

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－王水分解で前処理した後、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 100 µg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 100 µg/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 100 µg/mL)の 2.5 mL～25 mL を 500 mL 全量フラスコに段階的にとり、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 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/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 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。
- 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、水で 100 mL～200 mL 全量フラスコに移し入れ、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 100 mL 全量フラスコ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) の操作を実施しなくてもよい。

備考 3. (4.1) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(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 程度と推定された。

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(1)	56.9	1.1	4.6
下水汚泥肥料b	11(1)	21.8	2.2	3.9
汚泥発酵肥料a	11(1)	28.9	1.3	6.4
汚泥発酵肥料b	11(1)	28.5	1.8	4.4
汚泥発酵肥料c	12(0)	58.3	1.6	4.4

1) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)

3) 併行相対標準偏差

2) 平均値(n =有効試験室数×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 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。

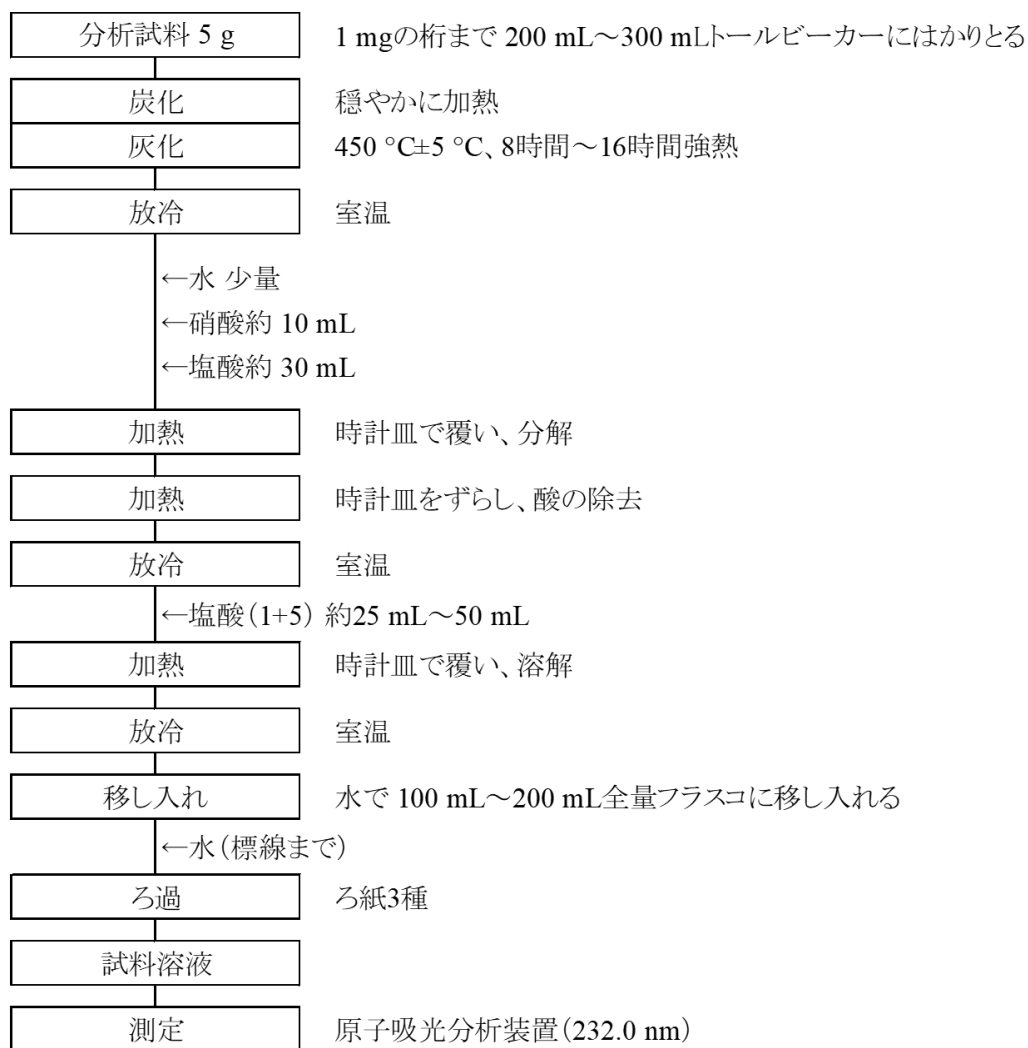


図 肥料中のニッケル試験法フローシート

5.4.b ICP 発光分光分析法(標準添加法)

(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-王水分解で前処理した後、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 100 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 100 µg/mL)。
- e) ニッケル標準液(Ni 2.5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾: ニッケル標準液(Ni 100 µg/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 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/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: 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 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL~300 mL トールビーカーに入れる。
- 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、水で 100 mL～200 mL 全量フラスコに移し入れ、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 100 mL 全量フラスコ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)**の操作を実施しなくてもよい。

備考 4. (4.1)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(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 10 mL 全量フラスコにとる。
- 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 10 mL 全量フラスコにとり、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. **b)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 程度と推定された。

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。

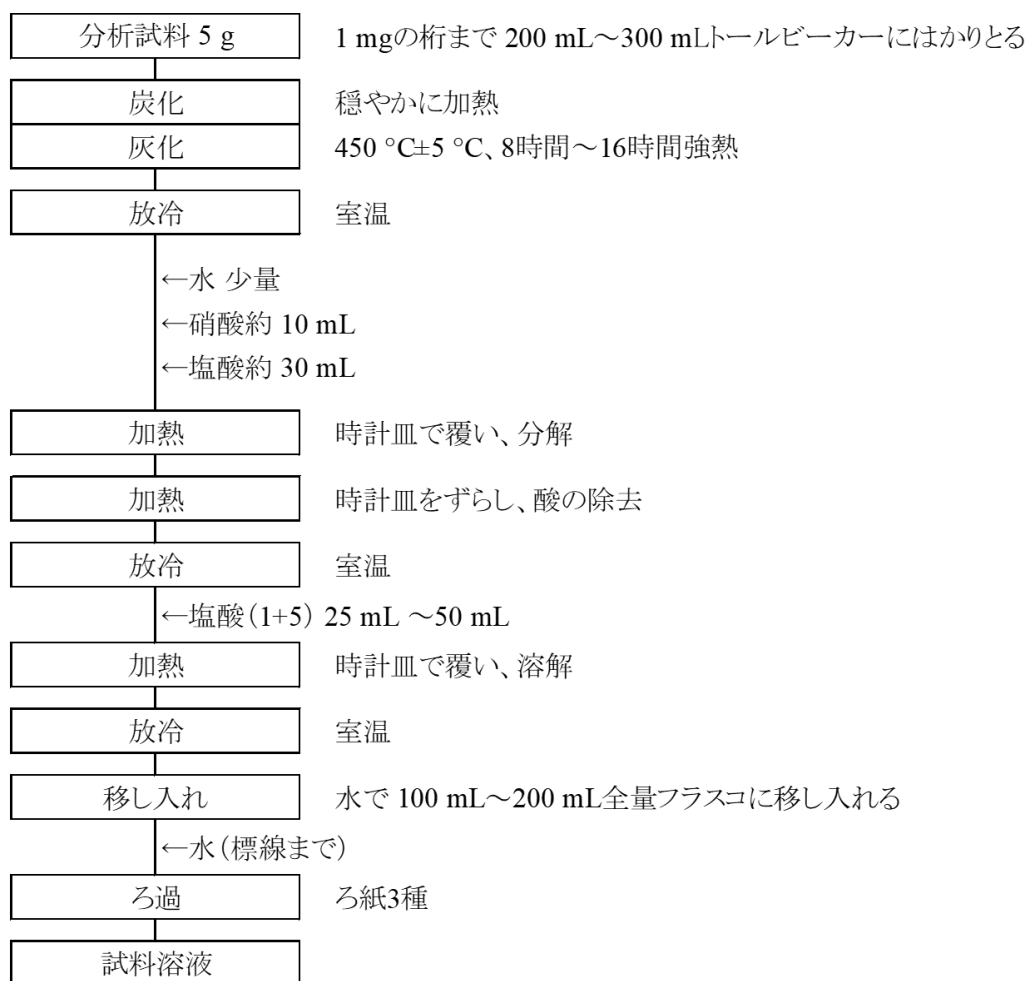


図1 汚泥肥料等肥料中のニッケル試験法フローシート(抽出操作)

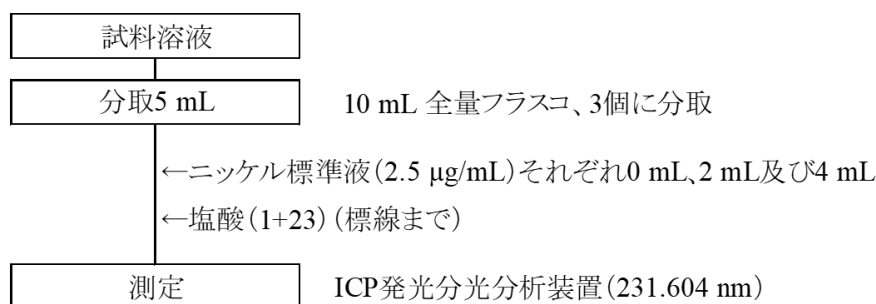


図2 汚泥肥料等肥料中のニッケル試験法フローシート(測定操作)

5.4.c ICP 質量分析法

(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 D であり、その記号は 5.4.c-2021 又は Ni.c-2 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分解し、ICP 質量分析計(ICP-MS)に導入し、ニッケル及び内標準元素(ロジウム)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 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 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 1000 $\mu\text{g/mL}$): 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1000 $\mu\text{g/mL}$)。
- f) ロジウム標準液(Rh 5 $\mu\text{g/mL}$)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ロジウム標準液(Rh 1000 $\mu\text{g/mL}$)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 5 $\mu\text{g/mL}$)を調製する。
- g) ロジウム標準液(Rh 50 ng/mL)⁽¹⁾⁽³⁾: ロジウム標準液(Rh 5 $\mu\text{g/mL}$)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 1000 $\mu\text{g/mL}$): 国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 1000 $\mu\text{g/mL}$)。
- i) ニッケル標準液(Ni 500 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ニッケル標準液(Ni 1000 $\mu\text{g/mL}$)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ニッケル標準液(Ni 500 ng/mL)を調製する。
- j) 検量線用ニッケル標準液(Ni 10 ng/mL ~50 ng/mL)⁽¹⁾⁽³⁾: ニッケル標準液(Ni 500 ng/mL)の 2 mL~10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、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 0.5 ng/mL ~5 ng/mL)⁽¹⁾⁽³⁾: ニッケル標準液(Ni 500 ng/mL)の 1 mL~10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- l) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽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 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(3) 調製・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 100 $\mu\text{g/mL}$ 又は 10 000 $\mu\text{g/mL}$)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 100 $\mu\text{g/mL}$ 又は 10 000 $\mu\text{g/mL}$)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 に規定する高周波プラズマ質量分析計であり、コリジョン・リアクションセルを付属したもの。
- 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**: 分解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分解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) **分解容器**: 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。

(4.1.1) **液状の汚泥肥料**

- a) 分析試料 20 g⁽⁴⁾を 10 mg の桁まではかりとり、分解容器に入れる。
- b) 硝酸 2.5 mL、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。
- c) 分解容器を密閉し分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する。
- d) 180 °C~220 °C で 10 分間以上加圧・強熱⁽⁵⁾して分解する⁽⁶⁾。
- e) 放冷後、水で 50 mL 全量フラスコ⁽⁷⁾に移し入れる。
- f) 標線まで水を加え、50 mL 共栓遠心沈殿管⁽⁷⁾に 50 mL 程度とる。
- g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁸⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- h) 空試験として、別の分解容器を用いて b) ~g) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

(4.1.2) **液状の汚泥肥料以外の肥料**

- a) 分析試料 0.2 g を 1 mg の桁まではかりとり、分解容器に入れる。
- b) 硝酸 10 mL、過酸化水素 1 mL を徐々に加える。
- c) 分解容器を密閉し分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する。
- d) 180 °C~220 °C で 10 分間以上加圧・強熱⁽⁵⁾して分解する⁽⁶⁾。
- e) 放冷後、水で 50 mL 全量フラスコ⁽⁷⁾に移し入れる。
- f) 標線まで水を加え、50 mL 共栓遠心沈殿管⁽⁷⁾に 50 mL 程度とる。
- g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁸⁾、上澄み液を試料溶液とする。

h) 空試験として、別の分解容器を用いて b)～g) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(4) 水分含有量から換算して分析試料採取量 20 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。

(5) マイクロ波分解装置条件設定例は表 1 のとおり。

時間(min)	温度(°C)	出力(W)
0	-	0
20	200(昇温)	1400
10	200	1400
40	室温	0

(6) 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。

(7) ポリプロピレン製の容器で測定に影響しないもの。

(8) 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 5. (4.1) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(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：He-KED(運動エネルギー弁別)モード⁽⁹⁾

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⁽¹⁰⁾、測定対象元素と内標準元素のそれぞれの質量/電荷数における指示値の比を読み取る。

2) 測定対象元素の濃度と指示値の比との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

1) 試料溶液 2.5 mL 以下を 50 mL 全量フラスコ⁽⁷⁾にとり、硝酸(1+19)となるように硝酸を加え、標線まで水を加える⁽¹¹⁾。

2) b)1)と同様に操作して指示値の比を読み取る。

3) 空試験溶液を 1)～3)と同様に操作し、測定溶液について得た指示値の比を補正する。

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(9) He-H₂ 混合ガスを用いた場合は H₂ と Rh が反応することにより Rh の指示値が低下し、測定に影響を及ぼす可能性があるため注意すること。

- (10) 検量線用標準液または検量線用空試験液の容量の 1/9 容量の内標準液を同時に導入する。
- (11) 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、試料溶液の採取量を小さくするか、硝酸(1+19)で希釈する。

備考 6. 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 7. 真度の評価のため、混合堆肥複合肥料及び液状の汚泥発酵肥料を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、ニッケル(Ni)として 6 mg/kg～300 mg/kg の濃度レベルでの平均回収率は 102 %～109 %であった。

汚泥肥料(16 点)を用いて ICP-MS の測定値(x_i : 3.67 mg/kg～305 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 $y=0.7617+0.97x$ であり、その相関係数(r)は 1.000 であった。同様に過りん酸石灰(1 点)、重過りん酸石灰(1 点)、加工りん酸肥料(2 点)、混合りん酸肥料(1 点)、化成肥料(13 点)、配合肥料(1 点)、被覆複合肥料(2 点)、成形複合肥料(2 点)、副産複合肥料(2 点)、混合堆肥複合肥料(6 点)、副産苦土肥料(1 点)、混合微量要素肥料(1 点)を用いて ICP 質量分析法の測定値(y_i : 1.88 mg/kg～320 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 $y=0.873+1.0032x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。

2 種類のし尿汚泥肥料及び化成肥料を用いた繰り返し分析の結果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推定した結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、液状の汚泥肥料で 0.03 mg/kg 程度、それ以外の肥料で 3 mg/kg 程度と推定された。

表2 ニッケルの日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数 ¹⁾ T	平均値 ²⁾ (mg/kg)	併行精度		中間精度	
			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	0.3	2.5	0.5	4.1
し尿汚泥肥料 2	5	236	5	2.2	5	2.0
化成肥料 1	5	13	0.5	3.6	0.5	3.8
化成肥料 2	5	336	4	1.1	6	1.7

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(日数(T)×併行数(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 8. ICP-MS では多元素同時測定が可能である。その場合は、附属書 C2 表 1 を参考に標準液等を調製し、(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。

なお、標準液と内標準液の濃度は、備考 4 により、適宜変更してもよい。

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)

- 2) 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)
- 3) 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)
- 4) 山西正将, 沼寄佳奈子, 白井裕治: ICP-MS を用いた肥料中のひ素等の分析法の開発, 肥料研究報告, **14**, 53~69 (2021)

(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。

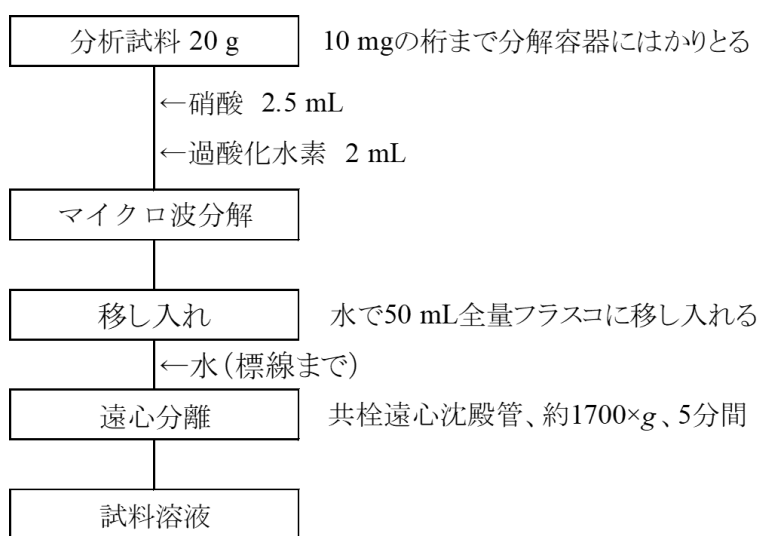


図1 液状の汚泥肥料中のニッケル試験法フローシート(抽出操作)

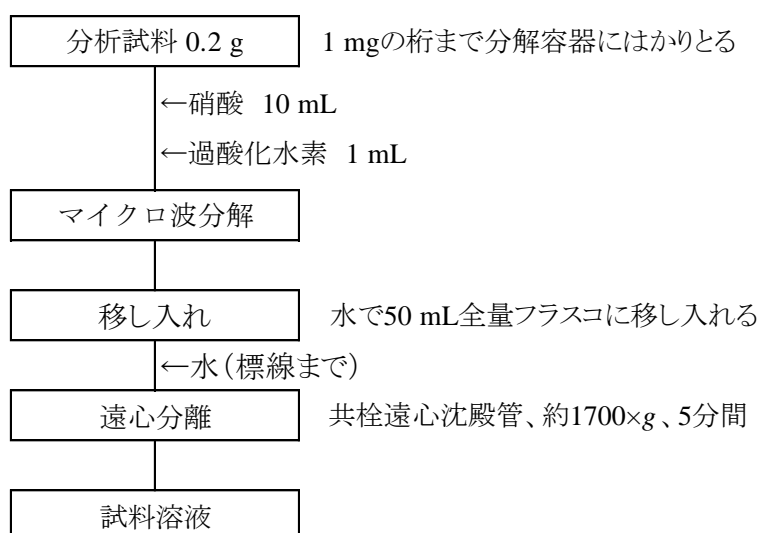


図2 液状の汚泥肥料以外の肥料中のニッケル試験法フローシート(抽出操作)

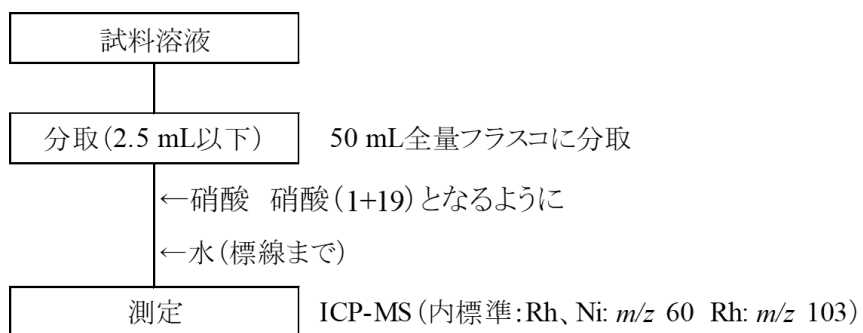


図3 肥料中のニッケル試験法フローシート(測定操作)

5.4.d (欠番)

5.4.e ICP 発光分光分析法(内標準法)

(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 D であり、その記号は 5.4.e-2024 又は Ni.e-1 とする。

分析試料を灰化-王水分解で前処理し、

ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、ニッケル(231.604 nm)及び内標準(イッテルビウム(328.937 nm))のそれぞれの波長における指示値を測定し、内標準法を用いて分析試料中のニッケル濃度(Ni)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 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) 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) イッテルビウム標準液(Yb 1000 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなイッテルビウム標準液(Yb 1000 µg/mL)、又はこれと同等な高純度イッテルビウム標準液(Yb 1000 µg/mL)。
- e) 内標準用イッテルビウム標準液(Yb 10 µg/mL)⁽¹⁾: イッテルビウム標準液(Yb 1000 µg/mL)の 1 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸(1+5)25 mL を加え、標線まで水を加える。
- f) ニッケル標準液(Ni 1000 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 1000 µg/mL)。
- g) ニッケル標準液(Ni 100 µg/mL)⁽¹⁾: ニッケル標準液(Ni 1000 µg/mL)を水で希釈し、ニッケル標準液(Ni 100 µg/mL)を調製する。
- h) 検量線用ニッケル標準液(Ni 1 µg/mL~10 µg/mL)⁽¹⁾: ニッケル標準液(Ni 100 µg/mL)の 1 mL~10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、塩酸(1+5)25 mL を加え、標線まで水を加える。
- i) 検量線用ニッケル標準液(Ni 0.05 µg/mL~0.5 µg/mL)⁽¹⁾: ニッケル標準液(Ni 5 µg/mL)の 1 mL~10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- j) 検量線用空試験液⁽¹⁾: i) 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。

備考 1. イッテルビウム標準液(Yb 10 µg/mL)を調製する際に金標準液(Au 1000 µg/mL)1 mL を加えて混合した溶液(Yb 及び Au 各 10 µg/mL)を用いてもよい。

備考 2. ニッケル標準液(Ni 100 µg/mL)に換えて、混合標準液(XSTC-22、Al、B、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Sb、Si、Ti、V 及び Zn を各 100 µg/mL 含有、SPEX 社製)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-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 K0116 に規定する ICP 発光分光分析装置。
- b) ガス: 純度 99.5 % (体積分率) 以上のアルゴンガス

(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 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。
- 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⁽²⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる⁽²⁾。
- 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⁽³⁾、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) 50 mL 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、水で 200 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする⁽⁴⁾。

注(2) 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。

(3) 時計皿を外してもかまわない。

(4) 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、塩酸(1+23)を用いて希釈する。なお、ICP-OES の測定において、マトリックスの干渉が大きい場合は 10 倍以上希釈すること。

備考 4. 有機物を含有しない肥料の場合には、**(4.1) b)～c)** の操作を実施しなくてもよい。

備考 5. **(4.1)** の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.2) 測定 測定は、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。

観測方向：横方向

Ni 分析線波長：231.604 nm

Yb 分析線波長：328.937 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 10 mL を 20 mL 全量フラスコにとり、内標準液 1 mL を加えた後標線まで塩酸(1+23)を加える。調製した溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し⁽⁵⁾、ニッケルとイッテルビウムそれぞれの分析線波長における指示値の比を読み取る。

2) ニッケル濃度と指示値の比で検量線を作成する。

c) 試料の測定

1) **b) 1)** と同様に操作して指示値の比を読み取る。

2) 検量線からニッケル濃度を求め、分析試料中のニッケル濃度(Ni)を算出する。

注(5) 検量線用ニッケル標準液あるいは検量線用空試験液と内標準液とを一定の体積比(10:1 等)で混合して ICP-OES にオンラインで導入してもよい。

備考 6. 汚泥肥料(15点)、化成肥料(4点)、発酵鶏糞(1点)、過りん酸石灰(1点)、石灰窒素(1点)、熔成りん肥(1点)、けいそう土焼成粒(1点)、バーミキュライト(1点)を用いて本法の分析値(y_i : 6.1 mg/kg～256 mg/kg)とフレイム原子吸光法の分析値(x_i)を比較した結果、その相関係数(r)は0.999であった。

汚泥肥料及び化成肥料を用いた日を変えての繰り返し分析の結果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推定した結果を表1に示す。また、この試験法の定量下限は6 mg/kg程度と推定された。

なお、これらの結果は、試料溶液と内標準溶液を体積比10:1で混合し、ICP-OESの観測方向が横方向かつシーケンシャル形分光器を使用した場合のものである。

表1 ニッケルの日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (mg/kg)	併行精度		中間精度	
			$s_r^{3)}$ (mg/kg)	$RSD_r^{4)}$ (%)	$s_{I(T)}^{5)}$ (mg/kg)	$RSD_{I(T)}^{6)}$ (%)
汚泥肥料	5	36.4	0.5	1.4	0.8	2.2
化成肥料	5	97.6	1.6	1.6	5.8	5.9

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(日数(T)×併行数(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

(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。

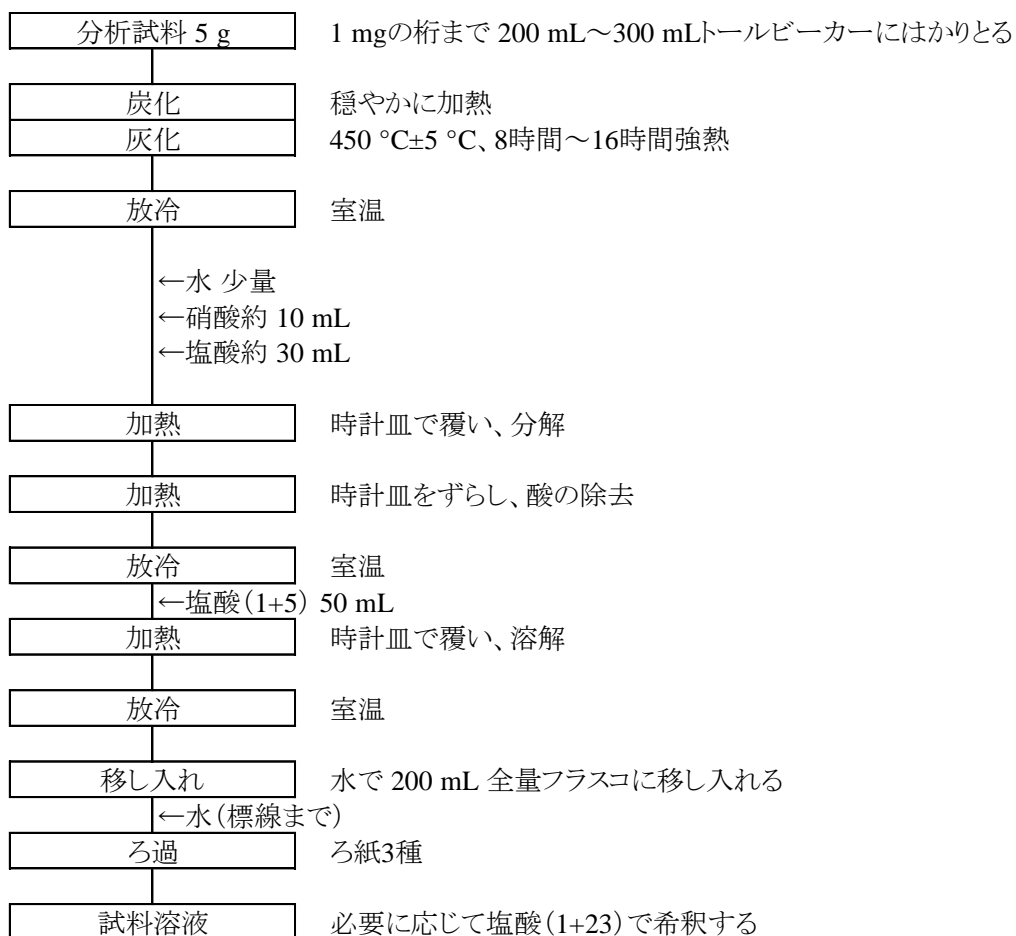


図1 肥料中のニッケル試験法のフローシート(抽出操作)

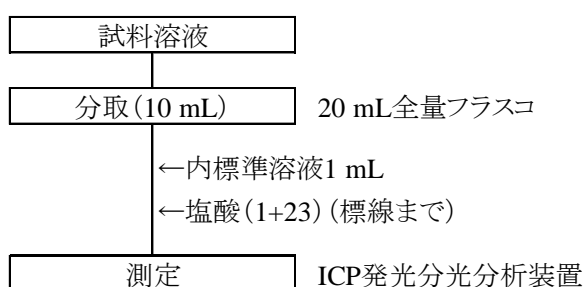


図2 肥料中のニッケル試験法のフローシート(測定操作)