

**土壌中の重金属等の
簡易・迅速分析法**

標準作業手順書*

**技術名：オンサイト溶出・含有分析法
(吸光光度法)**

**使用可能な分析項目：六価クロム・ほう素・シ
アン溶出量及び含有量**

実証試験者：日立協和エンジニアリング(株)

*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。

1. 適用範囲

本標準手順書は、六価クロム、ほう素及びシアンの土壤溶出量試験及び土壤含有量試験の簡易・迅速分析法の試験方法(迅速溶出-吸光光度法による。)について規定する。

2. 原理

2.1 溶出方法

(1) 溶出量試験

自公転脱泡溶出装置を用いて土壤と純水の割合を 10w/v%として溶出操作を行う。

自公転脱泡溶出装置(シンキー社製)原理

400G の自公転により土壤粒子間の気泡を追い出し、溶媒との接触面積を大きくして溶出を加速させる。

(2) 含有量試験

溶質である土壤試料が 3%となるよう 1mol 塩酸を加えて小型振とう機を用いて溶出を行う。

但し、六価クロムは、純水に炭酸ナトリウム 0.005mol (炭酸ナトリウム(無水物) 0.53 g) 及び炭酸水素ナトリウム 0.01mol (炭酸水素ナトリウム 0.84 g) を溶解して 1 l としたものを溶媒とし、溶質である土壤試料を 3%として自公転脱泡溶出装置を用いて溶出を行う。

2.2 分析方法

2.2.1 溶出量試験

(1) 六価クロム

ジフェニルカルバジド吸光光度法

試料にジフェニルカルバジドを加え、生成する赤紫の錯体の吸光度を測定。

(2) ほう素

アゾメチンH吸光光度法

ほう酸が pH 約 6 で、アゾメチンHと反応して生成する黄色の錯体の吸光度を測定し、ほう素を定量する。

(3) シアン

溶出液にリン酸を加え pH 2.0 以下にし、EDTA を加え、簡易シアン蒸留装置で加熱蒸留しシアン化水素を水酸化ナトリウム溶液に捕集。この溶液のシアン化物イオン溶液を中和後、クロラミンTを加え塩化シアンとし、これに 4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン溶液を加え、生成する青い色の吸光度を測定。

2.2.1 含有量試験

(1) 六価クロム

2.2.1 溶出量試験 (1) 六価クロムと同様。

(2) ほう素

2.2.1 溶出量試験 (2) ほう素と同様。

(3) シアン

土壌試料に水を加えて酢酸亜鉛、硫酸(1+35)を加えて加熱蒸留し、発生するシアン化水素を水酸化ナトリウム液に捕集する。この溶液のシアン化物イオン溶液を中和後、クロラミンTを加え塩化シアンとし、これに4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン溶液を加え、生成する青い色の吸光度を測定。

3. 分析装置・器具

- (1) 吸光光度計
- (2) エアードライ (可搬型風乾棚)
- (3) ホットプレート
- (4) 電子天秤
- (5) 自公転脱泡装置(シンキー社製) 商品名 練太郎
- (6) 小型振とう機
- (7) 遠心分離装置
- (8) 吸引ろ過装置
- (9) 簡易シアン蒸留装置(共立理化社製)

4. 試薬

4.1 溶出量試験

(1) 六価クロム

ジフェニルカルバジド溶液

ジフェニルカルバジド0.5gにアセトン25mlを加え、超音波で溶かし蒸留水で50mlとする。

(2) ほう素

アゾメチンH溶液・・・アゾメチンHを0.5gとL(+)-アスコルビン酸1.5gとを少量の水で溶かした後、50mlのメスフラスコに移し入れ、水を標線まで加える。この溶液はポリエチレンビンに保存する。4~6°Cの暗所に保存すれば一週間は安定である。

緩衝液 (pH 5.9)・・・酢酸アンモニウム 50g + 硫酸 3ml + リン酸 1ml + クエン酸一

水和物 0.2g+エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 0.2g を水 50ml 中に加え、加熱して溶かす。

アゾメチン H 混合溶液・・・アゾメチン H 溶液と緩衝液の等体積を混合する。使用時に調製する。

(3) シアン

フェノールフタレイン溶液・・・フェノールフタレイン 0.5 g + エタノール (95) 50ml + 水 50ml

水酸化ナトリウム溶液 (2%)・・・水酸化ナトリウム 2 g を水に溶かして 100ml とする。

アミド硫酸アンモニウム溶液 (10%)・・・アミド硫酸アンモニウム 10 g を水に溶かして 100ml とする。

EDTA・・・エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 10 g を水に溶かし、水酸化ナトリウム溶液 (20g/l) 数滴を加えて微アルカリ性とし、水を加えて 100ml とする。

リン酸塩緩衝液・・・リン酸水素二ナトリウム 17.8g を水約 300ml に溶かし、リン酸二水素カリウム溶液 (200g/l) を pH7.2 になるまで加え、水で 500ml とする。

クロラミン T 溶液・・・p-トルエンスルホンクロロアミドナトリウム三水和物 (クロラミン T) 0.62 g を水に溶かして 50ml とする。使用時に調製する。

4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン溶液・・・3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロン 0.3 g を N,N-ジメチルホルムアミド 20ml に溶かす。別に、4-ピリジンカルボン酸 1.5 g を水酸化ナトリウム溶液 (40g/l) 約 20ml に溶かし、塩酸 (1+10) を滴加して pH を約 7 とする。両液を合わせ、水を加えて 100ml とする。この溶液は 10℃以下の暗所に保存し、20 日間以上経過したものは使用しない。

4.2 含有量試験

(1) 六価クロム

4.1 溶出量試験 (1) 六価クロムと同様。

(2) ほう素

4.1 溶出量試験 (2) ほう素と同様。

(3) シアン

4.1 溶出量試験 (3)シアンと同様。

酢酸亜鉛溶液・・・酢酸亜鉛 100g を水に溶かして 1L とする。

5. 操作

5.1 風乾操作

溶出量試験に用いる土壌試料は、エアードライ（風乾棚）で風乾を行い、2mm メッシュの篩を通して作成する。

含有量試験に用いる土壌試料は、適量をシャーレに取りホットプレート上で風乾を行い、2mm メッシュの篩を通して作成する。

5.2 溶出操作

(1) 溶出量試験

自公転脱泡装置を用いて溶出操作を行う。溶出操作を表に示す。溶出液を遠心分離後 0.45 μ m のメンブランフィルターで減圧吸引ろ過を行い検液とする。

表 溶 出 操 作

項目	試料重量	溶 媒	溶出時間
六価クロム	10g	純水 100mL	30 分間
ほう素	10g	純水 100mL	20 分間
シアン	10g	純水 100mL	30 分間

(2) 含有量試験

六価クロムは、自公転脱泡装置を用いて溶出操作を行い、ほう素は、小型振とう機を用いて溶出操作を行う。また、シアンは、土壌試料を直接蒸留器に移し入れて蒸留操作を行う。溶出操作を表に示す。溶出液を遠心分離後 0.45 μ m のメンブランフィルターで減圧吸引ろ過又は加圧ろ過を行い検液とする。また、シアンは、土壌試料を直接蒸留器に移し入れて蒸留操作を行う。溶出操作を表に示す。

表 溶 出 操 作

項目	試料重量	溶 媒	溶出時間
六価クロム	3g	*1 緩衝液 100mL	30 分間
ほう素	1g	1mol 塩酸 33.3mL	30 分間
シアン	0.2g	直接蒸留	-

*1 純水に炭酸ナトリウム 0.005mol（炭酸ナトリウム（無水物）0.53 g）及び炭酸水素ナトリウム 0.01mol（炭酸水素ナトリウム 0.84 g）を溶解して 1 l としたもの。

5.3 分析操作

5.3.1 溶出量試験

(1) 六価クロム

別紙1 六価クロム迅速分析法（溶出量）に示す。

(2) ほう素

別紙2 ほう素迅速分析法（溶出量）に示す。

(3) シアン

別紙3 シアン迅速分析法（溶出量）に示す。

5.3.2 含有量試験

(1) 六価クロム

別紙4 六価クロム迅速分析法（含有量）に示す。

(2) ほう素

別紙5 ほう素迅速分析法（含有量）に示す。

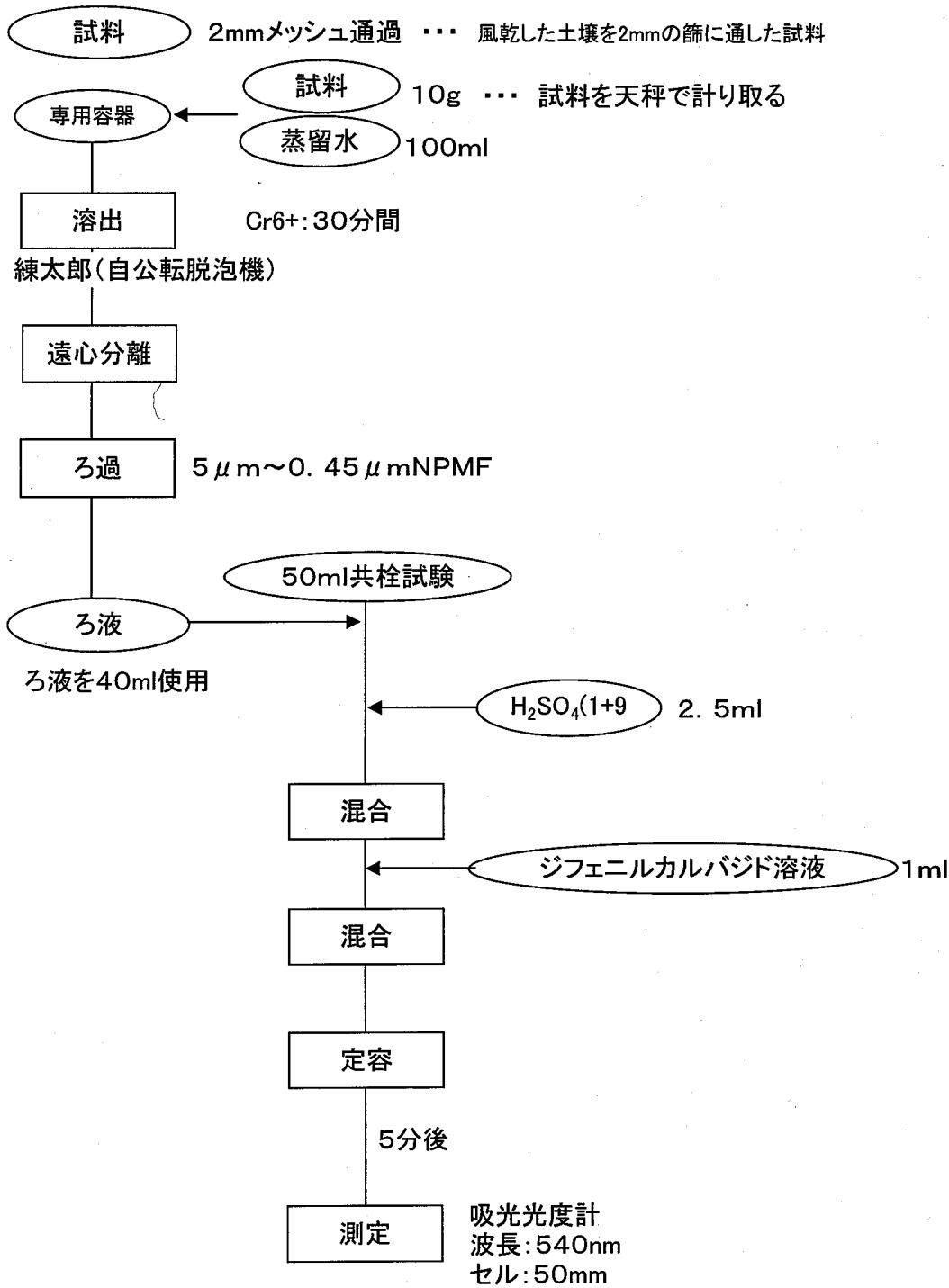
(3) シアン

別紙6 シアン迅速分析法（含有量）に示す。

6. 注意事項

(1) 廃液処理は、廃棄物処理法に従って処理を行う。

別紙1 六価クロム迅速分析法(溶出量)

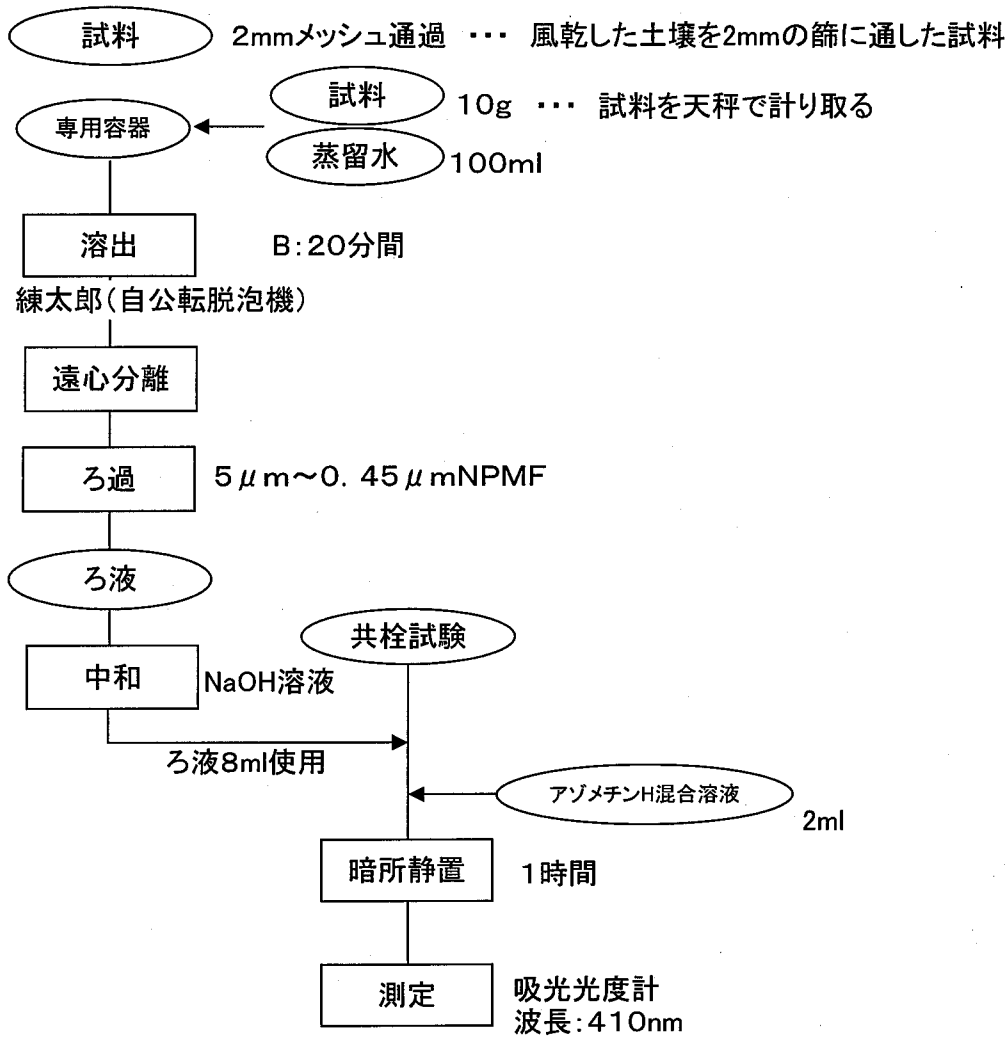


【試薬】

ジフェニルカルバジド溶液

...ジフェニルカルバジド0.5gにアセトン25mlを加え、超音波で溶かし蒸留水で50mlとする。

別紙2 ほう素迅速分析法(溶出量)



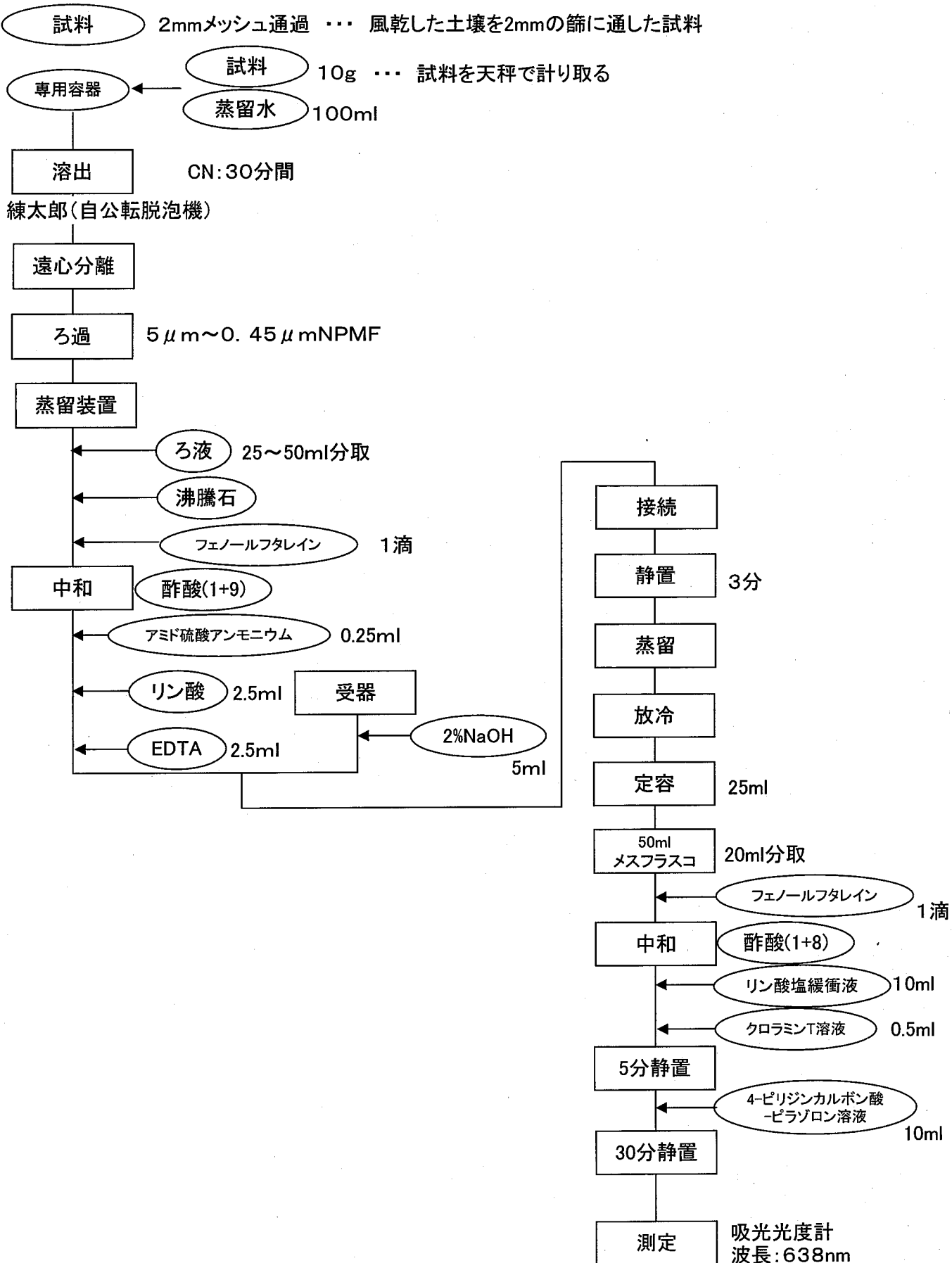
【試薬】

アゾメチンH溶液…アゾメチンHを0.5gとL(+)-アスコルビン酸1.5gとを少量の水で溶かした後、50mlのメスフラスコに移し入れ、水を標線まで加える。
この溶液はポリエチレンビンに保存する。4~6°Cの暗所に保存すれば一週間は安定である。

緩衝液(pH 5.9)…酢酸アンモニウム50g+硫酸3ml+りん酸1ml+クエン酸一水和物0.2g+エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物0.2gを水50ml中に加え、加熱して溶かす。

アゾメチンH混合溶液…アゾメチンH溶液と緩衝液の等体積を混合する。使用時に調製する。

別紙3 シアン迅速分析法(溶出量)



【試薬】

フェノールフタレイン溶液・・・フェノールフタレイン0.5g + エタノール(95)50ml + 水50ml

水酸化ナトリウム溶液(2%)・・・水酸化ナトリウム2gを水に溶かして100mlとする。

アミド硫酸アンモニウム溶液(10%)・・・アミド硫酸アンモニウム10gを水に溶かして100mlとする。

EDTA・・・エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物10gを水に溶かし、
水酸化ナトリウム溶液(20g/l)数滴を加えて微アルカリ性とし、水を加えて100mlとする。

リン酸塩緩衝液・・・りん酸水素二ナトリウム17.8gを水約300mlに溶かし、りん酸二水素カリウム溶液(200g/l)を
pH7.2になるまで加え、水で500mlとする。

クロラミンT溶液・・・p-トルエンスルホンクロロアミドナトリウム三水和物(クロラミンT)0.62gを水に溶かして50mlとする。
使用時に調製する。

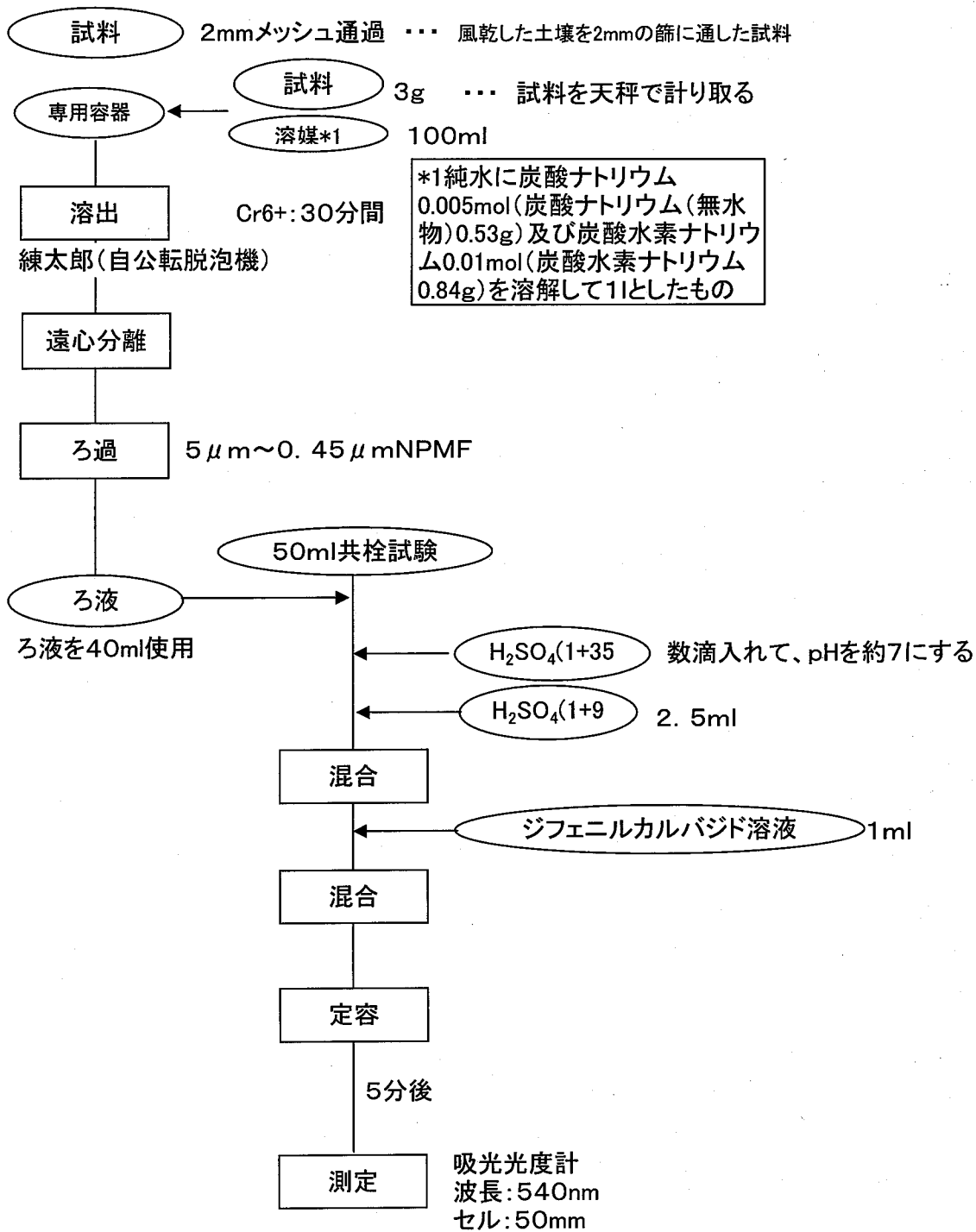
4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン溶液

・・・3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロン0.3gをN,N-ジメチルホルムアミド20mlに溶かす。

別に、4-ピリジンカルボン酸1.5gを水酸化ナトリウム溶液(40g/l)約20mlに溶かし、塩酸(1+10)を滴加して
pHを約7とする。両液を合わせ、水を加えて100mlとする。

この溶液は10℃以下の暗所に保存し、20日間以上経過したものは使用しない。

別紙4 六価クロム迅速分析法(含有量)

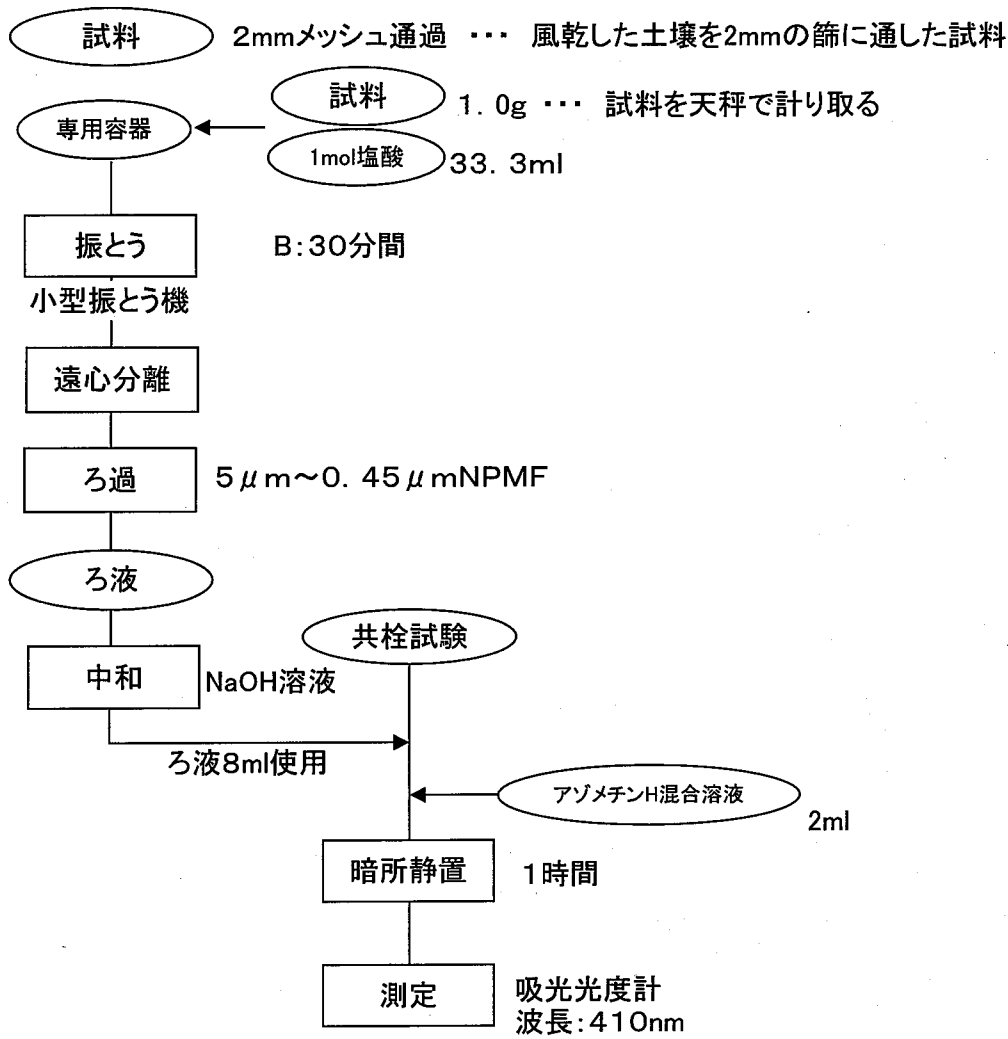


【試薬】

ジフェニルカルバジド溶液

...ジフェニルカルバジド0.5gにアセトン25ml加え、超音波で溶かし蒸留水で50mlとする。

別紙5 ほう素迅速分析法(含有量)



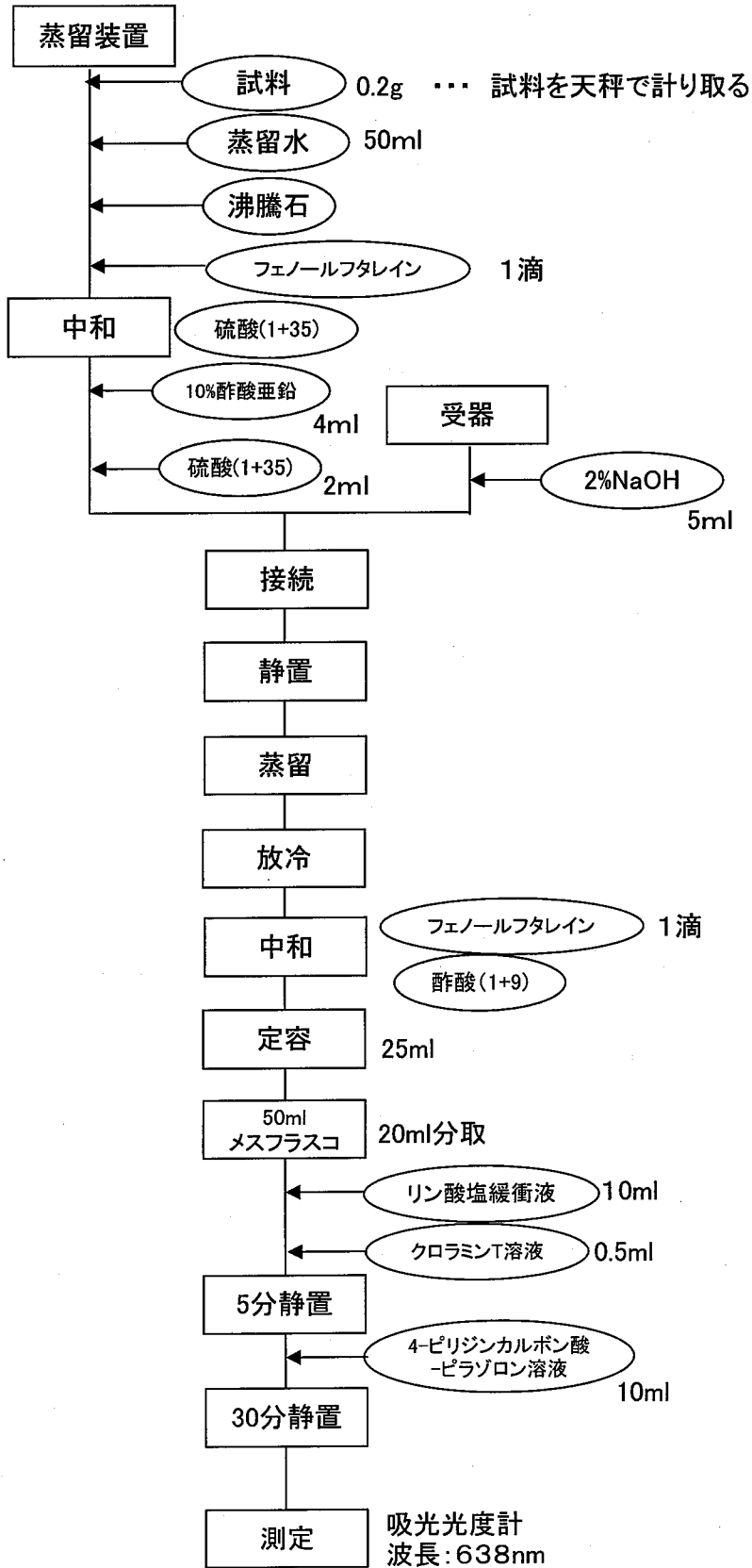
【試薬】
 アゾメチンH溶液・・・アゾメチンHを0.5gとL(+)-アスコルビン酸1.5gとを少量の水で溶かした後、50mlのメスフラスコに移し入れ、水を標線まで加える。
 この溶液はポリエチレンビンに保存する。4～6℃の暗所に保存すれば一週間は安定である。

緩衝液(pH 5.9)・・・酢酸アンモニウム50g+硫酸3ml+りん酸1ml+クエン酸一水和物0.2g+エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物0.2gを水50ml中に加え、加熱して溶かす。

アゾメチンH混合溶液・・・アゾメチンH溶液と緩衝液の等体積を混合する。使用時に調製する。

別紙6 シアン迅速分析法(含有量)

試料 2mmメッシュ通過 ... 風乾した土壌を2mmの篩に通した試料



【試薬】

フェノールフタレイン溶液・・・フェノールフタレイン0.5g + エタノール(95)50ml + 水50ml

酢酸亜鉛溶液・・・酢酸亜鉛100gを水に溶かして1Lとする。

水酸化ナトリウム溶液(2%)・・・水酸化ナトリウム2gを水に溶かして100mlとする。

リン酸塩緩衝液・・・りん酸水素二ナトリウム17.8gを水約300mlに溶かし、りん酸二水素カリウム溶液(200g/l)をpH7.2になるまで加え、水で500mlとする。

クロラミンT溶液・・・p-トルエンスルホンクロロアミドナトリウム三水和物(クロラミンT)0.62gを水に溶かして50mlとする。
使用時に調製する。

4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン溶液

・・・3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロン0.3gをN,N-ジメチルホルムアミド20mlに溶かす。

別に、4-ピリジンカルボン酸1.5gを水酸化ナトリウム溶液(40g/l)約20mlに溶かし、塩酸(1+10)を滴加してpHを約7とする。両液を合わせ、水を加えて100mlとする。

この溶液は10°C以下の暗所に保存し、20日間以上経過したものは使用しない。