

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、5.3.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 ($n = \text{試験室数} \times \text{試料数}$)

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。

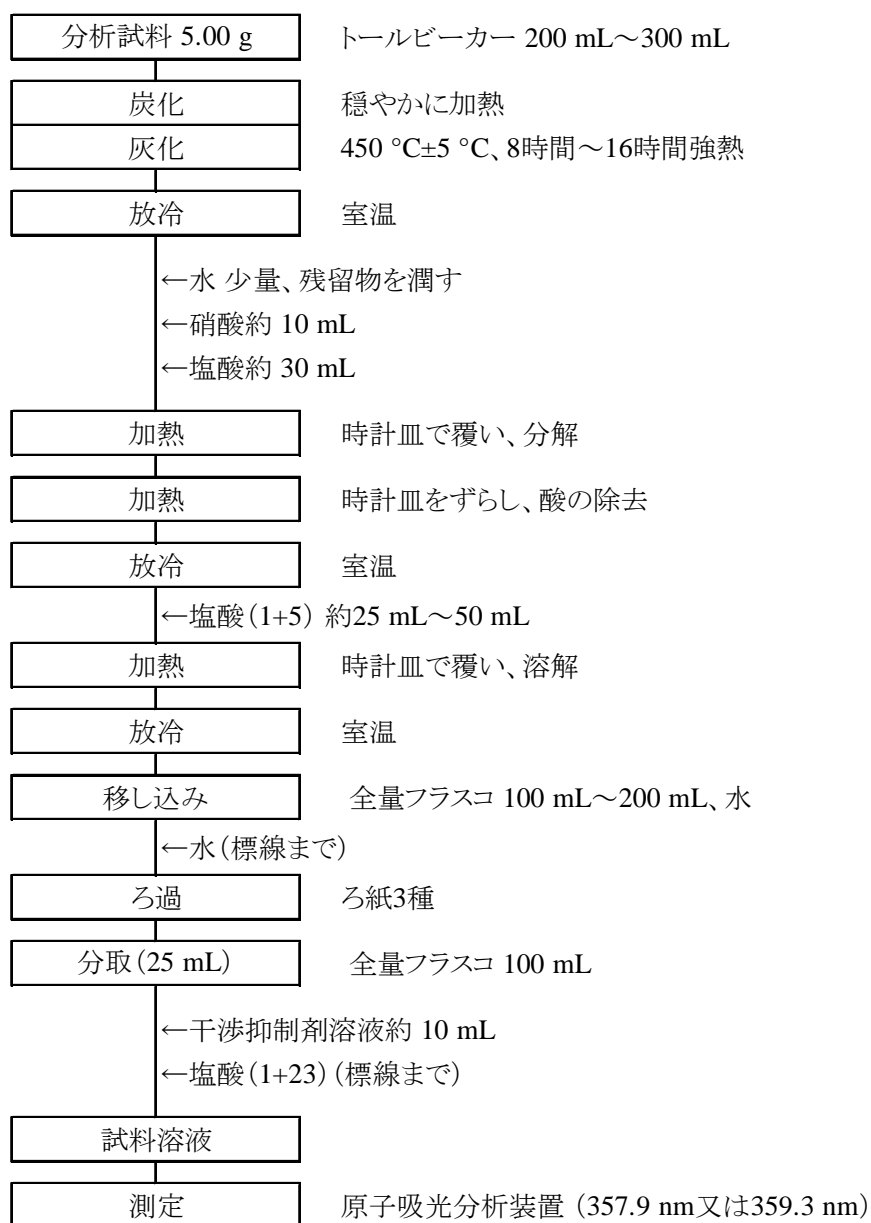


図 有機物を含む肥料中のクロム試験法フローシート

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 クロムの日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験	平均値 ²⁾	s_r ³⁾	RSD_r ⁴⁾	$s_{I(T)}$ ⁵⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁶⁾
	日数(T) ¹⁾	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)
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 ($n = \text{試験室数} \times \text{試料数}(2)$)

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)
- 2) 平原稔夫, 廣井利明, 石川智美: 有機物を含まない肥料中のクロムの測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **11**, 39~46 (2018)

(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。

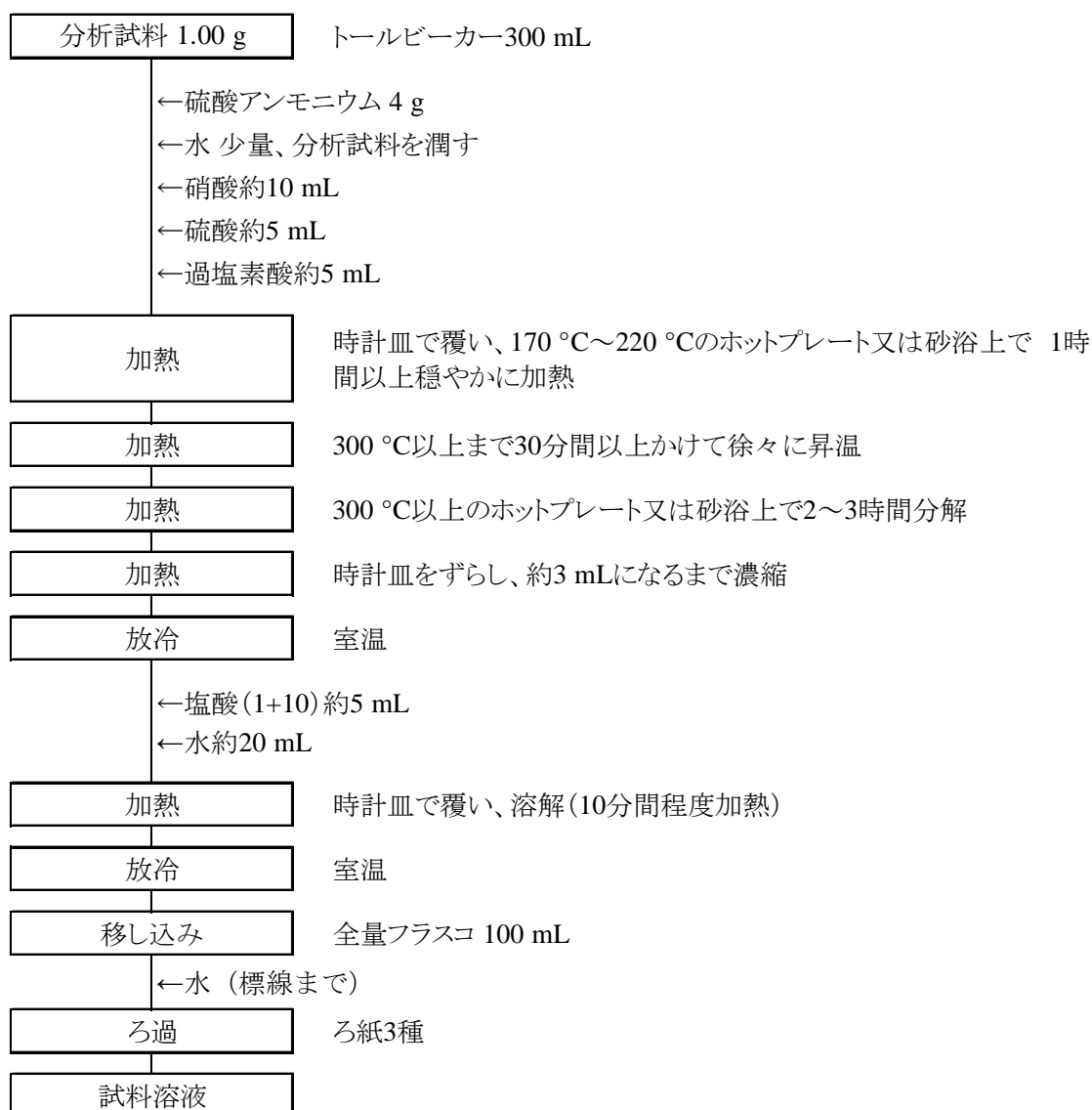


図1 熔融物、鉍さい等を主体とする肥料中のクロム試験法フローシート(抽出操作)

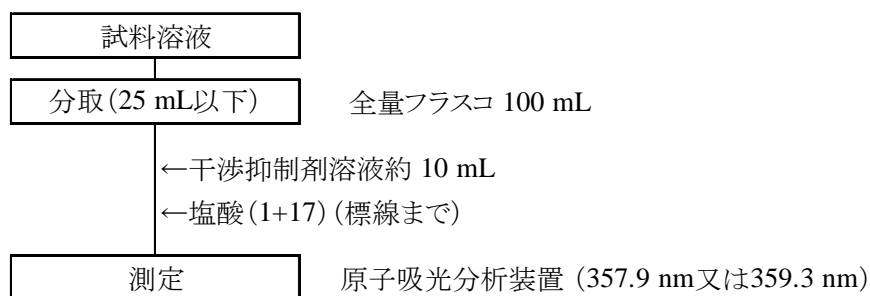


図2 熔融物、鉍さい等を主体とする肥料中のクロム試験法フローシート(測定操作)

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—空気フレイム⁽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 6. 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 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 クロムの日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験 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⁾ (%)
混合りん酸肥料	5	3966	96	2.4	107	2.7
化成肥料	5	542	6	1.1	9	1.6
鉍さいけい酸質肥料	5	288	7	2.4	13	4.4

- 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)×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⁾ (%)
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
 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) 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。

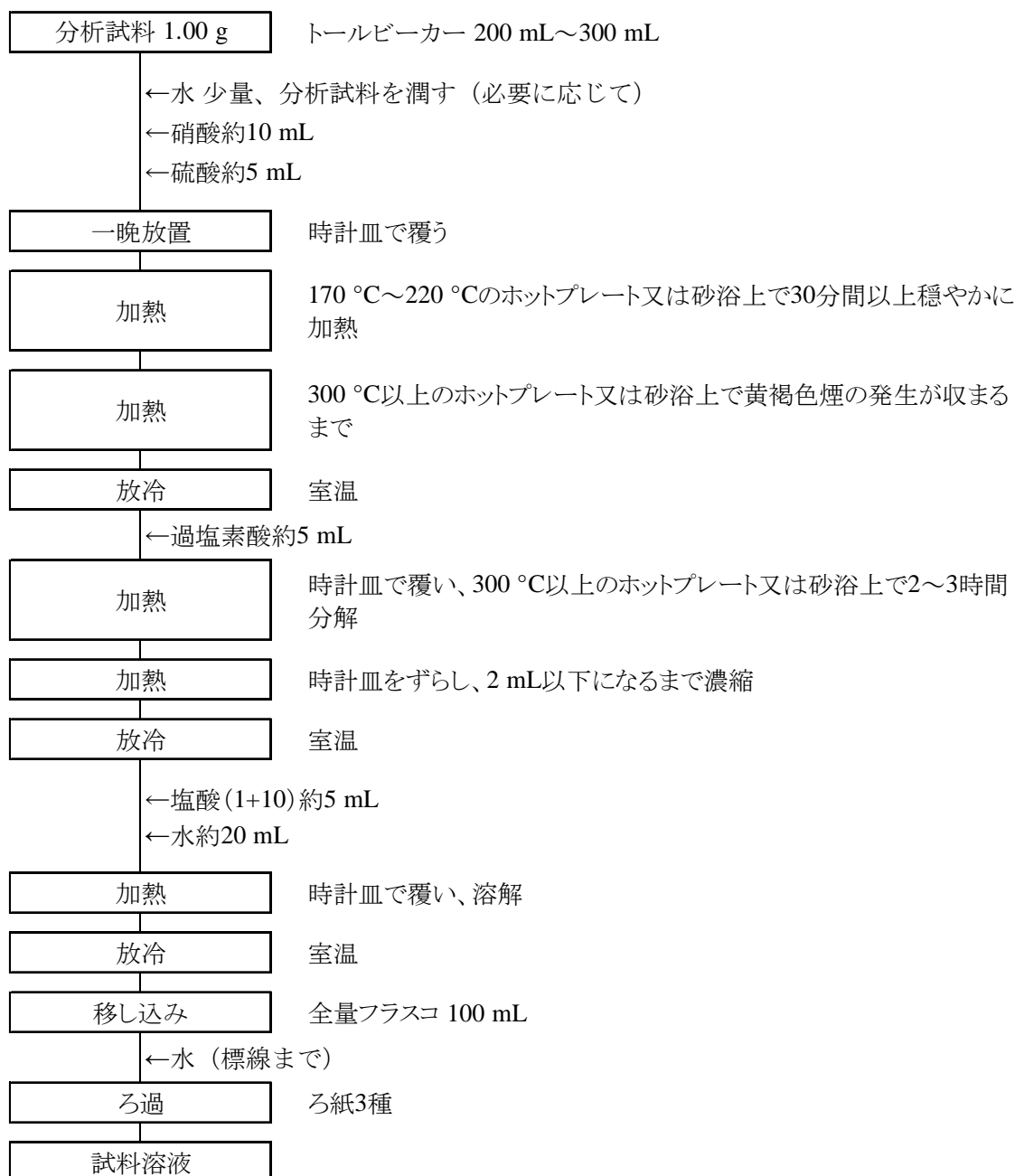


図1 焼成汚泥肥料及び有機物を含まない肥料中のクロム試験法フローシート (抽出操作)
(突沸する肥料は適用除外)

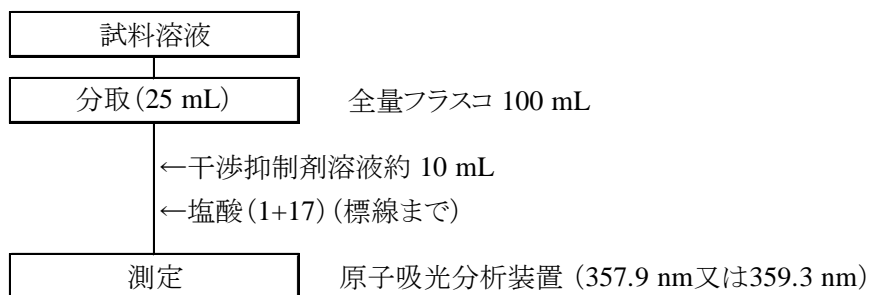


図2 焼成汚泥肥料及び有機物を含まない肥料中のクロム試験法フローシート(測定操作)
(突沸する肥料は適用除外)

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、5.3.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, 田淵 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。

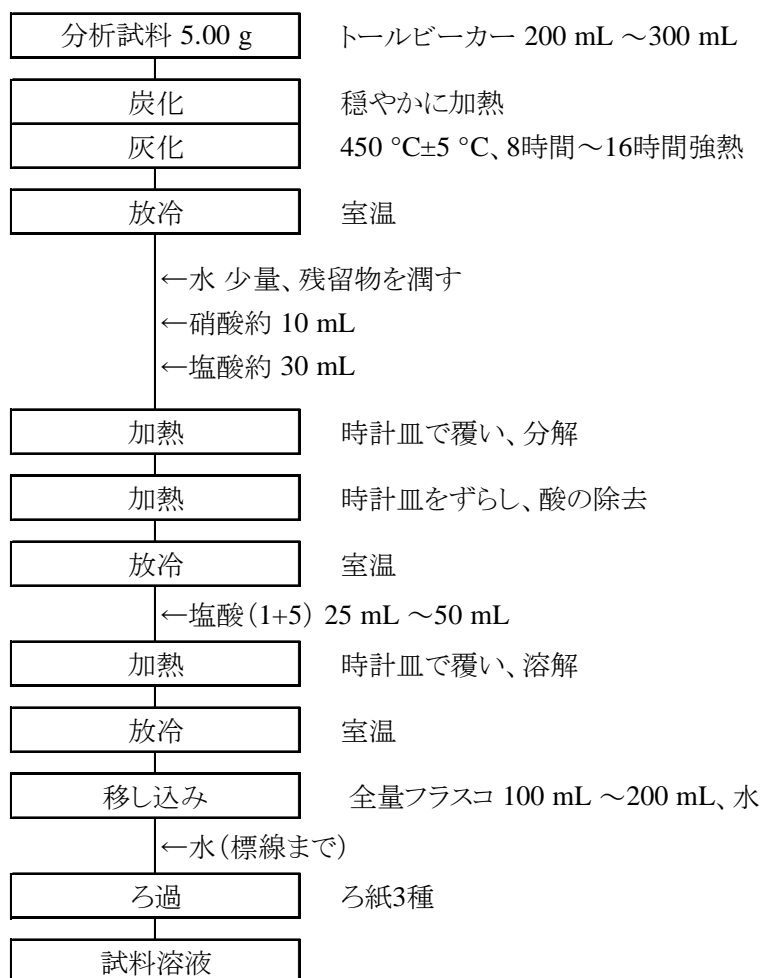


図1 汚泥肥料等中のクロム試験法フローシート(抽出操作)

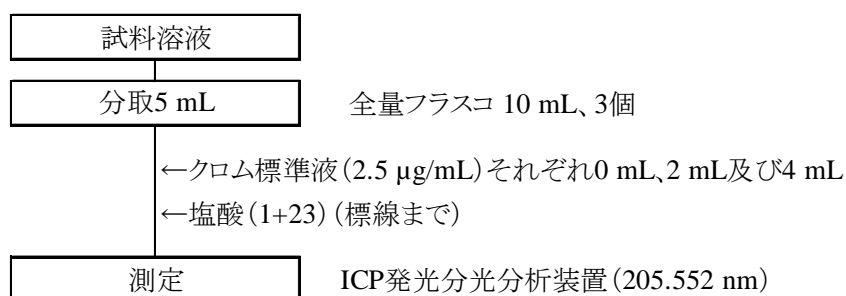


図2 汚泥肥料等中のクロム試験法フローシート(測定操作)

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 クロムの日を変えての反復試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	反復試験 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	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 K 0133 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。

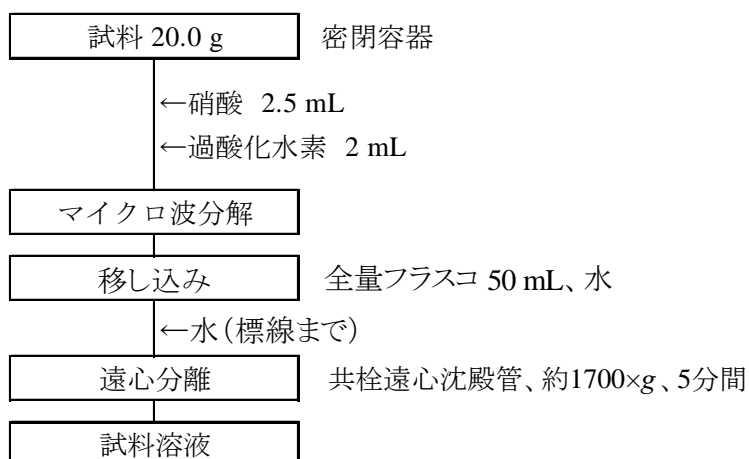


図1 液状汚泥肥料中のクロム試験法フローシート(抽出操作)

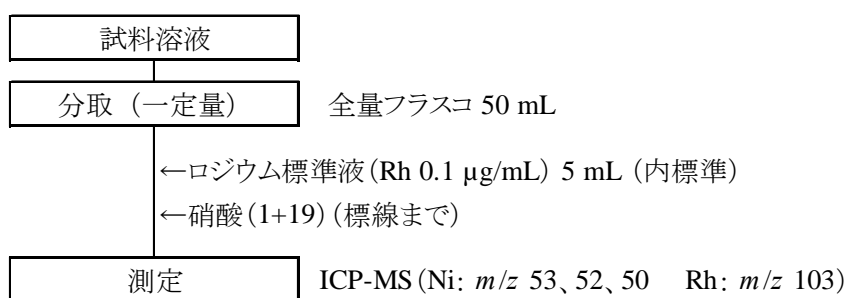


図2 液状汚泥肥料中のクロム試験法フローシート(測定操作)

5.5.f 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 5.5.f-2019 又は Cr.f-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、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 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 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) スカンジウム標準液(Sc 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなスカンジウム標準液(Sc 0.1 mg/mL)。
- f) スカンジウム標準液(Sc 10 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: スカンジウム標準液(Sc 0.1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、スカンジウム標準液(Sc 10 µg/mL)を調製する。
- g) スカンジウム標準液(Sc 100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: スカンジウム標準液(Sc 10 µg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、スカンジウム標準液(Sc 100 ng/mL)を調製する。
- 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 1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、クロム標準液(Cr 1 µg/mL)を調製する。
- j) 検量線用クロム標準液(Cr 10 ng/mL~100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: クロム標準液(Cr 1 µg/mL)の 1 mL~10 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、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~10 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: クロム標準液(Cr 100 ng/mL)の 1 mL~10 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- l) 検量線用空試験液⁽²⁾⁽³⁾: f)、g)、i)、j)及びk)の操作で使用した硝酸(1+19)。

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。

備考 1. (2)のスカンジウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなスカンジウム標準液(Sc 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて調製することもできる。

備考 2. (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。

備考 3. ICP-MS の測定において試料溶液又は検量線用標準液と内標準液を同時に導入しない場合は、j)、k)及び l)の操作において各溶液を調製する際、その溶液の容量の 1/10 容量のスカンジウム標準液(Sc 100 ng/mL)を加える。

備考 4. ICP-MS の検出方法としてパルス検出方式及びアナログ検出方式がある。それらを組み合わせた検

出方式の機種があるが、その切り替えにおいて測定値に影響がある場合、一方の検出方式で測定できるように適宜標準液と内標準液の濃度を変更してもよい。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

a) **ICP 質量分析計** JIS K 0133 に規定する誘導結合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 0.20 g をはかりとり、密閉容器に入れる。

b) 硝酸 10 mL、過酸化水素 1 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⁽⁴⁾。

d) $150 \sim 180^\circ\text{C}$ 程度で 10 分以上加圧・強熱⁽⁴⁾して分解する⁽⁵⁾。

e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁶⁾ 100 mL に移す。

f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁶⁾ 50 mL にとる。

g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁷⁾、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(4) マイクロ波分解装置条件例: 0 min (室温) → 10 min (150°C) → 10 min (150°C) → 40 min (室温), 初期出力 1400 W

(5) 着色した沈殿物など有機物の残存が認められる場合は硝酸 2 mL、過酸化水素 1 mL を加え、(4.1) c) ~ d) の操作を繰り返す。

(6) ポリプロピレン製等の容器で測定に影響しないもの。

(7) 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 5. (4.1) の操作は、5.3.d 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:質量/電荷数(m/z): 52

スカンジウム:質量/電荷数(m/z): 45

コリジョンセル: KED(運動エネルギー弁別)モード

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スカンジウム標準液(Sc 100 ng/mL)と共に誘導結合プラズマ中に噴霧し⁽⁸⁾、測定対象元素と内標準元素のそれぞれの質量/電荷数におけるイオン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 5 mL を全量フラスコ⁽⁶⁾ 50 mL にとり、水 5 mL を加え、標線まで硝酸(1+19)を加える⁽⁹⁾。

2) **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。

3) 空試験溶液を **1) ~ 2)**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。

4) 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) 検量線用標準液または検量線用空試験液の容量の 1/10 容量の内標準液を同時に導入する。

(9) 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、一定量を硝酸(1+19)で希釈する。

備考 6. ICP-MS の測定において試料溶液又は検量線用標準液と内標準液を同時に導入しない場合は、**c) 1)**及び**c) 3)**の操作において各溶液を調製する際、その溶液の容量の 1/10 容量のスカンジウム標準液(Sc 100 ng/mL)を加える。

備考 7. **c) 3)**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 8. 真度評価のため、汚泥肥料(17 点)を用いて ICP 質量分析法の測定値(y_i : 4.43 mg/kg~504 mg/kg)及びフレイム原子吸光法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=3.34+0.98x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。

精度評価のため、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、5 mg/kg 程度である。

表1 クロムの日を変えての反復試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	反復試験	平均値 ²⁾	s_r ³⁾	RSD_r ⁴⁾	$s_{I(T)}$ ⁵⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁶⁾
	日数(T) ¹⁾	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)
し尿汚泥肥料1	5	16.8	0.6	3.6	0.8	4.5
し尿汚泥肥料2	5	451	5	1.1	12	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)×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 9. ICP-MS では多元素同時測定が可能である。その場合は、**5.3.d 備考 9**を参照のこと。

備考 10. 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。スペクトル干渉を低減する手法として JIS K 0133 の磁場形二重収束質量分析計又はリアクションセルを用いることができる。

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

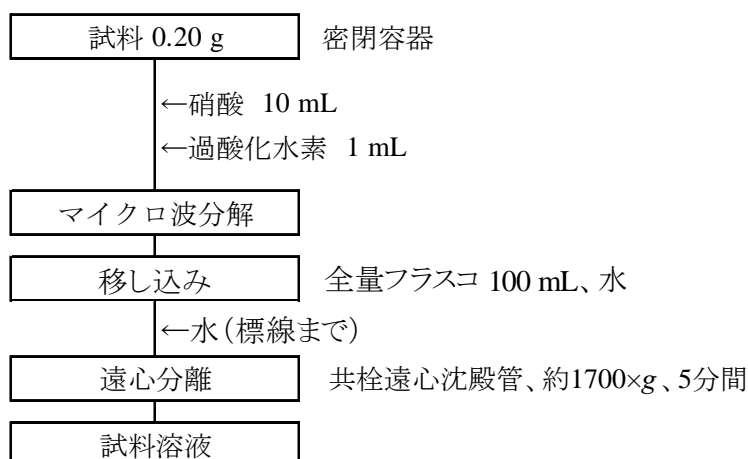


図1 固形汚泥肥料中のクロム試験法フローシート (抽出操作)

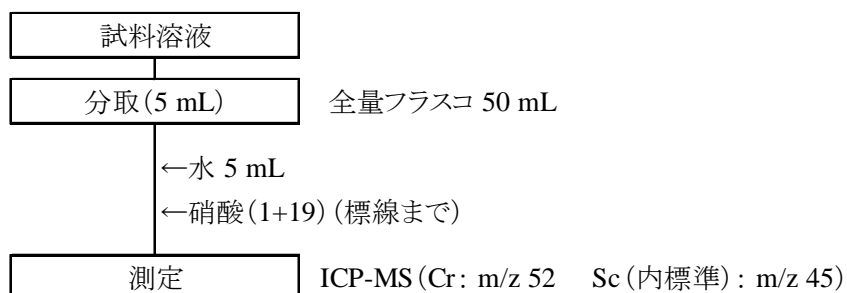


図2 固形汚泥肥料中のクロム試験法フローシート (測定操作)