

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 に移し入れ、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、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：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 ($n = \text{試験室数} \times \text{試料数}(2)$)

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 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) 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。

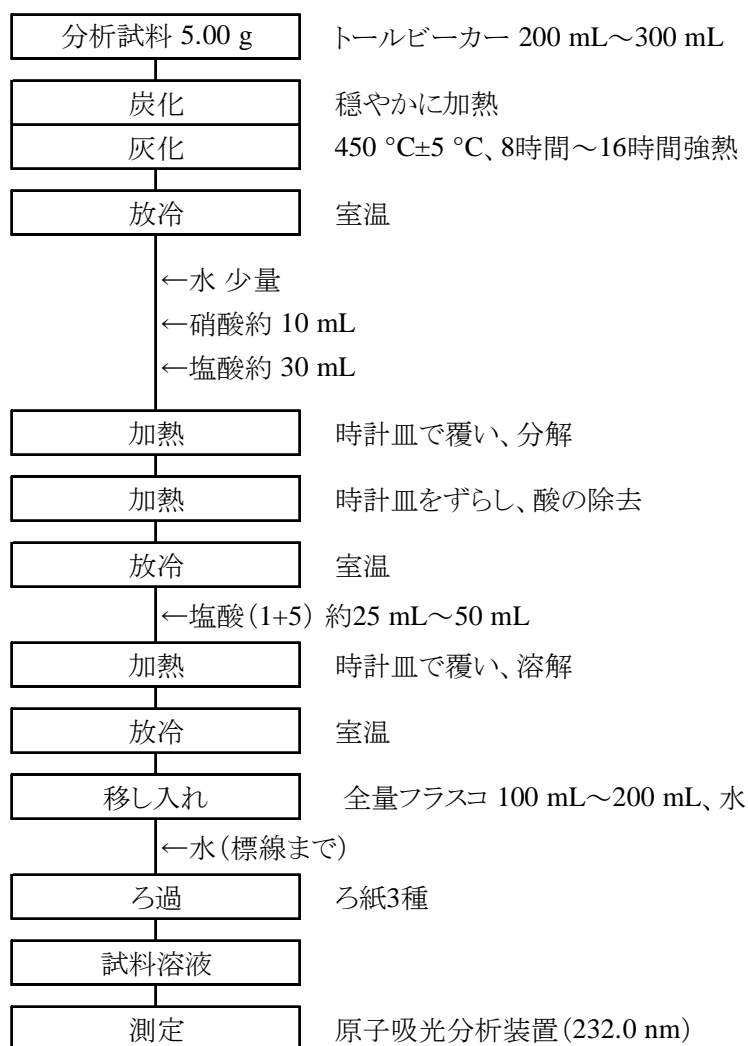


図 肥料中のニッケル試験法フローシート

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 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) **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。

備考 2. ICP-OES は任意の波長において得られる指示値が、光の観測方式(横方向及び軸方向)や分光器の種類によって変動するため、使用する機器に適した検量線の濃度範囲が異なる。よって事前に使用する機器に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製するとよい。

(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 に移し入れ、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 3. 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 4. (4.1) の操作は、5.4.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 5. 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 6. 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 6**を参照のこと。

備考 7. 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) 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。

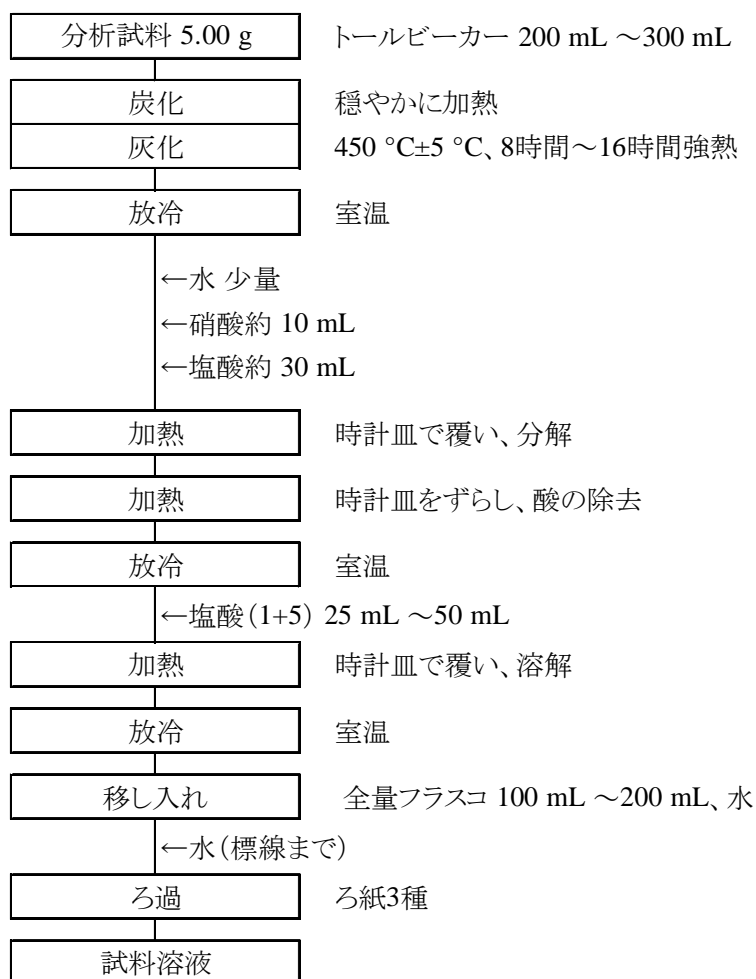


図1 汚泥肥料等肥料中のニッケル試験法フローシート(抽出操作)

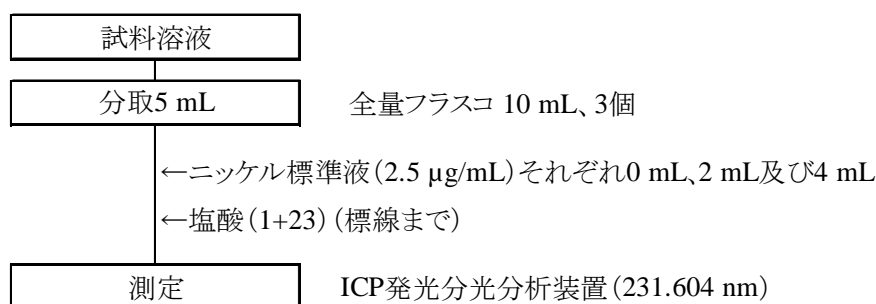


図2 汚泥肥料等肥料中のニッケル試験法フローシート(測定操作)

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 に移し入れる。
- 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 ニッケル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	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) × 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 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) 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。

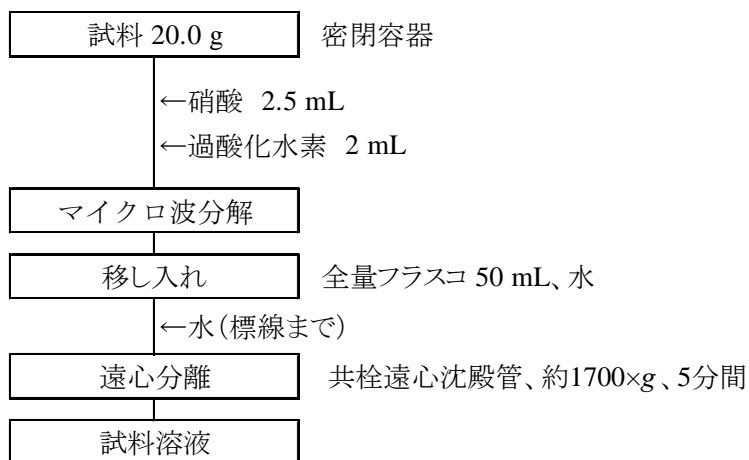


図1 液状汚泥肥料中のニッケル試験法フローシート(抽出操作)

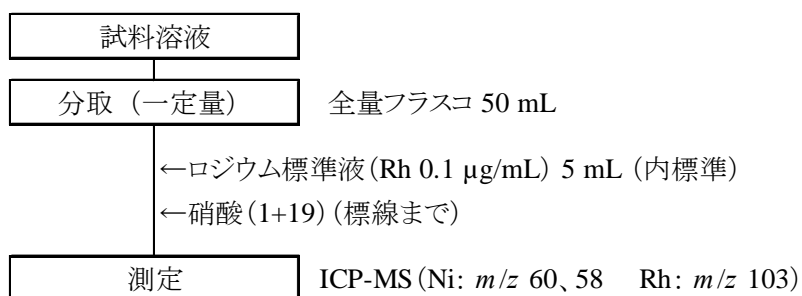


図2 液状汚泥肥料中のニッケル試験法フローシート(測定操作)

5.4.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 5.4.d-2019 又は Ni.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、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 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) ロジウム標準液(Rh 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 0.1 mg/mL)。
- f) ロジウム標準液(Rh 5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ロジウム標準液(Rh 0.1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 5 µg/mL)を調製する。
- g) ロジウム標準液(Rh 50 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ロジウム標準液(Rh 5 µg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 50 ng/mL)を調製する。
- h) 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)。
- i) ニッケル標準液(Ni 1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ニッケル標準液(Ni 1 µg/mL)を調製する。
- j) 検量線用ニッケル標準液(Ni 10 ng/mL~100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ニッケル標準液(Ni 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) 検量線用ニッケル標準液(Ni 1 ng/mL~10 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ニッケル標準液(Ni 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、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。

備考 1. (2)のロジウム標準液に換えて、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 又は 10 mg/mL)を用いて調製することもできる。

備考 2. (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。

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 容量のロジウム標準液(Rh 50 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 に移し入れる。

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。

ニッケル:質量/電荷数(m/z): 60

ロジウム:質量/電荷数(m/z): 103

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) 検量線用ニッケル標準液及び検量線用空試験液をロジウム標準液(Rh 50 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(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 容量のロジウム標準液(Rh 50 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 8. 汚泥肥料(19 点)を用いて ICP 質量分析法の測定値(y_i : 3.67 mg/kg~305 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 $y=3.48+0.97x$ であり、その相関係数(r)は 0.998 であった。

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、5 mg/kg 程度である。

表1 ニッケル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 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⁾ (%)
し尿汚泥肥料 1	5	13.2	0.3	2.5	0.5	4.1
し尿汚泥肥料 2	5	236	5	2.2	5	2.0

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。

参考文献

- 1) 坂井田里子, 大島舞弓, 青山恵介, 白井裕治: ICP-MS 法による肥料中有害成分の測定, 肥料研究報告, 12, 52~68 (2019)

(5) **ニッケル試験法フローシート** 固形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。

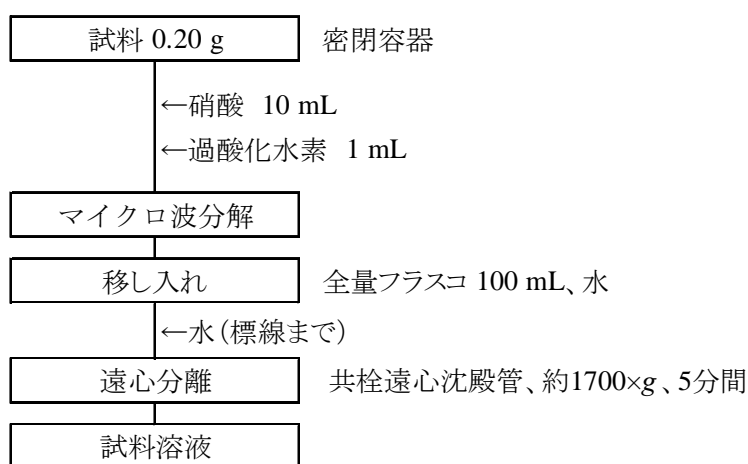


図1 固形汚泥肥料中のニッケル試験法フローシート (抽出操作)

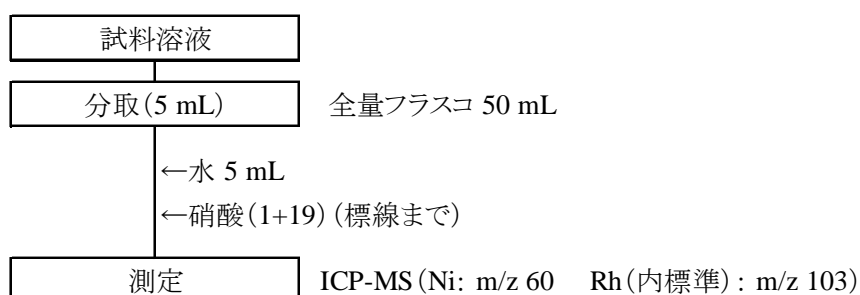


図2 固形汚泥肥料中のニッケル試験法フローシート (測定操作)