

# 平成18年度環境測定分析精度管理 ブロック会議

## 土壌・底質中の重金属類測定について

- (1) 重金属類の測定方法
- (2) 調査結果例
- (3) 重金属類測定における留意点、過去のQ&A等
- (4) 参考 (国で定めている基準値、測定方法例)

# (1)重金屬類の測定方法

## 重金屬類の主な測定方法について

### 土壌

土壌の汚染に係る環境基準（土壌環境基準）：平成3年環境庁告示第46号

### 土壌汚染対策法

地下水に含まれる調査対象物質の量の測定方法：平成15年環境省告示第17号

地下水の水質汚濁に係る環境基準（平成9年環境庁告示第10号）と概略同じ

土壌溶出量調査に係る測定方法：平成15年環境省告示第18号

土壌含有量調査に係る測定方法：平成15年環境省告示第19号

### 底質

底質調査方法：昭和63年環水環第127号

土壌等の含有量試験として利用されることがある

## 主な測定項目について

### 土壌

土壌環境基準、土壌汚染対策法に規定する項目 (重金属類の例)

Cd、Pb、Cr(Ⅵ)、As、Hg、Se、B、Cu

### 底質

底質調査方法に規定する項目 (重金属類の例)

Cd、Pb、Cu、Zn、Fe、Mn、Cr(Ⅲ)、酸溶出Cr(Ⅲ)、Cr(Ⅵ)、As、Hg

## 測定方法の特徴について - 主な前処理方法等 -

### 土壌

- 土壌環境基準に規定する測定

溶出試験による方法が主（土壌と水の質量体積比10%とした溶出試験）  
分析は水質環境基準に規定する方法と概略同じ

- 土壌汚染対策法に規定する測定（土壌溶出量）

土壌と水の質量体積比10%とした溶出試験(土壌環境基準に規定する方法と同じ)  
分析は環境基準に規定する方法と概略同じ

- 土壌汚染対策法に規定する測定（土壌含有量）

土壌と1mol/l塩酸の質量体積比3%で抽出する含有量  
(ただし、六価クロムでは0.005mol/l炭酸ナトリウム及び0.01mol/l炭酸水素ナトリウムの  
水溶液を溶媒に用いる)  
分析は環境基準に規定する方法と概略同じ

(注) 土壌中の含有量試験：底質調査方法を適用することがある

## 測定方法の特徴について - 主な前処理方法等 -

**底質** ・ 底質調査方法による測定（含有量）

Cd, Pb, Cu, Zn, Fe, Mn 酸溶出 Cr

： 塩酸・硝酸による分解

Cr ( ) : 水による溶出

Cr : アルカリによる分解

(炭酸ナトリウム融解又は過酸化ナトリウム融解)

As : 硫酸・硝酸・過塩素酸による分解

Hg : 硝酸・過マンガン酸カリウム還流分解、硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解

又は硝酸・塩化ナトリウム分解

(注) 土壌、廃棄物等の含有量試験として利用されることがある

## 測定方法の特徴について - 主な前処理方法等 -

### 前処理方法（抽出剤）例

抽出剤		応用例	備考
水	pH5.8 ~ 6.3	土壤環境基準 土壤汚染対策法（溶出量）	
酸	0.1mol/l HCl	Cd、Cu（土壤環境基準：農用地）	
	1mol/l HCl	As（土壤環境基準：農用地） 土壤汚染対策法（含有量）	
	HCl-HNO <sub>3</sub>	底質調査方法（含有量）	加熱分解
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub>	全量分析と呼ばれる（含有量）	加熱分解
中性塩	1mol/l NH <sub>4</sub> COOH (pH 7.0、4.8、4.5)	交換性陽イオン (Ca、Mg、K、Na)	
	1mol/l CaCl <sub>2</sub>		
キレート剤	EDTA 他	可給態 Mn、Fe、Cu、Zn	

## 測定方法の特徴について - 主な前処理方法等 -

土壌と最も緩く結合している画分の溶出

水による抽出 (溶出)

しばしば水溶性画分と呼ばれる

環境省による公定法

(土壌環境基準に規定する測定)

## 測定方法の特徴について - 主な前処理方法等 -

土壌と強く結合している画分の溶出

汚染の実態調査等に広く利用

0.1 mol/l又は1mol/l塩酸による抽出方法は、農用地土壌の Cd, Cu , Asの公定法  
(土壌環境基準に規定する測定)

1mol/l塩酸による抽出方法は、土壌の重金属類の公定法  
(土壌汚染対策法に規定する土壌含有量)

塩酸・硝酸(王水分解)は「含有量分析」として利用される  
(底質調査方法)

硫酸・硝酸・過塩素酸(三混酸分解)は、しばしば「全量分析(全分析)」と呼ばれる  
使用する酸が強い程土壌の持つ性質の影響は小さくなり、含有量分析に近くなる

# 測定方法の特徴について - 主な分析方法等

分析方法例 : 土壤環境基準に規定する測定方法

土壤汚染対策法に規定する土壤含有量等の測定方法

## **C d、P b、C u等**

- ・ フレーム原子吸光法 ( 溶媒抽出法を含む )
- ・ 電気加熱原子吸光法
- ・ I C P 発光分光分析法 ( 溶媒抽出法を含む )
- ・ I C P 質量分析法

( 注 ) 対象試料・項目・濃度等により吸光光度法の適用も可能

## **B**

- ・ メチレンブルー吸光光度法
- ・ I C P 発光分光分析法
- ・ I C P 質量分析法

## **Hg**

還元気化原子吸光法

# 測定方法の特徴について - 主な分析方法等

分析方法例 : 土壤環境基準に規定する測定方法

土壤汚染対策法に規定する土壤含有量等の測定方法

**C r ( )**

- ・ジフェニルカルバジド吸光光度法
- ・フレイム原子吸光法 ( 溶媒抽出法を含む )
- ・電気加熱原子吸光法
- ・I C P 発光分光分析法
- ・I C P 質量分析法

**A s、S e**

- ・水素化物発生原子吸光法
- ・水素化物発生 I C P 発光分光分析法

( 注 ) 対象試料・項目・濃度等により吸光光度法、I C P 質量分析法の適用も可能

## 測定方法の特徴について - 主な分析方法等

土壌と最も緩く結合している画分の溶出  
(水溶性画分 土壌環境基準に規定する測定方法等)

溶液中の濃度は通常極めて希薄である

高感度なICP質量分析法で有効なことが多い

試料によっては抽出過程で分散し、ろ過が困難なことがある

懸濁物を完全に除去しないと異常に高い値となることが多い

## 測定方法の特徴について - 主な分析方法等

土壌と強く結合している画分の溶出

(1mol/l塩酸による抽出方法 土壌汚染対策法に規定する土壌含有量等)

共存元素、特に Al, Fe, Ca 等の濃度が高くなり、ICP発光分光分析法では間違った値 (大きな値) を出す可能性が高い

原子吸光法では標準添加法、溶媒抽出法が必要なことがある

有機物が溶出し、抽出液 (分解液) が着色することが多く、吸光光度法には不向きなことが多い

## (2)調査結果例

### 調査結果の概要 (外れ値等を棄却後の回答数、平均値、標準偏差、変動係数、設定値、室間精度等)

年度	試料	項目	回答数	平均値	標準偏差	変動係数(%)	設定値	備考		
1995 H7	土壌 (工場跡地 土壌)	Cd	449	2.81	0.306	10.9		mg/kg 底質調査方法による 含有量		
		Pb	378	69.0	8.31	12.0				
		Cr	130	13.6	12.2	90.3				
		As	437	3.74	1.12	30.0				
		Zn	308	437	30.2	6.9				
		Mn	324	183	15.4	8.4				
		Cd	464	0.0989	0.0257	26.0			mg/l, 溶出試験	
		Pb	208	0.00834	0.00704	84.4				
		Cr	52	0.00490	0.00603	123.0				
		As	241	0.00130	0.0000756	58.0				
		Zn	288	4.62	1.37	29.7				
		Mn	315	1.62	0.445	27.6				
		2002 H14	土壌	Cd	284	0.183	0.00629	34.4		
				Pb	405	116	16.6	14.4		
Hg	307			0.0483	0.0102	21.1				
2003 H15	土壌	Pb	396	28.8	4.94	17.1		mg/kg、土壌汚染対 策法による含有量		
2004 H16 (参考)	廃棄物 (下水汚泥 焼却残渣)	Cd	414	5.00	0.619	12.4		mg/kg 底質調査方法による 含有量		
		Pb	429	164	32.6	19.9				
		As	389	16.0	5.24	32.8				
2005 H17 (参考)	模擬水質	Cd	408	0.00271	0.000365	13.8	0.0028	mg/l 水質環境基準に規定 する方法		
		Pb	395	0.00981	0.00127	13.0	0.0096			
		As	360	0.00328	0.000630	19.2	0.0034			
		B	317	0.0655	0.00649	9.9	0.0068			
		Zn	353	0.0265	0.00336	12.7	0.026			

# カドミウム (Cd)の測定方法別の結果例

(外れ値等を棄却後の回答数、平均値、空間精度)

年度	試料	分析方法	回答数	平均値	CV%	備考	
H14	土壌	底質調査 方法	フーラム原子吸光法	96	0.176	33.1	約50% が外れ値
			電気加熱原子吸光法	96	0.181	36.9	
			ICP発光分光分析法	46	0.202	33.6	
			ICP質量分析法	45	0.182	31.2	
			その他	1	0.169	-	
H16	廃棄物 (下水 汚泥焼 却残 渣)	底質調査 方法	フーラム原子吸光法	234	4.97	9.4	約13% が外れ値
			電気加熱原子吸光法	27	5.14	15.8	
			ICP発光分光分析法	111	5.03	16.2	
			ICP質量分析法	42	5.02	12.7	
			その他	0	-	-	
H17	水質	環境基準 の方法	フーラム原子吸光法	29	0.00268	12.4	
			電気加熱原子吸光法	111	0.00282	18.3	
			ICP発光分光分析法	142	0.00262	12.4	
			ICP質量分析法	126	0.00271	6.8	
			その他	0	-	-	

平均値の単位 :土壌及び廃棄物試料はmg/kg、水質試料はmg/lである。

# 鉛 (Pb)の測定方法別の結果例

(外れ値等を棄却後の回答数、平均値、室間精度)

年度	試料	分析方法	回答数	平均値	CV%	
H14	土壌	底質調査 方法	フルム原子吸光法	239	117	12.2
			電気加熱原子吸光法	24	125	20.4
			ICP発光分光分析法	106	109	16.7
			ICP質量分析法	35	120	10.2
			その他	1	115	-
H15	土壌	土壌汚染 対策法	フルム原子吸光法	177	29.1	14
			電気加熱原子吸光法	56	30.9	21.6
			ICP発光分光分析法	114	27.1	19.9
			ICP質量分析法	49	29.9	8.3
			その他	0	-	-
H16	廃棄物 (下水汚 泥焼却 残渣)	底質調査 方法	フルム原子吸光法	240	166	19.3
			電気加熱原子吸光法	26	177	24
			ICP発光分光分析法	128	154	19.4
			ICP質量分析法	35	180	15.6
			その他	0	-	-
H17	水質	環境基準 の方法	フルム原子吸光法	19	0.0104	21.2
			電気加熱原子吸光法	114	0.0101	15.1
			ICP発光分光分析法	132	0.00954	12.5
			ICP質量分析法	130	0.00975	7.9
			その他	0	-	-
平均値の単位 :土壌及び廃棄物試料はmg/kg、水質試料はmg/lである。						

(参考) 砒素 (As)の測定方法別の結果例

(外れ値等を棄却後の回答数、平均値、室間精度)

年度	試料	分析方法	回答数	平均値	CV%	
H16	廃棄物 (下水 汚泥焼 却残 渣)	底質調査 方法	ジエチルジチオカルバミト酸銀吸光光度法	32	16.1	18.8
			水素化物発生原子吸光法	261	16	35
			水素化物発生ICP発光分光分析法	97	15.9	29.8
			その他 ICP質量分析法	5	17	41.9
			ICP発光分光分析法	1	17.1	-
			電気加熱原子吸光法	2	9.02	-
H17	水質	環境基準 の方法	ジエチルジチオカルバミト酸銀吸光光度法	-	-	-
			水素化物発生原子吸光法	253	0.00331	19.8
			水素化物発生ICP発光分光分析法	95	0.00318	18.6
			その他 ICP質量分析法	10	0.00334	5.6
			ICP発光分光分析法	0	-	-
			電気加熱原子吸光法	2	0.00324	-

平均値の単位 :廃棄物試料はmg/kg、水質試料はmg/lである。

# 水銀 (Hg)の測定方法別の結果例

(外れ値等を棄却後の回答数、平均値、室間精度)

年度	試料	分析方法	回答数	平均値	CV%	
H14	土壌	底質調査 方法	硝酸・過マンガン酸カリウム還流分解 -還元気化原子吸光法	120	0.0481	21.3
			硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分 解-還元気化原子吸光法	170	0.0482	21.1
			硝酸・塩化ナトリウム分解-還元気 化原子吸光法	3	0.0482	25.2

平均値の単位 :mg/kg。その他の方法 (金アマルガム法等)は省略している。

# (参考) ほう素 (B) の測定方法別の結果例

(外れ値等を棄却後の回答数、平均値、室間精度)

年度	試料	分析方法	回答数	平均値	CV%	備考	
H17	水質	環境基準 の方法	メチレンブルー-吸光光度法	2	0.0671	-	ほとんどが 外れ値
			ICP発光分光分析法	220	0.0656	10.3	
			ICP質量分析法	91	0.0655	8.5	
			その他 アゾメチレン吸光光度法	4	0.0589	15.8	
平均値の単位 :mg/l							

# (3) 重金属類測定における留意点、過去のQ&A等

## Cd、Pb等について・・・前処理 (加熱分解)

### 【質問】(H7、土壌試料)

試験溶液の調製では、通常、突沸による試料の紛失防止のため、ケルダールフラスコを使用している。今回の参考方法で実施したところ、200mlビーカーでは突沸が激しく(120℃の熱板で分解)、試料が紛失が著しい。突沸防止のため、熱板の温度を低く設定したが、分離が極端に遅い。

これらの考えられる理由は、他の機関ではどのような方法で行っているか。

### 【回答】

一般的に突沸を防ぐ方法として、

- (1) 急な加熱を避ける。
- (2) ビーカー上部に時計皿を置き、不意の突沸による試料の損失を防ぐ。
- (3) 常に監視をしながら、注意深く加熱する。

また、過度の高温での加熱は避ける。

ケルダールフラスコの使用は、最後の蒸発乾固の過程に不向き

突沸対策として最も有効なのは、大きめでかつ背の高い容器 (例えば、トールビーカー、コニカルビーカー) を使用

## Cd、Pb等について・・・前処理（加熱分解）

### 【質問】(H14、土壤試料)

含有量試験における酸分解の見極め方について、土壤試料から事前に調べる方法はありませんか。分解が完全に行われたと思われる時点の見極めは、どのようにしますか。

### 【回答】

酸分解では無機成分は分解できませんので、分解できるのは有機成分だけです。一般に有機物含量の大きい試料は黒い色をしており、黒色の程度が濃いのは分解に時間がかかると考えて下さい。

ただし、有機物含量が大きいといっても一部例外を除いて10%以下ですので、分解にそんなに長時間を要することはありません。最初の激しい反応が終了したら、突沸を避けつつなるべく温度を上げて(120℃前後まで)加熱を続け、添加した酸の大部分が揮散し、内容物がシロップ状態になったら分解は終了です。この段階で内容物は茶褐色ないし灰色となっており、有機物に由来する黒色は消失しています。

なお、シロップ状の内容物は放冷後は固まってケーキ状となりますが、この時点でビーカーの底に接した部分が茶褐色になって焦げ付いている場合には加熱のし過ぎであり、一部元素の溶解が不完全になる可能性があります。したがって、この段階まで加熱を続けるのは得策ではありません。

## Cd、Pb等について・・・前処理（加熱分解）

### 【質問】(H15、土壤試料)

酸分解後に濃縮すると乳白色～半透明の沈殿を生じるが、これは何でしょうか。

また、定量に与える影響はありますか。

### 【回答】

土壤試料の1mol/l塩酸による溶出液を加熱していく過程で析出する白色のゼリー状物質は、ケイ酸塩と思われます。遠心分離などにより液層ときちんと分離すれば測定値に影響はないはずです。

ただし、この残渣が突沸等の原因となることのないよう注意深い加熱が必要となります。

## Cd、Pb等について・・・前処理（マイクロウェーブによる分解）

### 【質問】(H15、土壤試料)

底質、土壤の前処理で酸を加えてホットプレートで分解しているが、電磁波で密閉分解するマイクロウェーブ法で前処理はできませんか。マイクロウェーブ法が可能な試料の種類、妨害物質、酸の量、マイクロウェーブの出力等を教えてください。

### 【回答】

マイクロウェーブ法に関して、環境省では、底質、土壤関係においては現在は検討を行っていないが、今後必要に応じて検討を行う。また、現在の認識では一般的な方法とは考えていない。」となっています。したがって、公定法ということではなく使用する場合には、測定値には問題がないか考える必要があります。

マイクロウェーブ法は、ホットプレート法に比べて有機物分解の効率がよい、密閉系なので汚染が少ないなどの利点がありますが、本質的にホットプレート法と異なる訳ではないので、妨害物質などの影響はホットプレート法と同じと考えられます。今回の分析においてホットプレート法よりマイクロウェーブ法の方が有利なのかどうかはあまり明らかではありません。

なお、マイクロウェーブ法は通常の湿式分解（ホットプレート法）に比べて機器にかかるコストが高く、試料量が少なくなるために試料の不均一性による影響を受けやすいことも考慮する必要があります。

使用する酸の量、出力などは、使用するマイクロウェーブ分解装置のスペックによって異なりますので、一般的な回答は難しいです（メーカーに聞いてください）。

## Cd、Pb等について・・・測定（共存物質の影響）

### 【質問】(H7、土壌試料)

(1) 底質試料に電気加熱原子吸光法を適用する場合の留意点を知りたい。通常は、前処理に使用する酸の種類や量が多いことと共存物質の影響を考慮して、溶媒抽出 - フレーム原子吸光法を適用している。

(2) 塩分濃度の高い水質試料について、電気加熱原子吸光法におけるマトリックスモディファイア等を知りたい。

### 【回答】

(1) 溶媒抽出 - フレーム原子吸光法は、使用した酸や共存塩などの影響の除去でき、また、多くの場合には濃縮の効果となる。

電気加熱原子吸光法を採用する場合の留意点としては、マトリックスの影響があるため、「標準添加法」、「そのプロットの直線性の確認」である。また、低濃度分析であり、汚染に注意（器具の洗浄、試料の前処理時のドラフト内での汚染等）する。

(2) 水質試料は、基準値が低いいため、電気加熱原子吸光法で対応することが多い。

電気加熱原子吸光法では、マトリックスモディファイア添加するが、共存塩が多い場合には溶媒抽出で対応することもある。

マトリックスモディファイアとしては、硝酸パラジウム、硝酸パラジウム + 硝酸マグネシウム等があり、試料により対応する。

## Cd Pb等について・・・測定 (定量方法)

### 【質問】(H14、土壤試料)

電気加熱原子吸光法ではJISにおいて、標準添加法による定量が推奨されているが、絶対検量線を用いてもよいでしょうか。

今回の試料で比較したところ、絶対検量線の方が統計結果に近い値であった。

### 【回答】

電気加熱原子吸光法では共存成分の影響、検量線の直線性の問題などがあり、JISにおいて推奨されておりますように標準添加法により定量した方が良いと考えられます。個別の差はありますが、全体としてみれば実際に今回の試料では、定量方法に関する解析にみられるように平均値、室間精度ともに標準添加法の方が絶対検量線法よりも顕著に良いという結果が得られています。

#### 電気加熱原子吸光法における定量方法に関する解析

	定量方法	回答数	平均値 (mg/kg)		室間精度	
					S.D.	CV %
C d	1. 絶対検量線	39	0.161	0.0754	46.9	
	2. 標準添加	51	0.202	0.0534	26.5	
	3. 内標準	0	-	-	-	
P b	1. 絶対検量線	9	113	28.9	25.6	
	2. 標準添加	15	132	21.0	15.9	
	3. 内標準	0	-	-	-	

## Cd、Pb等について・・・測定(定量方法)

### 【質問】(H16、廃棄物試料)

今回のような高マトリックス試料をICP発光分光分析法の内標準法で測定する場合、添加元素の選定基準はありますか。あるいは、どの元素を添加した結果が良好でしたか。

### 【回答】

内標準元素の選択の基準は、測定波長に近いこと、試験溶液に含まれていないか、またはその影響が無視できるものということである。

ICP発光分光分析法では分析方法に例として、イットリウムが挙げられていることもあり、ほとんどがイットリウムであった。イットリウムは内標準元素としてもっともよく用いられる元素であるが、試料中にかなりの濃度(数十mg/kg)が含まれていることがあり、試料によっては注意が必要である。

測定波長(質量)に近いことはICP質量分析法ほどは重要でないと考えられる。

今回の結果(次ページの表参照)については、イッテルビウムの場合がやや高いが、結果的にはどの元素を選択してもほとんど変わらなかった。全体として内標準法の値は全体の平均値よりやや高くなったが、この結果についてはよく分からない。

今回のような高マトリックス試料の場合、ICP発光分析法については内標準元素の選択よりも測定波長の選択(分光干渉の少ない波長)がもっとも重要である(2ページ後の表参照)。また、共存物質の影響を除くため溶媒抽出やマトリックスマッチングなどが結果に大きな影響を与えると考えられる。

## Cd、Pb等について・・・測定(定量方法)

【質問】(H16、廃棄物試料)

ICP発光分光分析法における内標準元素と解析結果  
全体の平均値は5.0mg/kg(カドミウム)

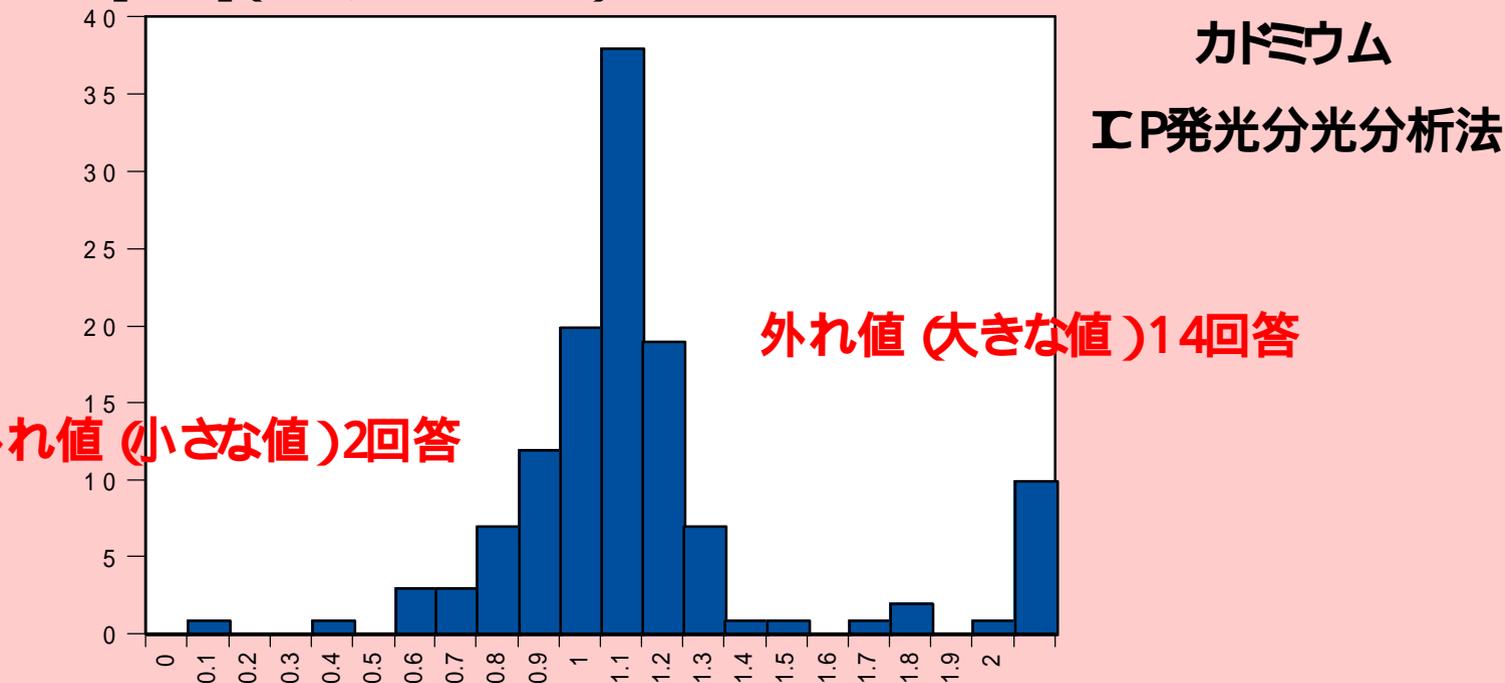
内標準元素	回答外れ		平均値 mg/kg	S.D. mg/kg	CV %	
	数	値				
イットリウム	34	5	5.22	0.71	13.6	
ビスマス	1	0	5.35			
イッテルビウム	3	0	5.44	0.41	7.54	
金	1	0	5.23			

### 定量方法に関する解析(カドミウム)

定量方法	回答数	平均値 mg/kg	室間精度		
			S.D. mg/kg	CV %	
ICP発光分光分析法					
1. 絶対検量線	67	4.87	0.884	18.2	
2. 標準添加	8	5.38	0.555	10.3	
3. 内標準	33	5.26	0.674	12.8	

# Cd, Pb等について・・・測定 (定量方法)

【質問】(H16、廃棄物試料)



ICP発光分光分析法における測定波長

波長	214.438nm	220.353nm	226.502nm	228.802nm
回答数 (Grubbs棄却)	6	1	8	1
回答数	46	1	15	48

## As等について・・・前処理 (加熱分解)

### **【質問】**(H16、廃棄物試料)

前処理において、硫酸白煙を発生させた後、水を加えて再度硫酸白煙を発生させているのはなぜですか。

### **【回答】**

硝酸を完全に除去するために行っている操作です。

## A5等について・・・前処理 (加熱分解)

### 【質問】(H16、廃棄物試料)

前処理の手順では「・・・過塩素酸及び硫酸の白煙を発生させた後放冷する。」となっている。試料5gでこの操作を行うと、白煙が発生する前に試料の水分がなくなり、塩類が乾固した。このような状況になった後には、どのような処理をすればよいのでしょうか。

### 【回答】

硫酸や過塩素酸が乾固する前にはかならず特有の白色煙が出るはずなので、もし白煙がでないまま乾固したように見えたとしても、実は硫酸や過塩素酸が試料の隙間に残っているのだらうと思われる。

採取した試料量(5g)に応じた十分量の酸を使用することは当然として、このような事態に陥ったら、適量の硝酸を加えて塊を突き崩し、加熱を続行し、試料の隙間に入った硫酸・過塩素酸を引きずりだす操作を試みるといい。

## As等について・・・測定（予備還元等）

### 【質問】(H7、土壤試料)

テトラヒドロホウ酸ナトリウムを用いた水素化物発生装置を用いての水素化物発生原子吸光法において、鉄等の妨害除去のため、また、還元補助剤としてよう化カリウム溶液を添加するが、さらに過剰のよう化カリウムを分解するために、L-アスコルビン酸を添加する方法もある。

このL-アスコルビン酸添加の有効性及び必要性についてお伺いしたい。また、L-アスコルビン酸の添加は、燐酸の妨害除去に有効かどうか伺いたい。

### 【回答】

テトラヒドロホウ酸ナトリウムを用いたヒ素の分析の場合、予備還元としてよう化カリウムを使用する方法が推奨される。

よう化カリウムは、干渉抑制効果も持っているので、非常に有効である。

L-アスコルビン酸もまた強い還元力を持った有機酸であり、予備還元に用いられる。有機酸との併用は、干渉抑制効果を高める意味で効果的であるが、本試料ではよう化カリウムだけで十分でしょう。

干渉抑制剤として併用すると効果がある物質には、例えば、リンゴ酸や塩化ヒドロキシルアンモニウム等がある。

燐酸が環境基準値前後のAsに対して数千倍の濃度で存在しても、よう化カリウム予備還元法では妨害しないという報告がある。それに対し、硫化物イオンでは数十倍で低値を与え妨害となっている例もある。

## As等について・・・測定（予備還元等）

### 【質問】(H16、廃棄物試料)

Asのヒストグラムも低濃度側に分布していることについては、前処理と測定上の問題のどちらが原因か。

### 【回答】

これは大きな問題であり、Asはダイオキシン類よりも空間精度が劣っている。

原因は確定していないが、これは分解・機器の問題ではなく、分解後の処理が原因と考えている。同じような問題が他の試料でも浮上してきており、Asでは予備還元が適切に行われていないことが原因と考えている。

JISでは必要に応じて予備還元をするようになっているが、土壌・底質のようにFeが多量に含まれている場合は予備還元が必要であり、これが適切に行われていない可能性がある。

十分な量のKを十分な時間反応させないと低い値になる。

なお、JISによるとICP発光分光分析法では、KBの使用することの記述があり、それで不十分な場合はKで分析するように備考に記載されている。一般にKBはKよりも還元力が低く、実際にKBを用いた今回の結果も値が低めに出ている。予備還元のところには最大限の注意を払ってほしい。

(次ページ、次々ページの表参照。次ページは廃棄物試料の例、次々ページは共存物質の少ない水質試料の例。)

# As等について・・・測定（予備還元等）

## 【質問】(H16、廃棄物試料)

予備還元等に用いた試薬に関する解析例（試薬については抜粋）

予備還元等に用いた試薬	回答数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D. (mg/kg)	CV %
水素化物発生原子吸光法				
よう化カリウム	225	16.3	5.35	32.9
塩化すず( )	2	11.1	-	-
臭化カリウム	0	-	-	-
よう化カリウム&アスコルビ`ン酸	15	17.6	5.20	29.5
水素化物発生ICP発光分光分析法				
よう化カリウム	49	17.3	4.17	24.1
塩化すず( )	0	-	-	-
臭化カリウム	28	13.0	5.43	41.9
よう化カリウム&アスコルビ`ン酸	8	18.4	1.30	7.1

# As等について・・・測定（予備還元等）

(H17、水質試料の例)

予備還元等に用いた試薬に関する解析例（試薬については抜粋）

予備還元等に用いた試薬	回答数	平均値 (mg/l)	室間精度	
			S.D. (mg/l)	CV %
水素化物発生原子吸光法				
よう化カリウム	210	0.00334	0.000674	20.2
塩化すず( )	0	-	-	-
臭化カリウム	1	0.00287	-	-
よう化カリウム&アスコルビ`ン酸	27	0.00327	0.000288	8.8
上記1、4&アスコルビ`ン酸	0	-	-	-
水素化物発生ICP発光分光分析法				
よう化カリウム	44	0.00333	0.000531	15.9
塩化すず( )	0	-	-	-
臭化カリウム	35	0.00305	0.000619	20.3
よう化カリウム&アスコルビ`ン酸	9	0.00336	0.000229	6.8

# Hgについて・・・前処理 (加熱分解)

## **質問 ] (H14、土壤試料)**

分解については、湿式分解法が公定法とされているが、加熱分解 (乾式分解 )による方法についての情報を知りたい。

## **回答 ]**

乾式分解は、加熱気化の段階で一部揮散する恐れがあったり、前処理の段階で水分、ハロゲン、有機物、イオウ等の影響を受けるのではないかという理由があり、公定法になっていないと考えられる。

また、乾式分解法は、サンプルサイズが小さいので、データにバラツキがやすい。

## Hgについて・・・前処理 (加熱分解)

### 【質問】(H14、土壤試料)

土壤中の水銀分析の際に、硝酸-硫酸-過マンガン酸カリウムによる分解を行ったが、今回の試料では色が消えなかったのでエンドポイントがわかりにくかった。そこで、かなりの量の過マンガン酸カリウムを加えた、

各機関ではどの程度の量の過マンガン酸カリウムを使用していたか。

### 【回答】

各機関が使用した過マンガン酸カリウム溶液 (3%の溶液)の量を集計し、その結果を示す。

底質調査方法では、過マンガン酸カリウム溶液20mlを加え、・・・過マンガン酸カリウムの色が消える場合は、過マンガン酸カリウム溶液を追加して、・・・」となっているためか、大部分は10～50mlの範囲となっている。

なお、試料量は、1～5gが約70%、5～10gが約15%、1g未満が約5%、その他 (不明を含む)となっている。

### 3%過マンガン酸カリウム 溶液の使用量(ml)

使用量(ml)	回答数
～ 10	8
10 ～ 25	60
25 ～ 50	44
50 ～ 75	12
75 ～ 100	7
100 ～	4

# Hgについて・・・前処理方法と分析結果

## 【質問】(H14、土壤試料)

前処理方法 (分解法) による結果の相違を教えてください。

## 【回答】

水銀分析における固体試料の分解法としては、硝酸・過マンガン酸カリウム加熱分解、硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム加熱分解、硝酸・食塩加熱分解、硝酸・硫酸加熱分解などがあるが、分解法の選択は、試料の性状で判断される。試料の性状に適した分解法を選択すれば、分解法による統計的な相違は生じません。

今回の調査結果からも分析方法に関する解析からは統計的な相違は認められていません。

なお、硝酸・食塩加熱分解を行い、還元気化原子吸光法で分析する場合には、標準液も同様にしないと気液平衡が異なり、密閉循環式では低値となる傾向があるといわれているので注意しなければなりません。

### 分析方法に関する解析

分析方法	回数	平均値 (mg/kg)	室間精度	
			S.D.	CV %
1. 硝酸・過マンガン酸カリウム還流分解-還元気化原子吸光法	120	0.0481	0.0102	21.3
2. 硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解-還元気化原子吸光法	170	0.0482	0.0102	21.1
3. 硝酸・塩化ナトリウム分解-還元気化原子吸光法	3	0.0482	0.0121	25.2
4. その他 - 2の変法	2	0.0636	-	-
5. 平沼水銀計の使用	1	0.0416	-	-
6. マイクロウェーブ分解	3	0.0495	0.00119	2.4
7. 加熱分解	4	0.0534	0.0128	23.9
8. 金アマルガム法	4	0.0437	0.00756	17.3

# (4)参考 (国で定めている基準値、測定方法例)

## 土壌に関する測定方法

土壌環境基準：平成3年環境庁告示第46号

項目	基準値	検定方法	
カドミウム	0.01mg/l以下 (溶出量)	フレイム原子吸光法 電気加熱原子吸光法	フレイム原子吸光法 ICP発光分光分析法 ICP質量分析法
	米1mg/kg未満 (農用地、含有量)	フレイム原子吸光法	
鉛	0.01mg/l以下 (溶出量)	フレイム原子吸光法 電気加熱原子吸光法	フレイム原子吸光法 ICP発光分光分析法 ICP質量分析法
六価クロム	0.05mg/l以下 (溶出量)	ジフレイム原子吸光法	エニルカルバジド吸光光度法 フレイム原子吸光法 電気加熱原子吸光法 ICP発光分光分析法 ICP質量分析法
砒素	0.01mg/l以下 (溶出量)	ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法 水素化物発生原子吸光法	水素化物発生ICP発光分光分析法
	土壌15mg/kg未満 (農用地、 1mol/l塩酸抽出量)	水素化物発生原子吸光法	
水銀	0.0005mg/l以下 (溶出量)	還元気化原子吸光法	
銅	土壌125mg/kg未満 (農用地(田)、 0.1mol/l塩酸抽出量)	フレイム原子吸光法	
セレン	0.01mg/l以下 (溶出量)	水素化物発生原子吸光法 水素化物発生ICP発光分光分析法	
ほう素	1mg/l以下 (溶出量)	メチレンブルー吸光光度法 ICP発光分光分析法	ICP質量分析法

(注) 溶出量：土壌と水の質量体積比10%とした溶出試験

含有量：硝酸と硫酸による加熱分解による含有量

塩酸抽出量：土壌10gと0.1mol/l塩酸(銅)又は1mol/l塩酸(砒素)50mlで抽出する含有量

# 土壤に関する測定方法

## 土壤汚染対策法に規定する土壤溶出量：平成14年環境省告示第18号

項目	基準値	検定方法
カドミウム	0.01mg/l以下 (0.3mg/l以下)	フレイム原子吸光法 電気加熱原子吸光法 ICP発光分光分析法 ICP質量分析法
鉛	0.01mg/l以下 (0.3mg/l以下)	フレイム原子吸光法 電気加熱原子吸光法 ICP発光分光分析法 ICP質量分析法
六価クロム	0.05mg/l以下 (1.5mg/l以下)	ジフェニルカルバジド吸光光度法 フレイム原子吸光法 電気加熱原子吸光法 ICP発光分光分析法 ICP質量分析法
砒素	0.01mg/l以下 (0.3mg/l以下)	ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法 水素化物発生原子吸光法 水素化物発生ICP発光分光分析法
水銀	0.0005mg/l以下 (0.005)	還元気化原子吸光法
セレン	0.01mg/l以下 (0.3mg/l以下)	水素化物発生原子吸光法 水素化物発生ICP発光分光分析法
ほう素	1mg/l以下 (30mg/l以下)	メチレンブルー吸光光度法 ICP発光分光分析法 ICP質量分析法

(注) 溶出量：土壤と水の質量体積比10%とした溶出試験

基準値：指定区域の指定

( )内は第2溶出量基準(汚染による健康被害の防止措置)

土壌に関する測定方法  
**土壌汚染対策法に規定する土壌含有量**  
**:平成14年環境省告示第19号**

項目	基準値 (mg/kg)	分析方法(案)
カドミウム	150	フレイム原子吸光法 電気加熱原子吸光法 ICP発光分光分析法 ICP質量分析法
鉛	150	フレイム原子吸光法 電気加熱原子吸光法 ICP発光分光分析法 ICP質量分析法
六価クロム	250	ジフェニルカルバジド吸光光度法 フレイム原子吸光法 電気加熱原子吸光法 ICP発光分光分析法 ICP質量分析法
砒素	150	ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法 水素化物発生原子吸光法 水素化物発生ICP発光分光分析法
水銀	15	還元気化原子吸光法
セレン	150	水素化物発生原子吸光法 水素化物発生ICP発光分光分析法
ほう素	4000	メチレンブルー吸光光度法 ICP発光分光分析法 ICP質量分析法

(含有量:土壌と1mol/l塩酸の質量体積比3%で抽出する含有量  
 ただし、六価クロムでは0.005mol/l炭酸ナトリウム及び0.01mol/l  
 炭酸水素ナトリウムの水溶液を溶媒に用いる)

# 底質に関する測定方法

## 底質調査方法：昭和63年環水環第127号

項目	分析方法
カドミウム 鉛 銅 亜鉛 鉄 マンガン	硝酸・塩酸分解-フレイム原子吸光法
六価クロム	水による溶出-ジフェニルカルバジド吸光光度法 水による溶出-フレイム原子吸光法
酸溶出クロム	硝酸・塩酸分解-フレイム原子吸光法
クロム	炭酸ナトリウム融解-ジフェニルカルバジド吸光光度法 炭酸ナトリウム融解-フレイム原子吸光法 過酸化ナトリウム融解-ジフェニルカルバジド吸光光度法 過酸化ナトリウム融解-フレイム原子吸光法
砒素	硝酸・硫酸・過塩素酸分解-ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法 硝酸・硫酸・過塩素酸分解-水素化物発生原子吸光法
水銀	硝酸・過マンガン酸カリウム還流分解-還元気化原子吸光法 硝酸・硫酸・過マンガン酸カリウム分解-還元気化原子吸光法 硝酸・塩化ナトリウム分解-還元気化原子吸光法

(注1) 平成13年に新しい方法を示しているが、底質調査方法(昭和63年環水環第127号)は改正されていない。

・追加している項目：ニッケル、モリブデン、セレン、アンチモン、ほう素等

・追加している方法：電気加熱原子吸光法、ICP発光分光分析法、ICP質量分析法等

(注2) 溶出試験は省略している。

# (参考) 水質に関する測定方法

## 水質環境基準：昭和46年環境庁告示第59号

項目	基準値	測定方法
カドミウム	0.01mg/l以下	フレイム原子吸光法 電気加熱原子吸光法 ICP発光分光分析法 ICP質量分析法
鉛	0.01mg/l以下	フレイム原子吸光法 電気加熱原子吸光法 ICP発光分光分析法 ICP質量分析法
六価クロム	0.05mg/l以下	ジフェニルカルバジド吸光光度法 フレイム原子吸光法 電気加熱原子吸光法 ICP発光分光分析法 ICP質量分析法
砒素	0.01mg/l以下	水素化物発生原子吸光法 水素化物発生ICP発光分光分析法
水銀	0.0005mg/l以下	還元気化原子吸光法
セレン	0.01mg/l以下	水素化物発生原子吸光法 水素化物発生ICP発光分光分析法
ほう素	0.2mg/l以下 (海域を除く)	メチレンブルー吸光光度法 ICP発光分光分析法 ICP質量分析法

(注) 要監視項目として、ニッケル、モリブデン、アンチモン等が規定されている。

# (参考) 水質に関する測定方法

排水基準：昭和49年環境庁告示第63号（検定方法に係る告示）

## 排水基準（健康項目）

項目	基準値	検定方法
カドミウム	0.1mg/l以下	フレイム原子吸光法 電気加熱原子吸光法 ICP発光分光分析法 ICP質量分析法
鉛	0.1mg/l以下	フレイム原子吸光法 電気加熱原子吸光法 ICP発光分光分析法 ICP質量分析法
六価クロム	0.5mg/l以下	ジフェニルカルバジド吸光光度法 フレイム原子吸光法 電気加熱原子吸光法 ICP発光分光分析法 ICP質量分析法
砒素	0.1mg/l以下	ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法 水素化物発生原子吸光法 水素化物発生ICP発光分光分析法
水銀	0.005mg/l以下	還元気化原子吸光法
セレン	0.1mg/l以下	3,3'-ジアミノベンジジン吸光光度法 水素化物発生原子吸光法 水素化物発生ICP発光分光分析法
ほう素	海域以外10mg/l以下 海域 230mg/l以下	メチレンブルー吸光光度法 ICP発光分光分析法 ICP質量分析法

# (参考) 水質に関する測定方法 排水基準 (生活環境項目)

項目	基準値	検定方法
銅	3mg/l以下	フレーム原子吸光法 電気加熱原子吸光法 ICP発光分光分析法 ICP質量分析法
亜鉛	1mg/l以下	フレーム原子吸光法 電気加熱原子吸光法 ICP発光分光分析法 ICP質量分析法
溶解性鉄	10mg/l以下	フレーム原子吸光法 電気加熱原子吸光法 ICP発光分光分析法
溶解性マンガン	10mg/l以下	フレーム原子吸光法 電気加熱原子吸光法 ICP発光分光分析法 ICP質量分析法
クロム	2mg/l以下	ジフェニルカルバジド吸光光度法 フレーム原子吸光法 電気加熱原子吸光法 ICP発光分光分析法 ICP質量分析法