

土壤中の重金属等の 簡易・迅速分析法

標準作業手順書*

技術名：ストリッピングボルタンメトリー分析システム

使用可能な分析項目：砒素含有量

実証試験者：ジーエルサイエンス株式会社

* 本手順書は実証試験者が作成したものである。

なお、使用可能な技術及び分析項目等の記載部分を抜粋して掲載した。

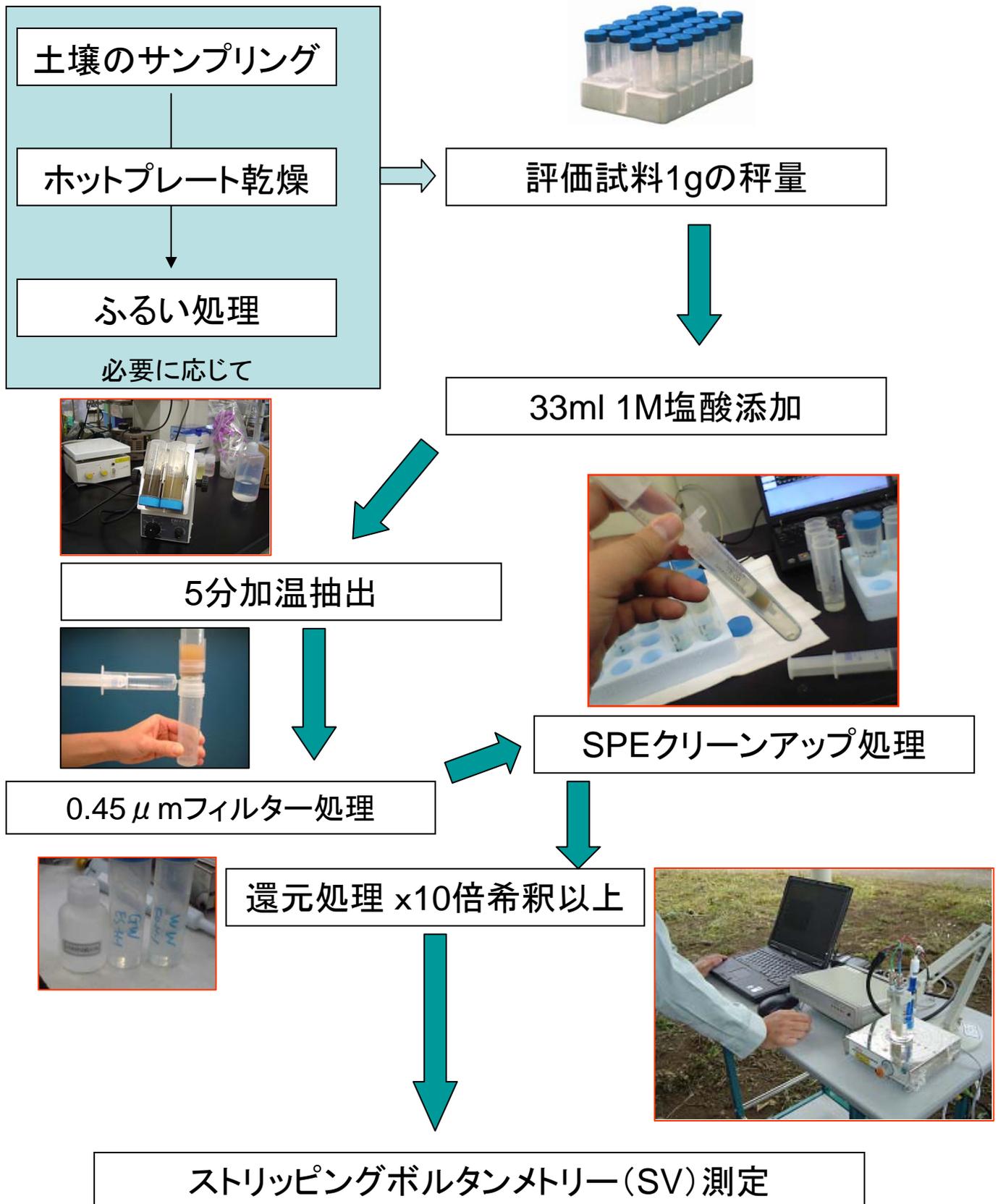
はじめに

ストリッピングボルタンメトリーは安価なランニングコストで高感度に土壌抽出溶液中の砒素を検出することが可能です。

現地でも迅速分析が可能になるように、同時に簡易前処理法と組み合わせての適用が有効です。本標準手順書では、より迅速に、簡易に、砒素検出を行えるように必要な操作方法を以下の要点でまとめております。

簡易分析法の概要

簡易含有試験における操作フロー

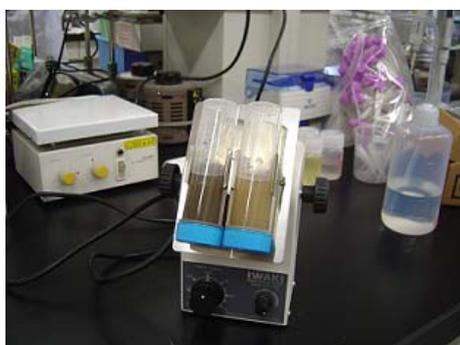


2-1. 標準操作手順書：試料調製の部

- ① 土壌加熱乾燥処理（より簡易で時間短縮を目指す場合は、省略が可能）
- 1) 土壌試料約 100g をアルミ製の皿にのせ、ホットプレート上で（70℃付近に設定）約 30 分間、加熱乾燥する。
 - 2) 放冷後、2mm メッシュのプラスチック製篩いにかけてから、よく混合する。
 - 3) 調製した土壌試料は、ポリエチレン製容器に移して常温で保管する。
 - 4) ②において、乾燥工程を省略したい場合は、①の操作における重量差により湿重量と乾燥重量の差をあらかじめ求めておき補正を行う。
- ② 土壌抽出操作
（より簡易に行う場合は、①を省略して湿重量にて実施し、後で補正する）

【簡易含有量試験】

- 1) 土壌試料約 1g を 50ml デジチューブに精密に量り取り、あらかじめ、70℃に加熱した 1M 塩酸を 33ml 加えて、5 分間加温抽出する。小型振とう機を用いて 1 分振とうする（200 回/分）。
- 2) 抽出液は、デジフィルター（0.45 μ m）でろ過処理し、ろ液を新しいデジチューブに受ける。
- 3) ろ液 5ml を Cu 除去用 SPE カートリッジ (MetaSEP TE-3) にゆっくりと加圧通液し、50ml デジチューブにとる。SPE カートリッジは精製水 5ml で洗浄して、先の処理液に合わせる。これに 2M 塩酸を 3 ml 加え混和する。続いて 5% 過マンガン酸カリウム 50 μ l を加えて混和後 1 分静置する。続いて 0.5N チオ硫酸ナトリウムを 150 μ l 加えて混和後、4 分静置する。精製水を用いて、デジチューブの目盛り 30ml にメスアップし、これを試験溶液とする。検体の代わりに 1M 塩酸 5ml に同様の処理を施した物をメソッドブランクとする。



振とう抽出の様子



試料ろ過の様子

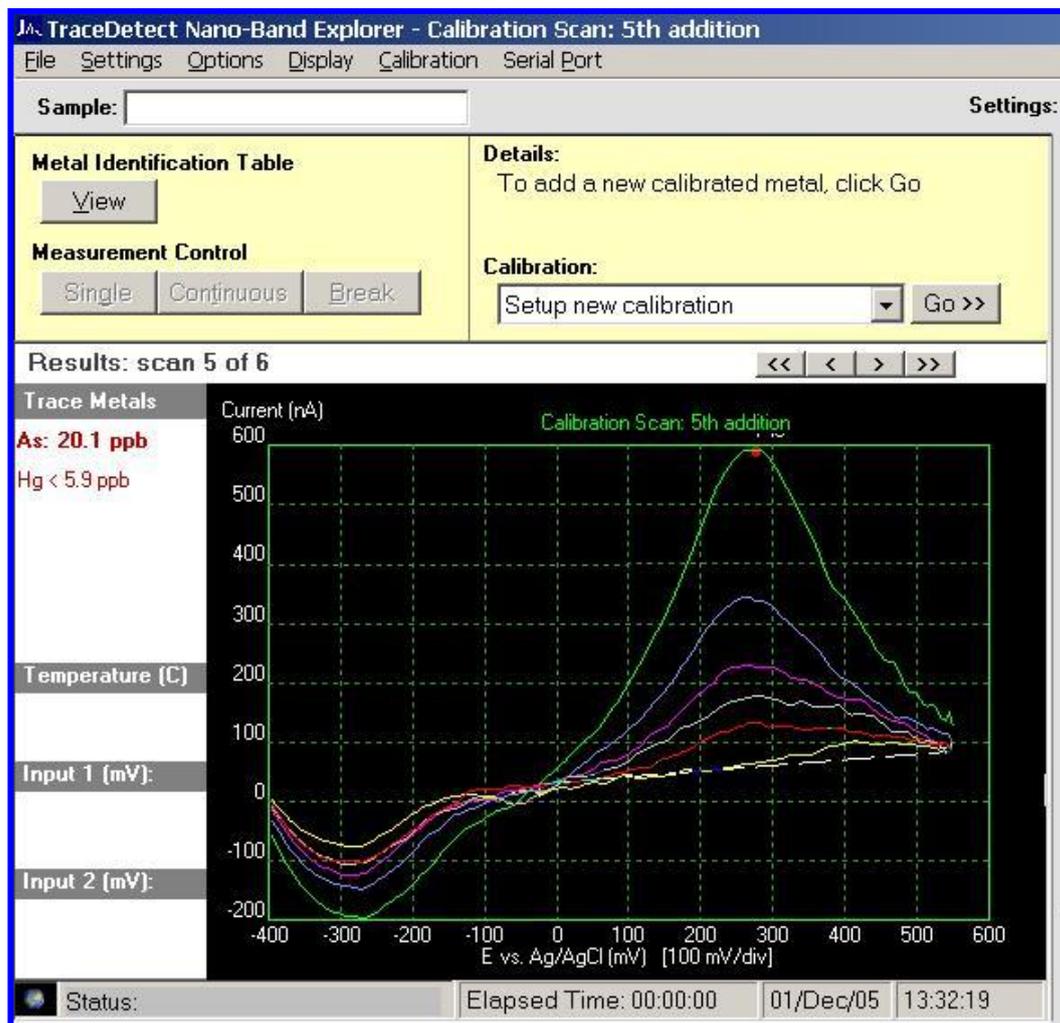
2-2. 標準操作手順書：測定の一部

③ カーボン電極調製

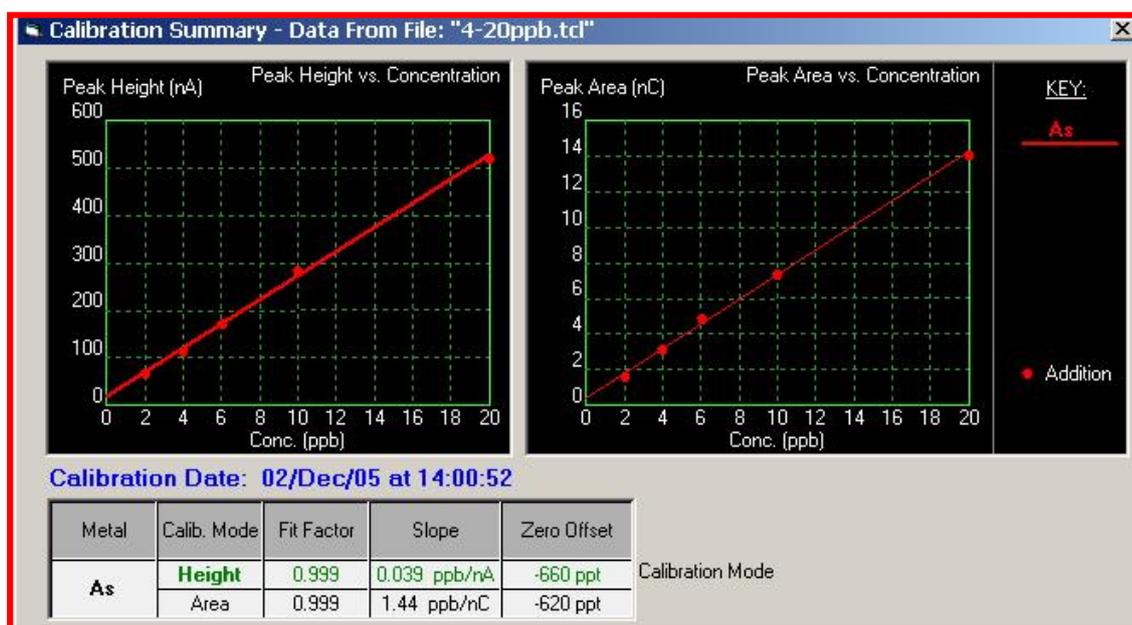
- 1) カーボン電極は、専用の研磨シートにより、あらかじめ電極表面を磨いておく。作用電極、対極及び参照電極をスタンドにセットする。
- 2) 市販の金標準液 (1000ppm) を水で 5 倍希釈した溶液 50ml を電解セル (50ml ビーカー) に取る。
- 3) 金膜電極調製用プログラムを呼び出し、1 分間、金薄膜を電極表面に作成する。一回の薄膜作成で約 3 時間 (30 検体) 程度の連続測定が可能。検体数と分析時間に応じて、1)～3) の電極調製を再度繰り返す。

④ 検量線作成方法

- 1) 0.2M 塩酸溶液を別の電解セル (50ml ビーカー) に調製し、電極先端を挿入する。
- 2) 砒素測定プログラムを呼び出す。
- 3) 作用電極の電位を走査することにより (電解時間は 0 秒に設定)、電極表面を洗浄する。残余電流が安定するまで、この電位の走査を繰り返す。通常、5～6 回の電位走査で残余電流は安定する。その後電解時間を 60 秒に設定し、ブランク測定を実施する。砒素の残存ピークが無いことを確認してから 4) の行程に進む。もし、砒素ピークが確認できる場合は、電極を精製水にて洗浄し、0.2M 洗浄ブランク溶液を作り直して再度ブランク測定する。
- 4) あらかじめ②の操作で別途調製した精製水を還元処理した砒素濃度ゼロのメソッドブランク溶液 50ml を別の電解セルに用意する。
- 5) 作用電極の電位を走査することにより (電解時間は 0 秒に設定)、電極表面を洗浄する。残余電流が安定するまで、この電位の走査を繰り返す。通常、5～6 回の電位走査で残余電流は安定する。その後電解時間を 60 秒に設定し、メソッドブランクを測定する。砒素ピークがないことを確認する。
- 6) 2 ppm に調製した 3 価砒素標準溶液の一定量 (50 μ l程度) を、5) の溶液に μ ピペッターで加え、スターラーで攪拌する。(濃度として 2ppb 相当の測定)
- 7) 電解時間を 60 秒にセットして、砒素ピークを測定する。ピーク面積を記録する。
- 8) 6) 7) を繰り返し、2、4、6、10、20 ppb のピーク面積を記録する。
- 9) 添加濃度 2～20 ppb のピーク面積をプロットして、検量線を作成する。



2, 4, 6, 10, 20 ppb 砒素(3)をメソッドブランクに添加して測定したボルタモグラム



濃度とピーク高さ、ピーク面積をプロットしたところ。定量にはピーク面積を採用する。検量線は、装置ソフトに登録可能であるので、実試料の濃度は測定後自動表示される。

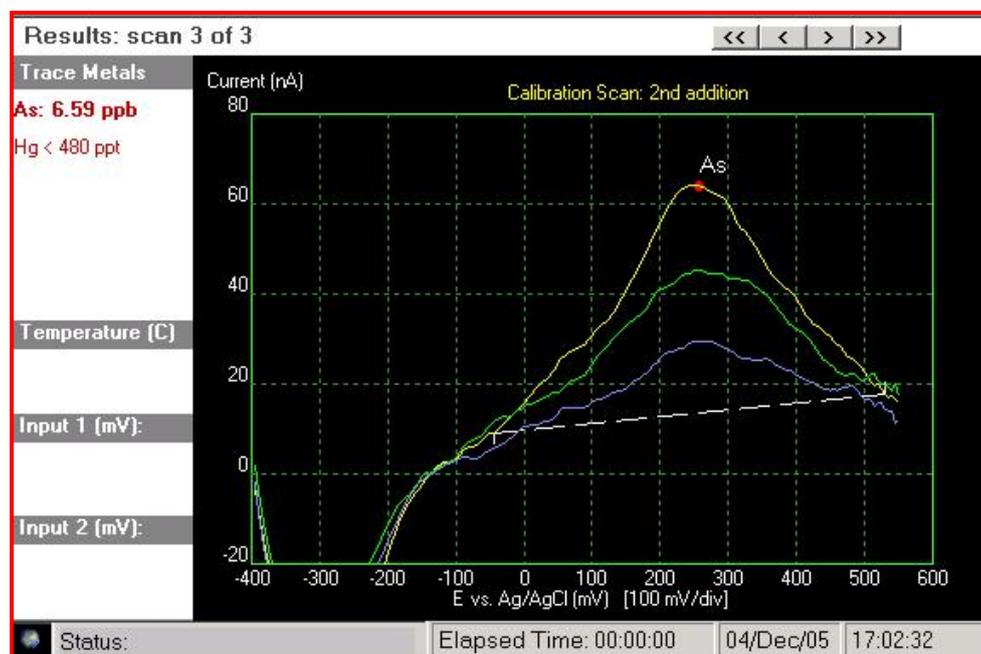
⑤ ストリッピングボルタンメトリー測定

- 1) 0.2M 塩酸溶液を別の電解セル (50ml ビーカー) に調製し、電極先端を挿入する。
- 2) 砒素測定プログラムを呼び出す。
- 3) 作用電極の電位を走査することにより (電解時間は 0 秒に設定)、電極表面を洗浄する。残余電流が安定するまで、この電位の走査を繰り返す。通常、5~6 回の電位走査で残余電流は安定する。その後電解時間を 60 秒に設定し、ブランク測定を実施する。砒素の残存ピークが無いことを確認してから 4) の行程に進む。もし、砒素ピークが確認できる場合は、電極を精製水にて洗浄し、0.2M 洗浄ブランク溶液を作り直して再度ブランク測定する。
- 4) 別途希釈還元処理を施した実試料を別の電解セルに注ぎ、電極を挿入セットする。
- 5) マグネティックスターラーを用いて一定速度で攪拌しながら、作用電極の電位を走査することにより (電解時間は 0 秒に設定)、電極表面を洗浄する。残余電流が安定するまで、この電位の走査を繰り返す。通常、5~6 回の電位走査で残余電流は安定する。
- 6) 電解時間を 60 秒に設定して、スタートボタンを押す。
- 7) もし、試料溶液中に砒素が 1ppb 以上存在する場合、砒素ピークが検出される。ピーク面積を記録する。検量線法の場合は、あらかじめ作成しておいた検量線から暫定濃度が算出される。

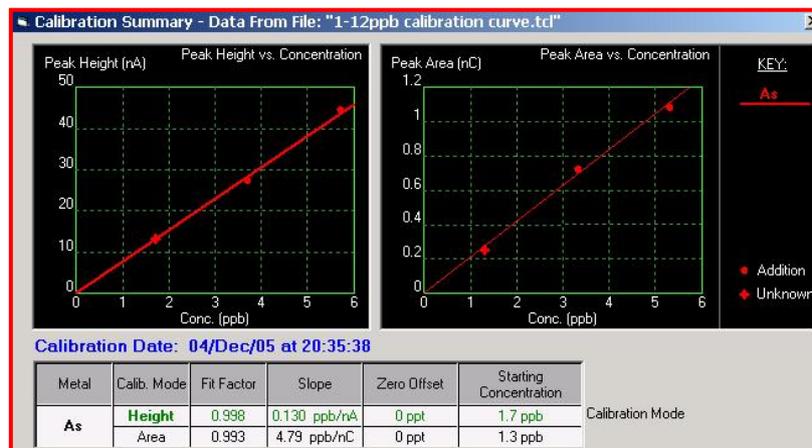
多検体を引き続き連続測定する場合は、3) 4) を繰り返す。測定後の試料は再度、測定が必要になる場合に備えてデジチューブに保管する。1時間で約 10 検体の連続測定

が可能である。

- 8) 砒素ピークが確認された試料において、標準添加法により再度精密測定する場合は、保管しておいた調製試料を再度電解セルにセットし再度砒素ピークを検出させる。つづいて、2-10ppm 程度に調製した砒素(3価)標準溶液の一定量 (50 μ l 程度) を、5) の溶液に加え、スターラーで攪拌する。
- 9) スターラーで攪拌しながら、作用電極の電位を 5~6 回走査して、残余電流を安定させる。
- 10) 電解時間を 60 秒に設定し、再度、スタートボタンを押す。
- 11) 1 分後、標準添加分の増加砒素ピークが検出される。ピーク面積を記録する。
- 12) 8) -11) の操作をもう一度繰り返す。再度増加砒素ピークを検出する。
- 13) 8)の未知試料の砒素ピーク、11), 12) の添加ピークの 3 点をプロットし、標準添加法により、未知試料の濃度を算出する。濃度算出は専用ソフトで自動計算が可能である。



未知試料測定後、砒素標準溶液を 2ppb, 4ppb 相当濃度添加して測定したところ



専用ソフトウェアで濃度を算出したところ。

- 13) 3)のブランク溶液に電極をセットし、スターラー拡販を行いながら、5～6回走査して、残余電流を安定させる。
- 14) スタンドを上げて各電極を取り外した後、各電極を水洗する。
- 15) キムワイプで電極表面の水分をとり、専用キャップを取り付け保管する

分析精度上の注意事項

- * 1時間おきに標準液を測定し、砒素検出感度を確認する。
- * 薄膜金電極は、2～3時間程度で感度が落ちてくる。ピーク感度が落ちてきた場合は、③の電極調整を再度行う。
- * 金膜電極は、使用しないとき、0.2M 塩酸溶液中で保管すること。この状態ならば、2～3時間は、放置できる。測定を再開する際には、④-3における電位走査を行うこと。電極は、大気中で放置しないこと。
- * 測定終了後、電極はキムワイプで電極表面を丁寧に拭き、フタをして保管する。
- * 実際試料を測定して、検量線範囲を大きく逸脱する場合は、希釈して検量線濃度範囲にあわせてから測定する。