

土壌中の重金属分析方法の比較検討—第三報—

—ひ素について—

高橋 淑子 西井戸 敏夫

1 はじめに

東京都環境保全局は、これまで市街地の土壌汚染防止を図る各種の施策を講じているが、今後さらにこれらの対策を進めるうえで土壌の統一的分析方法が必要であるとされている。加えて、昭和56年度に都の関係機関の合議によって定められた東京都公有財産取得事前協議制度において、都が土地を買い上げる際に必要があれば土壌中の重金属等を調査することとされているが、この場合にも統一的な分析方法の採用が望ましいと考えられている。

本研究は、上述の趣旨にもとづいて、昭和54年度から市街地土壌の分析方法、主として試料の前処理方法について検討し、これまで総クロム、銅、ニッケル、鉛、カドミウムおよび総水銀についての結果を報告した。^{1), 2)} すなわち、分析結果が全含有量もしくは全含有量に近いものを表すこと、操作が簡便で迅速に行えることを前提とし、いろいろな試料の分解方法を比較検討し、総クロムは Na_2CO_3 によるアルカリ熔融法、銅、ニッケル、鉛およびカドミウムについては $\text{HNO}_3 \cdot \text{HCl}$ による酸分解法、総水銀は開放状態で行う $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KMnO}_4 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ による酸分解法で試料を分解し、定量することが適切であること等を述べた。

本報はこれらに引続き、土壌中のひ素の分析方法を、主として試料の分解方法を中心に比較検討を行ったものである。なおひ素の定量は、最も一般的なジエチルジチオカルバミン酸銀吸光度法によって行うこととしたが、同法の検量線作成時における検量線の傾きに及ぼす影響についても若干の検討を試みたので、以上の結果を合せて報告する。

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℃に保った循環式乾燥器中で24時間乾燥した。次いで鉄製粉砕器を用いて軽く砕いたのち分篩して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、これらの試料は既報^{1), 2)}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。同試料のひ素についての保証値は $12 \pm 2 \mu\text{g/g}$ とされている³⁾。

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	9.8
No. 4	上野公園	4.8
No. 9	高尾山	4.7
No. 10	奥多摩月夜見峠	17.0
NIES No.2	(pond sediment)	11.0

3 分析方法

けい酸塩岩石のひ素の分析では、ニッケルるつぼ中で水酸化ナトリウムと過酸化ナトリウムで融解する試料の分解方法が知られているが、本報では土壌、底質などの場合に普通、用いられている酸分解法について検討した。

(1) 前処理

ア $\text{HNO}_3 \cdot \text{HClO}_4$

試料1gをテフロン製ビーカー200mlに秤取し、硝酸10ml、過塩素酸4mlを加え一晩放置した。次いで2

%過マンガン酸カリウム溶液 2.5 ml, ふっ化水素酸 8 mlを加え, 砂ざらホットプレート上で20分程度おだやかに加熱した。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, 2%過マンガン酸カリウム溶液 0.5 mlを追加して再び加熱した。次いで砂ざらホットプレートを約 230 °C程度にして, ほとんど乾固するまで加熱し, 放冷後, テフロンビーカーの内壁を水で洗い落とし再度加熱して白煙を発生させた。放冷後, 水 15 ml, 塩酸 3 mlを加え軽く加熱して溶解した後, 水で全量を約 40 mlとし, これを試験溶液とした。

イ HNO₃・H₂SO₄ による方法

試料 1 g をコニカルビーカー 200 mlに秤取し, 硝酸 15 mlを加え一晩放置した後, 硫酸 5 mlを加え砂ざらホットプレート上で加熱した。硫酸の白煙が生じたら直ちに加熱をやめて一旦放冷し, 硝酸 10 mlを追加して再び加熱し, 硫酸の白煙が生じたら直ちに加熱をやめた。この操作を繰り返して有機物を分解し, 放冷後, ビーカーの内壁を水で洗い落とし再度加熱して白煙を発生させた。放冷後, ガラス繊維ろ紙 GF/C でろ過し, ろ液と洗液の合計量が約 40 mlとなるまで水でろ紙を洗浄し, これを試験溶液とした。

ウ HNO₃・H₂SO₄・KMnO₄ による方法(その 1)

試料 1 g をコニカルビーカー 200 mlに秤取し, 硝酸 15 mlを加え一晩放置した後, 硫酸 5 ml, 2%過マンガン酸カリウム溶液 2.5 mlを加え, 砂ざらホットプレート上で加熱した。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, あるいは硝酸が消費された場合は, 一旦放冷後, 2%過マンガン酸カリウム溶液 0.5 mlまたは硝酸 10 mlを追加して再び加熱した。この操作を液の赤紫色が消えなくなるまで繰り返し, 硫酸白煙が生じたら直ちに加熱をやめ, 有機物を分解した。放冷後, ビーカーの内壁を水で洗い落とし, 再度加熱して白煙を発生させた。放置後, ガラス繊維ろ紙 GF/C を用いてろ過し, ろ液と洗液の合計量が約 40 ml となるまで水でろ紙を洗浄し, これを試験溶液とした。

エ HNO₃・H₂SO₄・KMnO₄ による方法(その 2)

有機物の分解は上のウに述べたと全く同じに操作し, 硫酸白煙が発生した後放冷し, ビーカーの内壁を水で洗い落とし, 再度加熱して白煙を発生させた。放置後, 水約 10 mlを加え, 更に10%塩化ヒドロキシルアンモニウム(塩酸ヒドロキシルアミン)溶液を滴加して生成した二酸化マンガンおよび過剰の過マンガン酸カリ

ウムを分解し, 直ちにガラス繊維ろ紙 GF/C でろ過し, ろ液と洗液の合計量が約 40 mlとなるまで水でろ紙を洗浄し, これを試験溶液とした。

オ HNO₃・HClO₄・KMnO₄ による方法

試料 1 g をコニカルビーカー 200 mlに秤取し, 硝酸 15 ml, 過塩素酸 4 mlを加え一晩放置した。次いで2%過マンガン酸カリウム溶液 2.5 mlを加え, 砂ざらホットプレート上で加熱した。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, 2%過マンガン酸カリウム溶液 0.5 mlを追加して再び加熱した。この操作を液の赤紫色が消えなくなるまで繰り返し, 次いで過塩素酸白煙が生じてからほとんど乾固するまで加熱した。一旦放冷後, ビーカーの内壁を水で洗い落とし, 再度加熱して白煙を発生させた。放冷後, 水 10 ml, 塩酸 3 mlを加え軽く加熱して溶解した後, ガラス繊維ろ紙 GF/C を用いてろ過し, ろ液と洗液の合計量が約 40 ml となるまで水でろ紙を洗浄し, これを試験溶液とした。

(2) 定 量

(1)ア～オで述べた方法にしたがって得られたそれぞれの試験溶液の全量を用いて直ちにジエチルジチオカルバミン酸銀吸光度法⁴⁾でひ素を定量した。すなわち試験溶液全量を水素化ひ素発生びん 100 mlに移し入れ, 20%よう化カリウム溶液および塩化すず(II)溶液〔塩化すず(II)二水和物 40 gを塩酸に溶かし, 塩酸で 100 mlとする。小粒のすず 2～3 個を加えて保存し, 使用時に水で10倍に薄めたもの。〕5 mlを加えて振り混ぜ, 10分間放置した。水素化ひ素発生びん, 導管およびジエチルジチオカルバミン酸銀溶液(ジエチルジチオカルバミン酸銀 0.25 gとブルシン二水和物 0.1 gにクロロホルム 100 mlを加え, スターラーを用いてよく攪拌して完全に溶解させたもの。) 5 mlを入れた水素化ひ素吸尿管を連結した後^{注)}, 亜鉛(無ひ素, 粒状)約 3 gを発生びんの亜鉛投入管を回転させることにより, 試料溶液中に添加した。発生びんを約 25 °Cの水浴中に入れ, 約 1時間放置して発生する水素化ひ素をジエチルジチオカルバミン酸銀溶液に吸収させ, 発色させた。水素化ひ素吸尿管にクロロホルムを加えて正しく 5 mlとし, 溶液の一部を吸収セルに移し, クロロホルムを対照液として波長 510 nmで吸光度を測定した。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。なお検量線は毎回作成し, 標準溶液は試験溶液の酸の組

表2 ひ素分析結果

(単位: $\mu\text{g}/\text{g}$ 乾燥物料当り)

前処理 方法 試料	酸 分 解 法					A に対する比率			
	(A) $\text{HNO}_3 \cdot \text{HClO}_4 \cdot \text{HF} \cdot \text{KMnO}_4$	(B) $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	(C) $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$ (I)	(D) $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$ (II)	(E) $\text{HNO}_3 \cdot \text{HClO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$	B/A	C/A	D/A	E/A
№ 2	11.1	9.43	5.55	10.5	9.97	0.85	0.50	0.95	0.90
№ 4	11.5	9.39	6.51	11.1	9.61	0.82	0.57	0.97	0.84
№ 9	9.71	8.47	8.20	9.86	9.50	0.87	0.84	1.02	0.98
№ 10	6.81	6.48	6.08	7.05	6.72	0.95	0.89	1.04	0.99
NIES №2	12.1	10.8	9.10	12.0	11.9	0.89	0.75	0.99	0.98

成に等しくなるように調製したものをを用いた。

注) 導管の平面すり合せ部分の連結が不十分であったため、ストップコック用のシリコングリースをすり合せ部分に塗布したものをを使用した。

4 土壌の分析結果

表2に分析結果を示した。結果はいずれも含水率で補正した110℃、2時間乾燥試料当りの $\mu\text{g}/\text{g}$ で表してある。

5 考 察

3(1)アの $\text{HNO}_3 \cdot \text{HClO}_4 \cdot \text{HF} \cdot \text{KMnO}_4$ による方法はTerashimaの報告⁵⁾にしたがったものであり、イの $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ による方法は底質調査方法⁶⁾に準拠したものである。ウの $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ による方法(その1)は底質調査方法の条件に過マンガン酸カリウムを加えたものであるが、これは上記のTerashimaが、ひ素の揮散抑制に強い酸化剤である過マンガン酸カリウムの使用を推奨していることによったものである。エの $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$ による方法(その2)はウの方法とほとんど同じものであるが、試料溶液に分解操作中に析出する二酸化マンガンおよび過剰の過マンガン酸カリウムを塩化ヒドロキシルアンモニウムを用いて還元分解する点異なる。オの $\text{HNO}_3 \cdot \text{HClO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$ による方法はアのTerashimaが述べた方法からふっ化水素酸の使用を除いたものであり、ふっ化水素酸を使用しないため分解容器はテフロン製のものをを用いる必要がなく、このため加熱に要する時間等がかなり短縮できる。

アのTerashimaが述べた方法はふっ化水素酸を使用していることから、けい酸塩まで含めて試料を完全に

分解できるため分析結果は最も全含有量に近い値を表わすと考えられる。表2には、前報と同様に、全含有量を表すアの $\text{HNO}_3 \cdot \text{HClO}_4 \cdot \text{HF} \cdot \text{KMnO}_4$ による方法の結果に対するその他の方法の結果の比率を示してそれぞれを比較した。同表にみられるように、アの結果に対する比率は、エの $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$ による方法(その2)が平均で0.99、オの $\text{HNO}_3 \cdot \text{HClO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$ による方法が同0.94で、いずれもきわめて良い一致を示しており、イの $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ による方法も同0.88で比較的良好。なお、オの方法では、試料分解後の溶液中に過塩素酸カリウムと思われる多量の白色析出物を生じたが、この析出物の存在は水素化ひ素の発生に何ら影響を与えなかった。以上の結果に対し、ウの $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$ による方法(その1)は比率の平均が0.71であって、アの結果に比べてかなり低い結果を与える。ウの方法が低値を与える原因は、操作中に生成する二酸化マンガンがひ素を吸着することによると思われる。これについてはひ素10 μg を含む溶液に2%過マンガン酸カリウム溶液1ml、5mlおよび10mlを添加し、少量の還元剤(エタノール)を添加して二酸化マンガンを生成させた試験溶液の、ろ過後のろ液についてひ素を定量したところ、ひ素の回収率は、100%、95%、30%であった。これに対し塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液を滴加して二酸化マンガン還元分解したものの回収率はいずれも100%であったことから二酸化マンガンの沈殿生成はひ素の損失をもたらしことがわかる。

以上に述べたように、ア、エ、オの方法は、いずれも結果にほとんど差がなく、結果の一致性だけから判断すると土壌中のひ素の分析における試料分解方法と

して適切であるが、操作の簡便さ、迅速性も考慮すると、ふっ化水素酸あるいは過塩素酸を使用しないエの $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$ による方法(その2)が最も良いと思われる。

6 ジエチルジチオカルバミン酸銀法における検量線の傾きに及ぼす要因について

ひ素の定量方法であるジエチルジチオカルバミン酸銀法は、検量線の直線性は良いがその傾きが日によって変化するので検量線はその都度作成すること⁴⁾とされており、あらかじめ作成した検量線を用いることができない点がきわめてわずらわしい。実際、日を変えて繰り返し検量線を作成してみると、10 μg のひ素に対応する吸光度は平均値 0.332 (最高 0.347 ~ 最低 0.301), 標準偏差パーセント 4.2% でバラツキのあることがわかる。

筆者らは、傾きのちがいが①ひ素の還元時間、②水素化ひ素吸収液の温度、③水素化ひ素吸収液のジエチルジチオカルバミン酸銀の濃度、によって支配されるのではないかと考え、以下にそれぞれを検討した。

(1) ひ素の還元時間について

ひ素 10 μg を含む標準溶液を水素化ひ素発生装置の発生びんにとり、3(2)で述べた硫酸、よう化カリウム、塩化スズ(II)を加えた後、0, 10, 30分間放置し、以後所定の操作にしたがって吸光度を測定した。結果を表3に示したが、0~30分の間で差が認められず、還元時間は検量の傾きに影響を与える要因ではない。

(2) 水素化ひ素吸収液の温度について

ひ素 10 μg を含む標準溶液について、3(2)にしたがい操作し、発生する水素化ひ素を 10, 15, 20, 25, 30℃に保ったジエチルジチオカルバミン酸銀溶液に吸収させてその吸光度を測定した。結果を表4に示した。吸収液の温度が高くなるにしたがい、吸光度は若干減

表3 ヨウ化カリウムおよび塩化スズ(II)添加後の放置時間と吸光度との関係

放置時間(分)	吸光度	
	平均値	標準偏差
0	0.363	0.000
10	0.361	0.001
30	0.367	0.002

表4 水素化ひ素吸収液の液温と吸光度

吸収液の温度(℃)	吸光度	
	平均値	標準偏差
10	0.364	0.003
15	0.362	0.003
20	0.355	0.003
25	0.344	0.002
30	0.345	0.004

少する傾向が認められたものの、その差は吸収液の温度のちがいで検量線の傾きのバラツキを説明できるほど大きくはない。

(3) 水素化ひ素吸収液のジエチルジチオカルバミン酸銀濃度について

ひ素 10 μg を含む標準溶液について、3(2)にしたがい操作し、発生する水素化ひ素を 0.250, 0.225, 0.200, 0.175, 0.150%ジエチルジチオカルバミン酸銀ブルシクロロホルム溶液に吸収させた後、吸収液の吸光度を測定した。図1の結果に見られるように、吸光度は通常用いられる0.25%溶液のものが最高で、ジエチルジチオカルバミン酸銀の濃度が低下するにしたがい減少する。

ジエチルジチオカルバミン酸銀はきわめて溶け難いため、吸収液の調製の際に不溶解物の残留がしばしば見受けられるが、例えば0.25%溶液の濃度の20%程度が不溶解であれば、検量線の傾きのバラツキを説明できる程度のものになる。

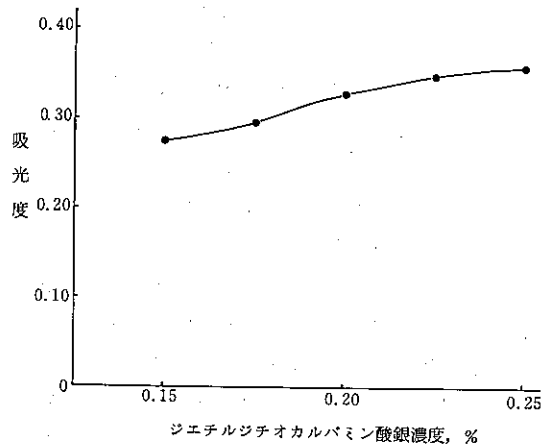


図1 ジエチルジチオカルバミン酸銀濃度と吸光度

以上の検討結果から判断すると、吸収液のジエチルジチオカルバミン酸銀濃度を正しく0.25%とし、かつ吸収液の温度を一定に保って操作すれば、検量線の傾きのバラツキはかなり小さくすることができると思われるが、実用上は測定の都度、毎回検量線を作成する方がより簡便であろう。

7 硝酸の妨害とその除去について

試料の分解に硝酸を使用した場合、分解後の試験溶液中に硝酸が残留すると、亜鉛の表面に不動態膜が生成するため水素化ひ素の発生が阻害されて、低い結果を与える。(表5)

硝酸を除去する最も簡便な方法は、硫酸または過塩素酸を加えて白煙発生まで加熱するものであるが、より完全に行うには白煙発生後一旦放冷し、水で容器の内壁を十分に洗い落とし、再度白煙発生まで加熱する。このように操作したものは、硝酸の影響は全く認められなかった。

8 ま と め

市街地土壌のひ素を分析する際の試料の分解方法を検討した結果、3(1)アの $\text{HNO}_3 \cdot \text{HClO}_4 \cdot \text{HF}$ ・

表5 水素化ひ素発生時の硝酸の残留量と吸光度

硝酸の残留量 (ml)	吸光度
1.0	0.030
0.5	0.035
0.2	0.031
0.1	0.142
0	0.343

KMnO_4 による方法、エの $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$ による方法(その2)、オの $\text{HNO}_3 \cdot \text{HClO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$ による方法がいずれも適切であった。ただし操作の簡便さ、迅速性を考慮するとエの $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KMnO}_4$ による方法(その2)が最も良い。

これらの方法で試料を分解したとき、試験溶液中に硝酸が残留すると、ひ素の定量操作において水素化ひ素の発生が妨げられる。硝酸を除去するには、試料分解時に硫酸または過塩素酸白煙発生後、一旦放冷し、容器の内壁を水で洗い落とし再度加熱して白煙を発生させるとよい。

ジエチルジチオカルバミン酸銀法の検量線の傾きのバラツキは、実験条件、試薬の性質等を常に正しく一定にすることで小さくすることができるが、実用上には分析の都度、毎回作成する方が、より簡便で正確である。

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) 高橋淑子, 西井戸敏夫: 東京都公害研究所年報, P. 150 (1982).
- 3) 岡本研作, 不破敬一郎: 季刊環境研究, 34, 125 (1981).
- 4) 日本工業標準調査会審議: 工場排水試験方法, P. 176 (1981).
- 5) Terashima S.: *Analytica Chimica Acta*, 86, 43 (1976).
- 6) 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. 24 (1975).