

標準物質協議会

会 報

2023・3
第 94号

Japan Association of Reference Materials

目次

- | | |
|--------------------------|----|
| 1. 令和4年度 標準物質協議会 講演会について | 1 |
| 2. 最近のトピックスから | 31 |
| 3. 編集後記 | 32 |

令和4年度 標準物質協議会 講演会について

標準物質協議会 事務局

令和5年3月17日(金)14時から令和4年度 標準物質協議会講演会が開催されました。今回も新型コロナウイルス感染症の影響を受け、人数を制限した対面開催と多くの方にはWeb (Zoom) でご参加いただくこととなりました。参加者数65名(講師含む)での講演会となり、盛会のうちに終えることができました。

講演プログラムは、「講演1 工業用水試験方法と工場排水試験方法を統合した新たなJIS K 0102 制定のポイントと今後の展望」と題して、国立研究開発法人産業技術総合研究所 名誉リサーチャー 田尾博明 様

「講演2 JCSSによる供給に向けた新規標準

物質の開発」と題して、一般財団法人化学物質評価研究機構 秋間大 様及び沢田貴史 様にそれぞれご講演いただきました。

本号では、誌面の都合上、田尾博明 様の資料を掲載します。秋間大 様及び沢田貴史 様の資料は、次号以降に掲載予定です。

工業用水試験法と工場排水試験法 を統合した新たなJIS K 0102制定の ポイントと今後の展望

(国研)産業技術総合研究所 名誉リサーチャー

田尾博明

1

工業用水試験方法 (JIS K 0101)の概要

- 工業利用に適した水質の確保のため、1957年に制定され、1998年まで6回の改正。2017年に追補。
- 規定項目数：63項目（欠番除く）
- 工業用水道事業法の水質検査項目は、①水温、②濁度、③水素イオン濃度、④アルカリ度、⑤硬度、⑥蒸発残留物、⑦塩素イオン濃度、⑧鉄イオンの8項目で、それらの試験方法として用いられている。

2

JIS K 0101を引用している法令・告示

法令・告示	所轄省庁
工業用水道事業法 工業用水道事業法施行令 第一条	経済産業省
消防法 防災性能に係る耐洗たく性能の基準（消防庁告示第11号）	消防庁
特定水道利水障害の防止のための水道水源水域の水質の保全に関する特別措置法に基づく告示 同法施行規則の規定に基づくトリハロメタン生成能の検定方法（環境庁告示30号）	環境省
廃棄物の処理及び清掃に関する法律に基づく告示 一般廃棄物の最終処分場又は産業廃棄物の最終処分場に係る水質検査の方法（環境庁・厚生省告示1号）	環境省

3

JIS K 0101の最近の改正内容

1991年

イオンクロマトグラフ法，電気加熱原子吸光法，ICP発光分光分析法，水素化物発生原子吸光法など，新しい分析技術を採用

1998年

四塩化炭素の使用を廃止（オゾン層破壊防止）

2017年

2016年に改正した**JIS K 0102**のうち，**JIS K 0101**に取り入れた方がよい項目について追補として改正。例えば，電気伝導率では**JIS K 0102**の**表13.3**（セル定数及び測定範囲），溶存酸素では**JIS K 0102**の**表32.1**（水中の飽和溶存酸素量）を引用した。

4

工場排水試験方法 (JIS K 0102)の概要

- 公共用水域の保全のため、1964年に制定され、2019年までに10回の改正と2回の追補
- 規定項目数：69項目（欠番除く）
- 環境基準，排水基準，地下水，土壌及び廃棄物関連等の強制法規に多数引用
- 3～5年ごとに以下の観点から見直し
 - 国際規格との整合化
 - 分析技術の進歩を反映
 - 試験に要する労力、時間、コストの削減
 - 分析操作に伴う環境負荷低減

5

JIS K 0102を引用している法令・告示	
法令・告示	所轄省庁 (共管含む)
悪臭防止法に基づく告示 ①特定悪臭物質の測定の方法（環境庁告示9号） ②臭気指数及び臭気排出強度の算定の方法（環境庁告示63号）	環境省
海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律に基づく告示 ①埋立場所等に排出しようとする廃棄物に含まれる金属等の検定方法（環境庁告示14号） ②同法律施行規則第21条第1項第10号（運輸省令第38号）	環境省、国 交省
環境基本法に基づく告示 ①水質汚濁に係る環境基準（環境庁告示59号） ②地下水の水質汚濁に係る環境基準（環境庁告示10号） ③土壌環境基準（環境庁告示46号）	環境省
国等による環境物品等の調達の推進等に関する法律（グリーン購入法） 環境物品等の調達の推進に関する基本方針	環境省
下水道法に基づく省令（厚生省・建設省令第1号） 下水の水質の検定方法等に関する省令	国交省、環 境省
浄化槽法 浄化槽の水質に関する検査の項目、方法その他必要な事項について（衛浄33号）	環境省、国 交省
水質汚濁防止法に基づく告示 ①特定地下浸透水の有害物質の検定方法（環境庁告示39号） ②地下水の有害物質の測定方法（環境庁告示55号） ③排水基準に係る検定方法（環境庁告示64号）	環境省

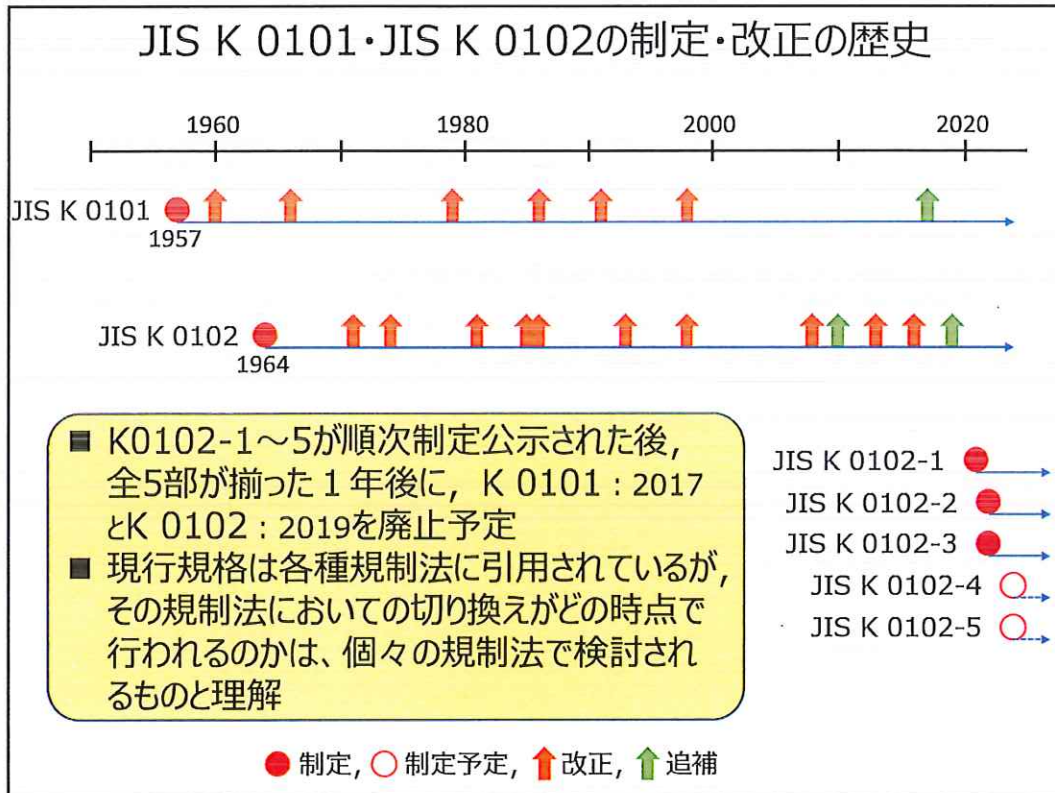
6

JIS K 0102を引用している法令・告示（続き）	
法令・告示	所轄省庁 (共管含む)
特定水道利水障害の防止のための水道水源水域の水質の保全に関する特別措置法に基づく告示 同法施行規則の規定に基づくトリハロメタン生成能の検定方法（環境庁告示30号）	環境省
毒物及び劇物取締法に基づく省令 毒物又は劇物を含有する物の定量方法を定める省令（厚生省令第1号）	厚労省
土壤汚染対策法に基づく告示 ①地下水に含まれる試料採取等対象物質の量の測定方法（環境省告示17号） ②土壤溶出量調査に係る測定方法（環境省告示18号） ③土壤含有量調査に係る測定方法（環境省告示19号）	環境省
南極地域の環境の保護に関する法律に基づく告示 ①処分が禁止される液状の廃棄物の基準の測定方法（環境省告示60号） ②海域への排出ができる液状廃棄物の基準の測定方法（環境省告示61号）	環境省
廃棄物の処理及び清掃に関する法律に基づく告示 ①一般廃棄物の最終処分場又は産業廃棄物の最終処分場に係る水質検査の方法（環境庁・厚生省告示1号） ②産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法（環境庁告示13号） ③安定型産業廃棄物として環境大臣が指定する産業廃棄物（環境省告示105号） ④特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物に係る基準の検定方法（厚生省告示192号）	環境省
有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律 同法律施行規則（厚生省令第34号）	厚労省、消費者庁

7

JIS K 0102の最近の改正内容
2008年： ① 国際規格との整合化
2013年： ① 流れ分析法による各種無機イオン類の測定 ② キレート樹脂濃縮固相抽出法による金属の分離濃縮 ③ ベンゼン及び塩素系の有機溶媒を毒性の低い溶媒に変更
2016年： ① 蓋付き試験管を用いた吸光光度法によるCOD _{Cr} 測定法 ② 光学式センサによる溶存酸素測定法 ③ 水銀専用原子吸光装置による低濃度（0.5 µg/L以下）の水銀測定法 ④ 加熱気化－金アマルガム捕集原子吸光法
2019年： ① 小型フラスコや小型蒸留装置によるフェノール類、ふっ素化合物、全シアン及びアンモニウムイオンの蒸留 ② 全窒素及び全りんを試料量及び試薬量の減量化 ③ ICP発光分光分析法によるナトリウム及びカリウムの測定 ④ 誘導体化-ガスクロマトグラフィー質量分析法によるアルキル水銀化合物の測定 ⑤ 液体クロマトグラフィー誘導結合プラズマ質量分析法による六価クロム測定

8



9

両規格の見直し方針

① JIS Z 8301との整合
 多くの測定項目が強制法規に引用されているため、JIS Z 8301（規格票の様式及び作成方法）の様式に合致していない。

② 両規格の統合
 JIS K 0101 工業用水試験方法
 JIS K 0102 工場排水試験方法
 多くの測定項目で同じ試験方法が用いられている。

③ 分冊化
 測定項目が多く、改正作業が大変。一部、改正する度に全部を購入する必要がある。

10

① JIS Z 8301との整合

JIS K 0101, JIS K 0102 :

- 水の分析では、共存物質の量や種類により分析操作が異なるため、それらを「備考」、「注」として記載
- その多くは「…する。」（要求事項）、「…するのがよい。」（推奨事項）、「…してもよい。」（許容事項）に該当

JIS Z 8301 :

- 「備考」：×
- 「注記」：規格の理解又は利用を支援するための追加情報
- 「注」：特定の語句や文等の追加情報
- 要求事項、推奨事項、許容事項、外部の制約を記述することは不可



「備考」、「注」の多くを本文に移行

11

JIS Z 8301の記述事項の表現形式

表現の区分	表現形式	説明	国際規格で用いられる英語表現
要求事項	…する。 …しなければならない。 …による。 …してはならない。	規格に適合するためには、厳密にこれによっており、これから外れてはならないことを示す。	shall shall not
推奨事項	…することが望ましい。 …するのがよい。 …しないほうがよい。	このほかでもよいが、これが特に適していることを示す。好ましくはないが、必ずしも禁止をしないことを示す。	should should not
許容事項	…してもよい。 …差し支えない。 …する必要がない。 …しなくてもよい。	規格の立場に立って、これを許していることを示す。または、これを必要としないことを示す。	may may not
可能性・能力事項	…場合がある。…ことがある。 …可能である。 …可能性がない。 …ことがない。	規格の利用者に実現の余地があることを示す。又は、実現の余地がないことを示す。	can cannot
外部の制約	…に従わなければならないとされている。 …でなければならないとされている。	法規などに従うことになる旨を示す。	must

12

具体的な変更例：備考，注を本文に組み入れ

JIS Z 8301によると、要求事項，許容事項は注記にできない。

17. 100 °Cにおける過マンガン酸カリウムによる酸素消費 (COD_{Mn})

- a) 試薬 試薬は，次による。
1) 水 JIS K 0557に規定するA4の水⁽¹⁾ (2)

注⁽¹⁾ 水はCOD_{Mn}値を与える物質を含んでいてはならない。次のようにしてその適否を確認できる。水100 mLについてc) 1)~4)を行う。このときの滴定に要した5 mmol/L過マンガン酸カリウム溶液の量をa mLとする。別に，水100 mLについて，加熱を除いたc) 1)~4)の操作を行う。このときの滴定に要した5 mmol/L過マンガン酸カリウム溶液の量をb mLとする。

- (a - b) mLを求める。この値が0.15~0.2 mL程度であればよい。これ以上の場合，水（又は試薬）に有機物が含まれていることが考えられ，使用に適しない。
(2) 水を蒸留精製する場合は，硫酸（1+2）を加えて微酸性とし，これに過マンガン酸カリウム溶液（3 g/L）を加えて着色させた後，蒸留するとよい。ただし，蒸留の終わりまで過マンガン酸の着色している状態を保つ。

17 化学的酸素消費量 (COD)

17.2 酸性過マンガン酸カリウムによる酸素消費量 (COD_{Mn})

17.2.2 試薬

- a) 水 JIS K 0557に規定するA4の水で，次に示す操作を行い，COD_{Mn}値を与える物質を含んでいないことをあらかじめ確認して，試薬の調製，試験などに用いる。なお，水を蒸留精製する場合は，硫酸（1+2）を加えて微酸性とし，これに過マンガン酸カリウム溶液（3 g/L）（JIS K 8247に規定する過マンガン酸カリウムを用いて調製する。）を加えて着色させた後，蒸留する。ただし，蒸留の終わりまで過マンガン酸の着色している状態を保つように行う。

- 1) 水 100 mLを三角フラスコ300 mLにとり，17.2.4のb)~e)の操作を行う。このときの滴定に要した5 mmol/L過マンガン酸カリウム溶液の量をx₁ mLとする。
2) 別に，水100 mLを三角フラスコ300 mLにとり，17.2.4のb)~e)の操作を行う。ただし，17.2.4 c)の“直ちに沸騰水浴中に入れ，30分間加熱する”を除く。このときの滴定に要した5 mmol/L過マンガン酸カリウム溶液の量をx₂ mLとする。
3) (x₁ - x₂) mLを求め，この値が0.15 mL~0.2 mLの範囲にあることを確認する。この範囲を外れた場合は，使用に適していない。

13

② 両規格を統合するときの方針

■ 両方の規格に試験方法が規定されていたが，内容が異なる場合は，定期的に改正してきたJIS K 0102の方法を優先

■ JIS K 0102にしか規定されていなかった試験方法のうち，工業用水にも適用可能と考えられるものは，工業用水の試験法として採用（例えば，流れ分析法，イオンクロマトグラフィー，ICP-OESなど）

■ 新JISでも一方の水にのみ適用する場合は，適用対象を明記（例えば，「硬度の試験方法は，工業用水に適用する。」と規定。また，鉄の筒条では表形式で記述

定量方法	適用対象	該当箇所
フェナントリン吸光光度分析法	工業用水，工場排水	16.2
フレイム原子吸光分析法	工業用水，工場排水	16.3
電気加熱原子吸光分析法	工業用水，工場排水	16.4
ICP発光分光分析法	工業用水，工場排水	16.5
ICP質量分析法	工業用水	16.6

14

③ 分冊化

第1部：一般理化学試験方法 JIS K 0102-1：2021

第2部：陰イオン類，アンモニウムイオン，有機体窒素，全窒素
及び全りん JIS K 0102-2：2022

第3部：金属 JIS K 0102-3：2022

第4部：有機物（予定）JIS K 0102-4

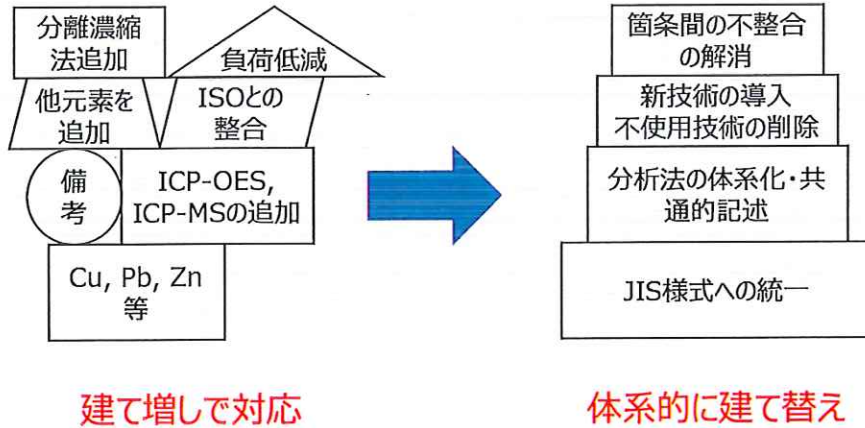
第5部：細菌試験及び生物影響試験（予定）JIS K 0102-5

JIS K 0102-3

第3部：金属

「JIS K 0102 第3部：金属」制定のイメージ

改正の度に、建て増し、建て増して、対応してきたものを一度、更地に戻して、体系的に建て替え。
技術的な内容はなるべく変えない。



17

第3部：金属の構成

- 1 適用範囲
- 2 引用規格
- 3 用語及び定義
- 4 共通事項
 - 化学分析方法 (定量範囲の表し方, 標準液の調製法)
 - 試料の前処理 (主な分離・濃縮法: 備考 → 一括記載)
 - 吸光光度分析法 [多くの分析法: 本文 → 附属書 (参考)]
 - 原子吸光分析法 (共通事項を一括記載)
 - ICP発光分光分析法 (共通事項を一括記載)
 - ICP質量分析法 (共通事項を一括記載)
- 5 各元素の試験法
 - 附属書

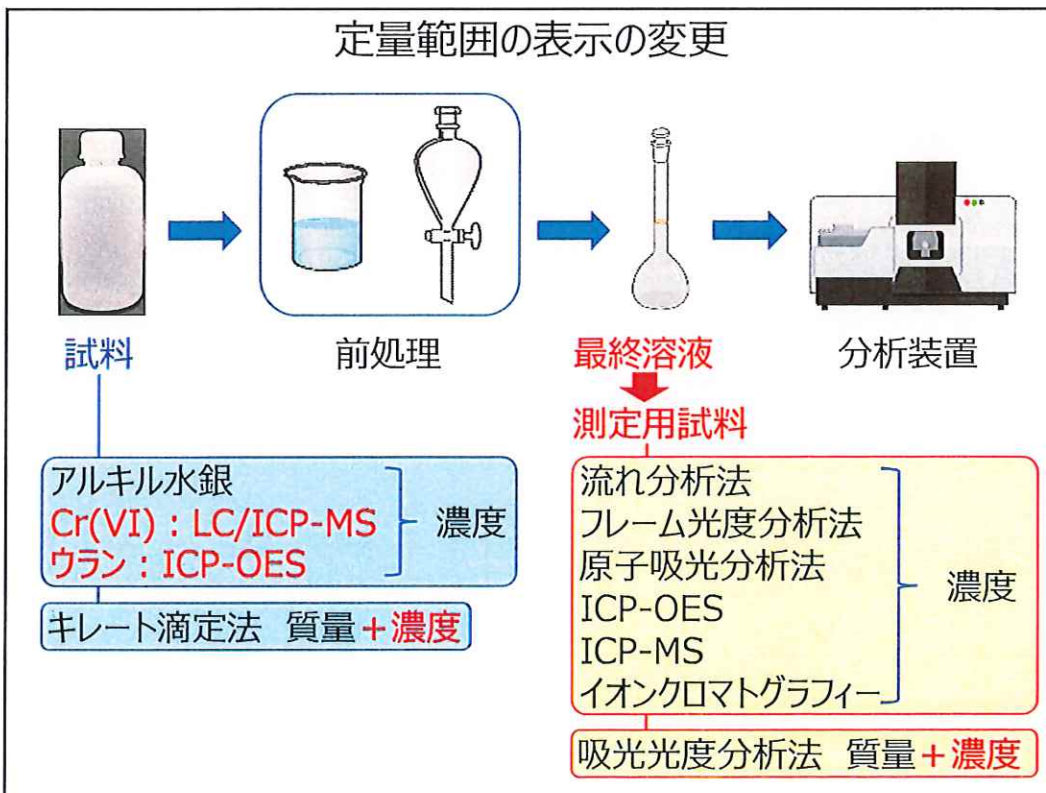
18

定量範囲

旧	新
<p>それぞれの試験方法の定量範囲は、最終溶液中の質量 (mg, μg 又はng) で示す。ただし、原子吸光法、フレイム光度法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法、イオンクロマトグラフ法、及び流れ分析法においては、最終溶液中の濃度 (mg/L 又は $\mu\text{g/L}$) で示す。</p> <p>なお、アルキル水銀(II)化合物については、試料中の濃度 (水銀としての濃度) で示す。</p>	<p>a) 流れ分析法、フレイム光度分析法、原子吸光分析法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法及びイオンクロマトグラフィーの試験においては、測定用試料 (前処理などの準備操作を行った後の最終溶液) 中の濃度 (mg/L 又は $\mu\text{g/L}$) で示す。ただし、アルキル水銀(II)化合物の試験においては、試料中の濃度 (水銀としての濃度) で示す。また、液体クロマトグラフィー-ICP質量分析法によるクロム(VI)の試験及びICP発光分光分析法によるウランの試験においても、試料中の濃度 で示す。</p> <p>b) キレート滴定法の試験においては、試料中の質量 (mg, μg 又はng) と濃度 (mg/L 又は $\mu\text{g/L}$) とで示す。</p> <p>c) 吸光光度分析法の試験においては、測定用試料中の質量 (mg, μg 又はng) と濃度 (mg/L 又は $\mu\text{g/L}$) とで示す。なお、定量範囲には、次の2通りの場合がある。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) 試料に発色試薬などを添加後、水を加えて全量フラスコなどに定容して吸光度を測定する場合は、定容後の水溶液中の質量 (mg, μg 又はng) と濃度 (mg/L 又は $\mu\text{g/L}$) とで示す。 2) 試料に発色試薬などを添加後、一定量の有機溶媒に抽出して吸光度を測定する場合は、有機溶媒中の質量 (mg, μg 又はng) と濃度 (mg/L 又は $\mu\text{g/L}$) とで示す。

JIS K 0211 (化学分析用語) では、前処理後の装置にかける溶液を「測定用試料」と定義

19



20

高純度試薬の濃度表記について

酸と水との混合比について (a + b) と表記できるものは、JIS K 0050 (化学分析法通則) によると、特級などに限定され、高純度試薬は対象外のため、近似のモル濃度で表すこととした。

旧	新
高純度試薬で調製した硝酸 (1 + 1)	硝酸 (7 mol/L)
高純度試薬で調製した硝酸 (1 + 2)	硝酸 (4 mol/L)
高純度試薬で調製した硝酸 (1 + 10)	硝酸 (1 mol/L)
高純度試薬で調製した硝酸 (1 + 20)	硝酸 (0.5 mol/L)
高純度試薬で調製した塩酸 (1 + 1)	塩酸 (6 mol/L)
高純度試薬で調製した塩酸 (1 + 20)	塩酸 (0.5 mol/L)

硝酸 JIS K 9901に規定する高純度試薬 – 硝酸又はこれと金属不純物濃度が同等のもの

注記1 JIS K 9901に規定する高純度試薬 – 硝酸と金属不純物濃度が同等のものとしては、モル濃度が約15.8 mol/L [69.0 %～71.0 % (質量分率), 比重1.42], 約13.4 mol/L [60.0 %～62.0 % (質量分率), 比重1.38] のものなどがある。

21

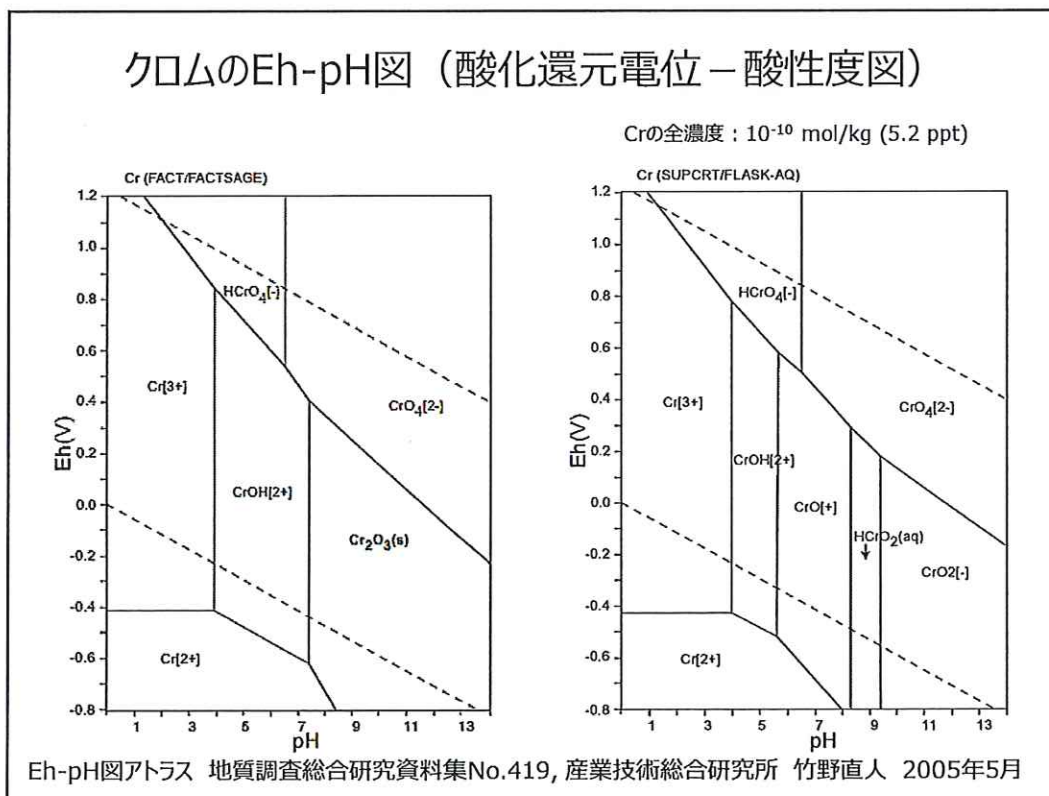
標準液

旧	新
<p>■各自調製が主 ■各元素の箇条に記載</p> <p>標準液は、各試験項目で調製方法を規定するもののほか、国家計量標準 (計量法第134条) に規定するトレーサビリティが確保されたもの又はそれを一定濃度に薄めたものを用いる⁽³⁾。</p> <p>注⁽³⁾ 調製に用いた化合物、添加してある酸などの種類及び濃度が試験に支障のないもの。</p> <p>参考 トレーサビリティが確保された試薬としては、計量法校正事業者登録制度 (Japan Calibration Service System) によるJCSSマークを付けたものがある。</p>	<p>■計量トレーサビリティが確保されたものが主 ■共通事項 4.1.7 b) に一括記載</p> <p>標準液は、計量トレーサビリティが確保されたもの又はそれを一定濃度に希釈若しくは混合したもので、調製に用いた化合物、添加してある酸などの種類及び濃度が試験に支障のないものを用いる。</p> <p>注記1 計量トレーサビリティが確保された標準液としては、計量標準供給制度 [JCSS (Japan Calibration Service System)] に基づく標準液、国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センター (NMIJ)、米国国立標準技術研究所 (NIST)、ドイツ連邦材料試験研究所 (BAM) などが供給する標準液及びこれらへの計量トレーサビリティが確保された市販の認証標準液がある。</p> <p>これらの代わりに、次の方法で調製したものを使用してもよい。標準液の調製方法を1)～30)に、内標準液の調製方法を31)～37)に示す。</p>

22

試料の保存処理		
測定対象の試料	測定対象の金属元素	処理及び保存方法
金属元素の全量の試験に用いる試料	銅, 亜鉛, 鉛, カドミウム, マンガン, 鉄, アルミニウム, ニッケル, コバルト, ひ素, アンチモン, すず, ビスマス, クロム, 水銀, セレン, モリブデン, タングステン, バナジウム, ウラン, ベリリウムなど	硝酸を加えてpHを約1として保存
	ひ素, アンチモン及びセレン	塩酸（ひ素分析用）を加えてpHを約1として保存（前処理を行わない場合）
溶存状態の金属元素の試験に用いる試料	クロム (VI)	そのままの状態で0℃～10℃の暗所に保存
	溶存マンガン, 溶存鉄などのように, 懸濁態を除く場合	ろ過又は遠心分離（試験項目で規定されている場合）した後, 硝酸を加えてpHを約1として保存
	ほう素, ナトリウム, カリウム, カルシウム, マグネシウム	ろ過又は遠心分離した後, そのままの状態で0℃～10℃の暗所に保存。なお, 測定の妨害とならない場合は, 塩酸又は硝酸を加えてpHを約1として保存してもよい。

23



24

試料の前処理

旧	新																																																																								
<p>■銅の備考に記載</p> <p>52.2 フレーム原子吸光法 備考4. DDTC溶媒抽出法 備考5. APDC溶媒抽出法 備考6. キレート樹脂による固相抽出法</p> <p>52.4 ICP発光分光分析法 備考10. APDC/HMA-HMDC溶媒抽出法</p>	<p>■共通事項に「分離・濃縮」を新設 ■表形式で適用対象を明示</p> <p>4.2.4 分離・濃縮 4.2.4.1 概要 表4.1 各分析方法で用いられる分離濃縮操作</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td style="width: 30%;"></td> <td style="width: 30%;"></td> <td style="width: 5%;">フ</td> <td style="width: 5%;">電</td> <td style="width: 5%;">I</td> <td style="width: 5%;">I</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td style="text-align: right;">レ</td> <td style="text-align: right;">気</td> <td style="text-align: right;">C</td> <td style="text-align: right;">C</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td style="text-align: right;">-</td> <td style="text-align: right;">加</td> <td style="text-align: right;">P</td> <td style="text-align: right;">P</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td style="text-align: right;">△</td> <td style="text-align: right;">熱</td> <td style="text-align: right;">-</td> <td style="text-align: right;">-</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td style="text-align: right;">A</td> <td style="text-align: right;">A</td> <td style="text-align: right;">A</td> <td style="text-align: right;">O</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td style="text-align: right;">A</td> <td style="text-align: right;">A</td> <td style="text-align: right;">S</td> <td style="text-align: right;">M</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td style="text-align: right;">S</td> <td style="text-align: right;">S</td> <td style="text-align: right;">S</td> <td style="text-align: right;">S</td> </tr> <tr> <td style="text-align: left;">分離・濃縮法</td> <td style="text-align: center;">分析法</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>DDTC溶媒抽出法</td> <td></td> <td>○</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>APDC溶媒抽出法</td> <td></td> <td>○</td> <td>-</td> <td>-</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>APDC/HMA-HMDC溶媒抽出法</td> <td></td> <td>-</td> <td>-</td> <td>○</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>キレート樹脂による固相抽出法</td> <td></td> <td>○</td> <td>○</td> <td>○</td> <td>○</td> </tr> </table> <p>4.2.4.2 DDTC溶媒抽出法 4.2.4.3 APDC溶媒抽出法 4.2.4.4 APDC/HMA-HMDC溶媒抽出法 4.2.4.5 キレート樹脂による固相抽出法</p>			フ	電	I	I			レ	気	C	C			-	加	P	P			△	熱	-	-			A	A	A	O			A	A	S	M			S	S	S	S	分離・濃縮法	分析法					DDTC溶媒抽出法		○	-	-	-	APDC溶媒抽出法		○	-	-	-	APDC/HMA-HMDC溶媒抽出法		-	-	○	-	キレート樹脂による固相抽出法		○	○	○	○
		フ	電	I	I																																																																				
		レ	気	C	C																																																																				
		-	加	P	P																																																																				
		△	熱	-	-																																																																				
		A	A	A	O																																																																				
		A	A	S	M																																																																				
		S	S	S	S																																																																				
分離・濃縮法	分析法																																																																								
DDTC溶媒抽出法		○	-	-	-																																																																				
APDC溶媒抽出法		○	-	-	-																																																																				
APDC/HMA-HMDC溶媒抽出法		-	-	○	-																																																																				
キレート樹脂による固相抽出法		○	○	○	○																																																																				

25

吸光光度分析法

使用されていないものを附属書に移動

試験項目	測定方法	附属書番号
ほう素	メチレンブルー吸光光度法	
	アゾメチンH吸光光度法	
銅	ジエチルジチオカルバミド酸吸光光度分析法	
マンガン	過よ素酸吸光光度分析法	附属書D (参考)
鉄	フェントロリン吸光光度分析法	
アルミニウム	キノール吸光光度分析法	附属書E (参考)
ニッケル	ジメチルグリオキシム吸光光度分析法	
コバルト	ニトロソR塩吸光光度分析法	附属書F (参考)
ひ素	ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度分析法	
アンチモン	ローダミンB吸光光度分析法	附属書G (参考)
すず	フェニルフルオロン吸光光度分析法	附属書H (参考)
	ケルセチン吸光光度分析法	附属書I (参考)
ビスマス	よう化物抽出吸光光度分析法	附属書J (参考)
セレン	3,3'-ジアミノベンジジン吸光光度分析法	附属書L (参考)
モリブデン	チオシアン酸吸光光度分析法	附属書M (参考)
タングステン	チオシアン酸吸光光度分析法	附属書N (参考)
バナジウム	N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン吸光光度分析法	附属書O (参考)

26

分析方法（原子スペクトル分析法）

	旧	新
フレイムAAS	15元素について 元素ごと に記載	<p>■ 共通事項に全元素について一括記載</p> <ul style="list-style-type: none"> • 4.5 原子吸光 (AAS) <ul style="list-style-type: none"> 4.5.2 フレイムAAS 4.5.3 電気加熱AAS • 4.6 ICP-OES • 4.7 ICP-MS <p>共通事項と異なるものを、各元素の箇条に記載</p>
電気加熱AAS	9元素について 元素ごと に記載	
ICP-OES	22元素について 8ヶ所に分散 記載 <ul style="list-style-type: none"> • 47.3 B • 50.3 Ca, Mg, Na, K • 52.4 Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, Fe, Ni, Co, Be • 58.4 Al, Cr, Mo, V • 63.3 Sn • 64.2 Bi • 69.2 W • 73.1 U 	
ICP-MS	20元素について 4ヶ所に分散 記載 <ul style="list-style-type: none"> • 47.4 B • 52.5 Cu, Zn, Pb, Cd, Mn, Al, Ni, Co, Be, As, Bi, Cr, Se, V • 62.4 Sb, Sn, Mo, W • 73.2 U 	<p>■ ICP-MSについて、Fe (工業用水) を追加</p>

27

4.5.2 フレイム原子吸光分析法

4.5.2.1 概要

4.5.2.2 試薬

4.5.2.3 装置

4.5.2.4 準備操作

次の**a)**の準備操作を行う。なお、元素濃度が低い試料で、アルカリ金属などの共存物質濃度が高く、測定を妨害する場合には、**b)**の分離濃縮法で処理する。

a) 試料を4.2.3で処理する。この適量を元素濃度が表4.2の定量範囲となるよう全量フラスコにとり、塩酸又は硝酸で0.1～1 mol/Lとする。

b) 試料の適量を、濃縮後の元素濃度が表4.2の定量範囲となるようビーカーにとり、4.2.4.2若しくは4.2.4.3の溶媒抽出法、4.2.4.5のキレート樹脂固相抽出法、又は表4.4に示す共沈法などの分離濃縮法によって処理する。…

4.5.2.5 操作

a) 水溶液をフレイム原子吸光分析装置のフレイムに導入する場合

- 4.2.3によって処理後、そのままフレイムに導入した場合
- 溶媒抽出後、水層に逆抽出した場合又は有機溶媒を酸分解処理した場合
- キレート樹脂による固相抽出法又はイオン交換樹脂による固相抽出法によって処理した場合
- 鉄共沈法、沈殿法、アルミニウム共沈法又は鉄共沈除去法によって処理した場合

b) 有機溶媒をフレイム原子吸光分析装置のフレイムに導入する場合

4.5.2.6 検量線

a) 水溶液をフレイム原子吸光分析装置のフレイムに導入する場合

b) 有機溶媒をフレイム原子吸光分析装置のフレイムに導入する場合

28

フレイム原子吸光分析法

表4.2-測定波長, 定量範囲, 繰返し精度及び適用フレイムの例

対象元素	測定波長 ^{a)} nm	定量範囲 ^{a)} mg/L	繰返し精度 ^{a)} %	適用フレイム
ナトリウム (Na)	589.0	0.05~4	2~10	アセチレン-空気
カリウム (K)	766.5	0.05~5	2~10	アセチレン-空気
カルシウム (Ca)	422.7	0.2~4	2~10	アセチレン-空気 アセチレン-酸化二窒素
マグネシウム (Mg)	285.2	0.02~0.4	2~10	アセチレン-空気 アセチレン-酸化二窒素
銅 (Cu)	324.8	0.2~4	2~10	アセチレン-空気
亜鉛 (Zn)	213.9	0.05~2	2~10	アセチレン-空気
鉛 (Pb)	283.3	1~20	2~10	アセチレン-空気
カドミウム (Cd)	228.8	0.05~2	2~10	アセチレン-空気
マンガン (Mn)	279.5	0.1~4	2~10	アセチレン-空気
鉄 (Fe)	248.3	0.3~6	2~10	アセチレン-空気
アルミニウム (Al)	309.3	5~100	2~10	アセチレン-酸化二窒素
ニッケル (Ni)	232.0	0.3~6	2~10	アセチレン-空気
コバルト (Co)	240.7	0.5~10	2~10	アセチレン-空気
クロム (Cr)	357.9	0.2~5	2~10	アセチレン-空気 アセチレン-酸化二窒素
バナジウム (V)	318.4	1~20	2~10	アセチレン-酸化二窒素

注^{a)} 装置及び測定条件によって異なる。

29

フレイム原子吸光分析法

表4.4-適用可能な分離濃縮法の例

対象元素	DDTCによる溶媒抽出法 (4.2.4.2)	APDCによる溶媒抽出法 (4.2.4.3)	キレート樹脂による固相抽出法 (4.2.4.5)	その他の分離濃縮法
Na	-	-	-	-
K	-	-	-	-
Ca	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-
Cu	○	○	○	-
Zn	○	○	○	-
Pb	○	○	○	-
Cd	○	○	○	トリオクチルアミンによる溶媒抽出法 [14.2.4 a)], イオン交換樹脂による固相抽出法 [14.2.4 b)]
Mn	-	-	-	鉄共沈法 [15.2.4 b)]
Fe	-	-	○	沈殿法 [16.2.4 a)], アルミニウム共沈法 [16.2.4 b)]
Al	-	-	-	-
Ni	○	○	○	ジメチルグリオキシムによる溶媒抽出法 [18.3.4 a) 及びb)]
Co	○	○	○	-
Cr ^{a)}	-	-	-	鉄共沈法 [24.2.2.4 b)]又は24.3.3.4 a) 2)], トリオクチルアミンによる溶媒抽出法 [24.2.2.4 c) 又は24.3.3.4 a) 3)], 鉄共沈除去法 [24.3.3.4 b)]
V	-	-	-	-

注^{a)} 全クロムとクロム (VI) とでは分離濃縮操作が異なる。

30

操作ブランクの測定

4.6.5 操作

- 1) 準備操作後の水溶液を、試料導入部を通してICPIに導入し、各測定対象元素の指示値（発光強度又はその比例値）を測定する。
- 2) **空試験として**、準備操作で用いた試料と同量の水をとり、**試料と同様に準備操作を行った後**、1)の操作を行って、**試料について得た各測定対象元素の指示値を補正する。**
- 3) 検量線から各測定対象元素の量を求め、試料中の各測定対象元素の濃度（mg/L）を算出する。なお、準備操作で4.6.4 c)の分離濃縮法を適用した場合には、添加回収率を考慮して濃度を算出する。

4.6.6 検量線

- 1) 混合標準液の適量を、各測定対象元素濃度が表4.8の定量範囲に収まるように全量フラスコ100 mLに段階的にとり、準備操作後の水溶液と同じ酸濃度となるように硝酸（1+1）又は塩酸（1+1）を加えた後、水を標線まで加える。
- 2) この溶液を、試料導入部を通してICPIに導入し、各測定対象元素の指示値（発光強度又はその比例値）を測定する。
- 3) 別に、**検量線用ブランク溶液として**、水について1)及び2)の操作を行って、**混合標準液について得た各測定対象元素の指示値を補正する。**
- 4) 各測定対象元素について、それぞれの元素の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。

31

Znのフレイム原子吸光分析法

旧	新
<p>53. 亜鉛 (Zn) 53.1 フレイム原子吸光法 試料を前処理した後、アセチレン-空気フレイム中に噴霧し、亜鉛による原子吸光を波長213.9 nmで測定して亜鉛を定量する。 定量範囲：Zn 0.05～2 mg/L、繰返し精度：2～10 %（装置及び測定条件によって異なる。）</p> <p>a) 試薬 試薬は、次による。 1) 亜鉛標準液（Zn 10 µg/mL） 52.4 a) 4)による。</p> <p>b) 装置 装置は、52.2 b)による。</p> <p>c) 準備操作 準備操作は、次による。 1) 試料を5.によって処理する。 備考 1. 亜鉛の濃度が低い試料で、抽出操作を妨害する物質を含まない場合の準備操作は、52.の備考4.、備考5.又は備考6.による。</p> <p>d) 操作 操作は、次による。 1) 52.2 d) 1)の操作を行う。ただし、波長は213.9 nmを用いる。 2) 空試験として52.2 d) 2)の操作を行う。 3) 検量線から亜鉛の量を求め、試料中の亜鉛の濃度（Zn mg/L）を算出する。</p> <p>e) 検量線 検量線の作成は、次による。 1) 亜鉛標準液（Zn 10 µg/mL）0.5～20 mL⁽¹⁾を全量フラスコ100 mLに段階的にとり、c) 1)を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、水を標線まで加える⁽²⁾。 2) 52.2 e) 2)及び3)の操作を行い、亜鉛（Zn）の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。</p> <p>注⁽¹⁾ 準備操作として溶媒抽出を適用するときは、亜鉛標準液（Zn 10 µg/mL）の量を適宜、減らす。 注⁽²⁾ 備考1.によって準備操作を行い、酢酸ブチル層、4-メチル-2-ペンタノン層又は2,6-ジメチル-4-ヘプタノン層をそのまま噴霧する場合の検量線の作成は、次による。 亜鉛標準液（Zn 10 µg/mL）を適切な濃度（Zn 0.1～1 µg/mL）に薄め、その0.5～20 mLを段階的にとり約100 mLとした後、試料と同様に備考1.並びにc) 1)及び2)を行って亜鉛（Zn）の量と指示値との関係線を作成する。</p>	<p>12 亜鉛 (Zn) 12.2 フレイム原子吸光分析法 4.5.2による。</p>

32

新JIS : Cdのフレイム原子吸光分析法

14 カドミウム (Cd)

14.2 フレイム原子吸光分析法

14.2.1 概要

試料を前処理した後、試料導入部を通してアセチレン-空気フレイムに導入し、カドミウムの測定波長228.8 nmにおける指示値（吸光度又はその比例値）を測定し、検量線法によってカドミウムを定量する。フレイム原子吸光分析法に共通する事項は、4.5.2による。ただし、カドミウムに固有な事項については、14.2.2～14.2.7による。

14.2.2 試薬

試薬は、4.5.2.2による。

14.2.3 装置

装置は、4.5.2.3による。

14.2.4 準備操作

準備操作は、4.5.2.4による。ただし、4.5.2.4の準備操作のほか、次のa)のトリオクチルアミンによる溶媒抽出法又はb)のイオン交換樹脂による固相抽出法を行ってもよい。

a) トリオクチルアミンによる溶媒抽出法

b) イオン交換樹脂による固相抽出法

14.2.5 操作

操作は、4.5.2.5による。

14.2.6 検量線

検量線は、4.5.2.6による。

14.2.7 測定操作における留意事項

アルカリ金属のハロゲン化物が多量に存在すると、その分子吸収、光散乱などによって正の誤差を生じる。このような場合には、バックグラウンド補正を行うか、又はあらかじめカドミウムを分離する。

33

Cdのフレイム原子吸光分析法

旧	新
<p>55. カドミウム (Cd)</p> <p>55.1 フレイム原子吸光法 試料を前処理した後、アセチレン-空気フレイム中に噴霧し、カドミウムによる原子吸光を波長228.8 nmで測定してカドミウムを定量する。 定量範囲：Cd 50～2 000 µg/L、繰返し精度：2～10 %（装置及び測定条件によって異なる。）</p> <p>a) 試薬 試薬は、次による。 1) カドミウム標準液 (Cd 10 µg/mL) 52.4 a) 8)による。</p> <p>b) 装置 装置は、52.2 b)による。</p> <p>c) 準備操作 準備操作は、次による。 1) 試料を5.によって処理する。 備考 1. カドミウムの濃度が低い試料で、抽出操作を妨害する物質を含まない場合の準備操作は、52.2 の備考4.又は備考5.若しくは備考6.による。 備考 2. イオン交換樹脂による固相抽出法 備考 3. トリオクチルアミンによる溶媒抽出法</p> <p>d) 操作 操作は、次による。 1) 52.2 d) 1)の操作を行う。ただし、波長は228.8 nmを用いる。 2) 空試験として52.2 d) 2)の操作を行う。 3) 検量線からカドミウムの量を求め、試料中のカドミウムの濃度 (Cd µg/L) を算出する。</p> <p>e) 検量線 検量線の作成は、次による。 1) カドミウム標準液 (Cd 10 µg/mL) 0.5～20 mL⁽¹⁾を全量フラスコ100 mLに段階的にとり、 c) 1)を行った試料と同じ酸の濃度になるように酸を加えた後、水を標線まで加える⁽²⁾。 2) 52.2 e) 2)及び3)の操作を行い、カドミウム (Cd) の量と指示値との関係線を作成する。検量線の作成は、試料測定時に行う。 注⁽¹⁾ 準備操作として溶媒抽出を適用するときは、カドミウム標準液 (Cd 10 µg/mL) の量を、適宜、減らす。 (2) 備考1.によって準備操作を行い、酢酸ブチル層、4-メチル-2-ペンタン層又は2,6-ジメチル-4-ヘプタン層をそのまま噴霧する場合の検量線の作成は、次による。 カドミウム標準液 (Cd 10 µg/mL) を適切な濃度 (Cd 0.1～1 µg/mL) に薄め、その0.5～20 mLを段階的にとり、約100 mLとした後、試料と同様に備考1.並びにd) 1)及び2)を行ってカドミウム (Cd) の量と指示値との関係線を作成する。</p> <p>備考 4. アルカリ金属のハロゲン化物が多量に存在すると、その分子吸収、光散乱などによって正の誤差を生じる。このような場合には、バックグラウンド補正を行うか、又はあらかじめカドミウムを分離する。</p>	<p>14 カドミウム (Cd)</p> <p>14.2 フレイム原子吸光分析法</p> <p>14.2.1 概要 試料を前処理した後、試料導入部を通してアセチレン-空気フレイムに導入し、カドミウムの測定波長228.8 nmにおける指示値（吸光度又はその比例値）を測定し、検量線法によってカドミウムを定量する。フレイム原子吸光分析法に共通する事項は4.5.2による。ただし、カドミウムに固有な事項については、14.2.2～14.2.7による。</p> <p>14.2.2 試薬 試薬は、4.5.2.2による。</p> <p>14.2.3 装置 装置は、4.5.2.3による。</p> <p>14.2.4 準備操作 準備操作は、4.5.2.4による。ただし、4.5.2.4の準備操作のほか、次のa)のトリオクチルアミンによる溶媒抽出法又はb)のイオン交換樹脂による固相抽出法を行ってもよい。</p> <p>a) トリオクチルアミンによる溶媒抽出法 b) イオン交換樹脂による固相抽出法</p> <p>14.2.5 操作 操作は、4.5.2.5による。</p> <p>14.2.6 検量線 検量線は、4.5.2.6による。</p> <p>14.2.7 測定操作における留意事項 アルカリ金属のハロゲン化物が多量に存在すると、その分子吸収、光散乱などによって正の誤差を生じる。このような場合には、バックグラウンド補正を行うか、又はあらかじめカドミウムを分離する。</p>

34

電気加熱原子吸光分析法

表4.5－測定波長，定量範囲，繰返し精度，適用可能な分離濃縮法及び定量方法の例

対象元素	測定波長 ^{a)} nm	定量範囲 ^{a)} µg/L	繰返し精度 ^{a)} %	分離濃縮法	定量方法
Cu	324.8	5~100	2~10	キレート樹脂による固相抽出法	検量線法
Zn	213.9	1~20	2~10	キレート樹脂による固相抽出法	検量線法
Pb	283.3	5~100	2~10	キレート樹脂による固相抽出法	標準添加法
Cd	228.8	0.5~10	2~10	キレート樹脂による固相抽出法	標準添加法
Mn	279.5	1~30	2~10	—	検量線法
Fe	248.3	5~100	2~10	キレート樹脂による固相抽出法	検量線法
Al	309.3	20~200	2~10	—	検量線法
Cr	357.9	5~100	2~10	鉄共沈法 [24.2.3.4 b) 又は 24.3.4.4 a) 2)], 鉄共沈除去法 [24.3.4.4 b)]	検量線法
V	318.4	10~200	2~10	—	検量線法

注^{a)} 装置及び測定条件によって異なる。

35

電気加熱原子吸光分析法

表4.7－乾燥，灰化及び原子化条件の例^{a)}

対象元素	乾燥温度 (°C) [時間 (秒)]	灰化温度 (°C) [時間 (秒)]	原子化温度 (°C) [時間 (秒)]	マトリックスモディファイヤー
Cu	100~120 [30~40]	600~1 000 [30~40]	2 200~2 700 [3~6]	—
Zn	100~120 [30~40]	600~1 000 [30~40]	2 200~2 700 [3~6]	—
Pb	100~120 [30~40]	500~800 [30~40]	1 800~2 500 [3~6]	硝酸パラジウム (II)
Cd	100~120 [30~40]	500~800 [30~40]	1 600~2 200 [3~6]	硝酸パラジウム (II)
Mn	100~120 [30~40]	500~800 [30~40]	2 000~2 700 [4~6]	—
Fe	100~120 [30~40]	600~1 000 [30~40]	2 200~2 800 [3~6]	—
Al	100~120 [30~40]	600~1 000 [30~40]	2 200~3 000 [3~6]	—
Cr	100~120 [30~40]	500~600 [30~40]	2 400~2 900 [5~10]	—
V	100~120 [30~40]	500~600 [30~40]	2 400~3 000 [5~10]	—

注^{a)} 装置，注入量，共存物質の濃度などによって異なる。

36

ICP発光分光分析法 表4.8－測定波長，定量範囲及び繰返し精度の例^{a)}

対象元素	測定波長 ^{b)} , nm	定量範囲, mg/L	繰返し精度, %
ほう素 (B)	249.773 (I)	0.02~10	2~10
ナトリウム (Na)	589.592 (I)	0.5~50	2~10
カリウム (K)	766.491 (I)	0.1~10	2~10
カルシウム (Ca)	393.367 (II)	0.01~10	2~10
マグネシウム (Mg)	279.553 (II)	0.005~5	2~10
銅 (Cu)	324.754 (I)	0.02~5	2~10
亜鉛 (Zn)	213.856 (I)	0.01~5	2~10
鉛 (Pb)	220.351 (II)	0.05~5	2~10
カドミウム (Cd)	214.438 (II)	0.01~5	2~10
マンガン (Mn)	257.610 (II)	0.01~10	2~10
鉄 (Fe)	238.204 (II)	0.01~10	2~10
ニッケル (Ni)	221.647 (II)	0.04~5	2~10
コバルト (Co)	228.616 (II)	0.03~5	2~10
ベリリウム (Be)	313.042 (II)	0.005~5	2~10
アルミニウム (Al)	396.153 (I)	0.08~5	2~10
クロム (Cr)	267.716 (II)	0.01~5	2~10
モリブデン (Mo)	202.030 (II)	0.04~5	2~10
バナジウム (V)	309.311 (II)	0.02~5	2~10
すず (Sn)	189.989 (II)	0.1~5	2~10
ビスマス (Bi)	223.061 (I), 306.772 (I)	0.05~5	2~10
タングステン (W)	207.911 (II)	0.05~5	2~10
ウラン (U)	385.958 (II), 367.007 (II)	0.000 2~0.02 ^{d)}	2~10
イットリウム (Y) ^{c)}	371.029 (II)	-	-
インジウム (In) ^{c)}	325.609 (I), 230.606 (II)	-	-
イッテルビウム (Yb) ^{c)}	369.420 (II)	-	-
金 (Au) ^{c)}	242.795 (I)	-	-

注^{a)}装置及び測定条件によって異なる。注^{b)}Iは中性原子線，IIはイオン線
注^{c)}内標準元素 注^{d)}50倍濃縮し，超音波ネブライザーを使用した場合

37

ICP発光分光分析法

表4.9－検量線用標準液，その採取量及びグループ分けの例

対象元素	定量範囲 (mg/L)	検量線用標準液濃度 (mg/L)	全量フラスコ100 mLへの採取量 (mL)	混合標準液のグループ分け
B	0.02~10	20	0.1~50	G1 (水又は0.1 mol/L~0.5 mol/Lの硝酸若しくは塩酸)
Na	0.5~50	100	0.5~50	G2 (0.1 mol/L~0.5 mol/Lの硝酸又は塩酸)
K	0.1~10	100	0.1~10	
Ca	0.01~10	20	0.05~50	G3 (0.1 mol/L~0.5 mol/Lの硝酸又は塩酸)
Mg	0.005~5	10	0.05~50	
Cu	0.02~5	10	0.2~50	
Zn	0.01~5	10	0.1~50	
Pb	0.05~5	10	0.5~50	
Cd	0.01~5	10	0.1~50	
Mn	0.01~10	20	0.05~50	
Fe	0.01~10	20	0.05~50	
Ni	0.04~5	10	0.4~50	
Co	0.03~5	10	0.3~50	
Be	0.005~5	10	0.05~50	G4 (0.1 mol/L~0.5 mol/Lの硝酸又は塩酸)
Al	0.08~5	10	0.8~50	
Cr	0.01~5	10	0.2~50	
Mo	0.04~5	10	0.2~50	
V	0.02~5	10	0.2~50	
Sn	0.1~5	10	1~50	G5 (1 mol/L~3 mol/Lの塩酸)
Bi	0.05~5	10	0.5~50	G6 (0.1 mol/L~0.5 mol/Lの硝酸又は塩酸)
W	0.05~5	10	0.5~50	G7 (0.1 mol/L~0.5 mol/Lの硝酸又は塩酸)
U	0.000 2~0.02 ^{a)}	10	0.1~10	G8 (0.1 mol/L~0.5 mol/Lの硝酸又は塩酸)

注^{a)}50倍濃縮し，超音波ネブライザーを使用した場合

38

ICP質量分析法

表4.11 - 測定質量数, 定量範囲, 繰返し精度及び適用可能な分離濃縮法の例^{a)}

対象元素	測定質量数	定量範囲, µg/L	繰返し精度, %	分離濃縮法
B	11, 10	0.5~500	2~10	-
Cu	63, 65	0.5~500	2~10	キレート樹脂による固相抽出法
Zn	66, 68, 64	0.5~500	2~10	キレート樹脂による固相抽出法
Pb	208, 206, 207	0.3~500	2~10	キレート樹脂による固相抽出法
Cd	111, 114	0.3~500	2~10	キレート樹脂による固相抽出法
Mn	55	0.5~500	2~10	-
Fe	56, 54	5~5 000	2~10	キレート樹脂による固相抽出法
Al	27	0.5~500	2~10	-
Ni	60, 58	0.5~500	2~10	キレート樹脂による固相抽出法
Co	59	0.5~500	2~10	キレート樹脂による固相抽出法
Be	9	0.5~500	2~10	-
As	75	0.5~500	2~10	水素化物発生法
Bi	209	0.3~500	2~10	-
Cr	53, 52, 50	0.5~500	2~10	鉄共沈除去法
Se	82, 77, 78	0.5~500	2~10	水素化物発生法
V	51	0.5~500	2~10	-
Sb	121, 123	0.5~500	2~10	水素化物発生法
Sn	118, 120	0.5~500	2~10	-
Mo	95, 98	0.5~500	2~10	-
W	182, 184	0.5~500	2~10	-
U	238	0.05~50	2~10	-
Ga ^{b)}	71, 69	-	-	-
Y ^{b)}	89	-	-	-
In ^{b)}	115	-	-	-
Tl ^{b)}	205	-	-	-
Bj ^{b)}	209	-	-	-

注^{a)} 装置及び測定条件によって異なる。注^{b)} 内標準元素

39

ICP質量分析法

表4.12 - 検量線用標準液, その採取量及びグループ分けの例

対象元素	定量範囲 µg/L	検量線用標準 液の濃度 mg/L	全量フラスコ100 mLへの採取量 mL	混合標準液の グループ分け
ほう素 (B)	0.5~500	1	0.05~50	G1 (水又は0.1 mol/L~0.5 mol/Lの硝酸)
銅 (Cu)	0.5~500	1	0.05~50	
亜鉛 (Zn)	0.5~500	1	0.05~50	
鉛 (Pb)	0.3~500	0.1	0.3~5	
		1	0.5~50	
カドミウム (Cd)	0.3~500	0.1	0.3~5	
		1	0.5~50	
マンガン (Mn)	0.5~500	1	0.05~50	
鉄 (Fe)	5~5 000	10	0.05~50	
アルミニウム (Al)	0.5~500	1	0.05~50	
ニッケル (Ni)	0.5~500	1	0.05~50	
コバルト (Co)	0.5~500	1	0.05~50	
ベリリウム (Be)	0.5~500	1	0.05~50	
ひ素 (As)	0.5~500	1	0.05~50	
ビスマス (Bi)	0.3~500	0.1	0.3~5	
		1	0.5~50	
クロム (Cr)	0.5~500	1	0.05~50	
セレン (Se)	0.5~500	1	0.05~50	
バナジウム (V)	0.5~500	1	0.05~50	
アンチモン (Sb)	0.5~500	1	0.05~50	
すず (Sn)	0.5~500	1	0.05~50	
モリブデン (Mo)	0.5~500	1	0.05~50	
タングステン (W)	0.5~500	1	0.05~50	
ウラン (U)	0.05~50	0.1	0.05~50	G3 (1 mol/L~3 mol/Lの塩酸)
				G4 (0.1 mol/L~0.5 mol/Lの硝酸)

40

工業用水のFeの試験法にICP-MSを採用

$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O} \Rightarrow ^{56}\text{Fe}$ に干渉
 $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$, $^{40}\text{Ca}^{14}\text{N} \Rightarrow ^{54}\text{Fe}$ に干渉 } **これまでFeの試験法に未採用**



- コリジョンセル・リアクションセルにより干渉除去が可能に
- 水道水質基準の試験法にICP-MSを採用

工業用水の試験法にICP-MSを採用 (工場排水には未採択)

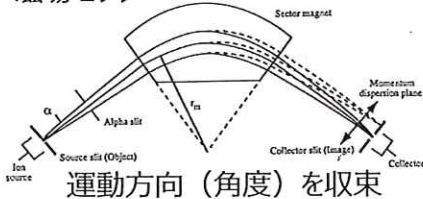
- 磁場形二重収束質量分析計, 又はコリジョンセル若しくはリアクションセルを備えたICP質量分析計を使用
- ^{54}Fe には ^{54}Cr の干渉があるので, ^{54}Cr と ^{52}Cr (又は ^{54}Cr と ^{53}Cr)の同位体比が一定であることを利用した補正式で補正。FeとCrを含む混合標準液で検量線を作成する場合にも補正が必要。
- 内標準元素には, Feと質量数の近いGa, Yなどが適している。

41

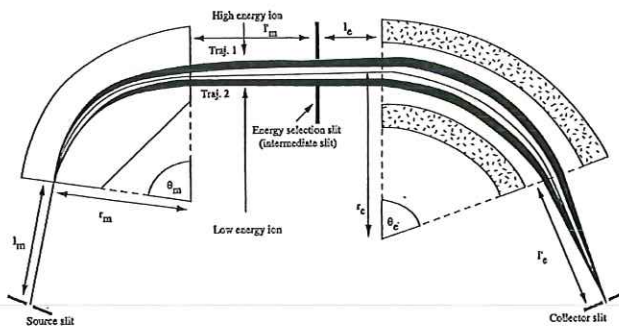
磁場形二重収束質量分析計

ICPから出射するイオン： 運動方向と運動エネルギーがバラバラ

磁場セクター



静電場セクター



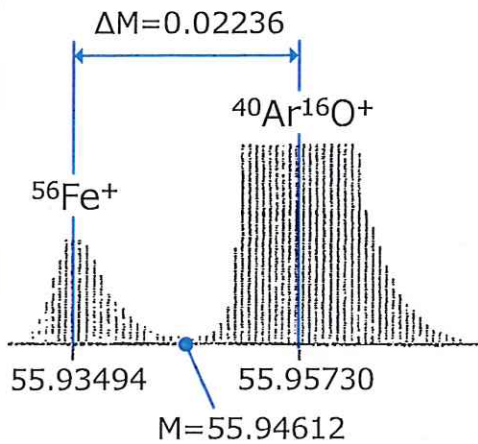
二重収束型質量分析計 (逆配置ニア・ジョンソン型：磁場-静電場)

42

磁場形二重収束質量分析計による高分解能測定

スペクトル干渉分離に必要な分解能

分解能 = $M/\Delta M$



N.M.Reed, R.O.Cairns, R.C.Hutton, Y.Takaku,
J.Anal.At.Spectrom., 9, 881-896 (1994).

測定イオン	干渉イオン	分解能
54Fe^+	$40\text{Ar}^{14}\text{N}^+$	2100
	$40\text{Ca}^{14}\text{N}^+$	2100
	54Cr^+	74000
56Fe^+	$40\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	2500
	$40\text{Ca}^{16}\text{O}^+$	2500

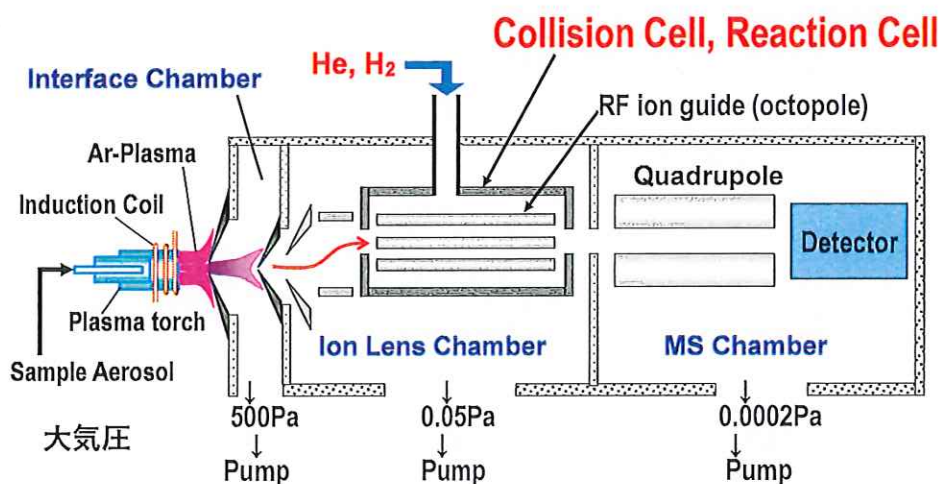
補正式 (混合標準液も)

$$I(^{54}\text{Fe}) = I_{54} - (A_{54}/A_{52}) \times f_{54/52} \times I_{52}$$

$I(^{54}\text{Fe})$:	^{54}Fe の指示値
I_{54} :	m/z 54における指示値
I_{52} :	m/z 52における指示値
A_{52} :	^{52}Cr の同位体存在度
A_{54} :	^{54}Cr の同位体存在度
$f_{54/52}$:	m/z 54と52に対する質量差別効果の係数

43

コリジョンセル・リアクションセル搭載型 ICP-MSの構成



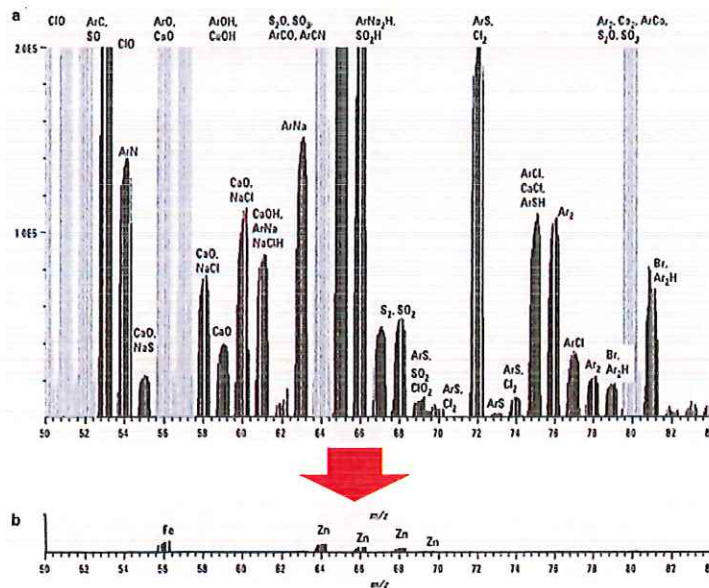
イオンレンズ室にセルを挿入し、ガス導入ラインを追加

アジレント社より資料提供

44

コリジョンセルによるスペクトル干渉低減の例

試料溶液：1% HNO₃, 1% HCl, 1% H₂SO₄, 1% ブタン-1-オール,
100 mg/L Na, and 100 mg/L Ca



ガスなし

コリジョン
(Heガス)

アジレント社アプリケーション資料

45

コリジョンセル/リアクションセル内の物理化学現象

1. 弾性衝突によるイオン運動エネルギーの低下

例：Ar⁺がH₂に90度の角度で衝突すると、約9%低下。
15回衝突すると、元の24%のエネルギーになる。

2. イオン分子反応

例：Ar⁺ + H₂ → ArH⁺ + H (85%) k=5.7×10⁻¹⁰ cm³/s
ArH⁺ + H₂ → H₃⁺ + Ar (100%) k=8.9×10⁻¹⁰ cm³/s

3. 電荷移動 (チャージトランスファー)

例：Ar⁺ + H₂ → H₂⁺ + Ar (15%) k=8.6×10⁻¹⁰ cm³/s

4. 衝突誘起解離 (Collision induced dissociation, CID)

衝突のエネルギーが分子の内部エネルギーに変換され、その値が結合解離エネルギー-D₀より大きいと起こる。

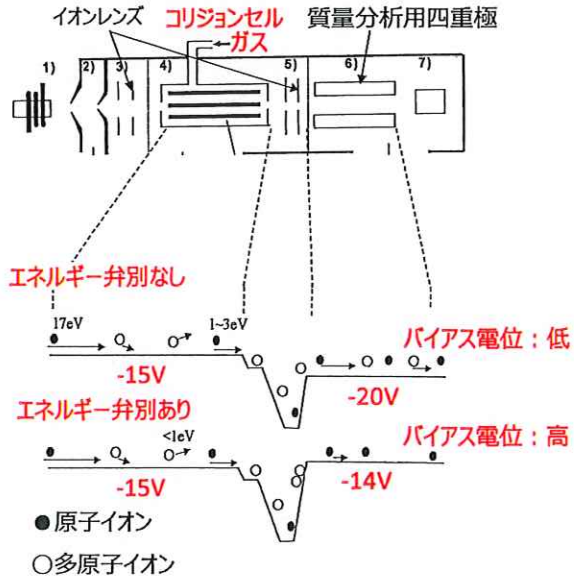
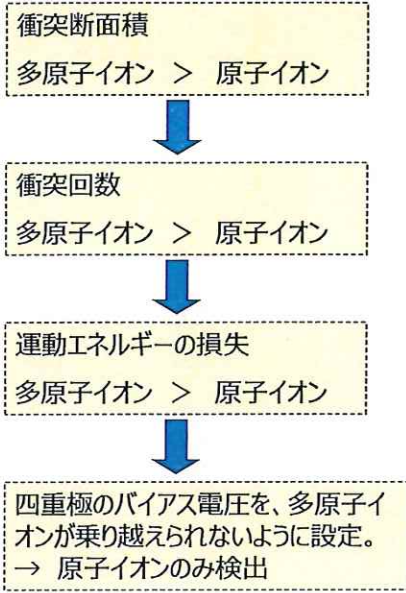
例：⁴⁰Ar¹⁶O⁺ + He → ⁴⁰Ar + ¹⁶O + He

ArO⁺ (D₀=0.5eV), Ar₂⁺ (D₀=1.3 eV), ArH⁺ (D₀=4 eV)

46

コリジョンセル/リアクションセルによるスペクトル干渉の低減

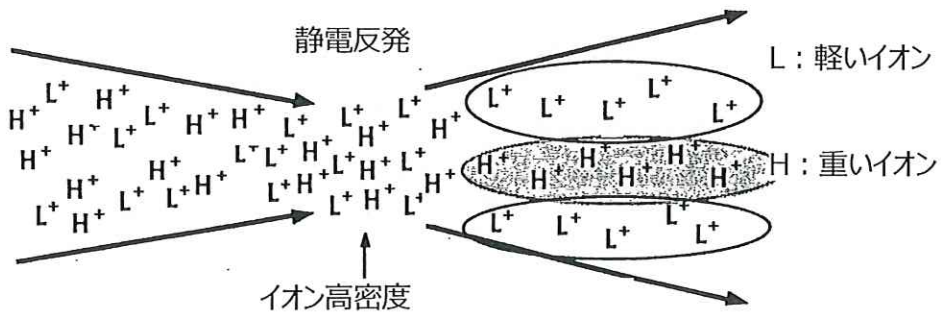
運動エネルギー弁別による方法 (Energy Discrimination)



47

スペースチャージ (空間電荷) 効果

スペクトル干渉ではなく、マトリックス干渉。感度 (検量線の傾き) に影響。



スキマーコンの後ろで、イオンビームから電子が拡散し、全体が正電荷となる

正の空間電荷により軽イオンは外側に弾かれ、イオンレンズの透過率が低下

空間電荷効果による干渉は、 m/z に依存

内標準元素には質量数の近いものを用いる

48

用語の変更

定量範囲：これまで「最終溶液中の濃度で示す」としていたが、JIS K 0211（化学分析用語）では、前処理後の装置にかける溶液を「測定用試料」と定義しているため、「測定用試料中の濃度で示す。」に変更した。また、キレート滴定法と吸光度分析法では、これまで質量で示していたが、濃度でも記すこととした。

ICP質量分析法に関する用語：これまで「質量／電荷数」としていたが、「質量電荷数比」に変更した。

水素化物発生法：これまで水素よりセレンの電気陰性度が高いため水素化合物発生法としていたが、分析化学では国際的にもJIS K 0211でも水素化物発生法としているため、水素化物発生法に統一した。

操作ブランク測定：これまで、試料及び標準液ともに「空試験」と記載していたが、両者は内容が異なるため、標準液に対しては「検量線用ブランク溶液として」という記載に変更した。

49

試験項目及び定量範囲の変更

項目	測定方法	JIS K 0102:2019	JIS K 0102-3	説明	
ほう素	ICP発光分光分析法	0.02 mg/L～8 mg/L	0.02 mg/L～10 mg/L	B, Fe, Mnの排出基準が10 mg/Lであるため、定量の上限を引き上げた。	
鉄		0.01 mg/L～5 mg/L	0.01 mg/L～10 mg/L		
マンガン		0.01 mg/L～5 mg/L	0.01 mg/L～10 mg/L		
アルミニウム		0.08 mg/L～4 mg/L	0.08 mg/L～5 mg/L		他の元素と同様に定量の上限を5 mg/Lに引き上げた。
モリブデン		0.04 mg/L～4 mg/L	0.04 mg/L～5 mg/L		
バナジウム		0.02 mg/L～2 mg/L	0.02 mg/L～5 mg/L		
クロム		0.02 mg/L～4 mg/L	0.01 mg/L～5 mg/L		
すず	0.4 mg/L～2 mg/L	0.1 mg/L～5 mg/L			
クロム (VI)	ジフェニルカルバジド吸光度分析法	2 µg～50 µg	0.5 µg～50 µg (0.01 mg/L～1 mg/L)	環水企第92号通達において、人の健康の保護に関する環境基準において六価クロムの報告下限値が環境基準値 (0.02 mg/L以下) の1/2以下に設定することが望ましいとされている。このため、定量下限値を変更した。	
アンチモン	水素化物発生原子吸光分析法	4 µg/L～20 µg/L	4 µg/L～50 µg/L	検量線の直線性を考慮して上限を引き上げた。	
セレン	水素化物発生原子吸光分析法	2 µg/L～12 µg/L	2 µg/L～50 µg/L	検量線の直線性を考慮して上限を引き上げた。	
	水素化物発生ICP発光分光分析法	1 µg/L～20 µg/L	1 µg/L～50 µg/L	—	
アルキル水銀	ガスクロマトグラフィー	0.5 µg/L以上 (試料換算)	0.5～10 µg/L (試料換算)	—	

50

元素別の主な変更点

ほう素	アゾメチンH吸光光度分析法の発色操作を正確に記述
	全量フラスコについて、ソーダ石灰ガラス、石英製だけでなく、 合成樹脂製も使用できるように変更
	流れ分析法（アゾメチンH吸光光度分析法）を新たに追加
カドミウム	トリオクチルアミン溶媒抽出法、イオン交換樹脂固相抽出法を行う前に「 試料に塩酸を加え、約10分間煮沸する 」操作を追記
鉄	工業用水の試験方法にICP-MSを採用
アルミニウム	ICP-OESの8-キリノール溶媒抽出に溶媒を有害な クロロホルムから3-メチル-1-ブタノールに変更
アンチモン	水素化物発生法の塩酸とチオ尿素による 予備還元操作に時間を追記
全クロム	フレイムAASとICP-OESの標準液の酸として硝酸のほか、 塩酸を追加
クロム(VI)	ジフェニルカルバジド吸光光度分析法の 定量下限値を0.01 mg/Lに変更。光路長50 mmの吸収セルの使用を追記。
	LC/ICP-MSでは、クロム廃液量削減のため、 標準液の調製量を減量

51

元素別の主な変更点（続き）

水銀	JIS K 8139 [塩化水銀(II) (試薬)]の廃止に伴い、標準液の調製方法を変更
	添加回収率を求める操作を、標準液の濃度を高くして添加量を少なくする操作に修正（濃度10倍、添加量1/10）
セレン	電気陰性度の観点から 水素化物発生法 としていたが、 水素化物発生法に変更 。ただし、セレン化水素はそのまま。
	硫酸白煙処理で、セレンの揮散 (SeO ₂ として) を防ぐため、 180 °C以下で加熱することを追記
	水素化物発生法の測定用試料の塩酸濃度を6 mol/L→4.8 mol/Lに変更
ウラン	キレート樹脂固相抽出法で、CyDTAによる マスキング時間を、Fe, Alを多量に含む場合は約5時間、それ以外は約30分間とすることを追記

52

修正（ほう素のICP発光分光分析）

5.5.7 測定操作における留意事項の b)

(誤) ほう素の測定波長249.773 (I) nmの近傍には、**249.654 nm及び249.700 nm**の鉄による発光線があるため、鉄の濃度が高く、分光干渉が著しい場合には、別の発光線208.959 (I) nmを用いるとよい。



249.654 nm及び249.700 nmの鉄による発光線による分光干渉は、ほう素の249.678 (I) nmに対するもの

(正) ほう素の測定波長249.773 (I) nmの近傍には、**249.782 (II) nm**の鉄による発光線があるため、鉄の濃度が高く、分光干渉が著しい場合には、別の発光線208.959 (I) nmを用いるとよい。

53

水素キャリアーガスの取扱いについて

GCとGC-MS：Heガスの供給不足に対応するため、H₂ガスも使用可とした。H₂ガスは空気と混合して引火爆発（爆発限界4%）しやすく、H₂ガスが使用できない機器もあるため、機器メーカーに確認し適切な対策をとることとした。

解説に以下の注意点を記載

- 1) 水素供給源から機器までの配管に漏れがないことを、リークディテクター等によって確認する。
- 2) キャリヤーガス、セプタムパージガス、スプリットガス、真空ポンプ等からの排気ガスが室外に排気されていることを確認する。
- 3) キャピラリーカラムの接続不良や破損、亀裂などでガスクロマトグラフオープン内に水素が漏れると爆発の危険性があるため、接続を丁寧に行い、漏れのないことを確認する。
- 4) 機器の設置環境に十分な換気機能があることを確認する。水素は空気より軽く、天井付近に滞留しやすいため、水素検知器等を天井付近に設置し、水素が漏れた場合に警報が出るようにしておくことよい。
- 5) 機器を稼働しないときは水素ガスポンプの元栓を閉める。なお、水素ガスポンプの代わりに、ガスポンプに比べて水素貯蔵量が少なく、停電時にも水素発生が停止するなどの点から安全性に優れた水素ガス発生装置をできるだけ利用することが推奨される。

54

今回のJIS制定と規制法との関係

現行(旧)規格は各種規制法に引用されているが、その規制法において、新JISへの切り換えがどの時点で行われるのかは、個々の規制法で検討されるものと理解



現時点 (2023.1.26) では、まだ、旧JIS K 0102が引用されている

55

六価クロムの基準値見直しについての第6次報告案

水道水質基準の見直し：

平成 30 年 9 月に、内閣府食品安全委員会において、六価クロムの TDI (耐容一日摂取量) が $1.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/日と評価されたことを受けて、令和 2 年 4 月に水道水質基準の基準値が $0.05 \text{ mg}/\text{L}$ から $0.02 \text{ mg}/\text{L}$ に改正された。



水質環境基準の見直し：

六価クロムの TDI $1.1 \mu\text{g}/\text{kg}$ 体重/日に対し、水の飲用に係る寄与率を 60%、体重 50 kg、1 日当たりの摂取量 $2 \text{ L}/\text{日}$ として、基準値を $0.02 \text{ mg}/\text{L}$ とした。

項目名	新たな基準値	現行の基準値
六価クロム	$0.02 \text{ mg}/\text{L}$以下	$0.05 \text{ mg}/\text{L}$ 以下

56

六価クロム [Cr(VI)] の測定方法の改正案

JIS K 0102	環境庁告示59号 (現在)	環境庁告示59号 (改正案)
65.2.1 ジフェニルカルバジド吸光光度法	○	○
65.2.2 フレーム原子吸光法 (鉄共沈によるCr(III)の除去)	○	
65.2.3 電気加熱原子吸光法 (鉄共沈によるCr(III)の除去)	○	○
65.2.4 ICP発光分光分析法 (鉄共沈によるCr(III)の除去)	○	○
65.2.5 ICP質量分析法 (鉄共沈によるCr(III)の除去)	○	○
65.2.6 流れ分析法	○	○
65.2.7 液体クロマトグラフICP 質量分析法		

57

六価クロムの測定方法

施行期日：令和4年4月1日

旧	新
<p>日本産業規格 K0102 (以下「規格」という。) 65.2 (規格 65.2.7 を除く。) に定める方法 (ただし、規格 65.2.6 に定める方法により汽水又は海水を測定する場合にあつては、日本産業規格 K0170-7の7の a) 又は b) に定める操作を行うものとする。)</p>	<p>日本産業規格 K0102 (以下「規格」という。) 65.2 (規格 65.2.2 及び 65.2.7 を除く。) に定める方法 (ただし、次の1から3までに掲げる場合にあつては、それぞれ1から3までに定めるところによる。)</p> <p>1 規格 65.2.1 に定める方法による場合 原則として光路長 50mm の吸収セルを用いること。</p> <p>2 規格 65.2.3、65.2.4 又は 65.2.5 に定める方法による場合 (規格 65. の備考 11 の b) による場合に限る。) 試料に、その濃度が基準値相当分 (0.02mg/L) 増加するように六価クロム標準液を添加して添加回収率を求め、その値が 70~120% であることを確認すること。</p> <p>3 規格 65.2.6 に定める方法により汽水又は海水を測定する場合 2 に定めるところによるほか、日本産業規格 K0170-7の7の a) 又は b) に定める操作を行うこと。</p>

58

最近のトピックスから

一般財団法人化学物質評価研究機構
四角目 和広

1. SI 接頭語の追加

k (キロ) や m (ミリ) などの SI 接頭語は、これまで 10^{24} から 10^{-24} の範囲で定められていましたが、2022 年 11 月の第 27 回国際度量衡総会 (CGPM) で 10^{30} 、 10^{27} 、 10^{-27} 、 10^{-30} を表す Q (クエタ)、R (ロナ)、r (ロント)、q (クエクト) の 4 つを新たに追加することが決定されました。

詳細は以下 URL をご確認ください。

(NMIJ ホームページより)

https://unit.aist.go.jp/nmij/info/SI_prefixes/indexS.html

編集後記

新型コロナウイルス感染症は、落ち着きを見せていますが、皆さま いかがお過ごしでしょうか。会報第 94 号をお届けいたします。

本号では、3 月 17 日に開催されました令和 4 年度 標準物質協議会講演会の資料を掲載しました。諸事情により、当日ご参加いただけなかった会員の皆様方にも当日のご講演内容をお知らせいたします。今号は、田尾様のご講演資料を掲載しました。

工業用水試験法と工場排水試験法の統合の経緯と技術的なポイントについてご紹介いただきました。個人的にも非常に馴染みのあった規格でしたので、興味深く拝聴させていただきました。

今回の講演会では、新型コロナウイルス感染症が落ち着きを見せていることから対面と Web のハイブリッド開催としました。Web 参加は便利ではあるものの、対面開催場所の雰囲気を感じにくいなど、ご不便をおかけしたのではと思っております。次回はもう少し対面での参加者を増やすことができればと思います。

皆様方のご協力によりまして第 94 号を発行することができました。引き続き、皆様からのご寄稿をいただきたく、よろしくお願い申し上げます。

(四角目)



(ヒアシンズ 埼玉県宮代町)

〒345-0043

埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野 1600 番地

一般財団法人化学物質評価研究機構内

標準物質協議会 事務局 四角目和広

Tel. 0480-37-2601 Fax. 0480-37-2521

E-mail shikakume-kazuhiro@ceri.jp