

21 底質および土壌中の重金属分析法

—Cd, Pb, Cu, Zn, について—

加藤 賢二, 宇都宮高栄, 堀川 武夫
田川 専照, 塩谷 勝夫

I 緒 言

底質および土壌中の重金属の分析法として、昭和50年に環境庁が定めた底質調査方法には、原子吸光法による重金属の定量法¹⁾がある。(以下環境庁法という) 一方、日本鉱業会では、土壌、水の分析技術特別委員会から、原子吸光法による重金属の定量法²⁾が報告されている。(以下鉱業会法という) 他には、公害分析指針、水、土壌編³⁾にも重金属の定量法が示されており、今後、これらの分析方法が、底質、土壌などの分析に広く用いられることを考慮して、これらを比較検討するとともに、分析法上の問題点について、総合的な解析を試み、若干の知見を得たので報告する。

II 実験方法

1. 装置および器具

- (1) 原子吸光分析装置：日電バリアン社製、原子吸光分析装置(モデル1000)
- (2) 白金るつば
- (3) ジルコニウムるつば：エバーライフ社製
- (4) テフロンピーカー
- (5) ホットプレート

2. 試 薬

(1) 塩酸(精密分析用) (2)硝酸(精密分析用) (3)過塩素酸(精密分析用) (4)クエン酸二ア
ンモニウム(原子吸光用試薬を蒸留水で50%溶液とする。以下50%クエン酸と略す。) (5)ジエチルジ
チオカルバミン酸ナトリウム(原子吸光用試薬、以下DDTCと略す)。 (6)メチルイソブチルケト
ン(原子吸光用試薬、以下MIBKと略す) (7)フッ化水素酸(試薬特級) (8)過酸化ナトリウム(メ
ルク社製) (9)炭酸ナトリウム(試薬特級) (10)炭酸カリウム(試薬特級) (11)酢酸n-ブチル(原
子吸光用試薬) (12)ジフェニルジチオカルバゾン(試薬特級を精製して使用、以下ジチゾンと略す。) (13)硫酸第二鉄アンモニウム(試薬特級) (14)過酸化水素水(試薬特級) (15)クロロホルム(試薬特級) (16)アンモニア水(試薬特級)

3. 試験操作

(1) 試料：総合的な解析用
試料として、汚染底質に、河川
底質、非汚染土壌に、福井市原
目町山中の自然土壌を選び、サ

表-1 底質土壌の主な成分の分析結果

%	Fe	Mn	水分	強熱減量	粒 度	内 容
1	3.0	0.05	0.5	5.4	150メッシュ以下	河川底質
2	8.5	0.05	2.0	8.5	"	自然土壌(赤土)
3	8.0	-	16.4	-	100 "	環境庁試料

(乾燥重量当りの濃度 %)

環境庁法

(HNO_3 ・HCl抽出法)

試料: 10g (湿泥)

HNO_3 10ml

HCl 20ml

加熱分解

蒸縮 (約15mlまで)

HNO_3 10ml

加熱分解

蒸縮 (約20mlまで)

NO.5B (1+1) 温HClで洗浄

ろ過

ろ液

除鉄 { 6N HClで MIBK抽出

20%クエン酸 10ml

PH調整 PH9.0~9.5

5%DDTC溶液5ml

酢酸n-ブチル

振とう

有機相

原子吸光分析 (A法)

原子吸光分析 (B法)

原子吸光分析 (C法)

原子吸光分析

原子吸光分析

原子吸光分析

原子吸光分析

原子吸光分析

原子吸光分析

原子吸光分析

原子吸光分析

原子吸光分析

原子吸光分析

原子吸光分析

原子吸光分析

原子吸光分析

原子吸光分析

原子吸光分析

原子吸光分析

原子吸光分析

鉱業会法

(HF分解法)

試料: 3g (デフロンピーカー (風乾試料))

HNO_3 15ml

HClO_4 15ml

加熱分解

HF 30ml

放冷 (30min)

加熱蒸縮

HClO_4 白煙 15~20min

放冷

HNO_3 5ml

HClO_4 5ml

加熱蒸縮

HClO_4 白煙

放冷

(1+1) HCl 10ml

加熱溶解

水20~30ml

ろ過

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

アルカリ溶解法

試料: 1g (白金るつぽへ)

Na_2CO_3 ・ K_2CO_3 等mol

10g

アルカリ溶解 (30min)

水で溶解

HClで中和 (PH1.0まで)

加熱蒸縮 (ウオターパス)

乾燥

水で溶解

ろ過

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

試料1g (Zrるつぽへ)

Na_2O_2 10g

アルカリ溶解 (30min)

水で溶解

HClで中和 (PH1.0まで)

加熱蒸縮 (ウオターパス)

乾燥

水で溶解

ろ過

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

ろ液

Cd: 225.8nm Pb: 283.3nm Cu: 324.7nm Zn: 213.8nm

図一 底質および土壌中の重金属分析法のフローシート

ンプリング後、105℃で一昼夜乾燥、粉碎した後、150メッシュ以下の粒度のものを用いた。又、環境庁分析精度管理調査に用いられた試料も分析に供した。なお、試料の主な成分の分析結果を表-1に示す。

(2) 分析方法の概要：分析方法の概要として、環境庁法、鉱業会法、アルカリ溶融法について、各フローシートを図-1に示した。ここで、環境庁法は、フローシート中 B法、鉱業会法は E法、アルカリ溶融法は、F法が基本になっており、A、C、D、G法は、各分析法の変法である。

(3) 除鉄法：除鉄は、試料液を濃塩酸で6Nとし、塩酸酸性溶液の約 $\frac{1}{3}$ 量のMIBKで振盪し、有機相をすてる。又、塩酸酸性溶液は、蒸発濃縮して塩酸の大部分を揮散させるか、アンモニア水で中和して分析に供する。(除鉄率：1回抽出で99%以上)

III 結果と考察

1. 分析法上の問題点の検討

(1) DDT C、酢酸n-ブチル抽出時の鉄の影響

1) 鉄共存下でのDDT C、酢酸n-ブチル抽出液の有機相噴霧法

目的重金属をDDT Cで錯形成を行ない、酢酸n-ブチルで抽出、原子吸光測定(有機相噴霧法)を行なう場合、鉄の妨害が考えられる。そこで、各金属に対する鉄の妨害を調べるために硫酸第二鉄アンモニウムを用いて検討した。図-2に、図-1 B法に示すプロセスにしたがい、5%DDT C 5mlを用いて行なった場合の回収率を示した。又、図-3には、添加した鉄量に対し、1.5倍モル量のDDT C量を加えた場合を示した。Pb、Znにおいては、図-2、3のいずれも鉄量30mgをこえると、回収率の低下が見られ、図-2で低下の見られなかった、Cd、Cuにおいても、図-3では低下が見られた。なお、図-2および3中の鉄量30mgをこえた場合の有機溶媒抽出液は、DDT C-Feの錯形成量が多くなる為、黒色の程度がはげしく、又粘度も上昇してくる為、有機溶媒の分離及び原子吸光法の原子化の段階に問題がある。

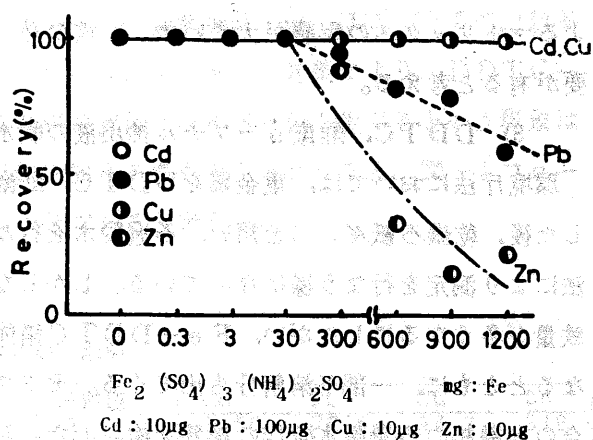


図-2 DDT C・酢酸n-ブチル抽出時の鉄の影響 (5%DDT C 5ml)

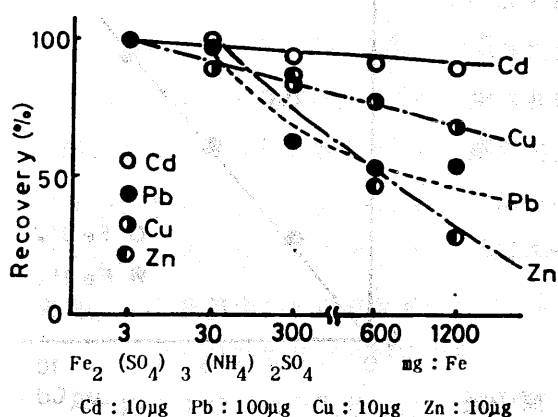


図-4 DDT C・酢酸n-ブチル抽出時の鉄の影響 (5%DDT C 5mlで抽出後、除鉄分析)

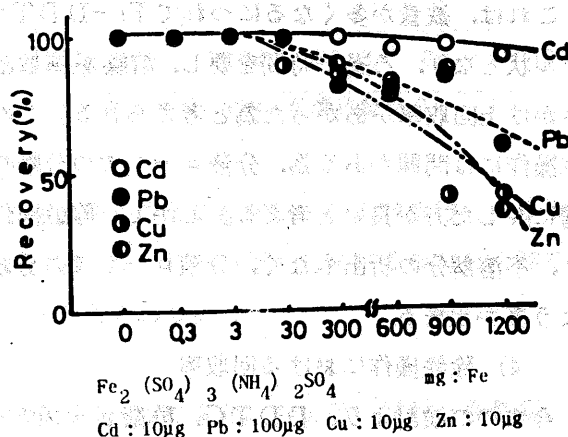


図-3 DDT C・酢酸n-ブチル抽出時の鉄の影響 (DDT C:Fe=1.5:1)

2) 鉄共存下でのDDTC, 酢酸n-ブチル抽出液についての除鉄分析

図-2および図-3に示した結果と、同一試験操作で、DDTC抽出を行ない、有機溶媒抽出液を得、有機溶媒を蒸発乾固後、過塩素酸、硝酸で有機物を分解し、除鉄操作を加え加熱濃縮して水相噴霧法から酢酸n-ブチル相への抽出率を求めた。

図-4には、5%DDTC 5ml, 図-5には、鉄量に対し、1.5倍モル量のDDTCを添加した場合を示した。図-4から、DDTC量が鉄量に対し不足する30mg鉄量ぐらいから各金属とも低下が見られ、特にZn, Pbにその影響が大きく現われた。しかし、鉄に対しDDTC量が十分有る場合は、図-5に見られる様に、鉄量1,200mg存在下でも、ほとんど抽出率に低下は見られなかった。Ⅲ-1-(1)-1), 2)の結果より、DDTC-酢酸n-ブチル抽出液の有機溶媒噴霧による原子吸光分析は、鉄によるマトリックスの影響が大きい為、除鉄の必要が有ると考える。

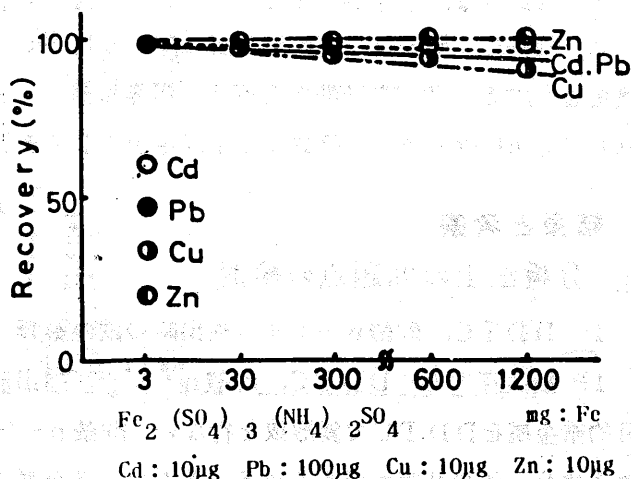


図-5 DDTC・酢酸n-ブチル抽出時の鉄の影響
(DDTC:Fe = 1.5:1 で抽出後、除鉄分析)

3) DDTC, 酢酸n-ブチル抽出液の脱水操作における影響

環境庁法においては、重金属をDDTC, 酢酸n-ブチル抽出した後、乾燥ろ紙No.5Bを用い、ろ過脱水を行ない、有機相噴霧法により測定を行なう様になっている。しかしながら、試料中の鉄量が多くなるにしたがい、Fe-DDTC錯体の生成が著しくなるとともに、一部不溶解分も出てくる。そこで、鉄量が多い場合の有機相のろ過脱水操作の影響を検討した。結果を図-6に示す。Cd, Pbにおいては、鉄量3~900mgの範囲内で影響が見られなかったが、Cu, Znでは、鉄量が少ない方がむしろ回収率が低下した。

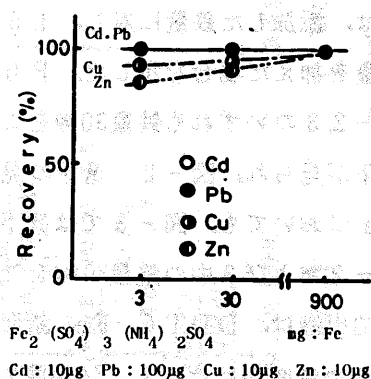


図-6 DDTC・酢酸n-ブチル抽出液の脱水操作における影響

これは、鉄量が多くなるにつれてFe-DDTC錯体が多くなりゲル状となり、ろ過に時間を要し、溶媒が揮散濃縮されたため、みかけ上回収率が上がった為と考えられる。この様に有機相の脱水操作には問題がある為、分液ロートでの分離のみで、有機相噴霧に供した方が良いと考える。しかし、除鉄操作を加える事により、不溶解分の析出もなく、分液ロートでの分離もスムーズに行なう事が出来る。

4) 除鉄操作における回収率

今までの検討より、DDTC, 酢酸n-ブチル抽出後、原子吸光測定を行なう場合、操作上あるいは原子吸光測定時において、

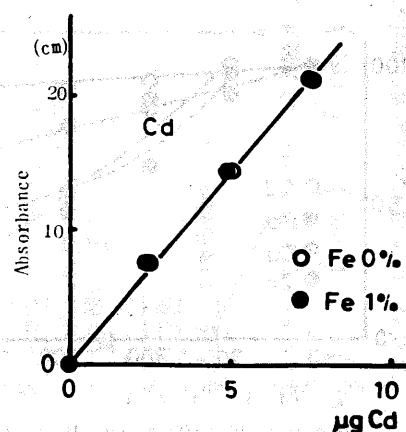


図-7 除鉄操作における回収率と検量線

鉄が大きな妨害をする事が明らかになった。そこで、除鉄操作におけるCdの回収率について検討した結果を図-7に示した。鉄0%の場合と、鉄1%の試料を除鉄した後、溶媒抽出して測定した場合との検量線は、同一線上にあり、除鉄操作によるCdの損失は無く、ほぼ100%に近い回収率を得る事が出来た。他のPb, Cu, Znについても同様の結果が得られた。

5) クエン酸二アンモニウム添加量の影響

DDTC, 酢酸n-ブチル抽出後、有機相噴霧による原子吸光測定を行なう場合、PHが9.0~9.5において重金属とDDTCの錯形成を行なう。この時、金属の水酸化物生成を防止する為に、クエン酸二アンモニウムを添加する。

そこで、添加するクエン酸二アンモニウムの量と、妨害金属として鉄を用いた場合の重金属の影響について検討した。

試料金属としてCuを用いた場合の結果を図-8に示した。この様に、鉄が共存しない場合は、クエン酸二アンモニウム無添加でも、問題が無く、ほぼ100% Cuは、DDTC, 酢酸n-ブチルに抽出が出来た。また、鉄が3mg有る場合でもクエン酸二アンモニウム添加量1mlではほぼ100%の回収率が有った。更に添加量を多くすると、クエン酸二アンモニウムのマスキング効果により、DDTC-Feの錯体形成が遅くなり、添加量16mlでは既述の鉄の黒色錯体及び不溶解分が生じるという現象はみられなかった。以上の結果より、分析操作に除鉄操作を加える事も考えあわせると、図-1フローシート中の50%クエン酸二アンモニウム添加量5mlは十分であると考ええる。

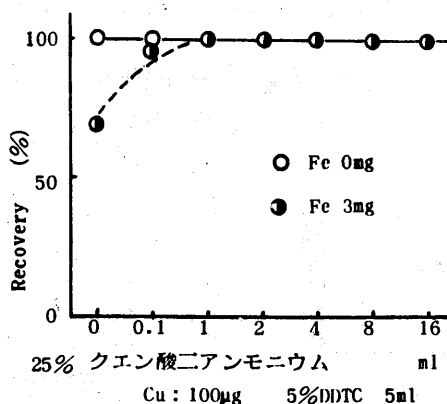


図-8 クエン酸二アンモニウム添加量の影響

(2) 前処理時の酸の影響

試料の前処理として、環境庁法では、塩酸、硝酸による有機物分解、重金属の抽出が定められているが、他の酸による有機物分解及び重金属の抽出の影響を検討した。

試料は、No. 1. 試験法は、図-1 C法を用い、酸の種類のみを変えた。結果を表-2に示す。ここで、塩酸、硝酸過塩素酸による前処理法と、硝酸、過酸化水素による前処理法との分析

表-2 前処理時の酸の影響

酸の種類	統計値	Cd	Pb	Cu	Zn
HCl 20ml	X	1.59	77.6	84.1	518
HNO ₃ 20ml	σ	.0641	3.61	1.61	29.9
	σ%	4.03	4.65	1.91	5.77
	n	6	6	6	6
	Grubbs	1.47-	70.8-	81.1-	461-
	5%	1.71	84.4	87.1	575
HCl 20ml HClO ₄ 5ml HNO ₃ 20ml	実測値	1.58	78.3	83.3	500
HNO ₃ 20ml H ₂ O ₂ 10ml	実測値	1.58	83.3	83.3	500

(試料: NO. 1 単位: PPm 乾燥重量当り)

結果は、測定回数が1回であるが、塩酸、硝酸による前処理法による結果からの統計処理に於けるGrubbsの異常値の検定で危険率5%の棄却できない範囲内にこれらの値も含まれる事から、酸の種類による底質中からの重金属抽出率の差は無いものと考えられる。

(3) 試料分取量及び濃縮率の変化による影響

分析操作上試料の分取量変化による底質中からの重金属抽出率の変化、および、試料分取量変化にともなう、鉄以外の妨害マトリックス量変化による影響については明らかではない。そこで、試

料として、№1と№2を用い、試料分取量、2g、4g、8gを取り、図-1C法で分析した。結果を表-3に示す。ここで、試料分取量、

表-3 試料分取量および濃縮率変化による分析結果

試料	項目	試料分取量			酢酸n-ブチル 1/3量	$\bar{x}$	σ	$\sigma\%$	n	Grubbs 5%
		2g	4g	8g						
NO.1	Cd	1.65	1.76	1.82	1.63	1.72	.090	5.23	4	1.59-1.85
	Pb	84.8	74.1	82.3	74.5	78.9	5.44	6.98	4	70.8-87.0
	Cu	84.2	72.9	82.3	83.8	80.8	5.33	6.84	4	72.9-88.7
	Zn	510	447	503	555	504	44.3	8.79	4	438-570
NO.2	Cd	.070	.077	.070	.088	.076	.009	11.8	4	.063-.089
	Pb	9.57	9.63	9.89	8.29	9.35	2.23	23.9	4	6.05-12.7
	Cu	16.2	11.5	13.6	12.1	13.1	2.10	16.0	4	9.99-16.2
	Zn	108	103	98.9	89.3	99.8	7.93	7.95	4	88.1-112

(分析結果は標準添加法により求めた。 単位:PPm 乾燥重量当り)

2g、4g、8gの項については、DDTC抽出時のマトリックス量をそれぞれ同じにする為、酸分解後の検液の分取量を4gの時は、2gの時の $\frac{1}{2}$ 量、8gの時は、 $\frac{1}{4}$ 量とした。また、酢酸n-ブチル $\frac{1}{3}$ 量の項は、試料分取量8gの所で使用した検液において、酢酸n-ブチルの量を $\frac{1}{3}$ とした。すなわち、DDTC抽出時のマトリックス量は3倍となる。その結果より、各項目における分析値は、酢酸n-ブチルの量を $\frac{1}{3}$ にして測定した場合も含めて統計処理すると、すべての分析値が、Grubbsの異常値の検定で5%の棄却できない範囲内にある事から、試料分取量及び濃縮率変化による影響は無いものとする。

(4) ジチゾンによる重金属の抽出

ジチゾンによる重金属の抽出法は、ジチゾン、クロロホルム抽出法であり、繰返し抽出しているので、目的元素の完全抽出が確認できる。又、Fe、Mnなどは抽出されないなどの特長があり、図-1E法に示す様に、鉱業会法に用いられている。そこで、DDTC抽出法の場合と比較する為、図-1D法との比較を行なった。結

果を表-4に示す。表-4より、

表-4 ジチゾンおよびDDTC抽出法における差

試料	項目	DDTC抽出法 (図-1のD法)				ジチゾン抽出法 (図-1のE法)			
		$\bar{x}$	σ	$\sigma\%$	n	$\bar{x}$	σ	$\sigma\%$	n
NO.1	Cd	1.34	.145	10.8	15	1.55	.103	6.60	5
	Pb	77.3	3.68	4.76	15	76.1	2.60	3.42	5
	Cu	87.3	4.60	5.27	15	88.7	3.77	4.25	5
	Zn	521	50.2	9.64	15	576	14.6	2.53	5
NO.2	Cd	.0778	.0091	11.7	15	.146	.032	21.9	5
	Pb	10.8	1.33	12.3	15	9.23	2.55	27.7	5
	Cu	13.7	1.06	7.71	15	12.3	.612	4.98	5
	Zn	87.3	8.89	10.2	15	93.8	6.32	6.47	5

(単位:PPm 乾燥重量当り)

%は、Cdで21.9%、Pbで27.7%とひじょうにバラツキ

が大きく、分析値もCdの場合、DDTC抽出法の0.0778ppmに比べて、0.146ppmと約2倍の値を示した。他の分析値については棄却出来なかった。この結果は、フッ化水素酸処理の時に用いられる過塩素酸が、白煙処理操作をへても多く残留し、ジチゾンによる重金属の抽出時にジチゾンを酸化する為、多量のジチゾン、クロロホルム溶液を必要とする。この為、抽出操作中にかなりの鉄が有機溶媒相に分散し、目的金属を水相に移行して原子吸光測定をする時に、正の妨害になったものと思われる。特に分析対象金属含有量の少ない試料№2のCd、Pbにその影響が出たものと思われる。さらにジチゾン抽出法は、再び水溶液とし、水相噴霧法である為、原子吸光測定時の溶媒効果が得

られない事と、濃縮量の限界が有る為、低レベルでの分析には、不便であった。

(5) 塩濃度が高い場合の除鉄操作

アルカリ熔融法では、(図-1 F法, G法参照)アルカリ熔融後、熔融物を水で溶解、塩酸で中和し、さらにPH1に処理した後、蒸発皿にうつし、硅酸成分の結晶化を行なって硅酸を取りのぞき、除鉄操作へと入る。この時、アルカリ分を中和した時生成したNaClがひじょうに多い為に、6Nの塩酸酸性にすると、NaClのほとんどが析出して沈澱する。このNaCl分と、塩酸酸性溶液とを分離し、塩酸酸性溶液のみを分析定量に供した方が、操作上便利である。そこで、NaCl分を分離した場合の検討を試料No.1について

図-1 G法で行なった。表-

5には、析出したNaClを含有したままで除鉄操作を行ない分析したものと、NaClを分離し、除鉄分析し求めたものの画分を示した。

表-5 塩濃度が高い時の除鉄 (NaCl分の影響)

項目	NaClを含んだまま除鉄				NaClを分離して除鉄		
	$\bar{x}$	σ	$\sigma\%$	n	HCl酸性液より	NaCl分より	総計
Cd	1.68	.086	5.14	9	0	1.57	1.57
Pb	86.5	4.03	4.66	9	4.86	80.8	85.7
Cu	91.4	3.59	3.93	9	86.0	15.7	102
Zn	614	18.8	3.06	9	660	0	660

(試料: NO. 1 単位: PPM 乾燥重量当り)

この結果、各項目とも、分離して測定した方法は、分離しないで求めた分析値と総計で、ほぼ一致するが、特に、Cd、Pbにおいては、そのほとんどがNaCl中に移行している事がわかった。これは、析出したNaClを、6N HCl水で洗浄しても洗い出す事が出来ない所から、溶解していたNaClが、6N-塩酸酸性になり析出する時に、同時に金属もNaClと混晶析出する為であろうと思われる。

2. 各分析法における分析結果

図-1に示したフローシートにそって分析した結果を総合して表-6~8に示した。又、試料No.3については、参考値として環境庁がまとめた結果も示した。

表-6 各分析法における分析結果

試料 NO.1	項目	A 法				B 法				C 法			
		$\bar{x}$	σ	$\sigma\%$	n	$\bar{x}$	σ	$\sigma\%$	n	$\bar{x}$	σ	$\sigma\%$	n
	Cd	-	-	-	-	1.72	.090	5.27	4	1.72	.091	5.27	4
	Pb	-	-	-	-	78.9	5.44	6.89	4	78.9	5.44	6.89	4
	Cu	-	-	-	-	80.8	5.33	6.60	4	80.8	5.33	6.60	4
	Zn	-	-	-	-	504	44.3	8.79	4	504	44.3	8.79	4
NO.2	Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	.0763	.0085	11.1	4
	Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	9.35	.717	7.67	4
	Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	13.4	2.10	15.7	4
	Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	99.8	7.39	7.94	4
NO.3	Cd	2.39	.0651	2.73	3	.167	.0539	32.3	6	.113	.0148	13.1	13
	Pb	35.7	1.06	2.96	3	6.63	2.27	34.3	6	7.17	.613	8.56	13
	Cu	119	0	-	3	126	1.53	1.21	6	122	5.12	4.19	13
	Zn	97.9	.615	6.64	3	101	1.35	1.45	6	96.5	7.24	7.05	13

表-7 各分析法における分析結果

試料	項目	D 法				E 法				F法			
		$\bar{x}$	σ	$\sigma\%$	n	$\bar{x}$	σ	$\sigma\%$	n	$\bar{x}$	σ	$\sigma\%$	n
NO.1	Cd	1.34	.145	10.8	15	1.55	.103	6.60	5	1.45	.210	14.5	16
	Pb	77.3	3.68	4.76	15	76.1	2.60	3.42	5	79.9	3.91	4.90	16
	Cu	87.3	4.60	5.27	15	88.7	3.77	4.25	5	64.1	18.8	29.7	16
	Zn	521	50.2	9.67	15	576	14.6	2.53	5	579	38.6	6.67	16
NO.2	Cd	.0778	.0091	11.7	15	.146	.032	21.9	5	.10	0	-	11
	Pb	10.8	1.33	12.3	15	9.23	2.55	27.7	5	11.2	.982	8.78	11
	Cu	13.7	1.06	7.71	15	12.3	.612	4.98	5	20.1	3.02	15.0	11
	Zn	83.3	8.89	10.2	15	93.8	6.32	6.74	5	137	15.5	11.4	11
NO.3	Cd	.111	.013	11.7	13	-	-	-	-	-	-	-	-
	Pb	8.18	.646	7.90	13	-	-	-	-	9.00	.964	10.7	5
	Cu	123	10.6	8.58	13	-	-	-	-	117	8.38	7.15	5
	Zn	84.8	8.08	9.53	13	-	-	-	-	98.0	17.7	18.1	5

表-8 各分析法における分析結果

試料	項目	G 法				環境庁統計処理結果			
		$\bar{x}$	σ	$\sigma\%$	n	$\bar{x}$	σ	$\sigma\%$	n
NO.1	Cd	1.68	.086	5.14	9	-	-	-	-
	Pb	86.5	4.03	4.66	9	-	-	-	-
	Cu	91.4	3.59	3.93	9	-	-	-	-
	Zn	614	18.8	3.06	9	-	-	-	-
NO.2	Cd	.0617	.0154	24.9	10	-	-	-	-
	Pb	9.06	.767	8.44	10	-	-	-	-
	Cu	12.5	.717	5.72	10	-	-	-	-
	Zn	93.7	7.28	7.78	10	-	-	-	-
NO.3	Cd	-	-	-	-	.292	.360	123	152
	Pb	-	-	-	-	7.38	2.54	34.3	149
	Cu	-	-	-	-	120	10.8	9.00	157
	Zn	-	-	-	-	102	10.9	10.7	154

単位はPPm

: 乾燥重量当り

〔A法：環境庁法、直接原子吸光法〕

直接原子吸光法による測定結果は、試料№3のみであるが、C法に比べて、Cdで21倍、Pbで5倍の高い値を示し、マトリックスの影響が出ている。又、金属の含有量が多く、原子吸光測定時に希釈して測定を行なった。Cu、Znについては、差は認められなかった。

〔B法：環境庁法、DDTC、酢酸n-ブチル抽出原子吸光法〕

除鉄操作を省略した測定値は、C法に比べて平均値に差は認められなかったが、重金属含有量の少ない試料№3でのCd、Pbについては、 $\sigma\%$ がCdで32.3%、Pbで34.3%とバラツキが大きくなった。

〔C法：環境庁法、除鉄、DDTC、酢酸n-ブチル抽出原子吸光法〕

C法は、環境庁法における分析値の基準のデータとして用いた。分析結果も、試料№2のCu、試料№3のCdの様に、含有量が少ない物については、 $\sigma\%$ も、10~16%と少し高くなるが、分析結果としては、良好であったと考える。

〔D法：鉱業会変法、DDTC、酢酸n-ブチル抽出原子吸光法〕

D法は、鉱業会報における分析値の基準のデータとして用いた。分析結果も、 $\sigma\%$ 5~12%と、バラツキの少ない良好な結果と考える。

〔E法：鉱業会法、ジチゾン抽出、水相噴霧原子吸光法〕

E法は、ジチゾンによる重金属の抽出を行なっているのので、除鉄操作の必要が無いが、Ⅲ-1-(4)で述べた結果により、重金属含有量の少ない試料№2のCd、Pbでは、 $\sigma\%$ は、20%を越え、さらに、Cdの分析値は、D法に比べて約2倍の値を示した。他の項目については、D法と差は見られなかった。

〔F法：アルカリ熔融法、炭酸塩によるアルカリ熔融法〕

F法は、炭酸塩を用いたアルカリ熔融法であり、Ⅲ-1-(5)で述べた除鉄時のNaCl分を損失なく回収し、分析定量に供すれば問題は無い。しかし、今までの分析検討では問題の無かった項目Cuにおいて、含有量の多い試料№1では、平均値64.1ppmとG法に比べて低く、 $\sigma\%$ は、29.7%とひじょうにバラツキが大きくなった。逆に、Cuの含有量の少ない試料№2では、バラツキは大きくないが平均値20.1ppmとG法に比べて約2倍の値を示した。他の項目については、G法に比べて大きな差は無かった。このCuだけに示された特異的現象については、アルカリ熔融時に、Cuが白金るつぽと低融合金を生ずる為、⁴⁾との考えもあるが、今後も検討を要する。

〔 G法：アルカリ熔融法，過酸化ナトリウムによるアルカリ熔融法 〕

G法は，アルカリ熔融法における分析値の基準のデータとして用いた。分析結果も，試料No.2のCdの様に含有量の少ない物については， σ %も24.9 %となったが，他の項目では， σ %は，10 %以下であり，バラツキの少ない良好な結果と考える。

3. 環境庁法，鉱業会法，アルカリ熔融法における分析値の比較

環境庁法は，今まで述べてきた様に，試料の前処理は，酸分解，酸抽出法であり，鉱業会法，アルカリ熔融法は，硅酸分も含めた全分解法である。そこで，環境庁法はC法，鉱業会法はD法，アルカリ熔融法はG法を用いて分析した結果を，表-6～8の中から比較した。その結果，三つの分析法における分析値の平均に大きな差は無く，どの分析法を用いても粉碎して粒度を調製した試料（100メッシュと150メッシュ以下）については，同等の結果が得られるものと思われる。

IV 結 語

底質土壌中の重金属分析法において，環境庁法，鉱業会法，アルカリ熔融法と，分析法上の問題点等について検討した。その結果，河川底質，自然土壌（赤土），環境庁試料を用いた場合，特に，粉碎して粒度を調製（100メッシュ以下と150メッシュ以下）した試料では，次の様になった。

1. 環境庁法における有機相噴霧原子吸光分析は，除鉄の必要がある。
2. 除鉄のさい，塩濃度が高い時は，析出した塩の損失が無い様に操作する必要がある。
3. アルカリ熔融時における白金るつぼの使用は，今後検討の必要がある。
4. 環境庁法における前処理で，酸の種類による抽出率の差は無い。
5. 環境庁法，鉱業会法，アルカリ熔融法における分析値の差は無い。

しかしながら，実際のサンプリング，および試料調製等については，その調査目的によって，分析に供する試料は，状態や粒度分布等も異り，前処理時の酸分解法と，全分解法との分析値の差は当然考えられる事から，分析値には，調査目的，および試料調製法，分析方法を明記する必要がある。

参 考 文 献

- 1) 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）
- 2) 吉田正雄：底質および土壌中のカドミウム，銅，亜鉛および鉛の定量方法の比較検討，（中間報告）環境と測定技術，5（5）55（1978）
- 3) 日本分析化学会関東支部編，公害分析指針4 水，土壌編1-b 土壌中のCd，Pb，Cu，Zn（共立出版）
- 4) 大槻孝：原子吸光法による鉄鉱石中の微量成分定量法における試料分解法の比較，分析化学28 15（1979）