

土壌中の重金属分析方法の比較検討 (第2報)

—カドミウム, 総水銀について—

高橋 淑子 西井戸 敏夫

1 はじめに

東京都環境保全局において採用すべき市街地土壌の統一的分析方法の確立を目的として、昭和54年度から土壌中の重金属類の分析方法の検討を行い、これまでに総クロム、銅、ニッケルについての結果を報告した。¹⁾

土壌の分析では、試料の分解方法(前処理)によって得られる結果が異なる場合が少なくなく、このため分解方法の違いを無視して単に分析結果だけを比較して論ずることには問題があることはすでに指摘したとおりである。筆者らは、特別な目的をもつ場合は別として、土壌を分析する際は分析結果が全含有量を表わすものであることを第一義的に考え、次いで操作の容易さ、迅速性等を考慮した方法によることが最も望ましいと考える。

上述のような見地から前報において、総クロムについては Na_2CO_3 によるアルカリ溶融法、銅、ニッケル、鉛については $\text{HNO}_3 \cdot \text{HCl}$ による酸分解法で試料を分解し、定量する方法が適切であることを述べた。

本報は、これらに引きつづき土壌中のカドミウム、総水銀の分析方法、主として試料の分解方法の比較、検討を行ったものである。さらにDDTC・MIBKによるカドミウムの抽出時におけるpHと抽出率の関係について、および希薄水銀標準溶液の保存について検討を行ったが、これらの結果をあわせて以下に報告する。

2 土壌の採取および試料の調製

表1に示す地点で、いずれも表層10~20cm程度の箇所から1~2kgを採取し、細礫などの異物を取り除いたのち、50°Cに保った循環式乾燥器中で24時間乾燥した。次いで鉄製粉碎器を用いて軽く砕いたの

表1 試料採取地点および含水率

試料No	採取地点	含水率(%)
No. 2	明治 神宮	17.5
No. 4	上野 公園	7.1
No. 9	高尾 山	6.7
No. 10	奥多摩月夜見峠	27.7
NIES No. 2	(pond sediment)	11.2

ち分篩して100メッシュ以下のものを分取し、縮分器で縮分したものを分析用試料とした。なお、これらの試料は前報において用いたものと同一のものである。

上述の試料の他に国立公害研究所作製の標準試料NIES No. 2 (pond sediment) を用いて同様の検討を行った。同試料のカドミウム含有量は現在までに0.81, 0.83 ppm, 総水銀については6データの単純平均値で1.32 ppmが報告されている。

3 分析方法

(1) カドミウム

ア 前処理

(ア) Na_2CO_3 による方法

試料1gを磁製るつばに秤取し、電気炉で550°C、2時間加熱して灰化し、放冷後白金るつばに移し入れ、これに炭酸ナトリウム5gおよび硝酸ナトリウム0.5gを加え、ふたをして直火で加熱し、ときどきるつばをゆり動かして内容物を混ぜ合わせ30分間隔解した。放冷後、塩酸(1+1)20mlを徐々になるつばに滴加して融解物を溶解し、溶液をビーカー200mlに移し入れた。この操作をさらに2回繰り返して融解物を完全に

注) 国立公害研究所計測技術部岡本研作氏私信。

溶解し、溶液は先のビーカーに合わせて入れたのち水浴上で蒸発乾固した。これに塩酸 2 ml を加え、再度蒸発乾固したのち温水 5 0 ml で浸出し、ろ紙 5 種 B でろ過した。ろ紙上の残渣を塩酸 (1 + 1) でろ液と洗液の合計量が約 100 ml になるまで洗浄し、これを試験溶液とした。

(イ) $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ による方法

試料 1 g を磁製るつばに秤取し、3 (1) ア(ア)と同様に灰化し、放冷後コニカルビーカー 200 ml に移し入れ、これに硝酸 2 0 ml を加えて砂ざらホットプレート上で液量が 1/2 程度になるまで加熱した。冷後、硝酸 5 ml と硫酸 5 ml を加え、ほとんど蒸発乾固するまで加熱し、放冷後塩酸 1 5 ml、水 5 0 ml を加えゆるやかに加熱したあとろ紙 5 種 B でろ過した。ろ紙上の残渣を塩酸 (1 + 10) でろ液と洗液の合計量が約 100 ml になるまで洗浄し、これを試験溶液とした。

(ウ) $\text{HNO}_3 \cdot \text{HCl}$ による方法

試料 1 g を磁製るつばに秤取し、3 (1) ア(ア)と同様に灰化し、放冷後コニカルビーカー 200 ml に移し入れ、これに硝酸 5 ml と塩酸 1 0 ml を加え、砂ざらホットプレート上で液量が 1/2 程度になるまで加熱した。冷後、硝酸 5 ml を追加して再び液量が 1/2 になるまで加熱した。水 5 0 ml を加え、ゆるやかに加熱したのちろ紙 5 種 B でろ過し、残渣を塩酸 (1 + 10) でろ液と洗液の合計量が約 100 ml となるまで洗浄し、これを試験溶液とした。

(エ) Decomposition Vessel による方法

(王水・HF)

試料 0.6 g を磁製るつばに秤取し、3 (1) ア(ア)と同様に灰化し、放冷後 Decomposition Vessel のテフロン容器に移し入れ、これに王水 1 ml、ふっ化水素酸 3 ml を加えて容器を密閉固定し、電気乾燥器中で 120 °C、30 分間加熱した。冷後、容器の内容物を水 5 ml でポリエチレンビーカー 5 0 ml に移し入れ、ほう酸 2.8 g を加え、ポリエチレン棒でかき混ぜてほう酸を溶解し、次いで水 4 0 ml を加えた。メスフラスコ 100 ml に移し入れ、水で全容を正しく 100 ml とし、これを試験溶液とした。

(オ) Decomposition Vessel による方法

(HNO_3)

試料 0.6 g を磁製るつばに秤取し、3 (1) ア(ア)と同様に灰化し、放冷後 Decomposition Vessel のテ

フロン容器に移し入れ、これに硝酸 3 ml を加えて容器を密閉固定し、電気乾燥器中で 120 °C、30 分間加熱した。冷後水 1 0 ml を加え、ろ紙 5 種 B でろ過し、残渣を水 2 0 ml で洗浄したのちアンモニア水 (1 + 1) を鉄、アルミニウムの沈澱が生成するまで加えた。次いで全量が 1 0 ml 以下になるまで加熱し、塩酸 0.2 ml を加えて沈澱を溶解したのちメスフラスコ 1 0 ml に移し入れ、水で全容を正しく 1 0 ml とし、これを試験溶液とした。

(カ) Decomposition Vessel による方法(王水)

硝酸 3 ml の代わりに王水 3 ml を用いた以外は上の(オ)に述べたと全く同じに操作した。

イ 定 量

(ア)~(エ)で述べた方法にしたがって得られた試験溶液については、その全量について DDTC・MIBK による抽出を行いカドミウムを分離して取り出し、原子吸光光度法により定量した。すなわち試験溶液全量を分液漏斗 250 ml に移し入れ、50% クエン酸アンモニウム溶液 1 0 ml、メタクレゾールブルー指示薬 1 滴を加え、アンモニア水で pH 9.5 以上に調節したのち 5% DDTC 溶液 5 ml と MIBK 30 ml を加え、5 分間振とうした。静置後水層を別の分液漏斗 250 ml に移し入れ、これに再び MIBK 30 ml を加えて先と同様に振とうした。この操作をもう一度繰り返し、MIBK 層をすべて合わせてビーカー 100 ml に移し入れた。なお、MIBK による 2 回目の抽出時で MIBK 層がいちじるしく着色していれば 5% DDTC 溶液 3 ml を追加した。

これを砂ざらホットプレート上で加熱して MIBK を揮散させたのち硝酸 2 0 ml と過塩素酸 3 ml を加え、同様に加熱して蒸発乾固した。次いで塩酸 (1 + 25) 5 ml を加えて残留物を溶解し、メスフラスコ 1 0 ml に移し入れて、水で全容を正しく 1 0 ml としたのち原子吸光光度法によりカドミウムを定量した。(オ)~(カ)に述べた方法にしたがって得られた試験溶液については直接、原子吸光光度法でカドミウムを定量した。ただし、この場合は D_2 ランプを用いてバックグラウンド補正を行った。

いずれの場合も前処理を含めた空試験を行い、結果を補正した。

(2) 総水銀

ア 前処理

(ア) $\text{HNO}_3 \cdot \text{KMnO}_4$ による方法

試料 1 g を秤量びんに秤取し、これを還流冷却管および濃縮用トラップを備えた水銀分解装置のフラスコに移し入れ、硝酸 (1 + 1) 50 ml を加えて 1 晩放置したのち、フラスコ内の液が淡黄色を呈するまで加熱した。次いで室温まで放冷したのち 6% 過マンガン酸カリウム溶液 10 ml を加えて 1 時間加熱した。このとき加熱中に過マンガン酸カリウムの赤紫色が消失した場合は、一旦放冷後、6% 過マンガン酸カリウム溶液 5 ml を追加して再び加熱した。この操作を液の赤紫色が約 10 分間残るまで繰り返した。なお、加熱中は濃縮用トラップのコックを適時開閉して、フラスコ内の内容物が突沸しない程度で、かつできる限り液量が少なくなるように調節した。

次いで液温を約 40°C とし、10% 尿素溶液 10 ml を冷却管の上部から流し入れ、水で冷却管および濃縮用トラップを洗ったのちフラスコを装置から取り外し、フラスコを軽く振りながら 20% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液を滴加して過剰の過マンガン酸カリウムを分解した。ガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ紙上の残渣をろ液と洗液の合計が約 150 ml とするまで水で洗浄した。この溶液に 6% 過マンガン酸カリウム溶液を液がわずかに赤紫色を呈するまで滴加し、これを試験溶液とした。

(イ) $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{KMnO}_4 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ による方法

試料 1 g を秤量びんに秤取し、これを三角フラスコ 300 ml に移し入れ、硫酸 10 ml と硝酸 20 ml を加えて振り混ぜ、約 4 時間放置した。次いで 5% 過マンガン酸カリウム 20 ml を加えて振り混ぜ、15 分程度放置したのち 5% 過硫酸カリウム溶液 20 ml を加え、約 95°C の水浴中にフラスコを浸し約 4 時間加熱した。室温まで冷却したのち、フラスコを軽く振りながら 20% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液を滴加して過剰の過マンガン酸カリウムを分解し、ろ紙 5 種 B でろ過し、ろ紙上の残渣をろ液と洗液の合計量が約 150 ml になるまで水で洗浄した。この溶液に 5% 過マンガン酸カリウム溶液を液がわずかに赤紫色を呈するまで滴加し、これを試験溶液とした。

(ウ) $\text{HNO}_3 \cdot \text{HClO}_4$ による方法

試料 1 g を秤量びんに秤取し、これをコニカルピーカー 300 ml に移し入れ、硝酸 20 ml を加え時計ざらでふたをして砂ざらホットプレート上で液量が 1/2

程度になるまで加熱した。冷後、硝酸 10 ml および過塩素酸 5 ml を加え、分解液が淡黄色になるまで加熱分解した。このとき過塩素酸の白煙が出始めてもなお分解が不十分な場合は、一旦加熱を止め、放冷後硝酸 5 ml を加えて加熱する操作を繰り返した。室温まで冷却し 6% 過マンガン酸カリウム溶液 10 ml を加えて 1 時間加熱し、冷後 10% 尿素溶液 10 ml を加え、次に 20% 塩酸ヒドロキシルアミン溶液を滴加し、過剰の過マンガン酸カリウムを分解したのち、ろ紙 5 種 B でろ過した。ろ液と洗液の合計量が約 150 ml になるまで洗浄したのち、この溶液がわずかに赤紫色を呈するまで 6% 過マンガン酸カリウム溶液を滴加し試験溶液とした。

(エ) 水銀用試料分解装置を用いた加熱気化による方法

試料 0.1 ~ 0.5 g を石英製燃焼ボートに秤取し、試料の表面を水酸化カルシウム (あらかじめ 800°C の電気炉で 4 時間加熱して放冷したもの) 0.5 g でおおい、水銀用試料分解装置の石英燃焼管中に挿入し、酸素ガスを通じたのち装置を作動させて試料中の水銀を装置捕集部に金アマルガムの形で捕集した。分解装置の作動条件は酸素ガス圧力 0.2 kg/cm²、酸素ガス流量 1.1 l/min、石英燃焼管温度 750 ~ 800°C であった。

イ 定 量

上述の前処理のうち、(ア)~(ウ) の方法にしたがった場合は次の還元気化原子吸光度法により、(エ) にしたがった場合は加熱気化原子吸光度法によりそれぞれ水銀を定量した。いずれの場合も前処理を含めて空試験を行い、結果を補正した。

(ア) 還元気化原子吸光度法

試験溶液の全量を、原子吸光計に接続させた還元気化装置の還元フラスコ 200 ml に移し入れ、これに塩化第一すず溶液 (塩化第一すず (2 水塩) 10 g に硫酸 (1 + 20) 60 ml を加え、かき混ぜながら加熱して溶解し、冷後、水で全容を 100 ml としたもの) 10 ml を加え、手早くフラスコを装置に連結したのちダイアフラムポンプを作動させ、発生した水銀蒸気を原子吸光計の吸収セル 10 cm に導き、波長 253.7 nm で吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線から水銀量を求めた。ただし (ウ) にしたがって得られた試験溶液の場合の検量線は、水銀標準溶液にそれぞれ 5 ml ずつの過塩素酸を添加して作成した。

(イ) 加熱気化原子吸光度法

金アマルガムを加熱して水銀蒸気を発生させ、これを酸素ガスによって分解装置に接続する水銀濃度計の

表2 カドミウム分析結果

(単位 ppm 乾燥物試料当たり)

		アルカリ溶融法	酸分解法	Decomposition Vessel法			Aに対する比率				
		(A) Na ₂ CO ₃	(B) HNO ₃ ·H ₂ SO ₄	(C) HNO ₃ ·HCl	(D) 王水·HF	(E) HNO ₃	(F) 王水	B/A	C/A	D/A	E/A
No. 1	0.84 ± 0.02	0.67	0.72	0.69	0.69	0.52	0.80	0.86	0.82	0.82	0.62
No. 4	0.86 ± 0.01	0.64	0.81	0.47	0.45	0.62	0.74	0.94	0.55	0.52	0.72
No. 9	0.43 ± 0.01	0.32	0.35	0.17	0.18	0.35	0.74	0.81	0.40	0.42	0.81
No. 10	0.33 ± 0.01	0.26	0.34	<0.20	0.24	<0.20	0.79	1.03	-	0.73	-
NIES No.2	0.90 ± 0.01	0.79	0.79	0.93	0.75	0.75	0.88	0.88	1.03	0.83	0.83

表3 総水銀分析結果

(単位 ppm 乾燥物試料当たり)

		酸分解法		加熱気化法		(A)に対する比率		
		(A) HNO ₃ , KMnO ₄	(B) HNO ₃ ·H ₂ SO ₄ KMnO ₄ ·K ₂ S ₂ O ₈	(C) HNO ₃ ·HClO ₄	(D) 800°C, 酸素気流	還元気化循環法	金アマルガム法	B/A
No. 1	1.03 ± 0.02	1.00	0.86	1.12	0.97	0.83	1.09	
No. 4	1.51 ± 0.02	1.49	1.23	1.65	0.99	0.81	1.09	
No. 9	0.16 ± 0.01	0.14	0.08	0.17	0.88	0.50	1.06	
No. 10	0.15 ± 0.01	0.14	0.07	0.14	0.93	0.47	0.93	
NIES No.2	1.31 ± 0.03	1.29	1.07	1.42	0.98	0.82	1.08	

吸収セル30cmに導き、波長253.7nmで吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線から水銀量を求めた。

4 土壌の分析結果

表2にカドミウムについての結果を、表3に総水銀についての結果をそれぞれ示した。結果はいずれも含水率で補正した110°C、2時間乾燥物あたりのppmで表してある。

5 考 察

(1) カドミウム

検討した土壌の分解方法(前処理)を大別するとアルカリ溶融法、酸分解法、Decomposition Vessel法となる。これらの方法のうちアルカリ溶融法はその結果が全含有量を表すと考えられるものである。酸分解法のうち3(1)アウのHNO₃·HClによる方法は底質調査方法に準拠したものであり、Decomposition Vessel法のうちで3(1)アエの王水·HFによる方法は前報でも述べたBernasの報告³⁾にしたがったものである。表2に見られるようにアルカリ溶融法による結果に対する酸分解法の結果の比率は、HNO₃·H₂SO₄による方法で平均0.79(最高0.88~最低0.74)、HNO₃·HClによる方法で平均0.90(最高1.03~最低0.81)であり、とくに後者はよく一致しているといえる。

Decomposition Vesselによる方法は王水·HFで平均0.70、HNO₃で同0.66、王水で同0.79であり、いずれも低い。さらに一部の土壌については極端に比率の小さいものが認められるなどバラツキが大きく、この方法には問題がある。以上の結果は銅、ニッケル、鉛について得られたものと類似する点が多い。

酸分解法のHNO₃·H₂SO₄による方法とHNO₃·HClによる方法との間には操作の容易さ、迅速性における差は認められないが、アルカリ溶融法による結果との一致性およびカドミウムは同一の試験溶液を用いて銅、ニッケル、鉛などと同時に原子吸光分析をすることが可能である点を考えると、土壌中のカドミウムの前処理には3(1)アウのHNO₃·HClによる方法が最も適切と思われる。

(2) 総水銀

検討した土壌の分解方法を分類すると酸分解法と加熱気化法になる。このうち酸分解法で3(2)アア)のHNO₃·KMnO₄による方法は前出の底質調査方法に定める方法⁴⁾によったもので、還流冷却管付フラスコを用いることから試料の分解は密閉に近い状態で行われる。3(2)アイ)のH₂SO₄·HNO₃·KMnO₄·K₂S₂O₈による方法は工場排水の検定方法を定めた昭和49年環境庁告示第64号附表第2に掲げる方法にしたがったものであるが、本報では土壌中の有機物を考慮して酸

化剤（過硫酸カリウム）の添加量を2倍にしてある。この方法は、通常のフラスコを使用し沸とう直前の水浴中で加熱するもので、試料の分解は開放状態で行われ、上述の還流冷却管付フラスコを用いる方法にくらべると操作も簡単で迅速である。3(2)ア(ウ)に述べた $\text{HNO}_3 \cdot \text{HClO}_4$ による方法は普通、銅等の比較的揮散しにくい重金属類の場合に適用される方法であって、揮散しやすい性質をもつ水銀に適用された例はこれまで見当たらない。試料の分解は開放状態で行われ、かつ砂ざらホットプレート上で加熱することから分解に要する時間は上述のいずれの方法よりも短いという特徴がある。3(2)イ(エ)の加熱気化による方法は市販の水銀用試料分解装置（杉山元医理器製MV 250型）を使用したもので、試料の加熱、水銀の気化ならびに捕集までがすべて自動的に行われる方法であり、1回の測定に要する時間は10～20分であってきわめて早い。

水銀は先にも述べたように非常に揮散しやすい元素であるため高温で加熱するアルカリ溶融法は前処理として適用できない。したがって本報では土壌や底質の場合の試料分解方法として最も標準的な $\text{HNO}_3 \cdot \text{KMnO}_4$ による方法の結果に対する $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{KMnO}_4 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ による方法、 $\text{HNO}_3 \cdot \text{HClO}_4$ による方法、水銀用試料分解装置を用いる加熱気化による方法の結果の一致性、および操作の容易さ、迅速性などを比較した。

表3に見られるとおり、 $\text{HNO}_3 \cdot \text{KMnO}_4$ による方法の結果に対する $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KMnO}_4 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ の結果の比率は平均0.95（最高0.99～最低0.88）で両者の間には差が少なく、よい一致を表している。このことは試料が土壌のときでも水質の場合と同様、分解時に過硫酸カリウムなどの酸化剤が十分存在すれば沸とう直前の水浴中程度の加熱ならば、開放状態でも水銀の揮散による損失は起こらず、簡便に試料を分解することができることを表している。なお、水浴中での加熱を2時間、4時間、1日、2日で検討したが、2時間では低い値を与えるが、4時間以上では結果が一定であることから、加熱は4時間で十分と思われる。同じ開放状態での加熱でも砂ざらホットプレートを用いた $\text{HNO}_3 \cdot \text{HClO}_4$ による方法で得られた値は明らかに低値を与えており、この方法は簡便、迅速ではあるが、水銀の場合の前処理には適

切でない。

加熱気化による方法は前出の比率が平均1.05（最高1.09～最低0.93）で $\text{HNO}_3 \cdot \text{KMnO}_4$ による方法の結果と比較的一致しているが、試料No.10の結果を除くと全体的に若干高い値を与える傾向が見られる。この原因として試料が酸素気流中で燃焼する際に紫外線吸収物質が生じ、これが水銀蒸気の原子吸光に影響を与えるためではないかと推測されるが、詳細についてはなお検討したい。

加熱気化による方法は迅速であるが、分解装置に接続する水銀濃度計がきわめて高感度であるため、水銀濃度が1ppm程度の土壌の測定では試料秤取量が0.05～0.1g程度の少量になるため用いる試料の均一性が十分保証されていないと測定結果に大きなバラツキを生ずる可能性がある。

6 DDT・MIBKによるカドミウムその他の抽出時のpHと共存物質の抽出に及ぼす影響について

前報で銅、ニッケル、鉛のDDT・MIBKによる抽出時のpHと抽出率の関係を検討し、それぞれの標準溶液の場合はpH 8.5～10.5の範囲内ではいずれも抽出率は100%であるが、土壌試料を酸分解法で前処理して得た試験溶液ではpH 8.5付近で銅とニッケルの抽出率が急激に低下することを報告した。本報で、カドミウムについて同様の検討を行ったところ、図1のeに示したように標準溶液ではpH 8.5～10.5の範囲で抽出率はすべて100%であるのに対し、試験溶液ではpH 8.5付近での抽出率の低下が明らかに認められる（同図a）。この原因を解明するため、試験溶液に存在すると考えられる鉄(III)、チタン(IV)、マンガン(VII)をカドミウム、銅、ニッケル、鉛の標準溶液にそれぞれ土壌中の含有量を考慮した量を添加し、上と同様に抽出率を検討したが、これらのうちカドミウムと銅の結果を図1～2に示した。これらの図に見られるとおり、鉄(III)を加えたものはいずれもpH 8.5付近で抽出率の低下が認められた。ニッケルは銅の場合と全く同じで、pH 8.5前後で抽出率が急激に低くなる。ただし、鉛はpH 9のときにわずかに抽出率が低下している。以上から試験溶液のカドミウム、銅、ニッケル、および前報では指摘しなかった鉛をMIBK・DDTで抽出するときのpHは少なくとも9.5あるいはそれ以上とすることが必要である。

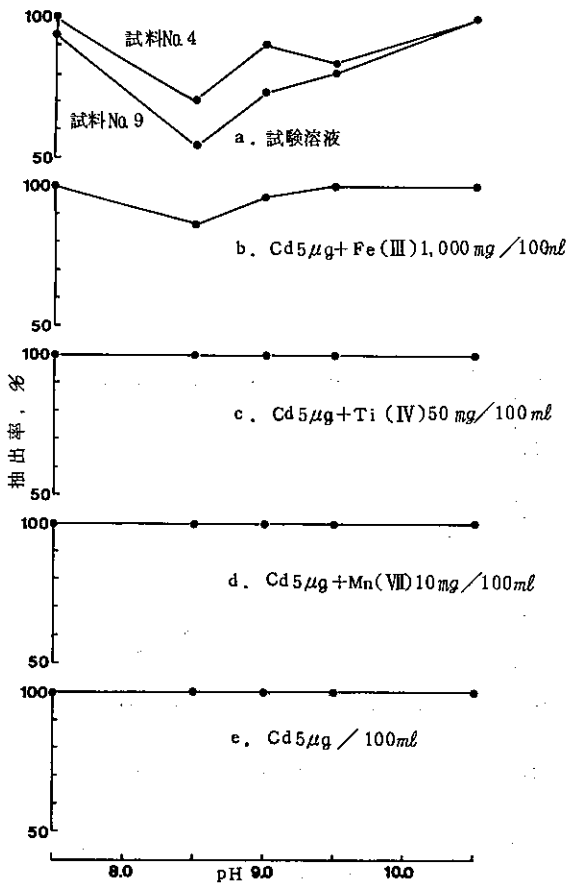


図1 DDTC・MIBKによるカドミウムの抽出時のpHと抽出率

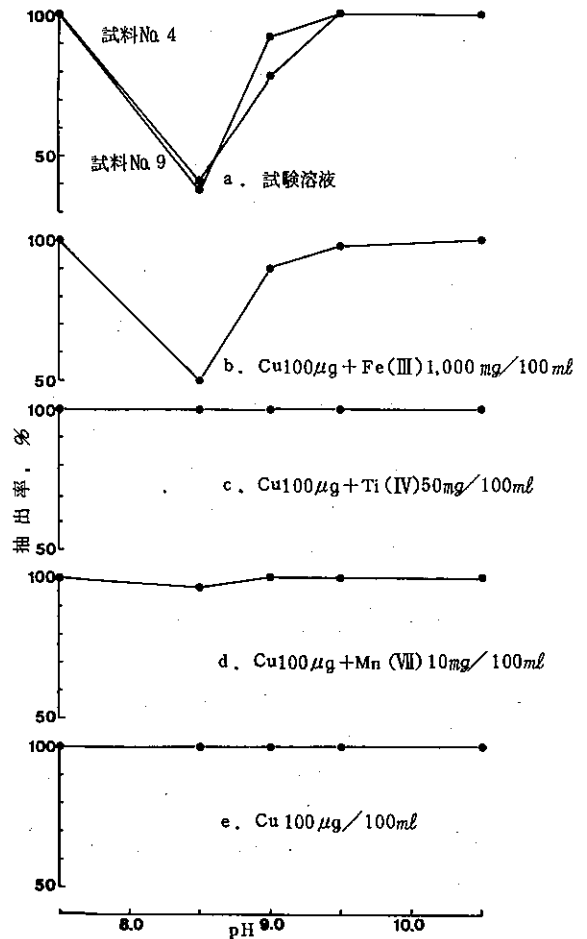


図2 DDTC・MIBKによる銅の抽出時のpHと抽出率

7 希薄水銀標準溶液の保存について

還元気化原子吸光法や加熱気化原子吸光法で水銀を測定するときに使用する水銀標準溶液は0.1~1 ppmあるいはそれ以下の濃度のもが用いられるが、このように希薄な水銀溶液は吸着または揮散に起因すると考えられる濃度の低下が大きく、このため通常は100 ppm程度の標準原液から使用のつど希釈して調製しなければならないわずらわしさがある。

希薄水銀溶液を長期間保存する方法がこれまで多くの研究者によって試みられており、Batley⁵⁾によって取りまとめられた報告がある。これらのうち比較的结果が良好と思われる報告を表4に掲げると同時に追試験を試みた。実験は、硝酸中に浸漬して内壁を十分清浄なものとしたパイレックス製共せん付フラスコ100 mlを用い、水銀濃度5.0 ppbかつ最終の液性が表4に掲げるものとなるように調製した溶液について、

表4 希薄水銀溶液の保存に関する報告例

報告者	保存条件(液性)	文献
Gaston	0.1N HNO ₃	6)
Feldman	5% HNO ₃ + 0.05% K ₂ Cr ₂ O ₇	7)
Lo	1% HNO ₃ + 0.2 ppm Au(III)	8)
Chau, et al.	0.1N H ₂ SO ₄	9)
西	0.5N H ₂ SO ₄ + 3.5% NaCl	10)

測定時に開封する以外はパラフィルムでフラスコを密封して冷暗所に貯蔵し、3(2)イ(イ)の加熱気化原子吸光度法で調製後0~70日間にわたり水銀を測定した。結果を図3に示したが、図には比較のため5.0 ppb塩化第二水銀水溶液についての結果もあわせて示した。なお同図のたて軸は100 ppm標準原液から測定のとど調製した5.0 ppb水銀標準溶液に対する各水銀溶液の濃度の比を残存率(%)として表示してある。

水銀水溶液の濃度低下がいちじるしいのにくらべ、液性を表4のように調製したものはいずれも濃度の低下が小さい。とくにGastonが報告した0.1N硝酸溶液として保存する方法およびLoが報告した硝酸1%で金(III)0.2 ppmの溶液として保存する方法は2カ月経過しても水銀濃度の低下は5%以内であった。ただし、その他のものは1カ月での濃度低下は小さいが、2カ月の経過では実用上問題となる程度の低下が認められた。

8 ま と め

市街地土壌のカドミウムを分析する際の試料の分解方法等を検討した結果、前報で述べた銅、ニッケル、鉛の場合と同様に3(1)ア(ウ)のHNO₃・HClによる方法が最も適切であると考え、Decomposition Vesselによる方法は迅速であるが、得られた結果のバラツキが大きく、またアルカリ溶融法などによる結果にくらべ低値を与える傾向が見られることからその採用は疑問がある。

総水銀については、従来土壌または底質試料の分解方法として一般的な還流冷却管付フラスコを用いる3(2)ア(ア)のHNO₃・KMnO₄による方法と分析結果がよく一致することおよび操作が容易、迅速であること等を考えると開放状態で行う3(2)イ(イ)のHNO₃・H₂

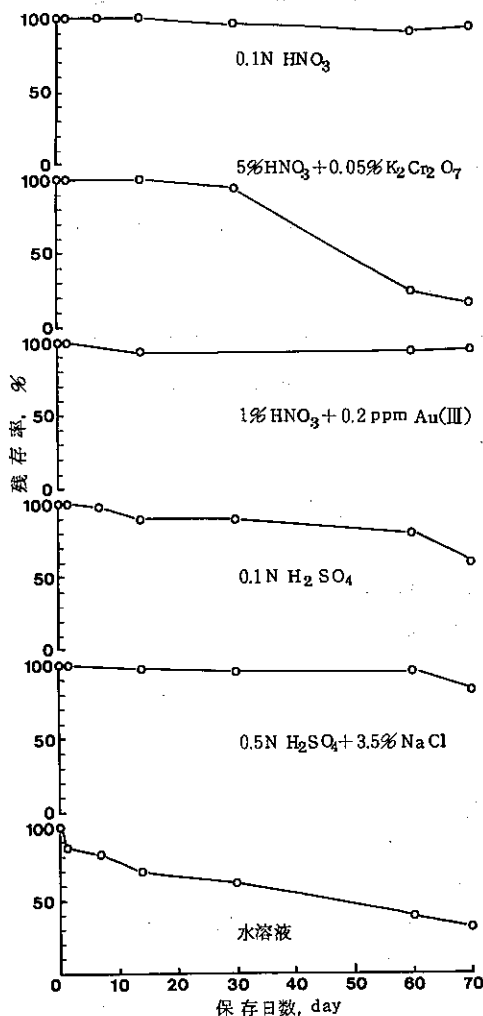


図3 希薄水銀溶液の水銀残存率(%)

SO₄ · KMnO₄ · K₂S₂O₈ による方法がよい。

DDTC · MIBKによるカドミウムおよび銅、ニッケル、鉛の抽出は鉄(Ⅲ)を1%共存させた場合で抽出時のpHが8.5前後のとき、いちじるしく妨げられる。ただし、pHを9.5以上にするとこの影響は除かれる。通常の土壌中の鉄含有量から判断すると、土壌分解液には鉄(Ⅲ)が1%程度含まれることは十分あり得る。したがって土壌の分析でカドミウム、銅、ニッケル、鉛をDDTC · MIBKで抽出するときは、試験溶液のpHを正しく9.5以上とすることが必要である。

希薄水銀標準溶液はその液性を適切なものにするこ
とによって長期間の保存が可能である。例えば水銀濃
度を5.0 ppbとした場合でも、0.1 N硝酸溶液ある
いは硝酸1%で金(Ⅲ) 0.2 ppmとした溶液では70
日の経過で水銀濃度の低下は5%以下である。

参 考 文 献

- 1) 高橋淑子, 西井戸敏夫: 東京都公害研究所年報, p.149 (1981).
- 2) 環境庁水質保全局水質管理課編: 底質調査方法とその解説, 日本環境測定分析協会, p.16 (1975).
- 3) Bernas, B.: Anal. Chem., **40**, 1682 (1968).
- 4) 上記2)の文献の p.10.
- 5) Batley, G. E., Gardner, D.: Water Res., **11**, 745 (1977).
- 6) Gaston, G. N.: J. Am. Wat. Wks. Ass., **66**, 495 (1974).
- 7) Feldman, C.: Anal. Chem., **99** (1974).
- 8) Lo, J. M.: ibid, **47**, 1986 (1975).
- 9) Yiu - Kee Chau, Hirohumi Saitoh: Envir Sci. Technol., **4**, 839 (1970).
- 10) 西末雄: 環境と測定技術, **4**(3), 21 (1977).