

土壌中の重金属の 簡易・迅速分析法

標準作業手順書*

技術名：ストリッピング・ボルタンメトリー法
(超音波による前処理)

使用可能な分析項目：砒素溶出量，砒素含有量

実証試験者：大成基礎設計株式会社
北斗電工株式会社
株式会社フィールドテック

* 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

この標準作業手順書は、環告 18 号に対応する土壌溶出量試験（簡易分析）及び環告 19 号に対応する土壌含有量試験（簡易分析）の試験方法について規定したものである。本試験方法は、研究開発中の技術であることから、測定精度および効率を向上させるため、手順の見直しおよび改善を順次実施していくものとする。

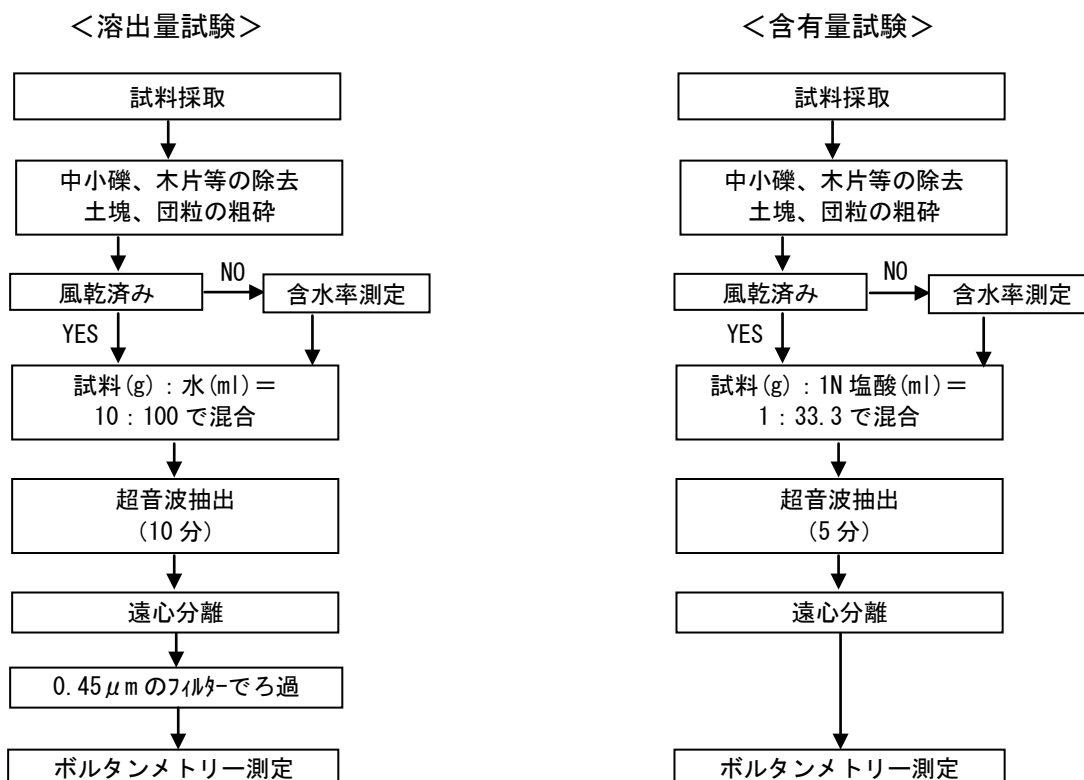
2. 試験対象項目および測定範囲

試験対象項目および測定範囲は、以下に示すとおりである。

試験対象項目	測定範囲	
	溶出量試験	含有量試験
砒素及びその化合物	0.002~0.1mg/L	10~300mg/kg

3. 試験方法の概要

試験方法の概要は、以下に示す操作フローのとおりである。



土壌簡易分析（超音波による前処理）の操作フロー

4. 試料前処理

4.1 器具

試料前処理で使用する器具は、以下に示すとおりである。

<溶出量試験>	<含有量試験>
<ul style="list-style-type: none"> ・ 赤外線水分計 ・ 電子天秤 ・ メスシリンダー ・ 抽出容器 (アズワン 250mL アイボーイ広口ポリ瓶) ・ 水* ・ 超音波洗浄器 (アズワン VS-100 III) ・ 遠心分離機 ・ 遠沈管 ・ メンブレンフィルター (孔径=0.45 μm) ・ 吸引ろ過器材 (ろ過器、減圧容器、吸引ポンプ等) 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 赤外線水分計 ・ 電子天秤 ・ メスシリンダー ・ 抽出容器 (アズワン 250mL アイボーイ広口ポリ瓶) ・ 塩酸 (HCl 1mol/L) ・ 超音波洗浄器 (アズワン VS-100 III) ・ 遠心分離機 ・ 遠沈管

* pH5.8~6.3 に調整した純水またはイオン交換水等 (以下、水という)

4.2 操作

採取した土壌試料について中小礫・木片などを除去し、土塊・団粒の粗砕を行う。風乾を行った場合または乾燥している試料の場合は含水率を0%とする。それ以外の場合は、赤外線水分計にて含水率を計測しておき、測定時に補正を行う。

<溶出量試験>

土壌試料 10g と水 100mL を抽出容器(ポリ瓶)に入れて混合する。

抽出容器(ポリ瓶)を超音波洗浄器にセットし、周波数 28kHz で 10 分間、超音波を印加する。

その際、超音波洗浄器用のバスケットを使用し、抽出容器は超音波発振子の真上となるようにセットする。また洗浄器内の水位は抽出容器中の溶液の水面と同じ高さとする。繰り返し抽出操作を行うと洗浄器内の水温が上昇するため、抽出操作毎に交換することが好ましい。超音波抽出後、抽出液を遠沈管に移し、3000rpm で 5~10 分間遠心分離を行う。

遠心分離で得られた上澄みを、メンブレンフィルター(孔径=0.45 μm)および吸引ろ過器材を用いてろ過し、検液とする。

<含有量試験>

土壌試料 1g と 1mol 塩酸 33.3mL を抽出容器(ポリ瓶)に入れて混合する。

抽出容器(ポリ瓶)を超音波洗浄器にセットし、周波数 28kHz で 5 分間、超音波を印加する。

その際、超音波洗浄器用のバスケットを使用し、抽出容器は超音波発振子の真上になるようにセットする。また洗浄器内の水位は抽出容器中の溶液の水面と同じ高さとする。繰り返し抽出操作を行うと、洗浄器内の水温が上昇するため、抽出操作毎に交換することが好ましい。超音波抽出後、抽出液を遠沈管に移し、3000rpm で 2~3 分間、遠心分離を行う。

遠心分離で得られた上澄みを検液とする。

5. 測定

5.1 器具及び試薬

試料測定で使用する器具及び試薬は、以下に示すとおりである。

- ・撥水処理セルビーカー（50mL）
- ・十字型攪拌子
- ・マイクロピペット、ピペットチップ（100 μ L用～10mL用）
- ・メスシリンダー（25mL, 50mL）
- ・遠沈管（50mL）
- ・スターラー
- ・ボルタンメトリー計
- ・電極（対電極、作用電極、参照電極の3本）
- ・紙やすり
- ・メモリーカード
- ・パソコンおよびRS232ケーブル
- ・ウォーターバス
- ・塩酸（HCl 1mol/L）
- ・純水またはイオン交換水
- ・標準液
- ・専用試薬（酸化補助剤、酸化剤、分解剤、電解液、還元剤）

5.2 溶出量試験

- (1) 電極3本（作用電極は金電極を用いる）およびメモリーカードを、ボルタンメトリー計にセットする。1日の測定開始時に作用電極（金電極）を紙やすりで研磨しておく。
- (2) 測定に先立ち、作用電極の活性化処理を行う。塩酸（HCl 1mol/L）を約50mL入れたセルビーカーをボルタンメトリー計にセットし、活性化処理操作を行う。作用電極の活性化処理は、1日に1回行う。
- (3) 活性化処理操作終了後、ブランクを測定し、確認を行う。測定結果が不良の場合には、作用電極の活性化処理操作を繰返し行う。電解液10mLと還元剤500 μ Lにイオン交換水を加えて50mLとしたものをブランクとする。
- (4) 4.2で調整した検液を、遠沈管（50mL）に35mLはかり取り、酸化補助剤3.5mL、酸化剤500 μ Lを加え、蓋をして1分間手振り混合する。
- (5) 次に分解剤500 μ Lを加え、蓋をして振り混ぜる。
- (6) 液が透明になったら、還元剤500 μ L、電解液10mLを加え振り混ぜる。
- (7) 60 $^{\circ}$ Cで10分温浴し、常温（25 $^{\circ}$ C程度）まで冷却する。
- (8) 検液をセルビーカーに移し、ボルタンメトリー計にセットし、測定プログラムを選択し、必要に応じて含水率及び希釈倍率を設定して測定を行う。
- (9) 測定時に2回の標準液添加（100 μ L）を行い、標準液添加濃度と電流のピーク面積の関係より、検液に含まれている対象物質の濃度を算出する。なお、測定値については、分析装置により、自動算出される。

※ ボルタンメトリー計とパソコンを接続している場合は、パソコン上で測定値および電流と電圧の関係（波形）を確認することができる。

5.3 含有量試験

- (1) 電極3本（作用電極は金電極を用いる）およびメモリーカードを、ボルタンメトリー計にセットする。1日の測定開始時に作用電極（金電極）を紙やすりで研磨しておく。
- (2) 測定に先立ち、作用電極の活性化処理を行う。塩酸（HCl 1mol/L）を約50mL入れたセルビーカーをボルタンメトリー計にセットし、活性化処理操作を行う。作用電極の活性化処理は、1日に1回行う。
- (3) 活性化処理操作終了後、ブランクを測定し、確認を行う。測定結果が不良の場合には、作用電極の活性化処理操作を繰返し行う。ブランクは、5.2 溶出量試験と同様に調整する。
- (4) 4.2 で調整した検液を、メスシリンダーに1mLはかり取り、純水またはイオン交換水を加えて35mLとする。
- (5) 検液を遠沈管（50mL）に移し入れ、酸化補助剤 3.5mL、酸化剤 500 μ Lを加え、蓋をして1分間手振り混合する。
- (6) 次に分解剤 500 μ Lを加え、蓋をして振り混ぜる。
- (7) 液が透明になったら、還元剤 500 μ L、電解液 10mLを加え振り混ぜる。
- (8) 60 $^{\circ}$ Cで10分温浴し、常温（25 $^{\circ}$ C程度）まで冷却する。
- (9) 検液をセルビーカーに移し、ボルタンメトリー計にセットし、測定プログラムを選択し、必要に応じて含水率及び希釈倍率を設定して測定を行う。
- (10) 測定時に2回の標準液添加（100 μ L）を行い、標準液添加濃度と電流のピーク面積の関係より、検液に含まれている対象物質の濃度を算出する。なお、測定値については、分析装置により、自動算出される。
※ ボルタンメトリー計とパソコンを接続している場合は、パソコン上で測定値および電流と電圧の関係（波形）を確認することができる。

6. 結果の報告

以下の式により各対象物質の測定結果を求める。数値は有効数字2けたに丸めて報告する。

<溶出量試験>

超音波抽出では、土の性状などにより、抽出濃度が公定法前処理（振とう抽出）と異なる場合があるため、予め公定法とのクロスチェックを行い、サイトに応じた補正係数を求める。公定法とのクロスチェックが困難な場合は、公定法に準じた前処理＋ボルタンメトリー測定の結果と比較して係数を求める。

$$\text{測定結果 (mg/L)} = \text{測定指示値 (mg/L)} \times (\text{補正係数})$$

<含有量試験>

超音波による前処理を用いた場合は、予めサイトにおける公定法との相関を確認することが望ましい。

$$\text{測定結果 (mg/kg)} = \text{測定指示値 (mg/kg)} \times (\text{補正係数})$$