

アノードック・ストリップング・ボルタンメトリーによる土壌間隙水分析法の検討

高橋 淑子 西井戸 敏夫

1 はじめに

昭和59年度までに、東京都内土壌の重金属類の天然賦存量を求める目的で、土壌中の重金属類含有量の垂直分布を検討したが、その中で、垂直分布のパターンが重金属類の種類によって異なることを述べた。異なるパターンが生じる原因には、降下ばいじんに伴う重金属類の負荷量のちがいが及び土壌中における重金属類の移動のしやすさのちがいが考えられる。前者については既報¹⁾で若干考察したが、後者については未検討であった。

一般に、土壌中での物質の移動は、土壌間隙水を介して行われると考えられることから、昭和60年度以降は、土壌間隙水の重金属含有量についての検討を行っている。本報は、これまでに得られた土壌間隙水の採取方法ならびに分析方法等についての検討結果を述べる。

2 土壌間隙水の採取

(1) 採取装置と操作

土壌間隙水を採取する装置には、置換、圧縮、遠心、圧膜、吸引など多様な方式のものが考案されている²⁾。これらのうち、本報で用いた装置は、Briggsらが報告した多孔質セラミック管による吸引方式の装置に準じたもので、土壌溶液採取器(大起理化工業株式会社製)の名で市販されている。

土壌溶液採取器は図1に示したように、集液カップと呼ばれる外寸600mmL×16mmφの多孔質セラミック管、キャピラリーチューブ、集液びん、三方コックからなり、集液カップは支持棒の先端に取り付けられ、三方コックを経由してキャピラリーチューブで集液びんと接続している。

土壌間隙水の採取は、次のようにして行う。現場で、付属のホールオーガーを使用して土中に目的の深さまで直径2~3cm程度の穴を掘り、集液カップを取り付けた

支持棒を静かに挿入する。手動ポンプで集液びん内の圧力を1/2気圧程度に減圧し、三方コックを閉じる。空気が集液カップを通過しないので、集液びん内は陰圧に保たれ、土壌間隙水が吸引される。土壌が極端に乾燥していなければ、通常1~2週間で集液びんの容積の1/2程度の間隙水が採取され、同時にびん内が常圧に戻るため、吸引が停止する。

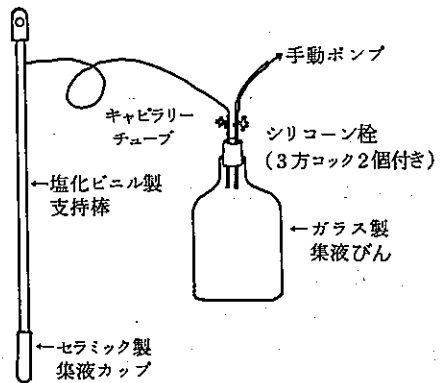


図1 土壌溶液採取器

久保井ら⁴⁾は、汚泥成分の地下浸透量を把握するために本装置を使用している。この装置によると、土壌構造を乱すことなく、連続的に土壌間隙水を採取することができ、操作は簡便である。

(2) 土壌溶液採取器による重金属類の回収率

(1)で述べた土壌溶液採取器による重金属類の回収率を検討するため、以下に述べる実験を行った。

装置を組み立て、希硝酸及び蒸留水で集液カップその他を十分洗浄した後、pH7程度に調整した銅、亜鉛、鉛、カドミウム及び水銀の標準を入れた容器に集液カップを挿入し、通常の操作で吸引した。得られた

溶液の重金属濃度を原子吸光法、金アマルガム原子吸光法及び後述のアノードック・ストリッピング・ボルタンメトリー (ASV) のいずれかで測定し、これと標準溶液の濃度とから、それぞれの金属について回収率を求めた。

結果を表1に示す。銅、亜鉛、鉛及びカドミウムの回収率には多少バラツキが見られるが、実用上ほぼ支障がないと判断された。一方、水銀のそれは、4.4%と低かった。この原因については今後検討したい。

表1 土壌溶液採取装置による銅、鉛、亜鉛、カドミウム及び水銀の回収率

項目	原液 (ng/ml)	回収液 (ng/ml)	回収率 (%)
銅	10.0	9.1	91
	2,000	2,100	105
鉛	9.8	9.6	98
	2,000	2,000	100
亜鉛	190	182	96
	200	235	118
カドミウム	10.0	9.7	97
	200	200	100
水銀	-	-	-
	2.5	1.1	44

注) 上段の数値はASVによるもの、下段は原子吸光光度法により測定した値である。

3 分析方法の検討

上述の結果から、銅、亜鉛、鉛及びカドミウムについては、集液カップの透過性に問題はないと考えられたので、これらの元素についての分析方法を検討した。

土壌間隙水中の銅等は、低レベルであることが予想さ

れるため、これらに対して高感度なアノードック・ストリッピング・ボルタンメトリー (ASV) を適用することとし、以下に述べる検討を行った。ASVは、環境試料の分析に用いられている例がこれまでもある。^{5),6)}

(1) 装置

柳本ポーラログラフィックアナライザー (P-1100形) と柳本オートストリッピングタイマー (AST-110F形) とを組み合わせて使用した。作用電極は柳本吊下水銀滴電極 (EA-290形)、参照電極は飽和カロメル電極、補助電極は白金である。なお、電解槽はフローセル型で、容積は約5mlである。

(2) 支持電解質

Meites⁷⁾ がとりまとめた半波電位表等から、銅、亜鉛、鉛及びカドミウムを同時に測定できる支持電解質として、表2に示した5種類を選んだ。各支持電解質ごとに、銅、亜鉛、鉛及びカドミウムが5ng/mlとなるように加え、更に土壌間隙水に共存すると思われる鉄及びマンガンをも10ng/mlとなるように加えて調製した溶液について、ASVでポーラログラムを記録し、ピーク (溶出波) の形状、感度、分離性等を比較した。結果を表2に示したが、検討した5種類の支持電解質のうちでは、0.1M-HClが最もよく、次いで2M-HOAc・NH₄OAcがよい。0.1M-HClを支持電解質とした場合のポーラログラムを図2に示した。

(3) ASVの操作条件

支持電解質として0.1M-HClを用い、銅等の測定におけるASVの最適測定操作条件を検討した。

ア 前電解時間及び静置時間

前電解時間を30~300秒の間で変化させた結果、

表2 支持電解質の比較結果

支持電解質の種類	溶出波の状態
0.1M-KCl, LiCl, NH ₄ Cl	• 銅、亜鉛、鉛及びカドミウムの分離は良好であるが、それぞれ1~5ng/ml程度の支持電解質ブランクがみられる。
1M-NH ₃ , NH ₄ Cl	• 銅と鉄のピークの分離が不良であり、カドミウムと銅の1ng/ml程度のブランクがみられる。
1M-H ₃ PO ₄	• ベースラインが不安定になりやすい。ピーク高さが十分得られない。
2M-HOAc, NH ₄ OAc	• 銅、亜鉛、鉛及びカドミウムの分離は良好であり、ピーク高さも十分である。
0.1M-HCl	• ピークの分離、高さともに良好である。

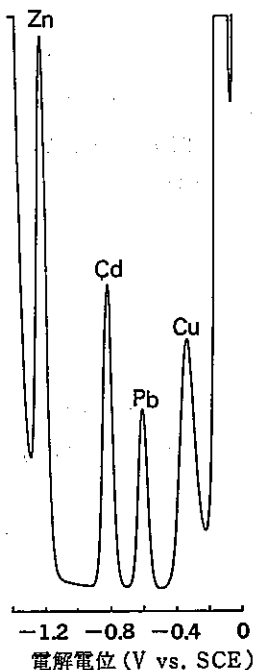


図2 0.1 M塩酸を支持電解質とした場合のポーラログラム

銅、鉛及びカドミウムについては、それぞれ直線的にピーク高さが増加するが、亜鉛の場合は180秒を越えるとはほとんど変化がないことから、前電解時間は180秒とした。電解に引き続く静置時間は、5~60秒の間で、上記4元素とも結果に差がないため、静置時間は15秒とした(表3)。

イ 電位走査速度

電位走査速度を5~50 mV/秒まで変化させたときのピーク高さのちがいを図3に示す。図3から明らかなように、カドミウム及び鉛については5~50 mV/秒の間で、ピーク高さは、あまり変化しないが、銅は走査速度の増加に伴いピーク高さは下がっている。一方、亜鉛は20~50 mV/秒の間でピーク高さが急激に下がる。したがって電位走査速度は20 mV/秒とした(表3)。

ウ パルス電圧の大きさ

直流加電圧に重畳させる微小パルス電圧の大きさを25, 50, 100 mVの3段階に変化させ、ピーク高さ及び4元素の分離状況を比較した。ピーク高さのちがいを図4に示す。25 mVにおいては、亜鉛、カドミウム、銅及び鉛の溶出波の分離は最も良いが、感度が悪い。100 mVでは、ピーク相互の分離が不良で、亜鉛の感度が急激に悪

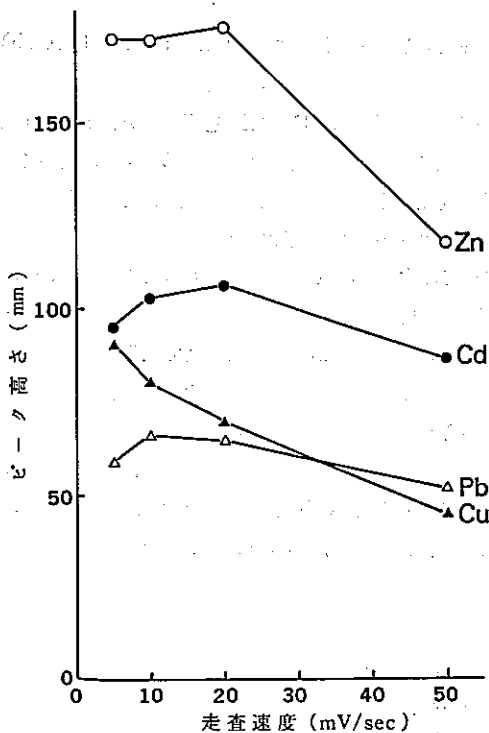


図3 走査速度のちがいによるピーク高さの変化

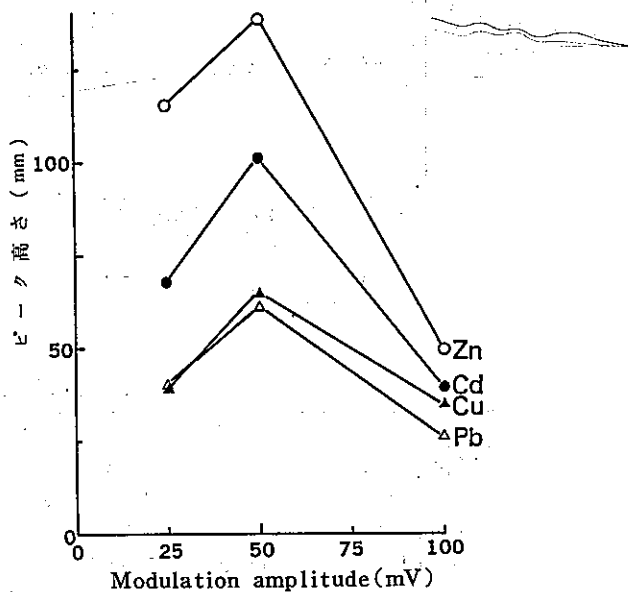


図4 直流加電圧に重畳させる微小パルス電圧のちがいによるピーク高さの変化

くなった。したがって、パルス電圧は、50mVとした(表3)。

エ 支持電解質(塩酸)の濃度

(2)で支持電解質に0.1M-HClを用いると、4元素が同時に定量できることを述べたが、0.05~1Mの範囲で塩酸濃度を変化させた場合の影響を検討した。結果を図5に示す。0.1~1Mの範囲でカドミウム、銅及び鉛のピーク高さは大きくは変化しない。0.05Mではカドミウム及び鉛の感度が若干悪く、逆に銅の感度は若干良かった。亜鉛については0.05Mが最も高感度であり、濃度が高くなるに従って感度は低下する。1Mではほとんどピークは認められず、また水素の酸化波との重なりが大きくなり、定量が困難になった。以上から、0.1~0.5M程度の塩酸濃度で4元素の同時定量に支障はないが、感度の安定性等を考慮すると、支持電解質(塩酸)の濃度は0.2Mがよい。

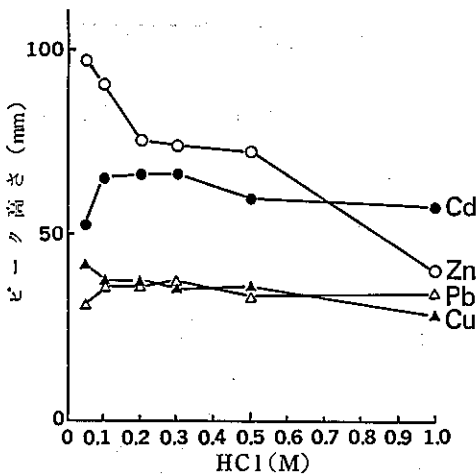


図5 支持電解質濃度のちがいによるピーク高さの変化

4 土壌間隙水の分析

(1) 試料

都下羽村町宅地の雑木林で、土壌溶液採取器を深さ50 cm, 100 cm, 150 cm, 200 cmに埋設し、土壌間隙水をそれぞれ2ℓ程度採取した。

(2) 操作

ア 直接測定

試料100 mlを分取し、塩酸2 mlを加えたのち、表3に掲げた条件で、銅、亜鉛、鉛及びカドミウムを測定した。あらかじめ、標準溶液について試料と同様の操作を行って作成した検量線から、それぞれの濃度を求めた。結果を表4に示す。なお、検量線の一例を図6に示す。

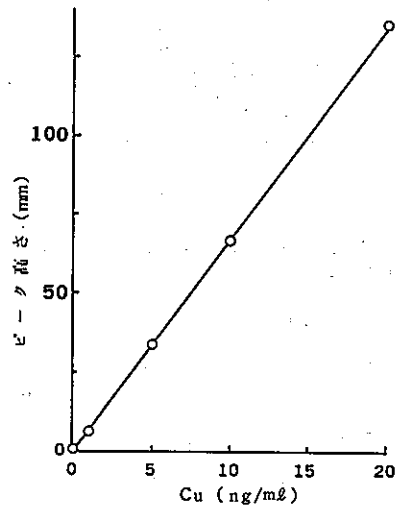


図6 銅検量線

イ 酸分解測定

試料100 mlを分取し、塩酸5 mlと硝酸5 mlとを加え、加熱して有機物を分解し、アンモニア水(1+1)で中

表3 ASVによる土壌間隙水測定操作条件

P-1100		AST-110F	
Appl. volt	: 2.5 V	Deoxygen	120 sec
Scan rate	: 20 mV/sec	Pre electrolysis	180 sec
Initial potential	: -1.4 V	Rest	15 sec
Modulation amplitude	: 50 mV	Conditioning	10 sec
Current range	: 0.05~1 μA/V	Drop size	3
Lowpass filter	: 0.3		

表 4 土壌間隙水分析結果

(単位 ng/ml)

採取深度	銅		亜鉛		鉛		カドミウム	
	直接	分解	直接	分解*	直接	分解	直接	分解
50 cm	12	11.4	28	33	0.6	0.6	<0.1	<0.1
100 cm	2.2	2.8	85	90	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
150 cm	8.2	8.0	90	100	0.6	0.8	<0.1	<0.1
200 cm	17	15.5	74	80	2.1	1.8	<0.1	<0.1

* 亜鉛の酸分解測定の場合は、ポーログラムが標準溶液及び試料溶液のいずれも、水素の酸化波と重なり定量不能のため、支持電解質を 0.2 M-HCl から 2M-HOAc・NH₄OAc に変えて表 3 の条件で測定し、同様の操作で作成した検量線から亜鉛量を求めた。

和したのち、塩酸 2ml を加え、水で全容を 100ml としたものについて、表 3 の条件で銅、亜鉛、鉛及びカドミウムを測定した。あらかじめ、標準溶液について、試料と同様の操作を行って作成した検量線から、それぞれの濃度を求めた。結果を表 4 に示す。

5 ま と め

土壌溶液採取器を用いることにより、周囲の土壌構造を乱すことなく、土壌間隙水を連続的に採取できることが確認された。標準溶液を用いた同装置による銅、鉛、亜鉛及びカドミウムの回収試験では、回収率は、91～118% であり、セラミック製集液カップの吸着等による損失は認められず、実用上支障はなかった。ただし水銀については回収率は低い。

ASV による重金属類の分析で、濃縮操作等の処理を行わずに、また少量の試料で、支持電解質、その他の条件を適宜選択することにより、銅、鉛、亜鉛及びカドミウムの高感度定量ができた。本報を土壌間隙水に適用した結果によると、直接測定と酸分解測定との間に殆んど差のないことから、土壌間隙水中の銅、亜鉛、鉛及びカドミウムはイオン状であることが示唆される。

検討した ASV の測定操作条件のうち最も良好な条件は表 3 のとおりであった。

参 考 文 献

- 1) 高橋淑子 他：東京都内土壌中重金属の垂直分布について(その 3)，東京都環境科学研究所年報，108，(1986)
- 2) L. A. Richards：A Pressure-Membrane Extraction Apparatus For Soil Solut-

- ion, Soil Sci., 51, 377, (1941)
- 3) L. J. Briggs, A. G. McCall：An Artificial Root For Inducing Capillary Movement of Soil Moisture, Science, 20, №513, 566, (1904)
- 4) 久保井 徹，藤井國博：吸引法による土壌溶液採取の問題点：汚泥成分の地下浸透量を把握するために，国立公害研究所研究報告，47，229，(1983)
- 5) 北村秀樹 他：アノーディック・ストリッピング・ボルタンメトリーによる底質中の亜鉛，カドミウム，鉛，銅およびビスマスの定量，日本化学会誌，12，1702，(1979)
- 6) 石井 猛 他：ストリッピング・ボルタンメトリーによる温泉中の微量元素の定量，水処理技術，18，4，319，(1977)
- 7) L. Meites：Polarographic Techniques, Second Ed., Interscience Publishers Inc., New York (1965)