁾、検量線用空試験液とする。
- 3) 還元容器を水銀用原子吸光分析装置に連結し、硫酸(1+1)及び塩化すず(Ⅱ)溶液を導入し、空気を循環させる。
- 4) 波長 253.7 nm の指示値を読み取る。
- 5) 検量線用水銀標準液及び検量線用空試験液の水銀量(µg)と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液 5 mL をそれぞれの還元容器に入れ、りん酸トリ-*n*-ブチル 1 滴を加え⁽⁹⁾、b)3)～4)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 空試験溶液 5 mL を還元容器に入れ、りん酸トリ-*n*-ブチル 1 滴を加え⁽⁹⁾、b)2)～4)と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線から水銀量(µg)を求め、分析試料中の水銀(Hg)を算出する。

注(9) りん酸トリ-*n*-ブチルを必要としない場合は加えなくてもよい。

備考 2. c)2)の補正方法に換え、空試験における水銀量を求めて分析試料中の水銀(Hg)を補正してもよい。

備考 3. 真度評価のため、工業汚泥肥料(1点)、汚泥発酵肥料(3点)及びし尿汚泥肥料(1点)を用いて回収試験を実施した結果、水銀(Hg)として2 mg/kg及び0.2 mg/kgの濃度レベルでの平均回収率は98.7%~101.6%及び100.7%~105.4%であった。また、大豆油かす、なたね油かす、化成肥料(2点)及び配合肥料を用いて回収試験結果を実施した結果、水銀(Hg)として40 mg/kg及び0.5 mg/kgの濃度レベルでの平均回収率は98.5%~101.5%及び100.4%~103.3%であった。

試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表1に示す。

なお、この試験法の定量下限は0.01 mg/kg程度である。

表1 水銀試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果

| 試料の種類 | 試験室数 ¹⁾ | 平均値 ²⁾ (mg/kg) | RSD_r ³⁾ (%) | RSD_R ⁴⁾ (%) |
|---------|--------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| し尿汚泥肥料A | 11 | 0.651 | 5.3 | 11.6 |
| し尿汚泥肥料B | 11 | 1.10 | 6.3 | 10.2 |
| 汚泥発酵肥料A | 11 | 0.489 | 6.8 | 10.2 |
| 汚泥発酵肥料B | 11 | 0.822 | 8.1 | 13.1 |
| 汚泥発酵肥料C | 9 | 0.182 | 10.6 | 10.6 |

1) 解析に用いた試験室数

3) 併行相対標準偏差

2) 平均値(n =試験室数×試料数(2))

4) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 阿部文浩, 橋本健志, 杉村 靖: 汚泥肥料中の水銀測定 —分解方法の改良—, 肥料研究報告, **1**, 60~66 (2008)
- 2) 阿部文浩, 橋本健志, 引地典雄: 汚泥肥料中の水銀測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **1**, 67~73 (2008)
- 3) 清水 昭, 岡田かおり, 橋本健志, 井手康人, 廣井利明: 肥料中の水銀測定 —改良分解法の適用範囲拡大—, 肥料研究報告, **2**, 12~17 (2009)

(5) **水銀試験法フローシート** 肥料中の水銀試験法のフローシートを次に示す。

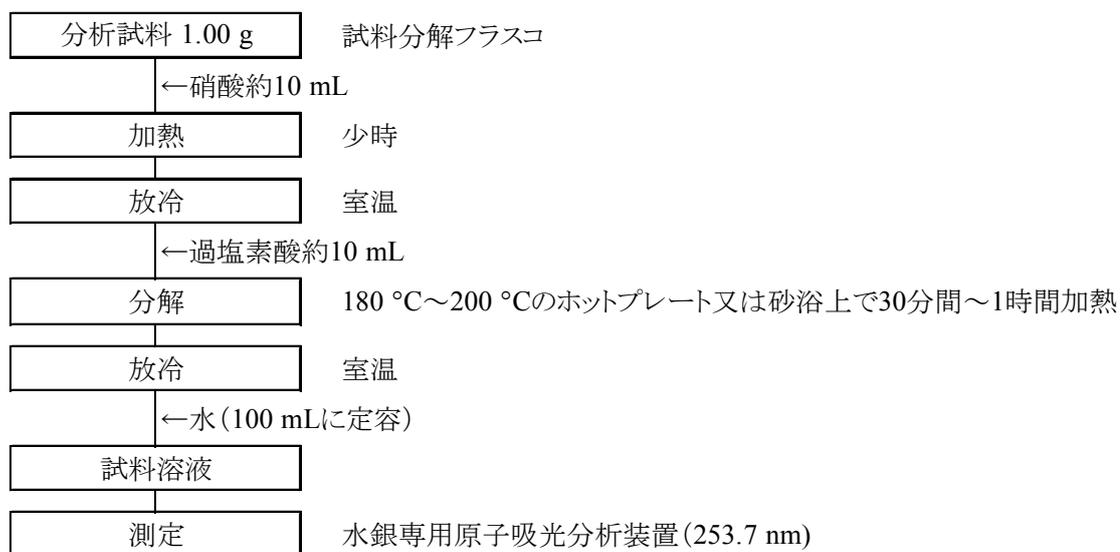


図 肥料中の水銀試験法フローシート

5.1.b 還元気化原子吸光法(液状の汚泥肥料)

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.1.b-2017 又は Hg.b-1 とする。

分析試料を硝酸一過酸化水素で前処理した後、溶液中の水銀(Ⅱ)を塩化すず(Ⅱ)で還元する。この溶液に通気し、発生する水銀蒸気による原子吸光を波長 253.7 nm で測定し、分析試料中の水銀(Hg)を求める。試験法の性能は備考 4 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- d) 硫酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- e) 塩化すず(Ⅱ)溶液: JIS K 8136 に規定する塩化すず(Ⅱ)二水和物⁽¹⁾ 10 g に硫酸(1+20) 60 mL を加え、かき混ぜながら加熱して溶かす。冷却した後、水を加えて 100 mL とする。
- f) L-システイン溶液: 純度 98.0 % (質量分率) 以上の L-システイン(HSCH₂CH(NH₂)COOH) 10 mg に水 100 mL 及び硝酸 2 mL を加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- g) 水銀標準液(Hg 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな水銀標準液(Hg 0.1 mg/mL)。
- h) 水銀標準液(Hg 10 µg/mL)⁽²⁾⁽³⁾: 水銀標準液(Hg 0.1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで L-システイン溶液を加える。
- i) 水銀標準液(Hg 0.1 µg/mL)⁽²⁾⁽⁴⁾: 水銀標準液(Hg 10 µg/mL) の一定量を L-システイン溶液で希釈し、水銀標準液(Hg 0.1 µg/mL) を調製する。

注(1) 水銀分析用、有害金属測定用等水銀含有量の少ない試薬を用いる。

(2) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 冷蔵庫で保存し、調製後 4 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(4) 冷蔵庫で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)の水銀標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな水銀標準液(Hg 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用水銀標準液を調製することもできる。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 水銀専用原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する還元気化方式の水銀専用原子吸光分析装置。
 - 1) 光源部: 低圧水銀ランプ
- b) 圧力容器分解装置: 密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うことができ次の要件を満たすもの。
 - 1) 分解装置本体: マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全

性を有するもの。

- 2) **排気システム**: 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。
- 3) **密閉容器**: 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。
- c) **遠心分離機**: 約 $1700 \times g$ で遠心分離可能なもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 $20.0 \text{ g}^{(5)}$ をはかりとり、密閉容器に入れる。
- b) 硝酸 2.5 mL 、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。
- c) 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁶⁾。
- d) $240 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分以上強熱⁽⁶⁾して分解する⁽⁷⁾。
- e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁸⁾ 50 mL に移す。
- f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁸⁾ 50 mL にとる。
- g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁹⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- h) 空試験として、別の密閉容器を用いて **b) ~ g)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(5) 水分含有量から換算して分析試料採取量 20.0 g 中の固形分含有量は 0.5 g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らす。

(6) マイクロ波分解装置条件例: 0 min (室温) $\rightarrow 10 \text{ min}$ ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow 20 \text{ min}$ ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow 40 \text{ min}$ (室温), 初期出力 1400 W

(7) 分解液が着色するなど有機物の残存が認められる場合は(4.1)b)~c)の操作を再び行う。

(8) ポリプロピレン製の容器で測定に影響しないもの。

(9) 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700 \times g$ 程度となる。

備考 2. (4.1)の操作は、5.2.c、5.3.c、5.4.c、5.5.e、5.6.cの(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0121 に規定する冷蒸気方式原子吸光法により行う。具体的な測定操作は、使用する原子吸光分析装置の操作方法に従う。水銀用原子吸光分析装置を用いた測定の一例を次に示す。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長: 253.7 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 水銀標準液($\text{Hg } 0.1 \mu\text{g/mL}$) $0.4 \text{ mL} \sim 10 \text{ mL}$ を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで水を加える。この液 5 mL をそれぞれの還元容器に入れ、検量線用水銀標準液とする。
- 2) 別の還元容器に水 5 mL を入れ、検量線用空試験液とする。
- 3) 還元容器を水銀用原子吸光分析装置に連結し、硫酸(1+1)及び塩化すず(II)溶液を導入し、空気を循環させる。
- 4) 波長 253.7 nm の指示値を読み取る。

5) 検量線用水銀標準液及び検量線用空試験液の水銀量(μg)と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 5 mL をそれぞれの還元容器に入れ、b)3)～4)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 空試験溶液 5 mL を還元容器に入れ、b)2)～4)と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線から水銀量(μg)を求め、分析試料中の水銀(Hg)を算出する。

備考 3. c)2)の補正方法に換え、空試験における水銀量を求めて分析試料中の水銀(Hg)を補正してもよい。

備考 4. 真度評価のため、液状の工業汚泥肥料 2 点及び汚泥発酵肥料 6 点を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、現物中の水銀(Hg)として 0.2 mg/kg～0.4 mg/kg、0.01 mg/kg～0.09 mg/kg 及び 0.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ～7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ の濃度レベルでの平均回収率は 100.0 %～109.1 %、99.0 %～114.6 %及び 100.4 %～113.4 %であった。

精度の評価のための、2 種類の液状汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は現物あたり 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

| 試料名 | 反復試験 | | 併行精度 | | 中間精度 | |
|---------|----------------|------------------------------|-----------------------|---------------------|----------------------------|--------------------------|
| | 日数 $T^{1)}$ | 平均値 ²⁾ (mg/kg) | $s_r^{3)}$ (mg/kg) | $RSD_r^{4)}$ (%) | $s_{I(T)}^{5)}$ (mg/kg) | $RSD_{I(T)}^{6)}$ (%) |
| 汚泥発酵肥料1 | 5 | 0.0577 | 0.0009 | 1.5 | 0.0014 | 2.5 |
| 汚泥発酵肥料2 | 5 | 0.0142 | 0.0002 | 1.7 | 0.0003 | 2.2 |

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 中間標準偏差

6) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 八木寿治: ICP 質量分析計(ICP-MS)及び還元気化原子吸光光度計(CV-AAS)による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, 8, 26~37 (2015)

(5) **水銀試験法フローシート** 液状汚泥肥料中の水銀試験法のフローシートを次に示す。

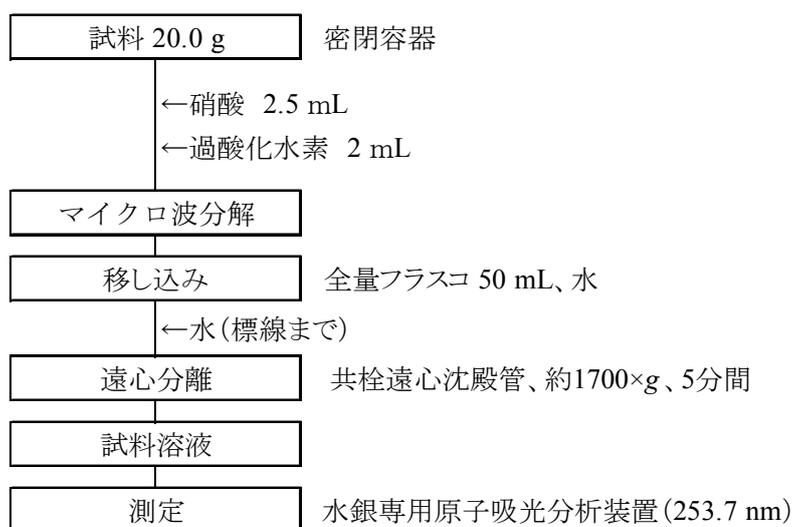


図 液状汚泥肥料中の水銀試験法フローシート

5.2 ひ素

5.2.a 水素化物発生原子吸光法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.2.a-2017 又は As.a-1 とする。

分析試料を硝酸－硫酸－過塩素酸で前処理した後、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、アルゴンガスで加熱吸収セルに導き、ひ素による原子吸光を波長 193.7 nm で測定し、分析試料中のひ素(As)を求める。なお、この試験法の性能は備考 7 に示す。

(2) **試薬等** 試薬及び水は、次による。

- a) **水**: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) **硝酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) **硫酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) **過塩素酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- e) **塩酸**: JIS K 8180 に規定するひ素分析用若しくは有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- f) **よう化カリウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 20 g を水に溶かして 100 mL とする。
- g) **水酸化ナトリウム**: JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- h) **テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 原子吸光分析用のテトラヒドロほう酸ナトリウム(NaBH_4) 10 g を水酸化ナトリウム溶液(4 g/L)に溶かして 1000 mL とする。
- i) **ひ素標準液(As 0.1 mg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 0.1 mg/mL)。
- j) **ひ素標準液(As 1 $\mu\text{g/mL}$)⁽²⁾⁽³⁾**: ひ素標準原液(0.1 mg/mL)の一定量を塩酸(1+100)で正確に希釈し、ひ素標準液(As 1 $\mu\text{g/mL}$)を調製する。
- k) **ひ素標準液(As 0.1 $\mu\text{g/mL}$)⁽²⁾⁽⁴⁾**: ひ素標準液(As 1 $\mu\text{g/mL}$)の一定量を塩酸(1+100)で希釈し、ひ素標準液(As 0.1 $\mu\text{g/mL}$)を調製する。

注(1) よう化カリウム溶液及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は、使用する装置によって異なる。

(2) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(4) 冷蔵庫で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)のひ素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用ひ素標準液を調製することもできる。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

- a) **原子吸光分析装置**: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置に、水素化物発生装置、次の部品等を連結する。また、水素化物発生装置が内蔵されている原子吸光分析装置を用いることができる。
 - 1) **光源部**: ひ素中空陰極ランプ又はひ素高輝度ランプ。
 - 2) **原子化部**: 加熱吸収セル⁽⁵⁾
 - 3) **ガス**: 加熱吸収セル加熱用ガス

- ① 燃料ガス: アセチレン
- ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気
- b) **水素化物発生装置:** JIS K 0121 に規定するバッチ式又は連続式水素化物発生装置。連続式水素化物発生装置には、試料溶液、塩酸、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の他によ化カリウム溶液をオンラインで導入する方式がある。
 - 1) **アルゴン:** JIS K 1105 に規定するアルゴン 2 級又は同等品。
- c) **ホットプレート又は砂浴:** ホットプレートは表面温度 350 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 300 °C 以上にできるようにしたもの。

注(5) セルの加熱には電氣的に加熱する方式とフレイムで加熱する方式がある。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g~2.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL~300 mL に入れる。
- b) 硝酸約 10 mL 及び硫酸約 5 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、一夜放置する。
- c) 170 °C~220 °C のホットプレート又は砂浴上で穏やかに 30 分間以上加熱し、泡が生じなくなった後、ホットプレート又は砂浴の温度を 300 °C 以上にして窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まるまで加熱する⁽⁶⁾⁽⁷⁾。
- d) 放冷後、過塩素酸約 5 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、300 °C 以上のホットプレート又は砂浴上で 2~3 時間加熱して分解する⁽⁸⁾。
- f) 時計皿をずらし⁽⁹⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて液量が 2 mL 以下になるまで濃縮する⁽¹⁰⁾。
- g) 放冷後、塩酸(1+10)約 5 mL 及び水約 20 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、穏やかに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移し、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて b)~h) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(6) 硝酸が残存しない状態での加熱は硫酸による有機物の炭化(分解)が始まる。この状態では As^{5+} は As^{3+} に還元されて揮散するおそれがあるため、窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まったら速やかに加熱を止める。

- (7) 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分解を十分に行ってから過塩素酸を添加する。
- (8) 過塩素酸白煙が発生したとき、溶液に黒褐色、褐色等の着色が認められる場合は直ちに加熱を止め、放冷後、硝酸を加え、再び加熱して残存する有機物を分解する。
- (9) 時計皿を外してもかまわない。
- (10) 硝酸が存在すると水素化ヒ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。

備考 2. (4.1) の操作は、5.2.b 及び 5.5.c の (4.1) と同様の操作である。ただし、5.5.c の (4.1) a) の操作の分析試料の採取量は 1.00 g である。

備考 3. (4.1) b) の操作において分析試料が固結する場合は、必要に応じて予め少量の水で分析試料を潤

す。

備考 4. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1)b)の「一夜放置する」操作を実施しなくてもよい。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、使用する原子吸光分析装置の操作方法に従う。なお、連続式水素化物発生装置の測定操作の二例を次に示す。

(4.2.1) **測定(A)：** よう化カリウム溶液を加えた後放置する方法

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：193.7 nm

b) **検量線の作成**

- 1) ひ素標準液(As 0.1 µg/mL) 2.5 mL～10 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとる。
- 2) 塩酸 5 mL 及びよう化カリウム溶液 5 mL を加えて約 15 分間放置した後、標線まで水を加え、5 ng/mL～20 ng/mL の検量線用ひ素標準液とする。
- 3) 別の全量フラスコ 50 mL について、2)の操作を行って検量線用空試験液とする。
- 4) アルゴンを流しながら、各段階の検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液をそれぞれ導入し、更に塩酸(1+1)及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液を水素化物発生装置に導入し、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 193.7 nm の指示値を読み取る。
- 6) 検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液のひ素濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液の一定量を全量フラスコ 50 mL にとり、b)2)及びb)4)～5)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 空試験溶液の一定量を全量フラスコ 50 mL にとり、b)2)及びb)4)～5)と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線からひ素量を求め、分析試料中のひ素(As)を算出する。

(4.2.2) **測定(B)：** オンラインでよう化カリウム溶液を導入する方法

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：193.7 nm

b) **検量線の作成**

- 1) ひ素標準液(As 0.1 µg/mL) 5 mL～25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線まで水を加え、10 ng/mL～50 ng/mL の検量線用ひ素標準液とする。なお、水を検量線用空試験液とする。
- 2) アルゴンを流しながら、各段階の検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液をそれぞれ導入し、更によう化カリウム溶液、塩酸(1+1)及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液を水素化物発生装置に導入し、水素化ひ素を発生させる。
- 3) 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 193.7 nm の指示値を読み取る。
- 4) 検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液のひ素濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液の一定量を全量フラスコ 50 mL にとり、標線まで水を加え、b)2)～3)と同様に操作して指示値を読み取る。

- 2) 空試験溶液の一定量を全量フラスコ 50 mL にとり、標線まで水を加え、b) 2)～3)と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線からひ素量を求め、分析試料中のひ素(As)を算出する。

備考 5. 鉄、ニッケル、コバルトはそれぞれひ素の 5、10、80 倍量程度を超えて共存すると水素化ひ素の発生を阻害する。しかし、よう化カリウム溶液の添加又は導入によって、1000 倍量の鉄が共存する場合でも水素化ひ素の発生の阻害を除去できる。

備考 6. c) 2) の補正方法に換え、空試験におけるひ素量を求めて分析試料中のひ素(As)を補正してもよい。

備考 7. 工業汚泥肥料、汚泥発酵肥料(3 点)及びし尿汚泥肥料を用いて回収試験を実施した結果、ひ素(As)として 50 mg/kg 及び 5 mg/kg の濃度レベルでの回収率は 94.6 %～100.6 %及び 99.9 %～103.3 %であった。また、加工鉍さいりん酸肥料、大豆油かす、なたね油かす、化成肥料及び硫酸加里苦土肥料を用いて回収試験を実施した結果、50 mg/kg 及び 5 mg/kg の濃度レベルでの回収率は 98.5 %～109.8 %及び 103.5 %～108.6 %であった。

試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.1 mg/kg 程度である。

表1 ひ素試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果

| 試料の種類 | 試験室数 ¹⁾ | 平均値 ²⁾ (mg/kg) | RSD_r ³⁾ (%) | RSD_R ⁴⁾ (%) |
|--------|--------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 下水汚泥肥料 | 11 | 6.42 | 3.5 | 10.7 |
| し尿汚泥肥料 | 10 | 4.62 | 4.9 | 7.0 |
| 工業汚泥肥料 | 12 | 0.632 | 5.7 | 19.7 |
| 焼成汚泥肥料 | 12 | 5.08 | 4.1 | 9.5 |
| 汚泥発酵肥料 | 10 | 1.23 | 6.1 | 11.4 |

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 ($n = \text{試験室数} \times \text{試料数}(2)$)

3) 併行相対標準偏差

4) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 浅尾直紀, 石田有希恵, 井塚進次郎, 齊木雅一: 汚泥肥料中のひ素測定 — 分解方法の改良 —, 肥料研究報告, **1**, 74~81 (2008)
- 2) 浅尾直紀, 井塚進次郎, 引地典雄: 汚泥肥料中のひ素測定 — 共同試験成績 —, 肥料研究報告, **1**, 82~89 (2008)
- 3) 杉村 靖, 浅尾直紀, 井塚進次郎: 肥料中のひ素測定 — 改良分解法の適用範囲拡大 —, 肥料研究報告, **2**, 18~24 (2009)

(5) ひ素試験法フローシート 肥料中のひ素試験法のフローシートを次に示す。

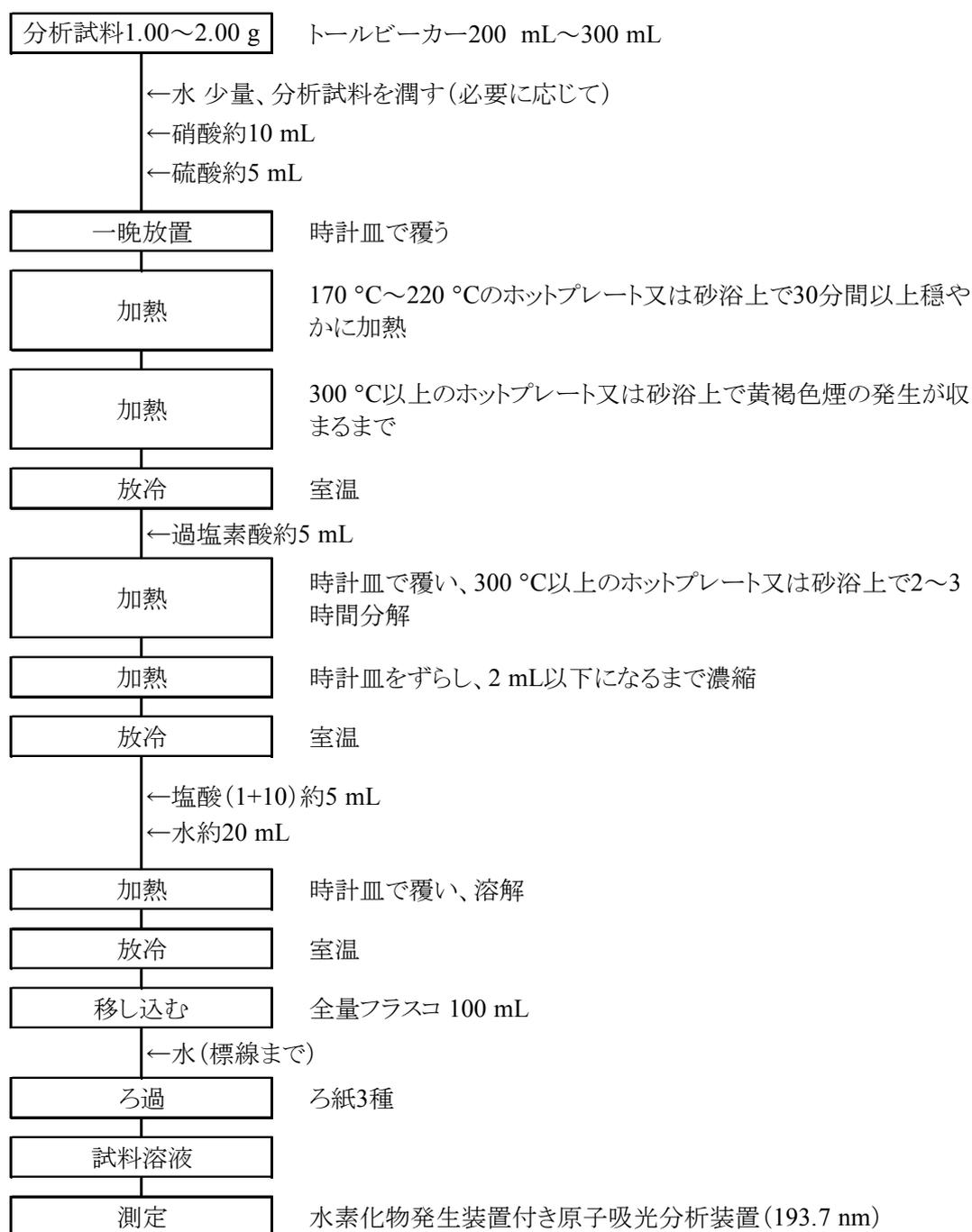


図 肥料中のひ素試験法フローシート

5.2.b ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法

(1) 概要

この試験法は硫黄及びその化合物以外の肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 5.2.b-2017 又は As.b-1 とする。

分析試料を硝酸-硫酸-過塩素酸で前処理した後、その一定量を水素化ひ素発生瓶にとり塩酸酸性下でよう化カリウム溶液、塩化すず溶液、亜鉛を順次加え水素化ひ素を発生させ、ピリジン中のジエチルジチオカルバミン酸銀と反応させる。その発色液であるジエチルジチオカルバミン酸銀溶液の吸光度を波長 510 nm 又は 519 nm で測定し、分析試料中のひ素(As)を求める。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) **水**: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) **硝酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) **硫酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) **過塩素酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- e) **塩酸**: JIS K 8180 に規定するひ素分析用若しくは有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- f) **よう化カリウム溶液**: JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 20 g を水に溶かして 100 mL とする。
- g) **塩化すず(II)溶液**: JIS K 8136 に規定する塩化すず(II)二水和物 15 g を塩酸(1+1) 100 mL に溶かしたのち、JIS K 8580 に規定する少量の粒状すずを加えて着色瓶に貯蔵する。
- h) **アスコルビン酸**: JIS K 9502 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- i) **亜鉛**: JIS K 8012 に規定するひ素分析用又は同等の品質の試薬。(粒径 1 mm~1.5 mm)
- j) **酢酸鉛ガラス綿**: ガラス綿を JIS K 8374 に規定する酢酸鉛(II)三水和物 10 g を水に溶かして 100 mL とした溶液で潤したのち風乾したもの。
- k) **ジエチルジチオカルバミン酸銀溶液**: JIS K 9512 に規定する N,N-ジエチルジチオカルバミド酸銀 0.5 g を JIS K 8777 に規定するピリジン 100 mL に溶かして冷暗所に貯蔵する。
- l) **ひ素標準液(As 0.1 mg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 0.1 mg/mL)。
- m) **ひ素標準液(As 1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾**: ひ素標準液(As 0.1 mg/mL)の一定量を塩酸(1+100)で正確に希釈し、ひ素標準液(1 µg/mL)を調製する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)のひ素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用ひ素標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **水素化ひ素発生装置**: JIS K 0102 の 61.1 に示された水素化ひ素発生装置又はこれと同等の装置
- b) **分光光度計**: JIS K 0115 に規定する分光光度計。
- c) **ホットプレート又は砂浴**: ホットプレートは表面温度 350 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 300 °C 以上にできるようにしたもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g～2.00 g をはかりとり、トールビーカー200 mL～300 mL に入れる。
- b) 硝酸約 10 mL 及び硫酸約 5 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、一夜放置する。
- c) 170 °C～220 °C のホットプレート又は砂浴上で穏やかに 30 分間以上加熱し、泡が生じなくなった後、ホットプレート又は砂浴の温度を 300 °C 以上にして窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まるまで加熱する⁽³⁾⁽⁴⁾。
- d) 放冷後、過塩素酸約 5 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、300 °C 以上のホットプレート又は砂浴上で 2～3 時間加熱して分解する⁽⁵⁾。
- f) 時計皿をずらし⁽⁶⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて液量が 2 mL 以下になるまで濃縮する⁽⁷⁾。
- g) 放冷後、塩酸(1+10)約 5 mL 及び水約 20 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、穏やかに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移し、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて b)～h) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(3) 硝酸が残存しない状態での加熱は硫酸による有機物の炭化(分解)が始まる。この状態では As^{+5} は As^{+3} に還元されて揮散するおそれがあるため、窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まったら速やかに加熱を止める。

- (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分解を十分に行ってから過塩素酸を添加する。
- (5) 過塩素酸白煙が発生したとき、溶液に黒褐色、褐色等の着色が認められる場合は直ちに加熱を止め、放冷後、硝酸を加え、再び加熱して残存する有機物を分解する。
- (6) 時計皿を外してもかまわない。
- (7) 硝酸が存在すると水素化ヒ素の発生が阻害されるので、硫酸の白煙を十分に発生させて硝酸を除去する。

備考 2. (4.1) の操作は、5.2.a の(4.1)と同様の操作である。

備考 3. (4.1)b) の操作において分析試料が固結する場合は、必要に応じて予め少量の水で分析試料を潤す。

備考 4. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1)b) の「一夜放置する」操作を実施しなくてもよい。

(4.2) 反応 反応は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(Asとして 1 µg～20 µg 相当量、液量は 40 mL 以下)をとり、水素化ヒ素発生瓶に入れる。
- b) 水を加えて液量を約 40 mL とする。
- c) 塩酸が 10 mL 相当量になるよう塩酸を加える。
- d) よう化カリウム溶液約 2 mL を加え、振り混ぜて数分間放置する。
- e) 塩化すず(Ⅱ)溶液約 1 mL を加え、振り混ぜて約 10 分間放置する⁽⁸⁾。
- f) 水素化ヒ素発生瓶、あらかじめ酢酸鉛ガラス綿を軽く詰めたガラス導管及びジエチルジチオカルバミン酸

銀溶液 5 mL を連結し⁽⁹⁾、亜鉛 2.5 g を水素化ひ素発生瓶に手早く投入する。

- g) 常温(15 °C~25 °C)で約 45 分間放置し、発生した水素化ひ素をジエチルジチオカルバミン酸銀溶液に吸収させて発色させる。
- h) 空試験溶液の一定量を取り、水素化ひ素発生瓶に入れ、b)~g)と同様に操作して発生した水素化ひ素をジエチルジチオカルバミン酸銀溶液に吸収させて発色させる。

注(8) 鉄を多量に含有する場合は、e)の操作に代えてアスコルビン酸 1 g 及び塩化すず(Ⅱ)溶液 2 mL を加え、振り混ぜて約 10 分間放置する。

(9) 水素化ひ素発生瓶、ガラス導管、水素化ひ素吸尿管は気密性を保つため、すり合わせ部分にシリコングリース等を少量塗布する。

(4.3) **測定** 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、使用する分光光度計の操作方法に従う。

a) **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長：510 nm 又は 519 nm

b) **検量線の作成**

- 1) ひ素標準液(1 µg/mL) 2.5 mL~20 mL を水素化ひ素発生瓶に段階的にとる。
- 2) (4.2) b)~g)と同様の操作を行って反応させる。
- 3) 別の水素化ひ素発生瓶について、2)と同様の操作を行った時のジエチルジチオカルバミン酸銀溶液を検量線用空試験液とする。
- 4) 検量線用空試験液を対照として検量線用ひ素標準液のジエチルジチオカルバミン酸銀溶液の波長 510 nm の吸光度を測定する。
- 5) 検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液のひ素濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) (4.2) g)のジエチルジチオカルバミン酸銀溶液について、b) 4)と同様の操作を行って吸光度を測定する。
- 2) (4.2) h)のジエチルジチオカルバミン酸銀溶液について、b) 4)と同様の操作を行って吸光度を測定し、試料溶液について得た吸光度を補正する。
- 3) 検量線からひ素量を求め、分析試料中のひ素(As)を算出する。

備考 5. c) 2)の補正方法に換え、空試験におけるひ素量を求めて分析試料中のひ素(As)を補正してもよい。

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.270~273，養賢堂，東京(1988)

(5) ひ素試験法フローシート 肥料中のひ素試験法のフローシートを次に示す。

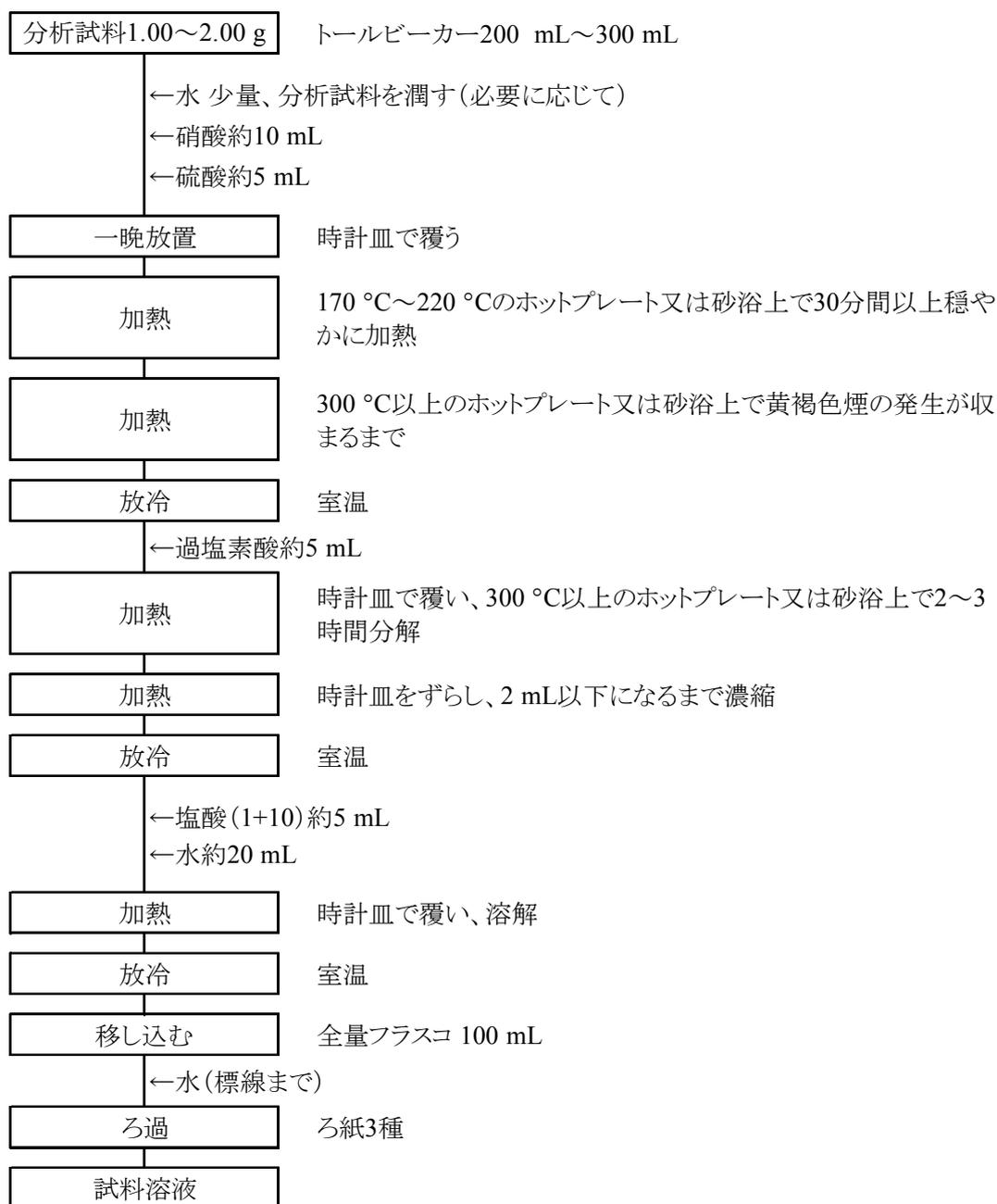


図1 肥料中のひ素試験法フローシート(抽出操作)

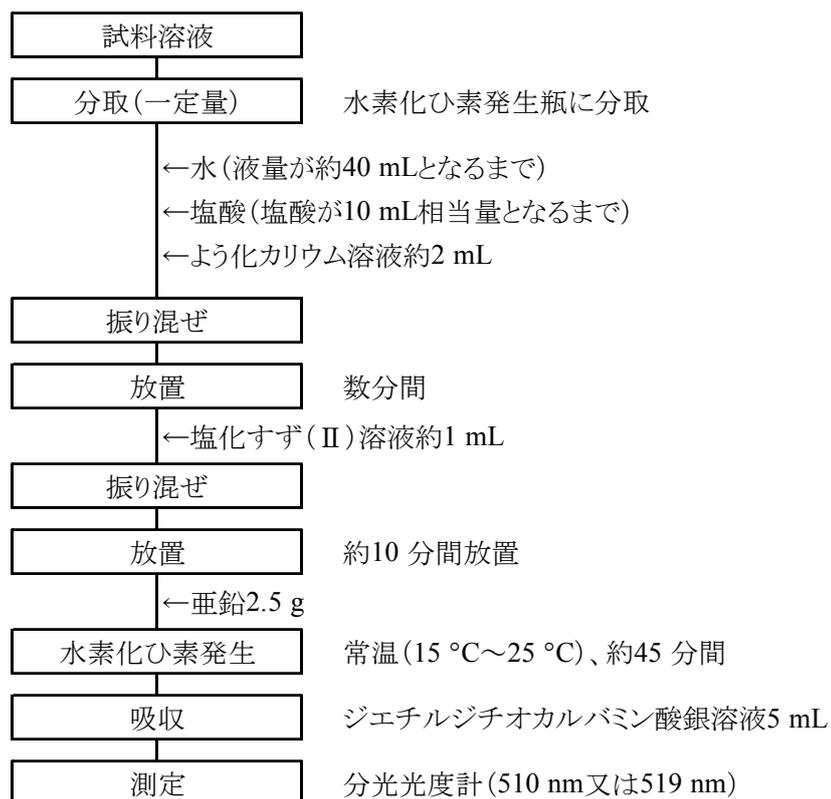


図2 肥料中のひ素試験法フローシート(反応及び測定操作)

5.2.c ICP 質量分析法(液状の汚泥肥料)

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.2.c-2017 又は As.c-1 とする。

分析試料に硝酸一過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱抽出し、内標準元素を加えた後、ICP 質量分析計(ICP-MS)に導入し、ひ素及び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、分析試料中のひ素(As)を求める。なお、この試験法の性能は備考 4 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A4 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬。
- d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)。
- f) ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)を調製する。
- g) レニウム標準液(Re 1 mg/mL)⁽⁴⁾: 国家計量標準にトレーサブルなレニウム標準液(Re 1 mg/mL)。
- h) レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾: レニウム標準液(Re 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)を調製する。
- i) ひ素標準液(As 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 0.1 mg/mL)。
- j) ひ素標準液(As 5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ひ素標準液(As 0.1 mg/mL) 5 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- k) 検量線用ひ素標準液(As 1 ng/mL~100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ひ素標準液(As 5 µg/mL) 0.02 mL~2 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- l) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

- (2) 冷暗所で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- (3) 保存する場合は、ひ素を含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。
- (4) 鉛を同時に測定する場合に使用する。
- (5) 調製する容量の 1/10 容量の内標準液を加える。

備考 1. (2)のひ素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用ひ素標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 質量分析計 JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析計。

- 1) **ガス**: JIS K 1105 に規定する純度 99.995 %以上のアルゴンガス
- b) **圧力容器分解装置**: 密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うことができ次の要件を満たすもの。
 - 1) **分解装置本体**: マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。
 - 2) **排気システム**: 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。
 - 3) **密閉容器**: 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。
- c) **遠心分離機**: 約 $1700 \times g$ で遠心分離可能なもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 20.0 g⁽⁶⁾をはかりとり、密閉容器に入れる。
- b) 硝酸 2.5 mL、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。
- c) 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁷⁾。
- d) $240 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分以上強熱⁽⁷⁾して分解する⁽⁸⁾。
- e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL に移す。
- f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽¹⁰⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- h) 空試験として、別の密閉容器を用いて b) ~ g) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(6) 水分含有量から換算して分析試料採取量 20.0 g 中の固形分含有量は 0.5g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らす。

(7) マイクロ波分解装置条件例: 0 min (室温)→10min (240 °C)→20 min (240 °C)→40 min (室温), 初期出力 1400 W

(8) 分解液が着色するなど有機物の残存が認められる場合、(4.1) b) ~ d) の操作を繰り返す。

(9) ポリプロピレン製の容器で測定に影響しないもの。

(10) 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700 \times g$ 程度となる。

備考 2. (4.1) の操作は、5.1.b の (4.1) と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(内標準法)は、JIS K 0133 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 質量分析計の操作方法による。

a) **ICP 質量分析計の測定条件** ICP 質量分析計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

ひ素: モニターイオン (m/z): 75

ロジウム: モニターイオン (m/z): 103

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、測定対象元素と内標準元素のそれぞれのモニターイオンにおけるイオンカウント数の比を読み取る。
- 2) 測定対象元素の濃度とイオンカウント数の比との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(ひ素として 0.05 μg ~5 μg 相当量)を全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- 2) 内標準液 5 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- 3) b) 1)と同様に操作してイオンカウント数の比を読み取る。
- 4) 空試験溶液のを 1)~3)と同様に操作し、試料溶液について得たイオンカウント数の比を補正する。
- 5) 検量線からひ素量を求め、分析試料中のひ素(As)を算出する。

備考 3. c) 4)の補正方法に換え、空試験におけるひ素量を求めて分析試料中のひ素(As)を補正してもよい。

備考 4. 真度評価のため、液状の工業汚泥肥料 2 点及び汚泥発酵肥料 6 点を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、現物中のひ素(As)として 1 mg/kg~9 mg/kg、0.1 mg/kg~0.9 mg/kg 及び 0.02 mg/kg~0.04 mg/kg の濃度レベルでの平均回収率は 85.0 %~105.9 %、90.6 %~108.5 %及び 95.0 %であった。

精度の評価のための、2 種類の液状汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

| 試料名 | 反復試験 | | 併行精度 | | 中間精度 | |
|---------|----------------|------------------------------|------------|--------------|-----------------|-------------------|
| | 日数 $T^{1)}$ | 平均値 ²⁾ (mg/kg) | $s_r^{3)}$ | $RSD_r^{4)}$ | $s_{I(T)}^{5)}$ | $RSD_{I(T)}^{6)}$ |
| | | | (mg/kg) | (%) | (mg/kg) | (%) |
| 汚泥発酵肥料1 | 5 | 1.43 | 0.07 | 4.6 | 0.07 | 4.8 |
| 汚泥発酵肥料2 | 5 | 0.341 | 0.017 | 5.0 | 0.017 | 5.0 |

- | | |
|--|-------------|
| 1) 2点併行試験を実施した試験日数 | 4) 併行相対標準偏差 |
| 2) 平均値 (試験日数(T) \times 併行試験数(2)) | 5) 中間標準偏差 |
| 3) 併行標準偏差 | 6) 中間相対標準偏差 |

備考 5. ICP-MS では多元素同時測定が可能である。その場合は、国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)及びひ素標準液(As 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)の一定量を混合し、硝酸(1+19)で希釈して混合標準液(Cd 0.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Pb 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Ni 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、Cr 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、As 5 $\mu\text{g}/\text{mL}$)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾を調製する。混合標準液を 0.02 mL~2 mL を全量フラスコ⁽⁹⁾ 100 mL に段階的にとり、内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)及びレニウム標準液(Re 0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)をそれぞれ 10 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加え、表 2 の濃度範囲の検量線用混合標準液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾を調製する。表 2 の測定条件で(4.2)b)~c)と同様に操作し、分析試料中の各元素濃度を算出する。

表2 検量線用混合標準液の調製濃度及びモニターイオン

| 試験項目名 | 測定対象物質(元素) | | 内標準物質(元素) ¹⁾ | |
|-------|------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|
| | 元素の濃度 (ng/mL) | モニターイオン (<i>m/z</i>) | 元素の濃度 (ng/mL) | モニターイオン (<i>m/z</i>) |
| ヒ素 | As 1~100 | 75 | Rh 10 | 103 |
| カドミウム | Cd 0.1~10 | 111、114 | Rh 10 | 103 |
| ニッケル | Ni 1~100 | 60、58 | Rh 10 | 103 |
| クロム | Cr 1~100 | 53、52、50 | Rh 10 | 103 |
| 鉛 | Pb 1~100 | 208、206、207 | Re 10 | 187 |

1) Rh: ロジウム、Re: レニウム

備考 6. 定量に先だって ICP-MS による定性分析を行うことにより、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の有無と程度を推定することができる。干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。ただし、ヒ素の測定では質量数の変更はできない。スペクトル干渉を低減する手法として JIS K0133 の磁場形二重収束質量分析計又はコリジョンリアクションセルを用いることができる。

参考文献

- 1) 八木寿治: ICP 質量分析計(ICP-MS)及び還元気化原子吸光光度計(CV-AAS)による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, **8**, 26~37 (2015)
- (5) **ヒ素試験法フローシート** 液状汚泥肥料中のヒ素試験法のフローシートを次に示す。

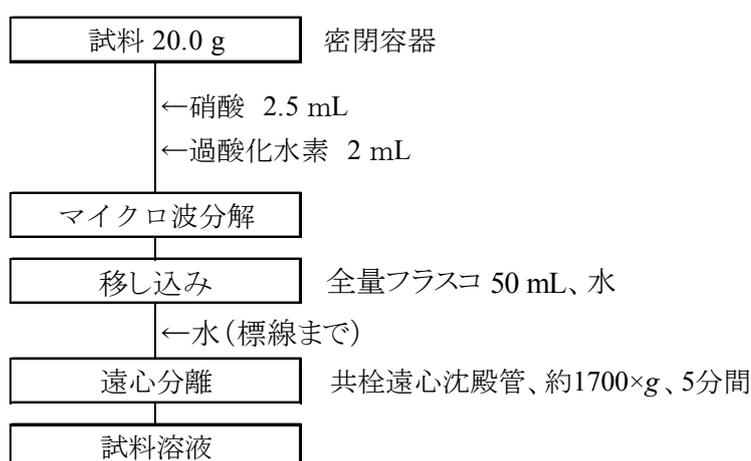


図1 液状汚泥肥料中のヒ素試験法フローシート(抽出操作)

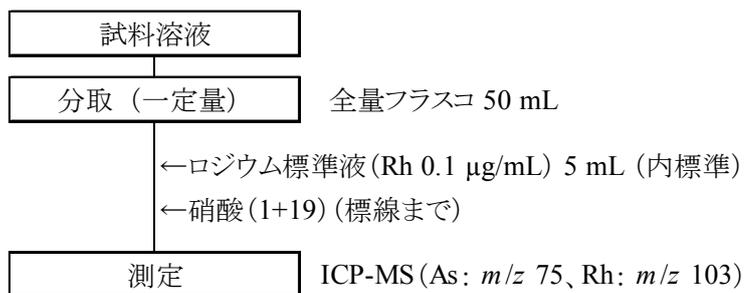


図2 液状汚泥肥料中のひ素試験法フローシート (測定操作)

5.3 カドミウム

5.3.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.3.a-2017 又は Cd.a-1 とする。

分析試料を灰化、硝酸－塩酸(1+3)で前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、カドミウムによる原子吸光を波長 228.8 nm で測定し、分析試料中のカドミウム(Cd)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

(2) **試薬等** 試薬及び水は、次による。

- a) **水**: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) **硝酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) **塩酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) **カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL)。
- e) **カドミウム標準液(Cd 10 µg/mL)**: カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) **検量線用カドミウム標準液(Cd 0.05 µg/mL～0.5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾**: カドミウム標準液(Cd 10 µg/mL)の 2.5 mL～25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- g) **検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾**: e) 及び f) の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2) のカドミウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カドミウム標準液を調製することもできる。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

- a) **フレーム原子吸光分析装置**: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置でバックグラウンド補正⁽³⁾機能を有するもの。
 - 1) **光源部**: カドミウム中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
 - 2) **ガス**: フレーム加熱用ガス
 - ① 燃料ガス: アセチレン
 - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気
- b) **電気炉**: 450 °C±5 °C に調節できるもの。
- c) **ホットプレート又は砂浴**: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

注(3) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL に入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽⁴⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる⁽⁴⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽⁵⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL～50 mL⁽⁶⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b)～h)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(4) 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(5) 時計皿を外してもかまわない。

(6) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、**h)** の操作で全量フラスコ 100 mL を用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 2. 有機物を含有しない肥料の場合には、**(4.1)b)～c)** の操作を実施しない。

備考 3. **(4.1)** の操作は、**4.9.1.a** の**(4.1)**と同様の操作である。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a) 原子吸光分析装置の測定条件 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：228.8 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用カドミウム標準液及び検量線用空試験液をフレーム中に噴霧し、波長 228.8 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カドミウム標準液及び検量線用空試験液のカドミウム濃度と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液⁽⁷⁾を **b) 1)**と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 空試験溶液を **b) 1)**と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線からカドミウム量を求め、分析試料中のカドミウム(Cd)を算出する。

注(7) 試料溶液中のカドミウム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、一定量を塩酸(1+23)で希釈する。

備考 4. c)2)の補正方法に換えて、空試験におけるカドミウム量を求めて分析試料中のカドミウム(Cd)を補正してもよい。

備考 5. 工業汚泥肥料及び汚泥発酵肥料(5点)を用いて回収試験を実施した結果、5 mg/kg 及び 0.5 mg/kg の濃度レベルでの回収率は 97.5 %~99.2 %及び 96.7 %~99.7 %であった。

また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.1 mg/kg 程度である。

表1 カドミウム試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果

| 試料の種類 | 試験室数 ¹⁾ | 平均値 ²⁾ (mg/kg) | RSD_r ³⁾ (%) | RSD_R ⁴⁾ (%) |
|---------|--------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 下水汚泥肥料a | 10 | 1.50 | 5.5 | 6.4 |
| 下水汚泥肥料b | 10 | 3.35 | 1.2 | 4.2 |
| 汚泥発酵肥料a | 10 | 1.96 | 1.0 | 4.4 |
| 汚泥発酵肥料b | 11 | 3.81 | 1.9 | 3.2 |
| 汚泥発酵肥料c | 10 | 1.80 | 3.5 | 4.9 |

1) 解析に用いた試験室数

3) 併行相対標準偏差

2) 平均値 (n =試験室数×試料数(2))

4) 室間相対標準偏差

参考文献

- 1) 榊原良成, 松崎 学, 天野忠雄: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 —分解方法の改良—, 肥料研究報告, **1**, 41~49 (2008)
- 2) 榊原良成, 松崎 学: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **1**, 50~59 (2008)
- 3) 顯谷久典, 竹葉佳己: 焼成汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロム測定 —無機質肥料の分解法の適用—, 肥料研究報告, **3**, 30~42 (2010)

(5) カドミウム試験法フローシート 肥料中のカドミウム試験法のフローシートを次に示す。

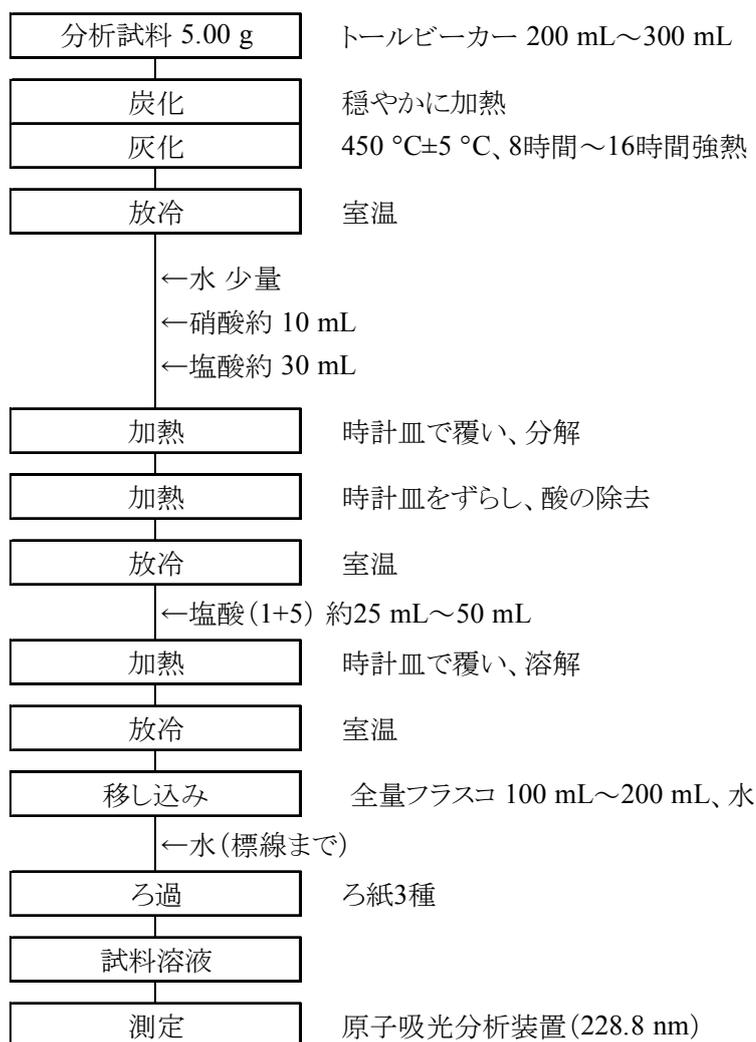


図 肥料中のカドミウム試験法フローシート

5.3.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は汚泥肥料等に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.3.b-2017 又は Cd.b-1 とする。

分析試料を灰化、硝酸-塩酸(1+3)で前処理した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、カドミウムによる発光を波長 228.802 nm で測定し、分析試料中のカドミウム(Cd)を求める。なお、この試験法の性能は備考 6 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL)。
- e) カドミウム標準液(Cd 0.25 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾: カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL)一定量を塩酸(1+23)で希釈し、カドミウム標準液(Cd 0.25 µg/mL)を調製する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)のカドミウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カドミウム標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
 - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.5 % (体積分率) 以上のアルゴンガス
- b) 電気炉: 450 °C±5 °C に保持できるもの。
- c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL に入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽³⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる⁽³⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽⁴⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL～50 mL⁽⁵⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料

溶液とする。

i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b)～h)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(3) 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(4) 時計皿を外してもかまわない。

(5) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、**h)** の操作で全量フラスコ 100 mL を用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 2. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1)**b)～c)** の操作を実施しない。

備考 3. (4.1) の操作は、4.9.1.a の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(標準添加法)は、JIS K 0116 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 発光分光分析装置の操作方法による。

a) ICP 発光分光分析装置の測定条件 ICP 発光分光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：228.802 nm

b) 検量線の作成及び試料の測定

- 1) 試料溶液 5 mL をそれぞれ 3 個の全量フラスコ 10 mL にとる。
- 2) カドミウム標準液(0.25 µg/mL) 2 mL 及び 4 mL を 1) の全量フラスコに加え、更に塩酸(1+23)を標線まで加えて標準添加法の試料溶液とする。
- 3) 1) の残りの全量フラスコに、塩酸(1+23)を標線まで加えて標準液無添加の試料溶液とする。
- 4) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液を誘導プラズマ中に噴霧し、波長 228.802 nm の指示値を読み取る。
- 5) 空試験溶液 5 mL を全量フラスコ 10 mL にとり、3)～4)と同様に操作して指示値を読み取り、各試料溶液で得たの指示値を補正する。
- 6) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液について、添加したカドミウム濃度と補正した指示値との検量線を作成する。
- 7) 検量線の切片からカドミウム量を求め、分析試料中のカドミウム(Cd)を算出する。

備考 4. c)5)の補正方法に換えて、空試験におけるカドミウム量を求めて分析試料中のカドミウム(Cd)を補正してもよい。

備考 5. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.9.1.b **備考 5**を参照のこと。

備考 6. 真度の評価のため、汚泥肥料(49 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(x_i : 0.003 mg/kg～3.32 mg/kg)及びフレーム原子吸光法の測定値(y_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.03 + 1.009x$ であり、その相関係数(r)は 0.996 であった。下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、混合汚泥肥料、焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料各 1 点について、3 点併行で測定して得られた併行精度は、相対標準偏差で 0.8%～4.1%である。

なお、この試験法の定量下限は 0.2 mg/kg 程度である。

参考文献

- 1) 恵智正宏, 井上智江, 田端 恵, 野村哲也: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 銅及び亜鉛の同時測定 -ICP 発光分析装置の適用-, 肥料研究報告, 4, 30~35 (2011)

(5) カドミウム試験法フローシート 肥料中のカドミウム試験法のフローシートを次に示す。

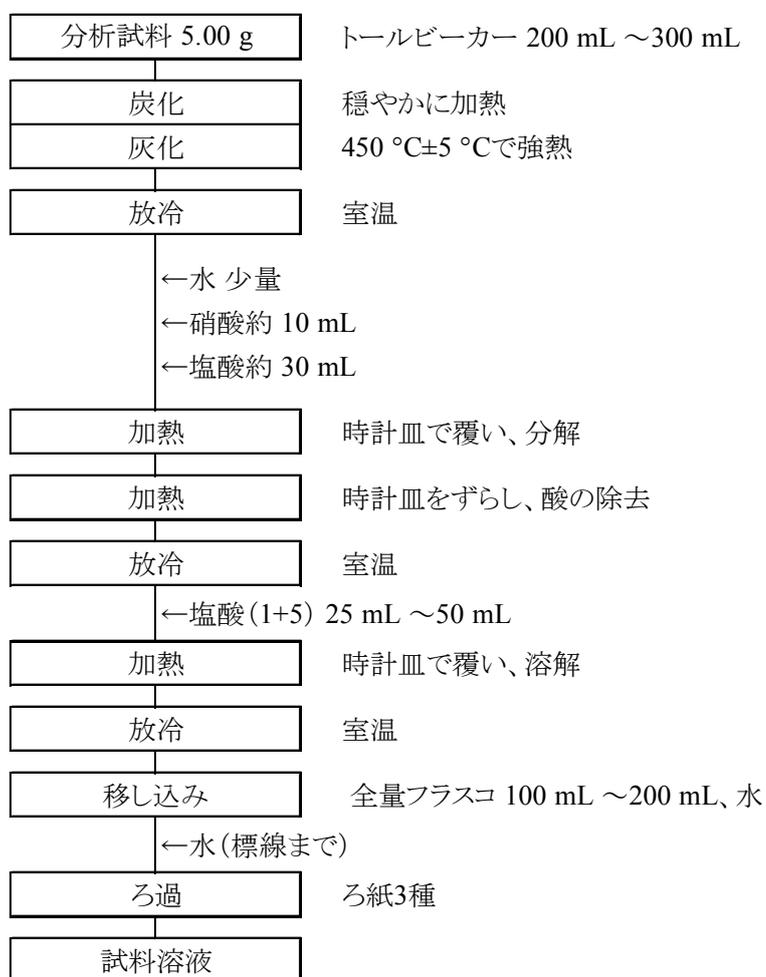


図1 汚泥肥料等肥料中のカドミウム試験法フローシート(抽出操作)

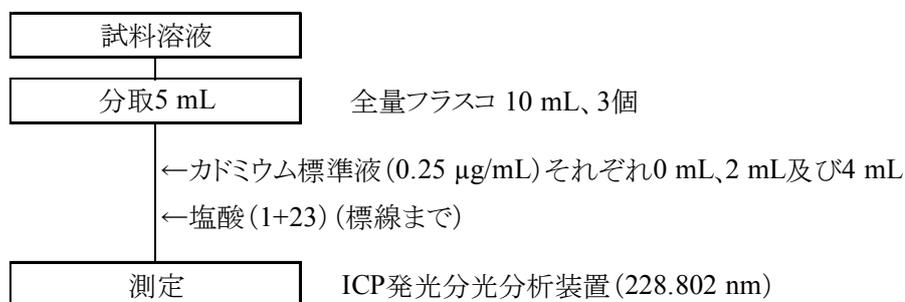


図2 汚泥肥料等肥料中のカドミウム試験法フローシート(測定操作)

5.3.c ICP 質量分析法(液状の汚泥肥料)

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.3.c-2017 又は Cd.c-1 とする。

分析試料に硝酸一過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱抽出し、内標準元素を加えた後、ICP 質量分析計(ICP-MS)に導入し、カドミウム及び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、分析試料中のカドミウム(Cd)を求める。なお、この試験法の性能は備考 4 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A4 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬。
- d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)。
- f) ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)を調製する。
- g) レニウム標準液(Re 1 mg/mL)⁽⁴⁾: 国家計量標準にトレーサブルなレニウム標準液(Re 1 mg/mL)。
- h) レニウム標準液(Re 0.1 mg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾: レニウム標準液(Re 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)を調製する。
- i) カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL)。
- j) カドミウム標準液(Cd 0.5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: カドミウム標準液(Cd 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、カドミウム標準液(Cd 0.5 µg/mL)を調製する。
- k) 検量線用カドミウム標準液(Cd 0.1 ng/mL~100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: カドミウム標準液(Cd 0.5 µg/mL)の 0.02 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- l) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

- (2) 冷暗所で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- (3) 保存する場合は、カドミウムを含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。
- (4) 鉛を同時に測定する場合に使用する。
- (5) 調製する容量の 1/10 容量の内標準液を加える。

備考 1. (2)のカドミウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カドミウム標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 質量分析計 JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析計。

- 1) **ガス**: JIS K 1105 に規定する純度 99.995 %以上のアルゴンガス
- b) **圧力容器分解装置**: 密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うことができ次の要件を満たすもの。
 - 1) **分解装置本体**: マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。
 - 2) **排気システム**: 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。
 - 3) **密閉容器**: 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。
- c) **遠心分離機**: 約 1700×g で遠心分離可能なもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 20.0 g⁽⁶⁾をはかりとり、密閉容器に入れる。
- b) 硝酸 2.5 mL、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。
- c) 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁷⁾。
- d) 240 °C±5 °C で 10 分以上強熱⁽⁷⁾して分解する⁽⁸⁾。
- e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁹⁾50 mL に移す。
- f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁹⁾50 mL にとる。
- g) 遠心力約 1700×g で約 5 分間遠心分離し⁽¹⁰⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- h) 空試験として、別の密閉容器を用いて b)～g) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(6) 水分含有量から換算して分析試料採取量 20.0 g 中の固形分含有量は 0.5 g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らす。

(7) マイクロ波分解装置条件例: 0 min (室温)→10min (240 °C)→20 min (240 °C)→40 min (室温), 初期出力 1400 W

(8) 分解液が着色するなど有機物の残存が認められる場合は(4.1) b)～d) の操作を繰り返す。

(9) ポリプロピレン製の容器で測定に影響しないもの。

(10) 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×g 程度となる。

備考 2. (4.1) の操作は、5.1.b の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(内標準法)は、JIS K 0133 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 質量分析計の操作方法による。

a) **ICP 質量分析計の測定条件** ICP 質量分析計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

カドミウム: モニターイオン(m/z): 111, 114

ロジウム: モニターイオン(m/z): 103

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用カドミウム標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、測定対象元素と内標準元素のそれぞれのモニターイオンにおけるイオンカウント数の比を読み取る。
- 2) 測定対象元素の濃度とイオンカウント数の比との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(カドミウムとして 0.005 μg ~0.5 μg 相当量)を全量フラスコ⁹⁾ 50 mL にとる。
- 2) 内標準液 5 mL を加え⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- 3) b) 1)と同様に操作してイオンカウント数の比を読み取る。
- 4) 空試験溶液を 1)~3)と同様に操作し、試料溶液について得たイオンカウント数の比を補正する。
- 5) 検量線からカドミウム量を求め、分析試料中のカドミウム(Cd)を算出する。

備考 3. c) 4)の補正方法に換え、空試験におけるカドミウム量を求めて分析試料中のカドミウム(Cd)を補正してもよい。

備考 4. 真度評価のため、液状の工業汚泥肥料 2 点及び汚泥発酵肥料 6 点を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、現物中のカドミウム(Cd)として 0.1 mg/kg~0.9 mg/kg、0.01 mg/kg~0.09 mg/kg 及び 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ の濃度レベルでの平均回収率は 89.4 %~108.5 %、91.0 %~112.0 %及び 96.3 %~108.5 %であった。

精度の評価のための、2 種類の液状汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

| 試料名 | 反復試験 | | 併行精度 | | 中間精度 | |
|---------|----------------|------------------------------|------------|--------------|-----------------|-------------------|
| | 日数 $T^{1)}$ | 平均値 ²⁾ (mg/kg) | $s_r^{3)}$ | $RSD_r^{4)}$ | $s_{I(T)}^{5)}$ | $RSD_{I(T)}^{6)}$ |
| | | | (mg/kg) | (%) | (mg/kg) | (%) |
| 汚泥発酵肥料1 | 5 | 0.139 | 0.007 | 5.1 | 0.010 | 7.0 |
| 汚泥発酵肥料2 | 5 | 0.0360 | 0.0011 | 3.2 | 0.0020 | 5.6 |

- 1) 2点併行試験を実施した試験日数
- 2) 平均値 (試験日数(T) \times 併行試験数(2))
- 3) 併行標準偏差
- 4) 併行相対標準偏差
- 5) 中間標準偏差
- 6) 中間相対標準偏差

備考 5. ICP-MS では多元素同時測定が可能である。その場合は、5.2.c **備考 5**を参照のこと。

備考 6. 定量に先だって ICP-MS による定性分析を行うことにより、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の有無と程度を推定することができる。干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。ただし、ひ素の測定では質量数の変更はできない。スペクトル干渉を低減する手法として JIS K0133 の磁場形二重収束質量分析計又はコリジョンリアクションセルを用いることができる。

参考文献

- 1) 八木寿治: ICP 質量分析計(ICP-MS)及び還元気化原子吸光光度計(CV-AAS)による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, 8, 26~37 (2015)

(5) カドミウム試験法フローシート 液状汚泥肥料中のカドミウム試験法のフローシートを次に示す。

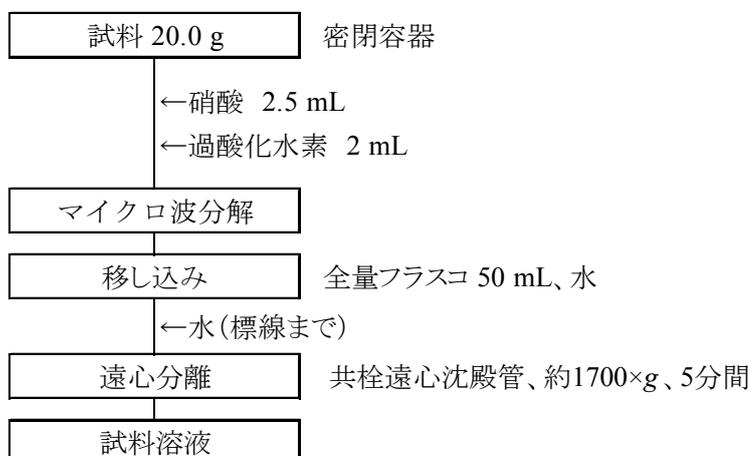


図1 液状汚泥肥料中のカドミウム試験法フローシート (抽出操作)

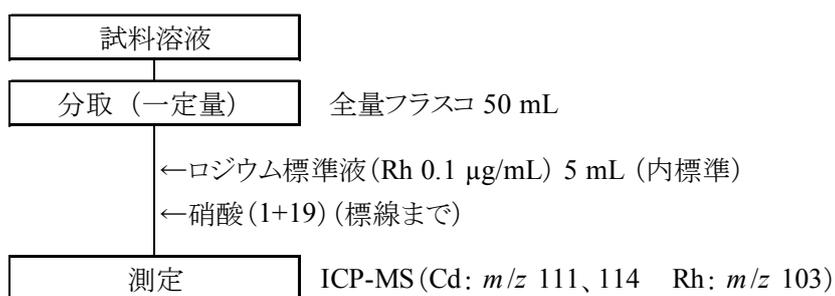


図2 液状汚泥肥料中のカドミウム試験法フローシート (測定操作)

5.3.d ICP 質量分析法

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料を除く汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.3.d-2017 又は Cd.d-1 とする。

分析試料に硝酸一過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱抽出し、内標準元素を加えた後、ICP 質量分析計(ICP-MS)に導入し、カドミウム及び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、分析試料中のカドミウム(Cd)を求める。なお、この試験法の性能は備考 3 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A4 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬。
- d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)。
- f) ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)を調製する。
- g) カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL)。
- h) カドミウム標準液(Cd 0.5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: カドミウム標準液(Cd 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、カドミウム標準液(Cd 0.5 µg/mL)を調製する。
- i) 検量線用カドミウム標準液(Cd 0.1 ng/mL~100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: カドミウム標準液(Cd 0.5 µg/mL)の 0.02 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を加え⁽⁴⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- j) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり⁽⁴⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 冷暗所で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(3) 保存する場合は、カドミウムを含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。

(4) 調製する容量の 1/10 容量の内標準液を加える。

備考 1. (2)のカドミウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カドミウム標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 質量分析計 JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析計。
 - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.995 %以上のアルゴンガス。
- b) 圧力容器分解装置: 密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うことができ次の要件を満たすもの。
 - 1) 分解装置本体: マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波

数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。

- 2) **排気システム**: 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。
- 3) **密閉容器**: 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。
- c) **遠心分離機**: 約 1700×g で遠心分離可能なもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 0.20 g をはかりとり、密閉容器に入れる。
- b) 硝酸 2.5 mL、過酸化水素 2 mL を徐々に加える⁽⁵⁾。
- c) 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁶⁾。
- d) 240 °C±5 °C で 10 分以上強熱⁽⁶⁾して分解する⁽⁷⁾。
- e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁸⁾ 50 mL に移す。
- f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁸⁾ 50 mL にとる。
- g) 遠心力約 1700×g で約 5 分間遠心分離し⁽⁹⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- h) 空試験として、別の密閉容器を用いて b)～g) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(5) 一夜放置するとよい。

- (6) マイクロ波分解装置条件例: 0 min (室温)→10min (240 °C)→20 min (240 °C)→40 min (室温), 初期出力 1400 W
- (7) 分解液が着色するなど有機物の残存が認められる場合は(4.1)b)～d)の操作を繰り返す。
- (8) ポリプロピレン製等の容器で測定に影響しないもの。
- (9) 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×g 程度となる。

(4.2) **測定** 測定(内標準法)は、JIS K 0133 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 質量分析計の操作方法による。

a) **ICP 質量分析計の測定条件** ICP 質量分析計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

カドミウム: モニターイオン(m/z): 111

ロジウム: モニターイオン(m/z): 103

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用カドミウム標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、測定対象元素と内標準元素のそれぞれのモニターイオンにおけるイオンカウント数の比を読み取る。
- 2) 測定対象元素の濃度とイオンカウント数の比との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液の一定量(カドミウムとして 0.005 µg～0.5 µg 相当量)を全量フラスコ⁽⁸⁾ 50 mL にとる。
- 2) 内標準液 5 mL を加え⁽⁴⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。

- 3) b)1)と同様に操作してイオンカウント数の比を読み取る。
- 4) 空試験溶液を1)～3)と同様に操作し、試料溶液について得たイオンカウント数の比を補正する。
- 5) 検量線からカドミウム量を求め、分析試料中のカドミウム(Cd)を算出する。

備考 2. c)4)の補正方法に換え、空試験におけるカドミウム量を求めて分析試料中のカドミウム(Cd)を補正してもよい。

備考 3. 真度の評価のため、汚泥肥料(26点)を用いてICP-MSの測定値(x_i : 0.18 mg/kg～3.02 mg/kg)及びフレイム原子吸光法の測定値(y_i)を比較した結果、回帰式は $y=0.0402+1.01x$ であり、その相関係数(r)は0.997であった。

精度の評価のための、2種類の汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表1に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.1 mg/kg程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

| 試料名 | 反復試験 | | 併行精度 | | 中間精度 | |
|---------|-------------------|-------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------|----------------------------|
| | 日数 | 平均値 ²⁾ | s_r ³⁾ | RSD_r ⁴⁾ | $s_{I(T)}$ ⁵⁾ | $RSD_{I(T)}$ ⁶⁾ |
| | T ¹⁾ | (mg/kg) | (mg/kg) | (%) | (mg/kg) | (%) |
| 汚泥発酵肥料1 | 5 | 0.263 | 0.022 | 8.5 | 0.031 | 11.7 |
| 汚泥発酵肥料2 | 5 | 2.39 | 0.04 | 1.6 | 0.10 | 4.1 |

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 中間標準偏差

6) 中間相対標準偏差

備考 4. 定量に先だってICP-MSによる定性分析を行うことにより、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の有無と程度を推定することができる。干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。スペクトル干渉を低減する手法としてJIS K0133の磁場形二重収束質量分析計又はコリジョンリアクションセルを用いることができる。

参考文献

- 1) 八木寿治, 佐久間健太, 橋本良美: ICP-MSによる汚泥肥料中の重金属の測定, 肥料研究報告, **9**, 21~32 (2016)

(5) カドミウム試験法フローシート 固形汚泥肥料中のカドミウム試験法のフローシートを次に示す。

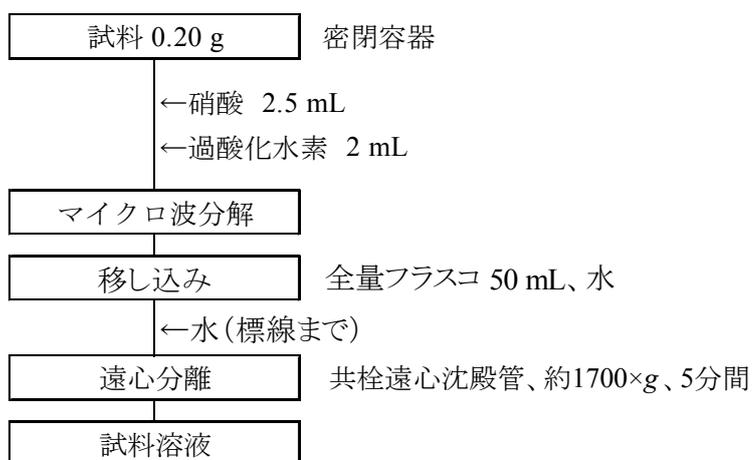


図1 固形汚泥肥料中のカドミウム試験法フローシート (抽出操作)

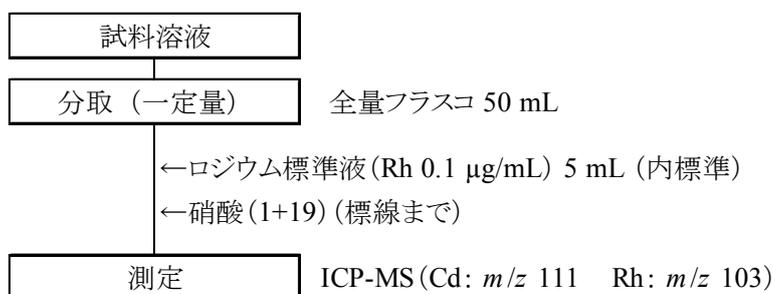


図2 固形汚泥肥料中のカドミウム試験法フローシート (測定操作)

5.4 ニッケル

5.4.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.4.a-2017 又は Ni.a-1 とする。

分析試料を灰化、硝酸-塩酸(1+3)で前処理した後、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 232.0 nm で測定し、分析試料中のニッケル(Ni)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

(2) **試薬等** 試薬及び水は、次による。

- a) **水**: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) **硝酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) **塩酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) **ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL)。
- e) **検量線用ニッケル標準液(Ni 0.5 µg/mL~5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾**: ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) **検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾**: e)の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)のニッケル標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用ニッケル標準液を調製することもできる。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

- a) **フレーム原子吸光分析装置**: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置でバックグラウンド補正⁽³⁾機能を有するもの。
 - 1) **光源部**: ニッケル中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
 - 2) **ガス**: フレーム加熱用ガス
 - ① 燃料ガス: アセチレン
 - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気
- b) **電気炉**: 450 °C±5 °C に調節できるもの。
- c) **ホットプレート又は砂浴**: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

注(3) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、トールビーカー200 mL～300 mL に入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽⁴⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる⁽⁴⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽⁵⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5)25 mL～50 mL⁽⁶⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて b)～h) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(4) 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(5) 時計皿を外してもかまわない。

(6) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、h) の操作で全量フラスコ 100 mL を用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 2. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1)b)～c) の操作を実施しない。

備考 3. (4.1) の操作は、4.9.1.a の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。
分析線波長：232.0 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用ニッケル標準液及び検量線用空試験液をフレーム中に噴霧し、波長 232.0 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用ニッケル標準液及び検量線用空試験液のニッケル濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液⁽⁷⁾を b) 1) と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 空試験溶液を b) 1) と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線からニッケル量を求め、分析試料中のニッケル(Ni)を算出する。

注(7) 試料溶液中のニッケル濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、一定量を塩酸(1+23)で希釈する。

備考 4. c) 2) の補正方法に換えて、空試験におけるニッケル量を求めて分析試料中のニッケル(Ni)を補正してもよい。

備考 5. 工業汚泥肥料及び汚泥発酵肥料(5点)を用いて回収試験を実施した結果、300 mg/kg 及び 30 mg/kg の濃度レベルでの回収率は 98.5 %~100.3 %及び 97.1 %~99.9 %であった。

また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 1 mg/kg 程度である。

表1 ニッケル試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果

| 試料の種類 | 試験室数 ¹⁾ | 平均値 ²⁾ (mg/kg) | RSD_r ³⁾ (%) | RSD_R ⁴⁾ (%) |
|---------|--------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 下水汚泥肥料a | 11 | 56.9 | 1.1 | 4.6 |
| 下水汚泥肥料b | 11 | 21.8 | 2.2 | 3.9 |
| 汚泥発酵肥料a | 11 | 28.9 | 1.3 | 6.4 |
| 汚泥発酵肥料b | 11 | 28.5 | 1.8 | 4.4 |
| 汚泥発酵肥料c | 12 | 58.3 | 1.6 | 4.4 |

1) 解析に用いた試験室数

3) 併行相対標準偏差

2) 平均値 (n =試験室数×試料数(2))

4) 室間相対標準偏差

参考文献

- 1) 榎原良成, 松崎 学, 天野忠雄: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 ー分解方法の改良ー, 肥料研究報告, **1**, 41~49 (2008)
- 2) 榎原良成, 松崎 学: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 ー共同試験成績ー, 肥料研究報告, **1**, 50~59 (2008)
- 3) 顯谷久典, 竹葉佳己: 焼成汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロム測定 ー無機質肥料の分解法の適用ー, 肥料研究報告, **3**, 30~42 (2010)

(5) ニッケル試験法フローシート 肥料中のニッケル試験法のフローシートを次に示す。

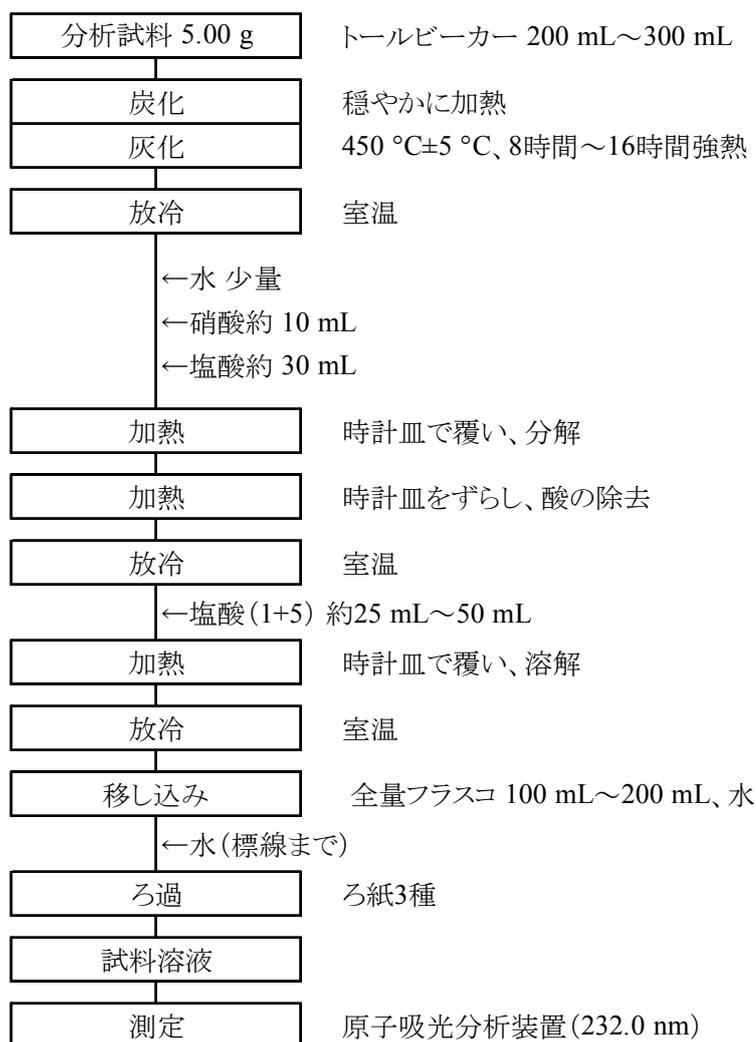


図 肥料中のニッケル試験法フローシート

5.4.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は汚泥肥料等に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.4.b-2017 又は Ni.b-1 とする。

分析試料を灰化、硝酸-塩酸(1+3)で前処理した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、ニッケルによる発光を波長 231.604 nm で測定し、分析試料中のニッケル(Ni)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL)。
- e) ニッケル標準液(Ni 2.5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾: ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL)一定量を塩酸(1+23)で希釈し、ニッケル標準液(Ni 2.5 µg/mL)を調製する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)のニッケル標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用ニッケル標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
 - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.5 % (体積分率) 以上のアルゴンガス
- b) 電気炉: 450 °C±5 °C に保持できるもの。
- c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL~300 mL に入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽³⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間~16 時間強熱して灰化させる⁽³⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽⁴⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL~50 mL⁽⁵⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL~200 mL に移し、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料

溶液とする。

i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b)**～**h)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(3) 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(4) 時計皿を外してもかまわない。

(5) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、**h)** の操作で全量フラスコ 100 mL を用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 1. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1)**b)**～**c)** の操作を実施しない。

備考 2. (4.1) の操作は、4.9.1.a の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(標準添加法)は、JIS K 0116 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 発光分光分析装置の操作方法による。

a) ICP 発光分光分析装置の測定条件 ICP 発光分光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長:231.604 nm

b) 検量線の作成及び試料の測定

- 1) 試料溶液 5 mL をそれぞれ 3 個の全量フラスコ 10 mL にとる。
- 2) ニッケル標準液(2.5 µg/mL) 2 mL 及び 4 mL を 1) の全量フラスコに加え、更に塩酸(1+23)を標線まで加えて標準添加法の試料溶液とする。
- 3) 1) の残りの全量フラスコに、塩酸(1+23)を標線まで加えて標準液無添加の試料溶液とする。
- 4) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液を誘導プラズマ中に噴霧し、波長 231.604 nm の指示値を読み取る。
- 5) 空試験溶液 5 mL を全量フラスコ 10 mL にとり、3)～4)と同様に操作して指示値を読み取り、各試料溶液で得た指示値を補正する。
- 6) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液について、添加したニッケル濃度と補正した指示値との検量線を作成する。
- 7) 検量線の切片からニッケル量を求め、分析試料中のニッケル(Ni)濃度を算出する。

備考 3. c)5)の補正方法に換えて、空試験におけるニッケル量を求めて分析試料中のニッケル(Ni)を補正してもよい。

備考 4. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.9.1.b **備考 5** を参照のこと。

備考 5. 真度の評価のため、汚泥肥料(49 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(x_i : 8.4 mg/kg～129 mg/kg)及びフレーム原子吸光法の測定値(y_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.96 + 1.010x$ であり、その相関係数(r)は 0.995 であった。下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、混合汚泥肥料、焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料各 1 点について、3 点併行で測定して得られた併行精度は、相対標準偏差で 1.0%～2.6%である。

なお、この試験法の定量下限は 8 mg/kg 程度である。

参考文献

- 1) 恵智正宏, 井上智江, 田端 恵, 野村哲也: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 銅及び亜鉛の同時測定 -ICP 発光分析装置の適用-, 肥料研究報告, 4, 30~35 (2011)

(5) ニッケル試験法フローシート 肥料中のニッケル試験法のフローシートを次に示す。

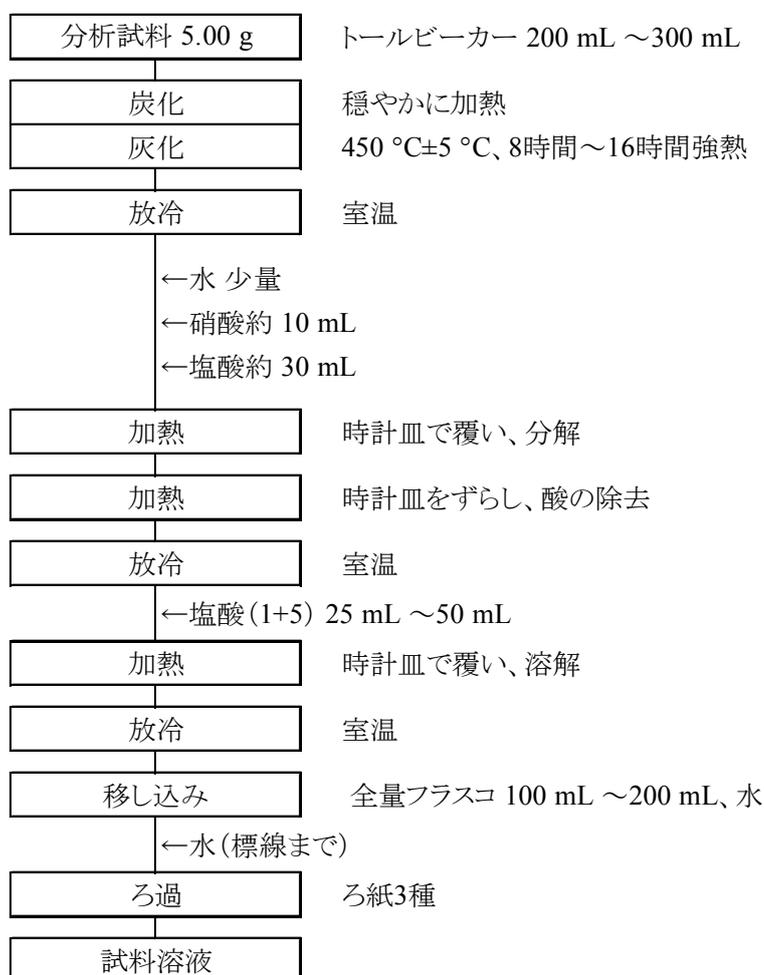


図1 汚泥肥料等肥料中のニッケル試験法フローシート(抽出操作)

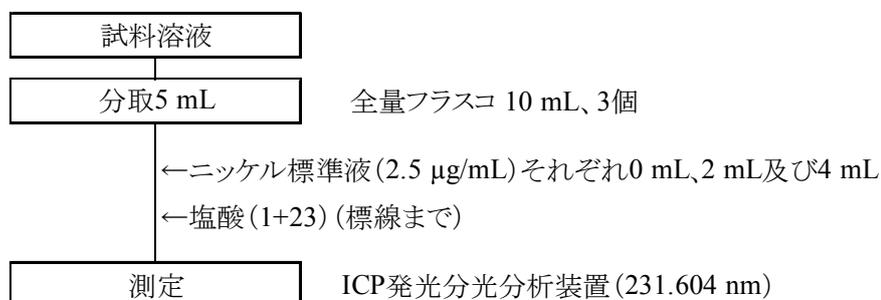


図2 汚泥肥料等肥料中のニッケル試験法フローシート(測定操作)

5.4.c ICP 質量分析法(液状の汚泥肥料)

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.4.c-2017 又は Ni.c-1 とする。

分析試料に硝酸一過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱抽出し、内標準元素を加えた後、ICP 質量分析計(ICP-MS)に導入し、ニッケル及び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、分析試料中のニッケル(Ni)を求める。なお、この試験法の性能は備考 4 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A4 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬。
- d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)。
- f) ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)を調製する。
- g) レニウム標準液(Re 1 mg/mL)⁽⁴⁾: 国家計量標準にトレーサブルなレニウム標準液(Re 1 mg/mL)。
- h) レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾: レニウム標準液(Re 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)を調製する。
- i) ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL)。
- j) ニッケル標準液(Ni 5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL) 5 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- k) 検量線用ニッケル標準液(Ni 1 ng/mL~100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ニッケル標準液(Ni 5 µg/mL) 0.02 mL~2 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- l) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

- (2) 冷暗所で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- (3) 保存する場合は、ニッケルを含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。
- (4) 鉛を同時に測定する場合に使用する。
- (5) 調製する容量の 1/10 容量の内標準液を加える。

備考 1. (2)のニッケル標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用ニッケル標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 質量分析計 JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析計。

- 1) **ガス**: JIS K 1105 に規定する純度 99.995 %以上のアルゴンガス
- b) **圧力容器分解装置**: 密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うことができ次の要件を満たすもの。
 - 1) **分解装置本体**: マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。
 - 2) **排気システム**: 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。
 - 3) **密閉容器**: 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。
- c) **遠心分離機**: 約 $1700 \times g$ で遠心分離可能なもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 20.0 g⁽⁶⁾をはかりとり、密閉容器に入れる。
- b) 硝酸 2.5 mL、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。
- c) 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁷⁾。
- d) $240 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分以上強熱⁽⁷⁾して分解する⁽⁸⁾。
- e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL に移す。
- f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽¹⁰⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- h) 空試験として、別の密閉容器を用いて b) ~ g) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(6) 水分含有量から換算して分析試料採取量 20.0 g 中の固形分含有量は 0.5 g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らす。

(7) マイクロ波分解装置条件例: 0 min (室温) → 10 min ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) → 20 min ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) → 40 min (室温), 初期出力 1400 W

(8) 分解液が着色するなど有機物の残存が認められる場合は(4.1) b) ~ d) の操作を繰り返す。

(9) ポリプロピレン製の容器で測定に影響しないもの。

(10) 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700 \times g$ 程度となる。

備考 2. (4.1) の操作は、5.1.b の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(内標準法)は、JIS K 0133 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 質量分析計の操作方法による。

a) **ICP 質量分析計の測定条件** ICP 質量分析計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

ニッケル: モニターイオン(m/z): 60, 58

ロジウム: モニターイオン(m/z): 103

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用ニッケル標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、測定対象元素と内標準元素のそれぞれのモニターイオンにおけるイオンカウント数の比を読み取る。
- 2) 測定対象元素の濃度とイオンカウント数の比との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(ニッケルとして 0.05 μg ~5 μg 相当量)を全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- 2) 内標準液 5 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- 3) b) 1)と同様に操作してイオンカウント数の比を読み取る。
- 4) 空試験溶液を 1)~3)と同様に操作し、試料溶液について得たイオンカウント数の比を補正する。
- 5) 検量線からニッケル量を求め、分析試料中のニッケル(Ni)を算出する。

備考 3. c) 4)の補正方法に換え、空試験におけるニッケル量を求めて分析試料中のニッケル(Ni)を補正してもよい。

備考 4. 真度評価のため、液状の工業汚泥肥料 2 点及び汚泥発酵肥料 6 点を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、現物中のニッケル(Ni)として 10 mg/kg~60 mg/kg、1 mg/kg~9 mg/kg 及び 0.1 mg/kg~0.9 mg/kg の濃度レベルでの平均回収率は 89.6 %~99.2 %、91.5 %~114.7 %及び 96.1 %~103.7 %であった。

精度の評価のための、2 種類の液状汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 6 μg /kg 程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

| 試料名 | 反復試験 | | 併行精度 | | 中間精度 | |
|---------|----------------|------------------------------|------------|--------------|-----------------|-------------------|
| | 日数 $T^{1)}$ | 平均値 ²⁾ (mg/kg) | $s_r^{3)}$ | $RSD_r^{4)}$ | $s_{I(T)}^{5)}$ | $RSD_{I(T)}^{6)}$ |
| | | | (mg/kg) | (%) | (mg/kg) | (%) |
| 汚泥発酵肥料1 | 5 | 8.60 | 0.44 | 5.1 | 0.61 | 7.0 |
| 汚泥発酵肥料2 | 5 | 2.04 | 0.13 | 6.1 | 0.13 | 6.4 |

- 1) 2点併行試験を実施した試験日数
- 2) 平均値 (試験日数(T) \times 併行試験数(2))
- 3) 併行標準偏差
- 4) 併行相対標準偏差
- 5) 中間標準偏差
- 6) 中間相対標準偏差

備考 5. ICP - MS では多元素同時測定が可能である。**5.2.c 備考 5**を参照のこと。

備考 6. 定量に先だって ICP-MS による定性分析を行うことにより、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の有無と程度を推定することができる。干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。ただし、ひ素の測定では質量数の変更はできない。スペクトル干渉を低減する手法として JIS K0133 の磁場形二重収束質量分析計又はコリジョンリアクションセルを用いることができる。

参考文献

- 1) 八木寿治: ICP 質量分析計(ICP-MS)及び還元気化原子吸光光度計(CV-AAS)による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, 8, 26~37 (2015)

(5) ニッケル試験法フローシート 液状汚泥肥料中のニッケル試験法のフローシートを次に示す。

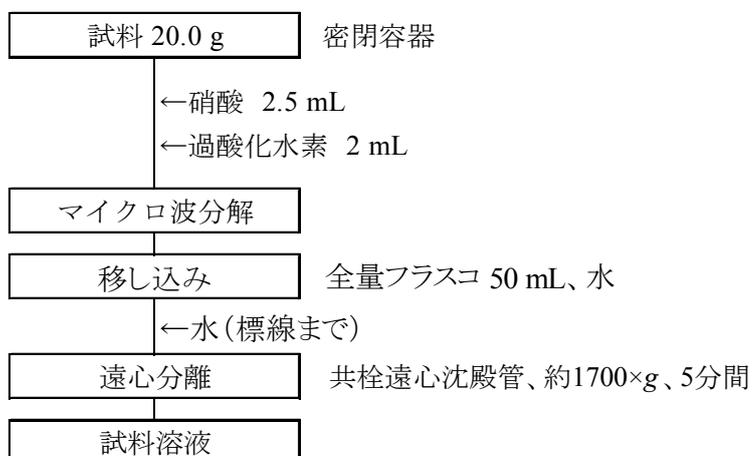


図1 液状汚泥肥料中のニッケル試験法フローシート(抽出操作)

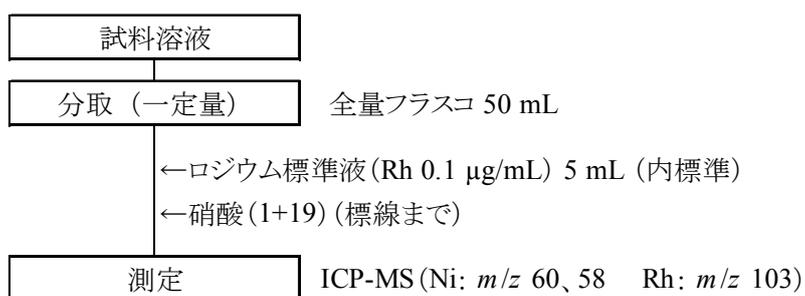


図2 液状汚泥肥料中のニッケル試験法フローシート(測定操作)

5.5 クロム

5.5.a フレーム原子吸光法(有機物を含む肥料)

(1) 概要

この試験法は有機物を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.5.a-2017 又は Cr.a-1 とする。

分析試料を灰化、硝酸-塩酸(1+3)で前処理した後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、クロムによる原子吸光を波長 357.9 nm 又は 359.3 nm で測定し、分析試料中のクロム(Cr)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) 干渉抑制剤溶液⁽¹⁾: JIS K 8783 に規定する二硫酸カリウム 100 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- e) クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)。
- f) 検量線用クロム標準液(Cr 0.5 µg/mL~5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾: クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え⁽³⁾、更に標線まで塩酸(1+23)を加える。
- g) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾: 干渉抑制剤溶液約 50 mL⁽³⁾を全量フラスコ 500 mL にとり、標線まで f) の操作で使用した塩酸(1+23)を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(3) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

備考 1. (2)のクロム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用クロム標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置でバックグラウンド補正⁽⁴⁾機能を有するもの。
 - 1) 光源部: クロム中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
 - 2) ガス: フレーム加熱用ガス
 - ① 燃料ガス: アセチレン
 - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気
- b) 電気炉: 450 °C±5 °C に調節できるもの。
- c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

注(4) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL に入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽⁵⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる⁽⁵⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸 30 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽⁶⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL～50 mL⁽⁷⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b)**～**h)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(5) 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(6) 時計皿を外してもかまわない。

(7) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、**h)** の操作で全量フラスコ 100 mL を用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 2. (4.1) の操作は、4.9.1.a の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：357.9 nm 又は 359.3 nm⁽⁸⁾

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用クロム標準液及び検量線用空試験液をフレーム⁽⁹⁾中に噴霧し、波長 357.9 nm 又は 359.3 nm⁽⁸⁾の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用クロム標準液及び検量線用空試験液のクロム濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液 25 mL⁽¹⁰⁾を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え⁽³⁾、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- 3) **b) 1)**と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 空試験溶液を **1)**～**2)**及び **b) 1)**と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 5) 検量線からクロム量を求め、分析試料中のクロム(Cr)を算出する。

- 注(8)** ゼーマン分裂補正方式でバックグラウンド補正する場合は、分析線波長としては 359.3 nm が推奨されている。
- (9) 少燃料のアセチレン-空気フレイムを用いる。また、アセチレン-酸化二窒素フレイムを用いることもできる。
- (10) 試料溶液中のクロム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、分取量を少なくする。

備考 3. アセチレン-空気フレイムにおいて多燃料フレイムにすると感度は高くなるが、鉄、ニッケル等共存物質の干渉も大きくなる。

アセチレン-酸化二窒素フレイムではこれらの干渉はほとんど影響しない。

備考 4. c)4) の補正方法に換え、空試験におけるクロム量を求めて分析試料中のクロム(Cr)を補正してもよい。

備考 5. 工業汚泥肥料及び汚泥発酵肥料(5点)を用いて回収試験を実施した結果、500 mg/kg 及び 50 mg/kg の濃度レベルでの回収率は 97.5 %~100.0 %及び 95.9 %~101.9 %であった。

また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 1 mg/kg 程度である。

表1 クロム試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果

| 試料の種類 | 試験室数 ¹⁾ | 平均値 ²⁾ (mg/kg) | RSD_r ³⁾ (%) | RSD_R ⁴⁾ (%) |
|---------|--------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 下水汚泥肥料a | 12 | 33.6 | 5.3 | 15.6 |
| 下水汚泥肥料b | 12 | 26.3 | 4.9 | 18.7 |
| 汚泥発酵肥料a | 11 | 41.3 | 2.1 | 11.0 |
| 汚泥発酵肥料b | 12 | 30.2 | 5.5 | 13.8 |
| 汚泥発酵肥料c | 12 | 85.0 | 6.4 | 12.5 |

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 (n =試験室数×試料数(3))

3) 併行相対標準偏差

4) 室間相対標準偏差

参考文献

- 1) 榊原良成, 松崎 学, 天野忠雄: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 - 分解方法の改良 -, 肥料研究報告, **1**, 41~49 (2008)
- 2) 榊原良成, 松崎 学: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 - 共同試験成績 -, 肥料研究報告, **1**, 50~59 (2008)
- 3) 榊原良成, 井上智江: 汚泥肥料中のクロム試験法の妥当性確認 - 測定操作の評価 -, 肥料研究報告, **2**, 130~136 (2009)

(5) クロム試験法フローシート 有機物を含む肥料中のクロム試験法のフローシートを次に示す。

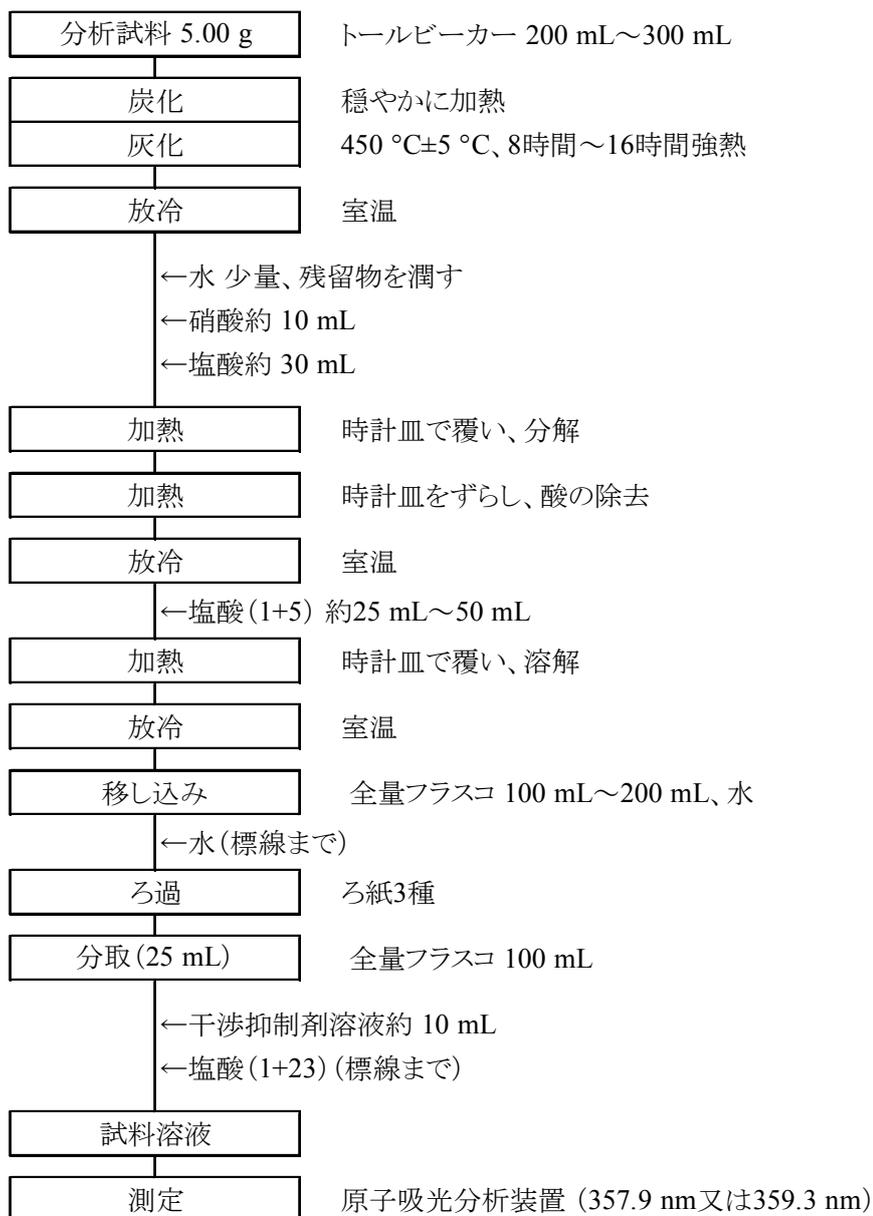


図 有機物を含む肥料中のクロム試験法フローシート

5.5.b フレーム原子吸光法(熔融物、鉍さい等を主体とする肥料)

(1) 概要

この試験法は熔融物、鉍さい等を主体とする肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.5.b-2017 又は Cr.b-1 とする。

分析試料に突沸防止のための硫酸アンモニウムを添加し、硝酸－硫酸－過塩素酸で前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、クロムによる原子吸光を波長 357.9 nm 又は 359.3 nm で測定し、分析試料中のクロム(Cr)を求める。この試験法の性能は備考 4 に示す。

なお、有機物を含まない肥料について 5.5.c により測定することもできる。ただし、加熱時に突沸する肥料(熔融物、鉍さい等を原料とする肥料において突沸する場合が多い)については本法を用いる。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硫酸アンモニウム: 原子吸光分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) 硫酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- e) 過塩素酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- f) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- g) 干渉抑制剤溶液⁽¹⁾: JIS K 8783 に規定する二硫酸カリウム 100 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- h) クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)。
- i) クロム標準液(Cr 0.01 mg/mL)⁽¹⁾: クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- j) 検量線用クロム標準液(Cr 0.5 µg/mL～5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾: クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)又はクロム標準液(Cr 0.01 mg/mL)の 2.5 mL～25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え⁽³⁾、更に標線まで塩酸(1+23)を加える。
- k) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾: 干渉抑制剤溶液約 50 mL⁽³⁾を全量フラスコ 500 mL にとり、標線まで i) 及び j) の操作で使用した塩酸(1+23)を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(3) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

備考 1. (2)のクロム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用クロム標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置でバックグラウンド補正⁽⁴⁾機能を有するもの。
 - 1) 光源部: クロム中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
 - 2) ガス: フレーム加熱用ガス

- ① 燃料ガス：アセチレン
- ② 助燃ガス：粉じん及び水分を十分に除去した空気

b) ホットプレート又は砂浴：ホットプレートは表面温度 350 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 300 °C 以上にできるようにしたもの。

注(4) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、トールビーカー 300 mL に入れる。
- b) 硫酸アンモニウム 4 g を加え、少量の水で分析試料を潤す。
- c) 硝酸約 10 mL、硫酸約 5 mL 及び過塩素酸約 5 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、170 °C～220 °C のホットプレート又は砂浴上で穏やかに 1 時間以上加熱した後、30 分間以上かけて加熱温度を徐々に 300 °C 以上まで上げ⁽⁵⁾、300 °C 以上で 2～3 時間加熱する。
- d) 時計皿をずらし⁽⁶⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて液量が約 3 mL⁽⁷⁾ になるまで濃縮する。
- e) 放冷後、塩酸(1+10)約 5 mL 及び水約 20 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、穏やかに 10 分間程度加熱して溶かす⁽⁸⁾。
- f) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移し、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- g) 空試験として、別のトールビーカーを用いて b)～f) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。ただし、c) の操作のうち酸添加後の加熱操作は、突沸防止のため次のとおり行う。トールビーカーを時計皿で覆い、約 170 °C のホットプレート又は砂浴上で少時加熱後⁽⁸⁾、時計皿をずらし⁽⁶⁾、穏やかに 1 時間以上加熱し硝酸を揮散させ約 15 mL に濃縮した後⁽⁹⁾、30 分間以上かけて加熱温度を徐々に 300 °C 以上まで上げ⁽⁵⁾、白煙が発生し始めたら時計皿で覆い、300 °C 以上で 2～3 時間加熱する。

注(5) 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合がありますので徐々に温度を上げる。

- (6) 突沸のおそれのない場合は、時計皿を外してもかまわない。
- (7) 乾固させるとクロムが不溶化する場合がありますので、濃縮し過ぎないように注意する。
- (8) 高温で加熱すると、突沸する場合がありますので、170 °C 程度から徐々に軽く沸騰する程度の温度に上げるとよい。
- (9) 硝酸が多く残存していると、加熱温度を上げた際に突沸しやすいので注意する。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。
分析線波長：357.9 nm 又は 359.3 nm⁽¹⁰⁾

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用クロム標準液及び検量線用空試験液を少燃料のアセチレン-空気フレーム⁽¹¹⁾中に噴霧し、波長 357.9 nm 又は 359.3 nm⁽¹⁰⁾の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用クロム標準液及び検量線用空試験液のクロム濃度と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液⁽¹²⁾ 25 mL を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え⁽³⁾、標線まで塩酸(1+17)を加える。
- 3) b) 1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 空試験溶液を1)～2)及びb) 1)と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 5) 検量線からクロム量を求め、分析試料中のクロム(Cr)を算出する。

注(10) ゼーマン分裂補正方式でバックグラウンド補正する場合は、分析線波長としては 359.3 nm が推奨されている。

(11) アセチレン—酸化二窒素フレイムを用いることもできる。

(12) 試料溶液中のクロム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、試料溶液 10 mL 以下を全量フラスコ 100 mL にとり、干渉抑制剤溶液約 10 mL 及び塩酸(1+17)約 67 mL を加え、標線まで水を加える。

備考 2. アセチレン—空気フレイムにおいて多燃料フレイムにすると感度は高くなるが、鉄、ニッケル等共存物質の干渉も大きくなる。

アセチレン—酸化二窒素フレイムではこれらの干渉はほとんど影響しない。

備考 3. c) 4)の補正方法に換えて、空試験におけるクロム量を求めて分析試料中のクロム(Cr)を補正してもよい。

備考 4. 真度の評価のため、肥料(29 点)を用いて本法の測定値(y_i : 54 mg/kg～4649 mg/kg)及び肥料分析法(1992 年版)の 5.8 クロム 5.8.2 原子吸光測光法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -6.842 + 0.998x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。

精度の評価のため、熔成けい酸りん肥、鉍さいけい酸質肥料及び化成肥料各 1 点を用いて、日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、併行精度及び中間精度を算出した結果を表 1 に示す。また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、6 mg/kg 程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

| 試料名 | 反復試験 | | 併行精度 | | 中間精度 | |
|-----------|-------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| | 日数 T ¹⁾ | 平均値 ²⁾ (mg/kg) | s_r ³⁾ (mg/kg) | RSD_r ⁴⁾ (%) | $s_{I(T)}$ ⁵⁾ (mg/kg) | $RSD_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) |
| 熔成けい酸りん肥 | 5 | 4628 | 37 | 0.8 | 175 | 3.8 |
| 化成肥料 | 5 | 545 | 5.9 | 1.1 | 7.3 | 1.3 |
| 鉍さいけい酸質肥料 | 5 | 319 | 3.8 | 1.2 | 5.7 | 1.8 |

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 中間標準偏差

6) 中間相対標準偏差

表2 クロム試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

| 試料名 | 試験 室数 ¹⁾ | 平均値 ²⁾ (mg/kg) | s_r ³⁾ (mg/kg) | RSD_r ⁴⁾ (%) | s_R ⁵⁾ (mg/kg) | RSD_R ⁶⁾ (%) |
|-----------|------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| 鉍さいけい酸質肥料 | 12 | 63.75 | 2.02 | 3.2 | 3.87 | 6.1 |
| 混合りん酸肥料 | 12 | 912.9 | 13.0 | 1.4 | 37.3 | 4.1 |
| 鉍さいマンガン肥料 | 12 | 2962 | 74 | 2.5 | 176 | 5.9 |
| 熔成けい酸りん肥 | 10 | 4662 | 135 | 2.9 | 166 | 3.6 |
| 化成肥料 | 10 | 543.6 | 10.2 | 1.9 | 15.4 | 2.8 |

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 (n =試験室数×試料数(2))

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 室間再現標準偏差

6) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 廣井利明, 高津文香: 有機物を含まない肥料中のクロムの測定, 肥料研究報告, **10**, 9~28 (2017)

(5) **クロム試験法フローシート** 熔融物、鉍さいを主体とする肥料中のクロム試験法のフローシートを次に示す。

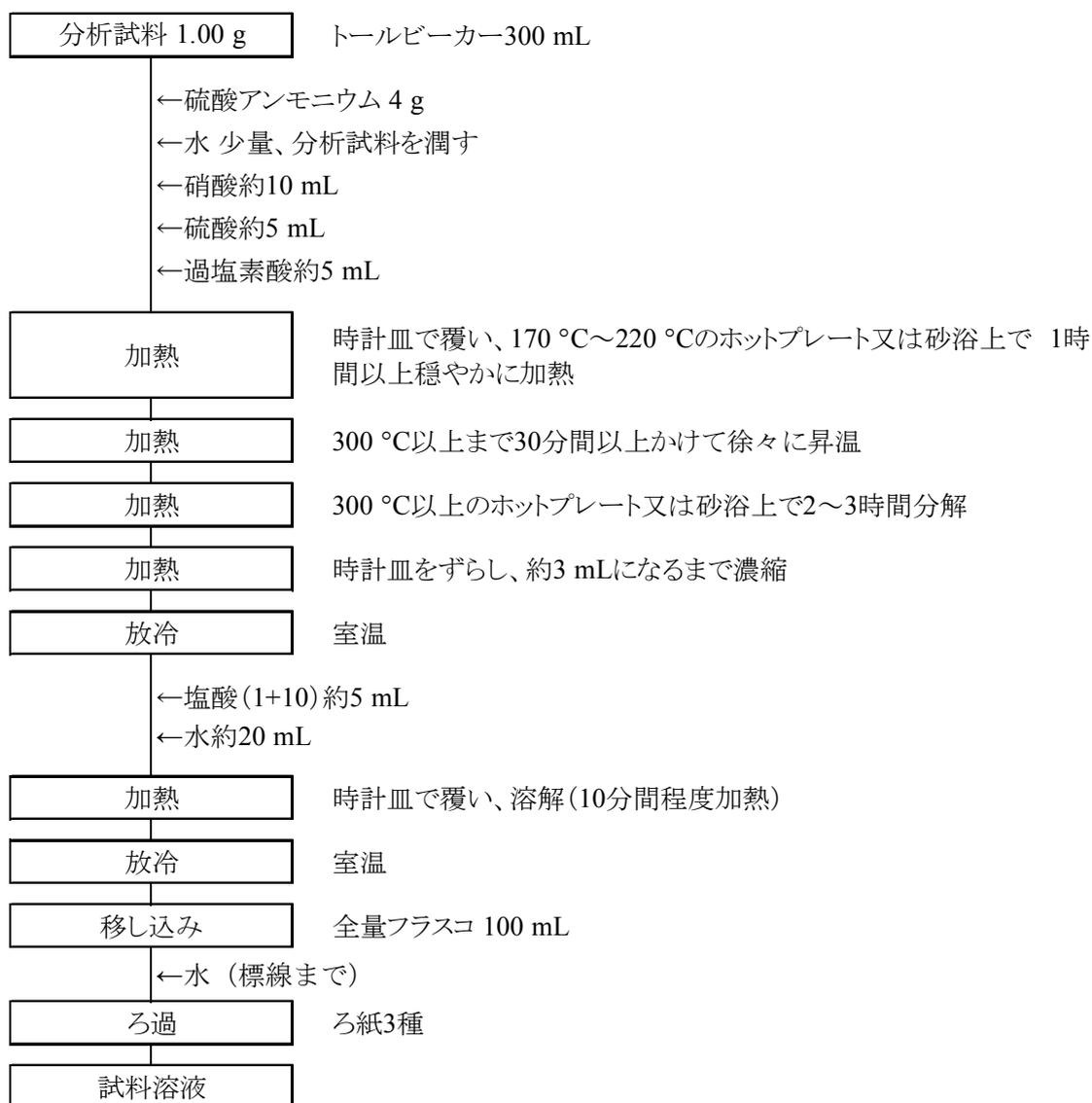


図1 熔融物、鉍さい等を主体とする肥料中のクロム試験法フローシート(抽出操作)

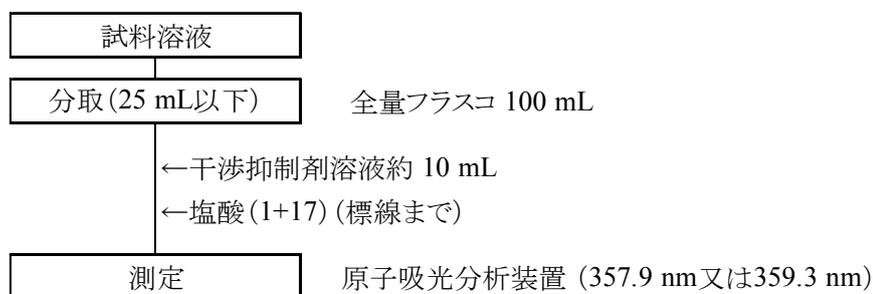


図2 熔融物、鉍さい等を主体とする肥料中のクロム試験法フローシート(測定操作)

5.5.c フレーム原子吸光法(有機物を含まない肥料)

(1) 概要

この試験法は有機物を含まない肥料(焼成汚泥肥料を含む)に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.5.c-2017 又は Cr.c-1 とする。

なお、熔融物、鉍さい等を主原料とする肥料については加熱中に突沸する場合がありますので注意し、突沸する肥料については 5.5.b を適用する。

分析試料を硝酸-硫酸-過塩素酸で前処理した後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、クロムによる原子吸光を波長 357.9 nm 又は 359.3 nm で測定し、分析試料中のクロム(Cr)を求める。なお、この試験法の性能は備考 8 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 硫酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) 過塩素酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- e) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- f) 干渉抑制剤溶液⁽¹⁾: JIS K 8783 に規定する二硫酸カリウム 100 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- g) クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)。
- h) クロム標準液(Cr 0.01 mg/mL)⁽¹⁾: クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- i) 検量線用クロム標準液(Cr 0.5 µg/mL~5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾: クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)又はクロム標準液(Cr 0.01 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え⁽³⁾、更に標線まで塩酸(1+23)を加える。
- j) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾: 干渉抑制剤溶液約 50 mL⁽³⁾を全量フラスコ 500 mL にとり、標線まで h) 及び i) の操作で使用した塩酸(1+23)を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(3) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

備考 1. (2)のクロム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用クロム標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置でバックグラウンド補正⁽⁴⁾機能を有するもの。
 - 1) 光源部: クロム中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
 - 2) ガス: フレーム加熱用ガス
 - ① 燃料ガス: アセチレン

② 助燃ガス：粉じん及び水分を十分に除去した空気

b) ホットプレート又は砂浴：ホットプレートは表面温度 350 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 300 °C 以上にできるようにしたもの。

注(4) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL に入れる。
- b) 硝酸約 10 mL 及び硫酸約 5 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、一夜放置する。
- c) 170 °C～220 °C のホットプレート又は砂浴上で穏やかに 30 分間以上加熱し、泡が生じなくなった後、ホットプレート又は砂浴の温度を 300 °C 以上⁽⁵⁾にして窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まるまで加熱する⁽⁶⁾。
- d) 放冷後、過塩素酸約 5 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、300 °C 以上のホットプレート又は砂浴上で 2～3 時間加熱して分解する⁽⁷⁾。
- f) 時計皿をずらし⁽⁸⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて液量が 2 mL 以下になるまで濃縮する⁽⁹⁾。
- g) 放冷後、塩酸(1+10)約 5 mL 及び水約 20 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、穏やかに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移し、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b)～h)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(5) 突沸の激しい場合、徐々に温度を上げる。

(6) 過塩素酸による炭化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炭化物の分解を十分に行ってから過塩素酸を添加する。

(7) 過塩素酸白煙が発生したとき、溶液に黒褐色、褐色等の着色が認められる場合は直ちに加熱を止め、放冷後、硝酸を加え、再び加熱して残存する炭化物を分解する。

(8) 突沸のおそれのない場合は、時計皿を外してもかまわない。

(9) 乾固させると **g)** の操作でクロムが溶解しきれずに低値となることがある。

備考 2. (4.1) の操作は、5.2.a の (4.1) と同様の操作である。

備考 3. (4.1) **b)** の操作において分析試料が固結する場合は、必要に応じて予め少量の水で分析試料を潤す。

備考 4. 分析対象範囲が有機物を含まない肥料であることから、(4.1) **b)** の「一夜放置する」操作は実施しなくてもよい。

備考 5. (4.1) **g)** の操作では 10 分間程度の加熱を必要とする場合がある。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a) 原子吸光分析装置の測定条件 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長: 357.9 nm 又は 359.3 nm⁽¹⁰⁾

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用クロム標準液及び検量線用空試験液を少燃料のアセチレン-空気フレーム⁽¹¹⁾中に噴霧し、波長 357.9 nm 又は 359.3 nm⁽¹⁰⁾の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用クロム標準液及び検量線用空試験液のクロム濃度と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液⁽¹²⁾ 25 mL を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え⁽³⁾、標線まで塩酸(1+17)を加える。
- 3) b) 1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 空試験溶液を 1)～2) 及び b) 1)と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 5) 検量線からクロム量を求め、分析試料中のクロム(Cr)を算出する。

注(10) ゼーマン分裂補正方式でバックグラウンド補正する場合は、分析線波長としては 359.3 nm が推奨されている。

(11) アセチレン-酸化二窒素フレームを用いることもできる。

(12) 試料溶液中のクロム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、試料溶液 10 mL 以下を全量フラスコ 100 mL にとり、干渉抑制剤溶液約 10 mL 及び塩酸(1+17)約 67 mL を加え、標線まで水を加える。

備考 6. アセチレン-空気フレームにおいて多燃料フレームにすると感度は高くなるが、鉄、ニッケル等共存物質の干渉も大きくなる。

アセチレン-酸化二窒素フレームではこれらの干渉はほとんど影響しない。

備考 7. c) 4) の補正方法に換えて、空試験におけるクロム量を求めて分析試料中のクロム(Cr)を補正してもよい。

備考 8. 真度の評価のため、肥料(27点)を用いて本法の測定値(y_i : 52 mg/kg～4052 mg/kg)及び肥料分析法(1992年版)の 5.8 クロム 5.8.2 原子吸光測光法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.405 + 0.994x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。

精度の評価のため、混合りん酸肥料、化成肥料及び鉍さいけい酸質肥料各 1 点を用いて、日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、併行精度及び中間精度を算出した結果を表 1 に示す。

また、焼成汚泥肥料を用い試験法の妥当性確認のために実施した共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。

この試験法の定量下限は、6 mg/kg 程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

| 試料名 | 反復試験 | | 併行精度 | | 中間精度 | |
|-----------|-------------------|-------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------|----------------------------|
| | 日数 | 平均値 ²⁾ | s_r ³⁾ | RSD_r ⁴⁾ | $s_{I(T)}$ ⁵⁾ | $RSD_{I(T)}$ ⁶⁾ |
| | T ¹⁾ | (mg/kg) | (mg/kg) | (%) | (mg/kg) | (%) |
| 混合りん酸肥料 | 5 | 3966 | 96 | 2.4 | 107 | 2.7 |
| 化成肥料 | 5 | 542 | 6.1 | 1.1 | 8.6 | 1.6 |
| 鉍さいけい酸質肥料 | 5 | 288 | 7.0 | 2.4 | 13 | 4.4 |

1) 2点併行試験を実施した試験日数

4) 併行相対標準偏差

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

5) 中間標準偏差

3) 併行標準偏差

6) 中間相対標準偏差

表2 クロム試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果

| 試料の種類 | 試験室数 ¹⁾ | 平均値 ²⁾ | RSD_r ³⁾ | RSD_R ⁴⁾ |
|---------|--------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | (mg/kg) | (%) | (%) |
| 焼成汚泥肥料1 | 10 | 107 | 5.0 | 9.7 |
| 焼成汚泥肥料2 | 9 | 136 | 3.4 | 3.6 |
| 焼成汚泥肥料3 | 9 | 182 | 1.1 | 2.6 |
| 焼成汚泥肥料4 | 9 | 213 | 1.1 | 3.9 |
| 焼成汚泥肥料5 | 9 | 117 | 1.8 | 4.0 |

1) 解析に用いた試験室数

3) 併行相対標準偏差

2) 平均値(n =試験室数×試料数(2))

4) 室間相対標準偏差

参考文献

- 1) 顯谷久典, 竹葉佳己, 廣井利明: 焼成汚泥肥料中のクロム測定 —ひ素測定の分解法の適用—, 肥料研究報告, **4**, 23~29 (2011)
- 2) 顯谷久典, 木村康晴, 竹葉佳己: 焼成汚泥肥料中のクロム測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **5**, 41~47 (2012)

(5) **クロム試験法フローシート** 焼成汚泥肥料及び有機物を含まない肥料中のクロム試験法のフローシートを次に示す。ただし、突沸する肥料は適用範囲から除外する。

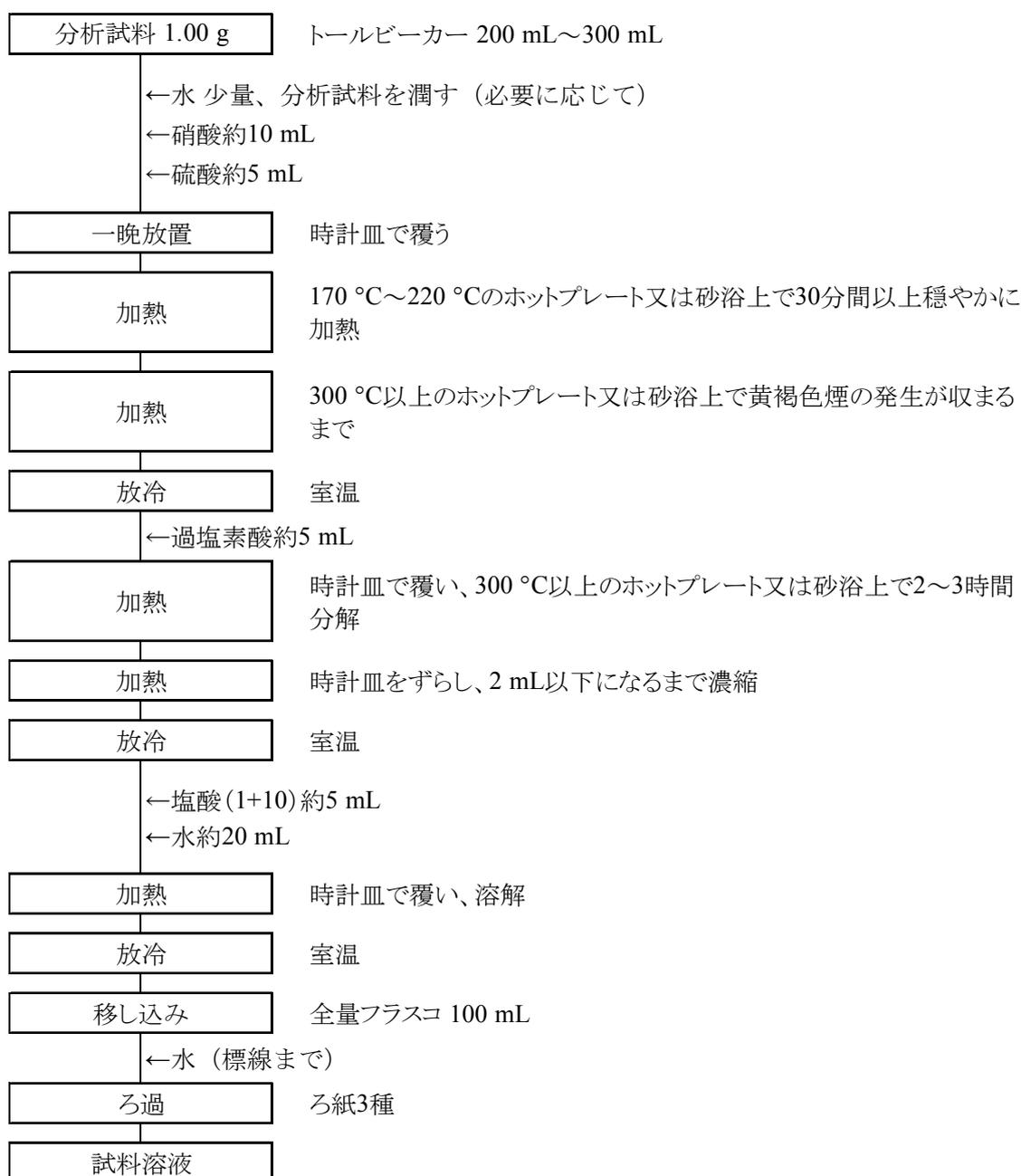


図1 焼成汚泥肥料及び有機物を含まない肥料中のクロム試験法フローシート (抽出操作)
(突沸する肥料は適用除外)

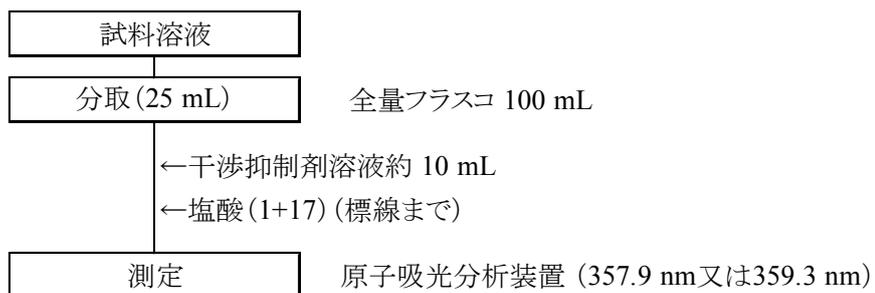


図2 焼成汚泥肥料及び有機物を含まない肥料中のクロム試験法フローシート(測定操作)
(突沸する肥料は適用除外)

5.5.d ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は汚泥肥料等(焼成汚泥肥料を除く)に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.5.d-2017 又は Cr.d-1 とする。

分析試料を灰化、硝酸-塩酸(1+3)で前処理した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、クロムによる発光を波長 205.552 nm で測定し、分析試料中のクロム(Cr)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)。
- e) クロム標準液(Cr 2.5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾: クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)一定量を塩酸(1+23)で希釈し、クロム標準液(Cr 2.5 µg/mL)を調製する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)のクロム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用クロム標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
 - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.5 % (体積分率) 以上のアルゴンガス
- b) 電気炉: 450 °C±5 °C に保持できるもの。
- c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL~300 mL に入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽³⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間~16 時間強熱して灰化させる⁽³⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽⁴⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL~50 mL⁽⁵⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL~200 mL に移し、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料

溶液とする。

i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b)**～**h)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(3) 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(4) 時計皿を外してもかまわない。

(5) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、**h)** の操作で全量フラスコ 100 mL を用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 2. (4.1) の操作は、4.9.1.a の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(標準添加法)は、JIS K 0116 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 発光分光分析装置の操作方法による。

a) ICP 発光分光分析装置の測定条件 ICP 発光分光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：205.552 nm

b) 検量線の作成及び試料の測定

- 1) 試料溶液 5 mL をそれぞれ 3 個の全量フラスコ 10 mL にとる。
- 2) クロム標準液(2.5 µg/mL) 2 mL 及び 4 mL を 1) の全量フラスコに加え、更に塩酸(1+23)を標線まで加えて標準添加法の試料溶液とする。
- 3) 1) の残りの全量フラスコに、塩酸(1+23)を標線まで加えて標準液無添加の試料溶液とする。
- 4) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液を誘導プラズマ中に噴霧し、波長 205.552 nm の指示値を読み取る。
- 5) 空試験溶液 5 mL を全量フラスコ 10mL にとり、3)～4)と同様に操作して指示値を読み取り、各試料溶液で得たの指示値を補正する。
- 6) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液について、添加したクロム濃度と補正した指示値との検量線を作成する。
- 7) 検量線の切片からクロム量を求め、分析試料中のクロム(Cr)を算出する。

備考 3. c)5)の補正方法に換えて、空試験におけるクロム量を求めて分析試料中のクロム(Cr)を補正してもよい。

備考 4. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.9.1.b **備考 5** を参照のこと。

備考 5. 真度の評価のため、汚泥肥料(49点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(x_i : 12.9 mg/kg～193 mg/kg)及びフレイム原子吸光法の測定値(y_i)を比較した結果、回帰式は $y=1.74+0.971x$ であり、その相関係数(r)は 0.991 であった。下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、混合汚泥肥料及び汚泥発酵肥料各 1 点について、3 点併行で測定して得られた併行精度は、相対標準偏差で 0.9 %～2.5 %である。なお、この試験法の定量下限は 4 mg/kg 程度である。

参考文献

- 1) 恵智正宏, 井上智江, 田端 恵, 野村哲也: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 銅及び亜鉛

の同時測定 -ICP 発光分析装置の適用, 肥料研究報告-, 4, 30~35 (2011)

(5) クロム試験法フローシート 肥料中のクロム試験法のフローシートを次に示す。

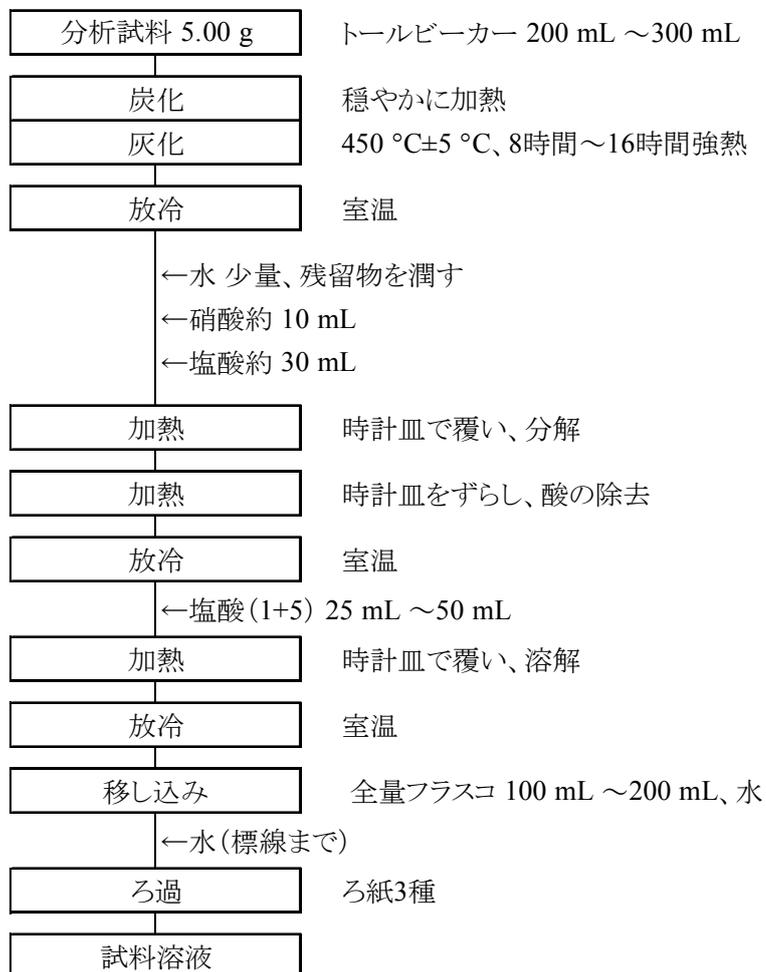


図1 汚泥肥料等中のクロム試験法フローシート(抽出操作)

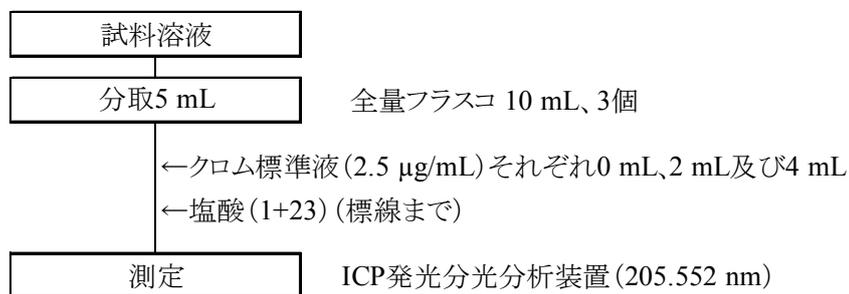


図2 汚泥肥料等中のクロム試験法フローシート(測定操作)

5.5.e ICP 質量分析法(液状の汚泥肥料)

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.5.e-2017 又は Cr.e-1 とする。

分析試料に硝酸一過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱抽出し、内標準元素を加えた後、ICP 質量分析計(ICP-MS)に導入し、クロム及び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、クロムの指示値と内標準元素の指示値との比を求め、分析試料中のクロム(Cr)を求める。なお、この試験法の性能は備考 4 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A4 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬。
- d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)。
- f) ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)を調製する。
- g) レニウム標準液(Re 1 mg/mL)⁽⁴⁾: 国家計量標準にトレーサブルなレニウム標準液(Re 1 mg/mL)。
- h) レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: レニウム標準液(Re 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)を調製する。
- i) クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)。
- j) クロム標準液(Cr 5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)5 mLを全量フラスコ 100 mLにとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- k) 検量線用クロム標準液(Cr 1 ng/mL~100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: クロム標準液(Cr 5 µg/mL)0.02 mL~2 mLを全量フラスコ 100 mLに段階的にとり、内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mLを加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- l) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mLを全量フラスコ 100 mLにとり⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 冷暗所で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(3) 保存する場合は、クロムを含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。

(4) 鉛を同時に測定する場合に使用する。

(5) 調製する容量の 1/10 容量の内標準液を加える。

備考 1. (2)のクロム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用クロム標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 質量分析計 JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析計。

- 1) **ガス**: JIS K 1105 に規定する純度 99.995 %以上のアルゴンガス
- b) **圧力容器分解装置**: 密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うことができ次の要件を満たすもの。
 - 1) **分解装置本体**: マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。
 - 2) **排気システム**: 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。
 - 3) **密閉容器**: 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。
- c) **遠心分離機**: 約 $1700 \times g$ で遠心分離可能なもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 20.0 g⁽⁶⁾をはかりとり、密閉容器に入れる。
- b) 硝酸 2.5 mL、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。
- c) 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁷⁾。
- d) $240 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分以上強熱⁽⁷⁾して分解する⁽⁸⁾。
- e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL に移す。
- f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽¹⁰⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- h) 空試験として、別の密閉容器を用いて b) ~ g) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(6) 水分含有量から換算して分析試料採取量 20.0 g 中の固形分含有量は 0.5 g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らすこととする。

(7) マイクロ波分解装置条件例: 0 min (室温) → 10 min ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) → 20 min ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) → 40 min (室温), 初期出力 1400 W

(8) 分解液が着色するなど有機物の残存が認められる場合は(4.1) b) ~ d) の操作を繰り返す。

(9) ポリプロピレン製の容器で測定に影響しないもの。

(10) 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700 \times g$ 程度となる。

備考 2. (4.1) の操作は、5.1.b の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(内標準法)は、JIS K 0133 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 質量分析計の操作方法による。

a) **ICP 質量分析計の測定条件** ICP 質量分析計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

クロム: モニターイオン(m/z): 52、53、50

ロジウム: モニターイオン(m/z): 103

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用クロム標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、測定対象元素と内標準元素のそれぞれのモニターイオンにおけるイオンカウント数の比を読み取る。
- 2) 測定対象元素の濃度とイオンカウント数の比との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(クロムとして 0.05 µg~5 µg 相当量)を全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- 2) 内標準液 5 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- 3) b) 1)と同様に操作してイオンカウント数の比を読み取る。
- 4) 空試験溶液を 1)~3)と同様に操作し、試料溶液について得たイオンカウント数の比を補正する。
- 5) 検量線からクロム量を求め、分析試料中のクロム(Cr)を算出する。

備考 3. c) 4)の補正方法に換え、空試験におけるクロム量を求めて分析試料中のクロム(Cr)を補正してもよい。

備考 4. 真度評価のため、液状の工業汚泥肥料 2 点及び汚泥発酵肥料 6 点を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、現物中のクロム(Cr)として 10 mg/kg~90 mg/kg、1 mg/kg~9 mg/kg 及び 0.2 mg/kg~0.4 mg/kg のクロム濃度レベルでの平均回収率は 92.4 %~108.8 %、94.3 %~115.4 %及び 105.8 %~106.8 %であった。

精度の評価のための、2 種類の液状汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 1 µg /kg 程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

| 試料名 | 反復試験 | | 併行精度 | | 中間精度 | |
|---------|-------------------|-------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------|----------------------------|
| | 日数 | 平均値 ²⁾ | s_r ³⁾ | RSD_r ⁴⁾ | $s_{I(T)}$ ⁵⁾ | $RSD_{I(T)}$ ⁶⁾ |
| | T ¹⁾ | (mg/kg) | (mg/kg) | (%) | (mg/kg) | (%) |
| 汚泥発酵肥料1 | 5 | 14.3 | 0.6 | 4.0 | 0.7 | 4.7 |
| 汚泥発酵肥料2 | 5 | 3.47 | 0.20 | 5.8 | 0.02 | 0.5 |

- 1) 2点併行試験を実施した試験日数
- 2) 平均値 (試験日数(T)×併行試験数(2))
- 3) 併行標準偏差
- 4) 併行相対標準偏差
- 5) 中間標準偏差
- 6) 中間相対標準偏差

備考 5. ICP - MS では多元素同時測定が可能である。その場合は、5.2.c **備考 5**を参照のこと。

備考 6. 定量に先だてて ICP-MS による定性分析を行うことにより、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の有無と程度を推定することができる。干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。ただし、ひ素の測定では質量数の変更はできない。スペクトル干渉を低減する手法として JIS K0133 の磁場形二重収束質量分析計又はコリジョンリアクションセルを用いることができる。

参考文献

- 1) 八木寿治: ICP 質量分析計(ICP-MS)及び還元気化原子吸光光度計(CV-AAS)による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, 8, 26~37 (2015)

(5) クロム試験法フローシート 液状汚泥肥料中のクロム試験法のフローシートを次に示す。

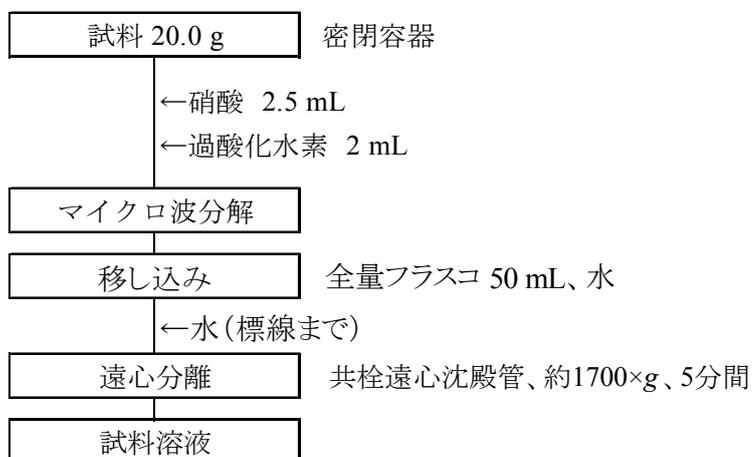


図1 液状汚泥肥料中のクロム試験法フローシート(抽出操作)

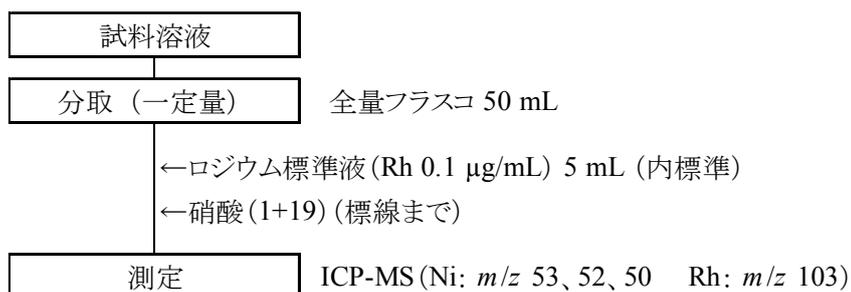


図2 液状汚泥肥料中のクロム試験法フローシート(測定操作)

5.6 鉛

5.6.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.6.a-2017 又は Pb.a-1 とする。

分析試料を灰化、硝酸－塩酸(1+3)で前処理した後、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 217.0 nm 又は 283.3 nm で測定し、分析試料中の鉛(Pb)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) 鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL)。
- e) 検量線用鉛標準液(Pb 0.5 µg/mL～5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾: 鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL)の 2.5 mL～25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾: e)の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)の鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液(Pb 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用鉛標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置でバックグラウンド補正⁽³⁾機能を有するもの。
 - 1) 光源部: 鉛中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
 - 2) ガス: フレーム加熱用ガス
 - ① 燃料ガス: アセチレン
 - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気
- b) 電気炉: 450 °C±5 °C に調節できるもの。
- c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

注(3) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、トールビーカー200 mL～300 mL に入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽⁴⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる⁽⁴⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽⁵⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5)25 mL～50 mL⁽⁶⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて b)～h) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(4) 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(5) 時計皿を外してもかまわない。

(6) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、h) の操作で全量フラスコ 100 mL を用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 2. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1) b)～c) の操作を実施しない。

備考 3. (4.1) の操作は、4.9.1.a の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：217.0 nm 又は 283.3 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用鉛標準液及び検量線用空試験液をフレーム中に噴霧し、波長 217.0 nm 又は 283.3 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用鉛標準液及び検量線用空試験液の鉛濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液⁽⁷⁾を b) 1) と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 空試験溶液を b) 1) と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線から鉛量を求め、分析試料中の鉛(Pb)を算出する。

注(7) 試料溶液中の鉛濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、一定量を塩酸(1+23)で希釈する。

備考 4. c) 2) の補正方法に換えて、空試験における鉛量を求めて分析試料中の鉛(Pb)を補正してもよい。

備考 5. 工業汚泥肥料及び汚泥発酵肥料(5 点)を用いて回収試験を実施した結果、100 mg/kg 及び 10

mg/kg の濃度レベルでの回収率は 99.1 %~100.6 %及び 97.5 %~99.6 %であった。
 また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。
 なお、この試験法の定量下限は 1 mg/kg 程度である。

表1 鉛試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果

| 試料の種類 | 試験室数 ¹⁾ | 平均値 ²⁾ (mg/kg) | RSD_r ³⁾ (%) | RSD_R ⁴⁾ (%) |
|---------|--------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 下水汚泥肥料a | 10 | 25.2 | 4.6 | 3.9 |
| 下水汚泥肥料b | 11 | 29.4 | 3.7 | 4.3 |
| 汚泥発酵肥料a | 10 | 18.6 | 3.2 | 5.0 |
| 汚泥発酵肥料b | 10 | 22.2 | 1.8 | 7.0 |
| 汚泥発酵肥料c | 11 | 86.8 | 1.3 | 4.0 |

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 (n =試験室数×試料数(2))

3) 併行相対標準偏差

4) 室間相対標準偏差

参考文献

- 1) 榊原良成, 松崎 学, 天野忠雄: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 ー分解方法の改良ー, 肥料研究報告, **1**, 41~49 (2008)
- 2) 榊原良成, 松崎 学: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 ー共同試験成績ー, 肥料研究報告, **1**, 50~59 (2008)
- 3) 顯谷久典, 竹葉佳己: 焼成汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロム測定 ー無機質肥料の分解法の適用ー, 肥料研究報告, **3**, 30~42 (2010)

(5) 鉛試験法フローシート 肥料中の鉛試験法のフローシートを次に示す。

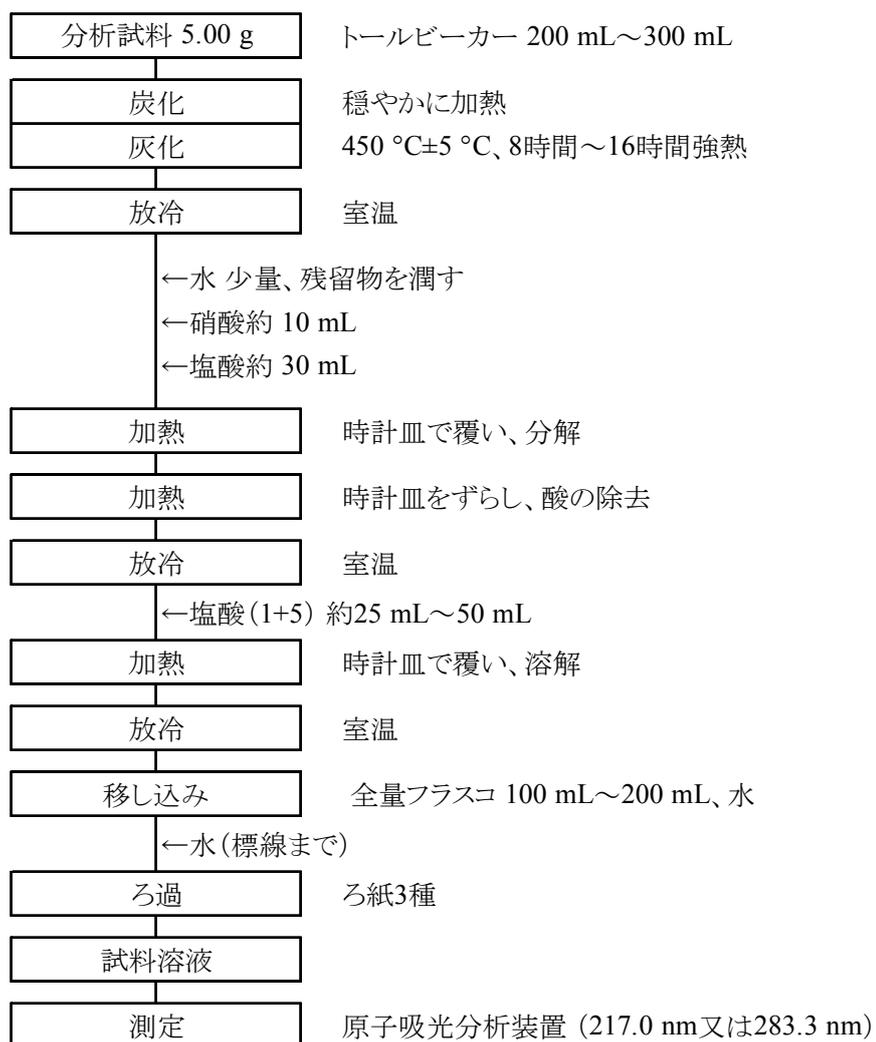


図 肥料中の鉛試験法フローシート

5.6.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は汚泥肥料等に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.6.b-2017 又は Pb.b-1 とする。

分析試料を灰化、硝酸-塩酸(1+3)で前処理した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、鉛による発光を波長 220.351 nm で測定し、分析試料中の鉛(Pb)を求める。なお、この試験法の性能は備考 6 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) 鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL)。
- e) 鉛標準液(Pb 2.5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾: 鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL)一定量を塩酸(1+23)で希釈し、鉛標準液(Pb 2.5 µg/mL)を調製する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)の鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液(Pb 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用鉛標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
 - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.5 % (体積分率) 以上のアルゴンガス
- b) 電気炉: 450 °C±5 °C に保持できるもの。
- c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL に入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽³⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる⁽³⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽⁴⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL～50 mL⁽⁵⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b)～h)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(3) 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(4) 時計皿を外してもかまわない。

(5) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、**h)** の操作で全量フラスコ 100 mL を用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 2. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1)**b)～c)** の操作を実施しない。

備考 3. (4.1) の操作は、4.9.1.a の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(標準添加法)は、JIS K 0116 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 発光分光分析装置の操作方法による。

a) ICP 発光分光分析装置の測定条件 ICP 発光分光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：220.351 nm

b) 検量線の作成及び試料の測定

- 1) 試料溶液 5 mL をそれぞれ 3 個の全量フラスコ 10 mL にとる。
- 2) 鉛標準液(2.5 µg/mL) 2 mL 及び 4 mL を **1)** の全量フラスコに加え、更に塩酸(1+23)を標線まで加えて標準添加法の試料溶液とする。
- 3) **1)** の残りの全量フラスコに、塩酸(1+23)を標線まで加えて標準液無添加の試料溶液とする。
- 4) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液を誘導プラズマ中に噴霧し、波長 220.351 nm の指示値を読み取る。
- 5) 空試験溶液 5 mL を全量フラスコ 10 mL にとり、**3)～4)** と同様に操作して指示値を読み取り、各試料溶液で得たの指示値を補正する。
- 6) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液について、添加した鉛濃度と補正した指示値との検量線を作成する。
- 7) 検量線の切片から鉛量を求め、分析試料中の鉛(Pb)を算出する。

備考 4. **c) 5)** の補正方法に換えて、空試験における鉛量を求めて分析試料中の鉛(Pb)を補正してもよい。

備考 5. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.9.1.b **備考 5** を参照のこと。

備考 6. 真度の評価のため、汚泥肥料(49 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(x_i : 1.1 mg/kg～69.0 mg/kg)及びフレイム原子吸光法の測定値(y_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.31 + 1.045x$ であり、その相関係数(r)は 0.993 であった。下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、混合汚泥肥料、焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料各 1 点について、3 点併行で測定して得られた併行精度は、相対標準偏差で 0.9%～3.3%である。

なお、この試験法の定量下限は 5 mg/kg 程度である。

参考文献

- 1) 恵智正宏, 井上智江, 田端 恵, 野村哲也: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 銅及び亜鉛

の同時測定 -ICP 発光分析装置の適用, 肥料研究報告-, 4, 30~35 (2011)

(5) 鉛試験法フローシート 肥料中の鉛試験法のフローシートを次に示す。

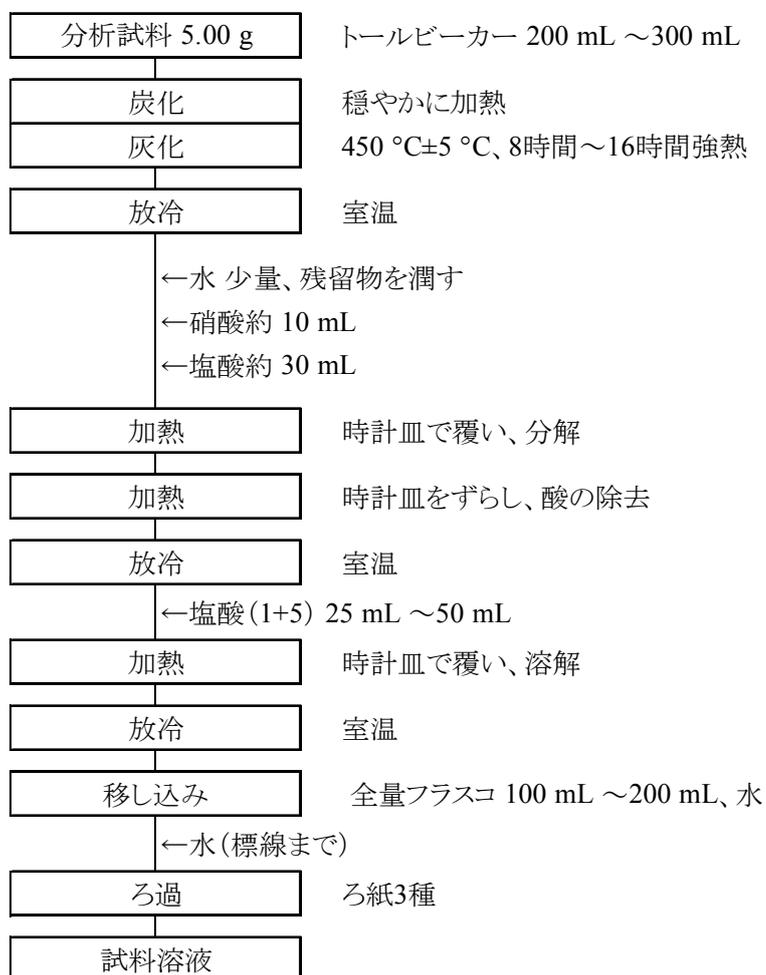


図1 汚泥肥料等中の鉛試験法フローシート(抽出操作)

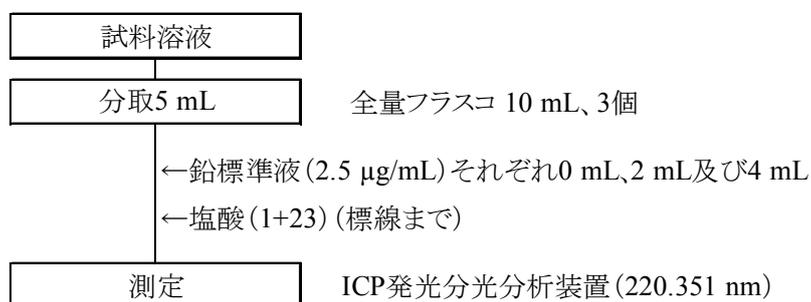


図2 汚泥肥料等中の鉛試験法フローシート(測定操作)

5.6.c ICP 質量分析法(液状の汚泥肥料)

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.6.c-2017 又は Pb.c-1 とする。

分析試料に硝酸一過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱抽出し、内標準元素を加えた後、ICP 質量分析計(ICP-MS)に導入し、鉛及び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、分析試料中の鉛(Pb)を求める。なお、この試験法の性能は備考 4 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A4 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬。
- d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) レニウム標準液(Re 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなレニウム標準液(Re 1 mg/mL)。
- f) レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: レニウム標準液(Re 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)を調製する。
- g) ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)⁽⁴⁾: 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)。
- h) ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾: ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)を調製する。
- i) 鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな原子吸光用の鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL)。
- j) 鉛標準液(Pb 5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL)5 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- k) 検量線用鉛標準液(Pb 1 ng/mL~100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 鉛標準液(Pb 5 µg/mL)0.02 mL~2 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、内標準としてレニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- l) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 内標準としてレニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

- (2) 冷暗所で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- (3) 保存する場合は、鉛を含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。
- (4) ひ素、カドミウム、ニッケル又はクロムを同時に測定する場合に使用する。
- (5) 調製する容量の 1/10 容量の内標準液を加える。

備考 1. (2)の鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液(Pb 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用鉛標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 質量分析計 JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析計。

- 1) **ガス**: JIS K 1105 に規定する純度 99.995 %以上のアルゴンガス
- b) **圧力容器分解装置**: 密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うことができ次の要件を満たすもの。
 - 1) **分解装置本体**: マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。
 - 2) **排気システム**: 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。
 - 3) **密閉容器**: 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。
- c) **遠心分離機**: 約 $1700 \times g$ で遠心分離可能なもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 20.0 g⁽⁶⁾をはかりとり、密閉容器に入れる。
- b) 硝酸 2.5 mL、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。
- c) 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁷⁾。
- d) $240 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分以上強熱⁽⁷⁾して分解する⁽⁸⁾。
- e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL に移す。
- f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽¹⁰⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- h) 空試験として、別の密閉容器を用いて b) ~ g) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(6) 水分含有量から換算して分析試料採取量 20.0 g 中の固形分含有量は 0.5 g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らす。

(7) マイクロ波分解装置条件例: 0 min (室温) → 10 min ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) → 20 min ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) → 40 min (室温), 初期出力 1400 W

(8) 分解液が着色するなど有機物の残存が認められる場合は(4.1) b) ~ d) の操作を繰り返す。

(9) ポリプロピレン製の容器で測定に影響しないもの。

(10) 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700 \times g$ 程度となる。

備考 2. (4.1) の操作は、5.1.b の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(内標準法)は、JIS K 0133 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 質量分析計の操作方法による。

a) **ICP 質量分析計の測定条件** ICP 質量分析計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

鉛: モニターイオン(m/z): 208、206、207

レニウム: モニターイオン(m/z): 187

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用鉛標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、測定対象元素と内標準元素のそれぞれのモニターイオンにおけるイオンカウント数の比を読み取る。
- 2) 測定対象元素の濃度とイオンカウント数の比との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(鉛として 0.05 μg ~5 μg 相当量)を全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- 2) 内標準液 5 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- 3) b) 1)と同様に操作してイオンカウント数の比を読み取る。
- 4) 空試験溶液を 1)~3)と同様に操作し、試料溶液について得たイオンカウント数の比を補正する。
- 5) 検量線から鉛量を求め、分析試料中の鉛(Pb)を算出する。

備考 3. c) 4)の補正方法に換え、空試験における鉛量を求めて分析試料中の鉛(Pb)を補正してもよい。

備考 4. 真度評価のため、液状の工業汚泥肥料 2 点及び汚泥発酵肥料 6 点を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、現物中の鉛(Pb)として 10 mg/kg~20 mg/kg、1 mg/kg~5 mg/kg、0.2 mg/kg~0.7 mg/kg 及び 0.04 mg/kg~0.07 mg/kg の鉛濃度レベルでの平均回収率は 91.2 %~103.1 %、85.0 %~113.9 %、93.2 %~108.1 %及び 106.1 %~109.8 %であった。

精度の評価のための、2 種類の液状汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 4 μg /kg 程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

| 試料名 | 反復試験 | | 併行精度 | | 中間精度 | |
|---------|----------------|------------------------------|-----------------------|---------------------|----------------------------|--------------------------|
| | 日数 $T^{1)}$ | 平均値 ²⁾ (mg/kg) | $s_r^{3)}$ (mg/kg) | $RSD_r^{4)}$ (%) | $s_{I(T)}^{5)}$ (mg/kg) | $RSD_{I(T)}^{6)}$ (%) |
| 汚泥発酵肥料1 | 5 | 2.80 | 0.09 | 3.1 | 0.27 | 9.7 |
| 汚泥発酵肥料2 | 5 | 0.740 | 0.014 | 1.9 | 0.020 | 2.7 |

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T) \times 併行試験数(2))

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 中間標準偏差

6) 中間相対標準偏差

備考 5. ICP-MS では多元素同時測定が可能である。その場合は、5.2.c 備考 5 を参照のこと。

備考 6. 定量に先だって ICP-MS による定性分析を行うことにより、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の有無と程度を推定することができる。干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。ただし、ひ素の測定では質量数の変更はできない。スペクトル干渉を低減する手法として JIS K0133 の磁場形二重収束質量分析計又はコリジョンリアクションセルを用いることができる。

参考文献

- 1) 八木寿治: ICP 質量分析計(ICP-MS)及び還元気化原子吸光光度計(CV-AAS)による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, 8, 26~37 (2015)

(5) **鉛試験法フローシート** 液状汚泥肥料中の鉛試験法のフローシートを次に示す。

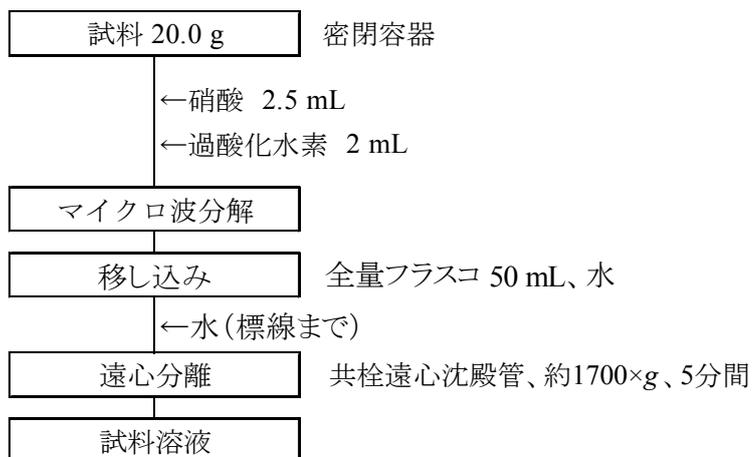


図1 液状汚泥肥料中の鉛試験法フローシート(抽出操作)

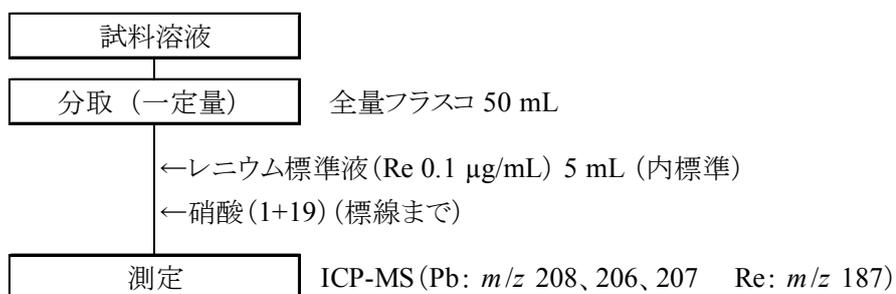


図2 液状汚泥肥料中の鉛試験法フローシート(測定操作)