5.4 ニッケル

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－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又は同等の品質の試薬。

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 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1000 μg/mL)。

f) ロジウム標準液(Rh 5 μg/mL)(1)(2)(3): ロジウム標準液(Rh 1000 μg/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)(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 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)。

i) ニッケル標準液(Ni 500 ng/mL)(1)(2)(3): ニッケル標準液(Ni 1000 μg/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 50 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 μg/mL 又は 10 000 μg/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 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 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×*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×*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×*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。

表1　マイクロ波分解装置条件設定例

時間（min）	温度（℃）	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**）の操作を繰返す。

（**7**） ポリプロピレン製等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-H_2 混合ガスを用いた場合は H_2 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 $y=0.7617+0.97x$ 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）及びフレー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 s_r[3] (mg/kg)	併行精度 RSD_r[4] (%)	中間精度 $s_{I(T)}$[5] (mg/kg)	中間精度 $RSD_{I(T)}$[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	5.3	2.2	4.7	2.0
化成肥料 1	5	13.4	0.5	3.6	0.5	3.8
化成肥料 2	5	336	3.6	1.1	5.6	1.7

1） 2点併行分析を実施した日数
2） 平均値（n= 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, 沼嵜佳奈子, 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。

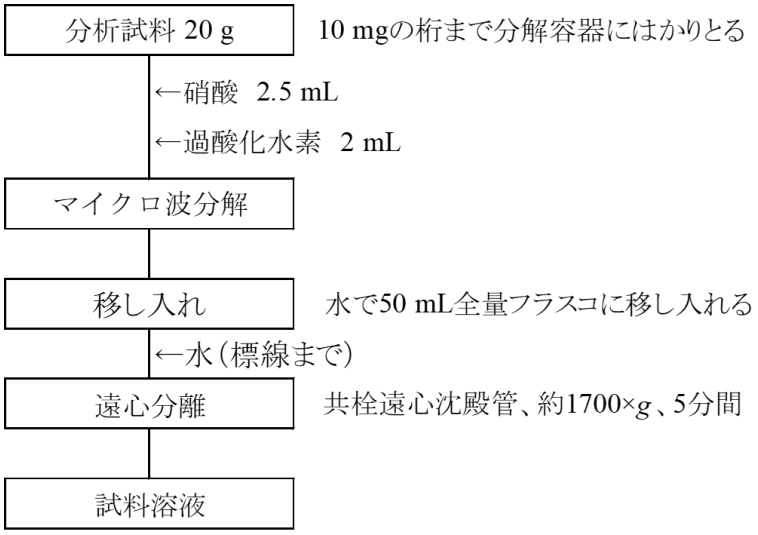


図1 液状の汚泥肥料中のニッケル試験法フローシート(抽出操作)

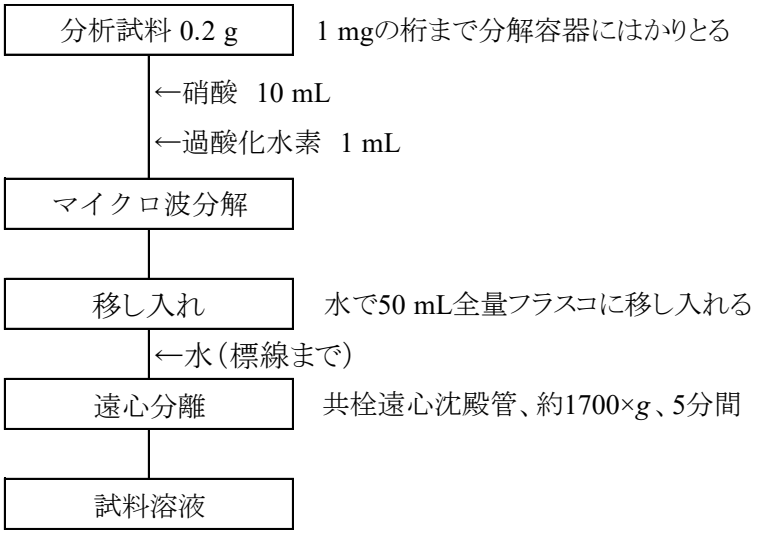


図2　液状の汚泥肥料以外の肥料中のニッケル試験法フローシート（抽出操作）

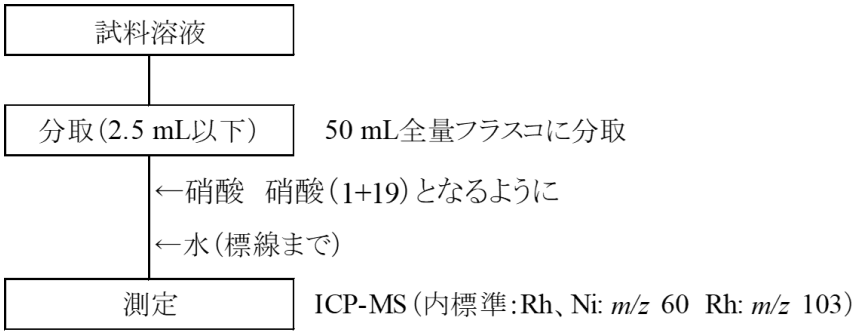


図3　肥料中のニッケル試験法フローシート（測定操作）