入門講座　分析における試料前処理の基礎知識

土壌中重金属分析のための前処理法

中　里　哲　也

2012年の後半より入門講座として「分析における試料前処理の基礎知識」を企画いたしました。
試料の前処理は申すまでもなく，分析化学においてもっとも基本的かつ重要な事項の一つです。試料の前処理をいかに適切に行うかが，分析結果の質を左右するといっても過言ではありません。一方で，分析手法は非常に多岐にわたり，また日進月歩で進化している上に，対象試料，分析の応用分野も種類や内容が変化に富んでいます。それに応じて，たとえ類似の試料であっても，分析技術や応用分野により，必要とされる前処理方法は変わります。
そこで，本企画において，試料の前処理について，改めて学ぶ機会を設けたいと考えました。まず，「分析する対象」に応じた前処理法を紹介していきます。特に試料の分解，サンプリング，試料の保管，保存法，マトリックス除去，濃度の適正化などについて解説いたします。その後，応用分野を加味した前処理法も紹介する予定です。
〔「ぶんせき」編集委員会〕

1　は じ め に

土壌中の重金属分析法は，土壌中の重金属を溶液化した後に測定する方法と，X線照射による蛍光および吸光などを利用して土壌中の重金属をそのまま測定する方法がある。前者は抽出分析と全量分析の2つに大別される（表1）。抽出分析は希塩酸などの抽出剤試薬を用いて土壌からの重金属溶出量を測定する。この分析は有害金属の生物への曝露影響評価などに用いられており，国の土壌汚染対策法など公定法にも採用されている。また，土壌中の重金属の結合形態を推定するために，複数の抽出剤を用いて各結合形態の重金属を選択的に抽出する逐次抽出分析もある。一方，全量分析は土壌粒子の分解により含有する重金属を全て溶液化して測定する方法で，土壌中の元素存在量を明らかにする地球科学分野の研究および調査などで利用されている。

本稿では，抽出分析および全量分析の前処理である土壌中の重金属の溶液化操作について述べる。土壌試料は様々な無機および有機成分が不均一に混合し，かつ広範囲の土壌粒子径分布を有する試料である。従って，この複雑な固体試料から分析目的に応じた条件で重金属を溶液化することが，重金属分析を成功させる鍵となる。

表1　土壌中重金属の抽出および全量分析における前処理（重金属の溶液化）

分析法	前処理法	器具・装置例	試薬例
抽出分析	振とう溶出	密閉容器，振とう機	単抽出：1 mol dm^{-3} 塩酸[3]，純水（pH 5.8～6.3）[3]
			逐次抽出[8)9)]：3段階抽出[8)]（step1：0.11 mol dm^{-3} 酢酸，step 2：0.5 mol dm^{-3} 塩酸ヒドロキシルアミン＋0.05 mol dm^{-3} 硝酸，step 3：30 % 過酸化水素水，1.0 mol dm^{-3} 酢酸アンモニウム）
全量分析	ホットプレート酸分解	開放容器（ビーカー），ホットプレート	硝酸，塩酸，過塩素酸，フッ化水素酸，硫酸，過酸化水素，ホウ酸
		密閉容器（ステンレスブロック被覆），ホットプレート	上記から過塩素酸を除いた試薬
	マイクロ波支援酸分解	密閉容器（セラミックスまたはPEEK製ブロック被覆），マイクロ波分解装置	同上
	アルカリ融解[a)]	るつぼ（白金，ニッケル製），バーナー	炭酸塩，ホウ酸塩，過酸化物

a）融解操作以外に酸分解処理が必要

本稿の前処理は採取後の土壌試料を対象にしており，前処理後に誘導結合プラズマ発光分析法（ICP-OES）および誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）による重金属の定量を行うことを想定している。内容は基礎的なものであるため，より詳細な情報は文末の参考文献をご参照いただきたい。目的元素が微量の場合，溶液化後の試料溶液に含まれる高濃度の共存物質（土壌中の主成

Basic Knowledge of Pretreatment for Sample Analysis—Pretreatment for Determination of Heavy Metals in Soil.

分および前処理試薬由来の物質）が定量を妨害することがある。共存物質の影響を除くには溶媒抽出法や水素化物発生法などを行うが，これは他の環境もしくは生体試料においても共通の操作であるため本稿では割愛する。土壌試料に関する溶液化後の処理は文献[1)2)]にまとめられているのでご参照いただきたい。

本稿の操作で使用する器具類は，特記しない限り重金属の汚染と吸着が少ない材質（例：ポリエチレン，テフロン®）のものが良い。また，これらの器具類はあらかじめ希酸槽（例：1～2 mol dm^{-3} 希硝酸）に一晩浸漬（しんせき）した後に超純水で洗浄を行っておくと汚染を抑制できる。

2　抽出分析のための振とう溶出法

抽出分析では，土壌試料と抽出試薬を混合した後に振とうして，重金属を溶出させるのが一般的である。土壌汚染対策法の「土壌含有量調査に係（かかわ）る測定方法」[3)]（以下，含有量試験法と記す），および「土壌溶出量調査に係る測定方法」[3)]（以下，溶出量試験法と記す）は，国内で最も利用されている単抽出法の一つである。前者は重金属など有害物質の摂食および皮膚接触などの直接摂取リスクの評価，後者は汚染土壌から溶出した有害物質により汚染された地下水などの飲用リスクの評価の目的で各々策定されている。最初に注意すべき点は含有量試験法の「含有量」の定義である。本試験法は希塩酸による重金属の溶出量の測定であり，後述の全量分析のように土壌試料を分解して測定する含有量ではない。以下，含有量試験法の前処理である振とう溶出法を中心に述べる。

採取した土壌試料はスコップやスプーンなどでよく混合した後，パッドやシートなどに薄く広げて，直射日光を避けた室温状態で1日～1週間くらい乾燥する。風乾状態は特に定義がないが，力を入れなくても土塊が壊れて，さらさらした感触が一つの目安となる。風乾後，ナイロンなどの非金属性の 2 mm の目のふるいを通過させてよく混合する。ふるい操作の前に，土壌に礫や木片などあれば除く。また，大きな土塊があればスプーンなどでふるいを通過する程度に砕いておく。

カドミウム，水銀，セレン，鉛，およびヒ素が測定対象の場合は，風乾土壌試料 6 g 以上を量り採り，試料と 1 mol dm^{-3} 塩酸溶液との重量体積比 3 % の割合になるように測定対象物質が吸着もしくは溶出しない容器（例：ポリエチレン製容器）に入れる。六価クロムが測定対象の場合は，抽出操作中の還元を抑制するため，アルカリ性の 0.005 mol dm^{-3} 炭酸ナトリウム/0.01 mol dm^{-3} 炭酸水素ナトリウム混合溶液を用いる。次に容器を振とう機に固定して振とうする。条件は常温常圧（おおむね 20 ℃，1 気圧），振とう回数 200 回/分，振とう幅 4 cm 以上 5 cm 以下，および振とう時間 2 時間である。土壌と抽出剤の不十分な混合は含有量測定値の変動を招きやすいため，容器容積は混合しやすいように希塩酸溶液の 1.5 倍以上に規定されている。

振とう後に 10～30 分程度静置した後，上澄み液を 0.45 μm 孔径のメンブランフィルターで沪過して沪液を採取する。この前処理後，沪液中の重金属を工場排水試験法 JIS K 0102 などに従い定量する。含有量試験法では，この定量値を土壌試料の乾燥重量（105 ℃，4 時間乾燥後の重量）当たりの濃度（mg/kg）に換算した値を「含有量」と定義している。沪過時に沪紙の詰まりがあればあらかじめ遠心分離を行う。分離条件は特に規定はないが，筆者は溶出量試験法に倣（なら）い 3000 回転/min，20 分間を基本としている。土壌および抽出剤溶液を混合したまま振とう前後に長時間放置しておくと，測定対象元素の過剰溶出もしくは再吸着が起こる可能性がある。振とう後の沪過は 30 分以内に行うなど，直ちに後続操作を行うべきである。

溶出量試験法も類似した手順で行うが，抽出剤が pH 5.8～6.3 の純水であることが特徴である。しかし，この純水の抽出能力が低いため，溶出量は土壌と抽出剤の接触状況に大きく依存し，土壌と抽出剤の混合が不十分だと溶出量が大きく変動することがある。本試験法では特に規定にはないが，筆者は抽出剤体積に対する容器体積比を含有量試験法と同じく 1.5 以上にして混合を促している。また，実験時の容器体積，振とう方向，および振とう時の懸濁状態の観察結果などを付記しておくと，測定データを比較検証しやすい。

3　全量分析のための土壌試料の分解

土壌試料の分解は，土壌粒子の完全分解，もしくは分解後の不溶物中の目的元素の残存量が定量に影響しない量に減少するまで行う。また同時に，目的元素の損失および汚染が生じないようにする。本稿では，分解試料調製法と代表的な分解法であるホットプレート酸分解法，マイクロ波支援酸分解法，およびアルカリ融解法について述べる。なお，下記に示す分解条件は一例であり，構成成分と濃度が多様な土壌のすべての試料に適用できるわけではない。試料に応じて分解条件を最適化する必要がある。

3･1　分解試料の調製

土壌試料の採取量は採取地点当たり数 100 g から数 kg 採取することが多いが，ICP-OES および ICP-MS による重金属測定に供する試料量は 0.01～10 g 程度である。土壌は粒径範囲が広く，また，元素の偏在も起こる不均一な固体試料であるため，試料の均一化が不可欠である。また，大きな粒子は分解試薬との接触が十分でなく分解効率が低下しやすい。従って，分解操作の前に風乾土壌試料を乳鉢などを用いて均一化および微粉砕する。

(a)　　　　　　　　　　(b)　　　(c)　　　(d)

(a) めのう乳鉢，(b) テフロンビーカーおよび時計皿，(c) テフロン密閉容器およびステンレス製ブロック，(d) マイクロ波支援酸分解用 TFM 容器およびセラミックス製ブロック

写真1　全量分析の前処理に使用する器具類

乳鉢の材質はアルミナ，めのう，およびタングステンカーバイドなどがある。写真 1a にめのう製乳鉢の一例を示す。粉砕は乳棒を用いて土壌粒子を上から押し潰すと効率が良い。なお，粉砕器具が汚染源となることがある。例えば，めのうはホウ素，タングステンカーバイトはコバルト，といった汚染の可能性がある[4]。これらの汚染を評価するためには，高純度の石英ガラスを粉砕して分析すると良い。化学的汚染がなければ破損した石英製ビーカーなどの破片を使用すると安価に評価できる。また，前試料による汚染（クロスコンタミネーション）も起こりうる。汚染の抑制には，分析する土壌試料の一部を分取後粉砕し，粉砕器具に残存する前試料と一緒に捨ててから，改めて本試験用の試料を粉砕する。

粉砕後，非金属性の 2 mm の目のふるいに通す。よくかき混ぜた試料を分析試料として用いる。なお，分析試料が 0.1～1 g 以下の場合は，上記の方法でも試料の均一性が確保できないこともある。この場合は，四分法や縮分器を用いて 10 g 前後に縮分した後，乳鉢で微粉砕して 1 mm または 0.5 mm の目のふるいに通し，再びよく攪拌(かくはん)し四分法などにより試料採取する。

3･2　ホットプレート酸分解

上記の調製した土壌試料と酸試薬をビーカーに入れて，ドラフトなど酸排気処理設備内に設置したホットプレート上で加熱分解する。ビーカーはテフロン®（以下，テフロンとのみ記す）製（写真 1b）またはパーフルオロアルコキシアルカン（PFA）製などを用いる。時計皿を使用することもあるが，同じ素材が望ましい。酸試薬は高濃度（例：数 10 %）の硝酸，塩酸，過塩素酸，フッ化水素酸，硫酸，過酸化水素などを用いる。また，目的元素が微量であれば酸試薬およびホットプレート由来の汚染を抑制する必要がある。試薬は高純度試薬を用いる。また，ホットプレートは表面がテフロンなどの非金属・耐酸性・耐熱性材料で覆われているものが良い。さらに，プレートの温度分布が均一であると，多数の試料を同じ条件で分解できる。市販の微量元素分析専用プレートは金属汚染の抑制と温度分布の均一性を実現している。また，家庭用の電気加熱式ホットプレートを用いると安価に分解ができる。テフロン被覆で熱伝導性の高い平滑面（例：ディンプル加工なし）を有するプレートが適している。さらに，テフロンなど非金属・耐熱性シートでプレート表面を覆うと，金属汚染を一層抑制できる。ただし，プレート表面の温度分布は不均一で，分解率はビーカーを置く場所に依存するため，温度分布をあらかじめ確認したほうがよい。また，プレート裏面やケーブルの耐酸性は確保されていないので，金属汚染や安全管理に注意する必要がある。

分解はこれらの酸を逐次添加または混合して行われるが，酸の種類および量，添加順序，温度，および時間は土壌試料および目的元素の種類や量に依存する。ここではフッ化水素酸分解法の一例を述べる。この分解法はクロム以外の不揮発性の重金属類（例：カドミウム，銅，ニッケル，亜鉛）の測定に適している。一方，ヒ素，セレン，水銀などの揮発性元素は損失する可能性がある。

微粉砕した土壌試料をビーカーに約 0.5 g を精秤(せいひょう)し，硝酸 5 mL 加えた後に時計皿で覆って約 120 ℃ で 2 時間加熱する。室温放冷後，硝酸 5 mL および過塩素酸 5 mL を順次添加し，約 180 ℃ で 6 時間加熱する。時計皿を外して，徐々に温度を上げて過塩素酸由来の白煙を発生させる処理を行い，試料をほぼ蒸発乾固のシロップ状態にする。過塩素酸は強力な酸化剤で難分解性物質の酸化分解に有用である一方，反応性が高く危険な試薬でもある。従って，その酸化力を最大限かつ安全に利用するためにも，あらかじめ硝酸のみの分解を行い，有機物

など大半の易分解性物質を除去しておく。また，過塩素酸は単独で使用せず，硝酸と混合して使用したほうが安全である。さらに，分解後に爆発性のある過塩素酸塩が生成する可能性があるため，試料の完全乾固は避けたほうが良い。また，この塩は器壁に残留することもあるがスパチュラなどで掻(か)き取らず，硝酸などの酸で洗い落とし分解液に戻して再度分解させたほうが安全である。

放冷後，硝酸 5 mL，過塩素酸 5 mL，およびフッ化水素酸 2.5 mL を加えて，時計皿で覆って約 180 ℃ で 1 時間加熱する。次に時計皿を外して，徐々に温度を上げて白煙処理を行い，試料をほぼ蒸発乾固させてシロップ状態とする。フッ化水素酸は残留したケイ酸塩を分解蒸発させる。フッ化水素酸は ICP-OES および ICP-MS 装置のガラス製試料導入部（例：ネブライザー，チャンバー，トーチ）を溶解するためこの除去が必要である。上記の白煙処理は過塩素酸だけでなく残存するフッ化水素酸も蒸発除去させることができる。

放冷後，5 mol dm^{-3} 硝酸 5 mL と 5 mol dm^{-3} 塩酸 1 mL との混合溶液を加えて，時計皿で覆って約 100 ℃ で 1 時間くらい加熱する。さらに超純水 30 mL を添加して，時計皿で覆って 1〜2 時間ほど沸騰させる。この操作により，分解後に生じる大部分の沈殿物を溶解することができる。なお，ICP-MS 測定では塩化物イオンは分光干渉の原因となることもある。その場合は塩酸-硝酸混合溶液を硝酸のみに変更したほうがよい。ただし，溶液中にアルミニウムなどの不動態形成元素が高濃度存在する場合は，沈殿が生じて重金属の定量の妨げとなることがある。

フッ化水素酸分解法は土壌試料の分解に有効であるが，一部の難分解性物質（例：クロムを含むクロマイトやカーボンブラックなど原子状炭素）は残存する。これらの分解は後述のアルカリ融解または灰化法などが適している。また，高濃度のカルシウムおよびアルミニウムが分解液中に存在する場合は難溶解性フッ化物を生成するため，土壌試料量の低減やフッ化水素酸量をケイ酸塩の分解に必要な量以上に添加しないなどの工夫が必要である。また，硫酸を用いた分解でも硫酸塩の沈殿生成に注意する。さらに，硫酸は不揮発性で残存しやすいため，ICP-MS 測定では分光干渉の原因となる場合がある。

ビーカーなど開放容器を用いた分解法以外に，ステンレス製ブロックで覆ったテフロン製密閉容器（写真 1c）を用いた方法もある。開放容器と比較して，実験室環境からの金属汚染と揮発性元素の損失を抑制できる。酸試薬は硝酸＋塩酸（例：王水）または硝酸＋過酸化水素水の混酸や各々にフッ化水素酸を加えた混酸を用いることが多い。容器容積が 50 mL 以下の場合が多く，土壌試料量は 0.1 g，酸試薬体積は容器容積の 1/3 程度が上限となる。土壌試料量が少ないため，試料の均一性を確保しておく必要がある。分解はテフロン容器に土壌微粉砕試料と混酸を入れて，発泡など激しい反応が収まるまで室温放置する。蓋をした後ステンレス製ブロックで覆い，スクリューキャップを締めて密栓する。加熱はホットプレートまたは乾燥機などを用いる。最初に 80〜100 ℃ で 1 時間程度の予備加熱を行い，続けて 130〜150 ℃ で 4〜5 時間加熱する。容器の温度および圧力の上限を超えると，液やガスの漏れが発生しやすいので注意する。また，重金属のクロスコンタミネーションが起こることもある。この残留物は酸加熱洗浄でも完全に除去できないことがあるため，容器を高濃度分析用と低濃度分析用に分けて使用するとよい。

フッ化水素酸の除去は，分解液をビーカーに移して加熱除去することもできるが，金属汚染と揮発性元素の損失が生じる。揮発性元素の損失を回避するには，ホウ酸水溶液を添加してフッ化水素酸をテトラフルオロホウ酸イオンに変換するマスキングを行う。ホウ酸は難溶解性フッ化物も加熱分解できる場合もある。ただし，ホウ酸試薬は不純物として重金属が含まれていることがあり，この場合は微量の重金属測定が困難となる。また，ホウ酸は ICP-OES および ICP-MS の試料導入部に残留しやすいことから，この影響を小さくするために高倍率で希釈することがあり，結果的に重金属の定量限界が高くなることが多い。

3･3 マイクロ波支援酸分解

土壌-酸混合試料にマグネトロンから発生する 2.45 GHz のマイクロ波を照射して土壌粒子を分解する方法である。酸試薬に含まれる極性分子である酸および水の分子がマイクロ波を吸収し，分子の回転および近傍の分子同士の衝突により加熱する。熱伝導のホットプレート法と比較して，分解反応を迅速に進めることができる。また，密閉容器を用いるため，前項で述べた実験室由来の金属汚染および揮発性元素の損失を抑制できる。一方で，土壌試料量や酸の種類に制限があり，また，装置および容器が高額である。

分解試薬は，硝酸，塩酸，フッ化水素酸，硫酸，および過酸化水素などで，順次添加または混合して使用することが多い。過塩素酸は原理的には使用可能であるが，マイクロ波による反応促進が爆発性を高めるため，可能な限り避けたほうがよい。分解容器は PFA，テトラフルオロメタキシール（TFM），および石英製のもので，容積は数 10〜100 mL である。容器はセラミックスやポリエーテルエーテルケトン（PEEK）などの耐熱・耐酸性ブロックで覆われて容器の変形や損傷を防いでいる（写真 1d）。マイクロ波分解専用装置は，このブロックをローターと呼ばれる回転台座に固定して分解する。家庭用電子レンジでも専用の分解容器を使用すれば分解可能であるが，レンジの耐酸仕様（排気も含む）および防爆などの安全対策は取られていないので注意を要する。

土壌試料量は通常 0.1 g〜1 g 程度を用いる。試料量は少なければ少ないほど分解率は高まるが，試料均一性が保証される必要がある。分解試薬量は数 mL から容器容積の 1/3 程度である。容器の使用最高温度および圧力はマイクロ波装置によって異なる。石英容器は TFM 容器と比較して高い耐熱性・耐圧性を有するため分解率も高いが，土壌試料はシリカの分解にフッ化水素酸を用いるため，通常はテフロン系容器を選択する。マイクロ波支援酸分解法は米国環境保護庁（EPA）によって環境および生体固体試料の分解法として公定法化[5]されている。ただし，多様な試料に対応するために酸試薬の種類と量，温度，および時間など分解条件の大半は分析者の判断に委ねられている。ここでは土壌試料の分解例として，TFM 製容器，および硝酸＋塩酸＋フッ化水素酸の混酸を用いた分解手順を述べる。

微粉砕土壌試料を 0.05 g 精秤し，TFM 容器に入れる。60 %（w/w）硝酸を 4.5 mL 加えて，発泡反応が収まってから 30 %（w/w）塩酸 1.5 mL および 48 %（w/w）フッ化水素酸 1 mL を順次加える。容器を密閉しセラミックス製ブロックで覆った後，ローターに固定して，マイクロ波照射力と照射時間を設定して分解を行う。通常，分解中は容器の温度と圧力はモニタリングされている。温度プロファイルの一例を図 1 に示す。35 分かけて約 230 ℃ に昇温した後，その温度で 25 分間維持している。

有機物が多い試料はガスが大量に発生し，容器圧力が先に上限に達して予定温度まで到達できないことがある。この場合は最初に硝酸だけの分解を行い，放冷後ガス抜きを行ってから他の酸を加えてマイクロ波分解を行うと良い。また，容器が細長いため土壌試料を入れるときに器壁に付着しやすい。器壁に残った試料はマイクロ波を吸収して局所的に高温状態となり容器破損に至ることもある。このため，土壌試料は分解試薬により器壁から分解液に洗い落としたほうが良い。

分解後は残存するフッ化水素酸の蒸発除去かホウ酸によるマスキングを行う。これらの操作は分解液を開放容器に移して前項のホットプレート法で行えるが，マイクロ波を用いても可能である。一例として，上述の分解後のマスキング操作を述べる。マイクロ波分解後に放冷した後に容器の弁を開放してガス抜きを行う。次に飽和ホウ酸水溶液 12 mL を添加して，30 分かけて 220 ℃ まで昇温してマイクロ波分解を行う。

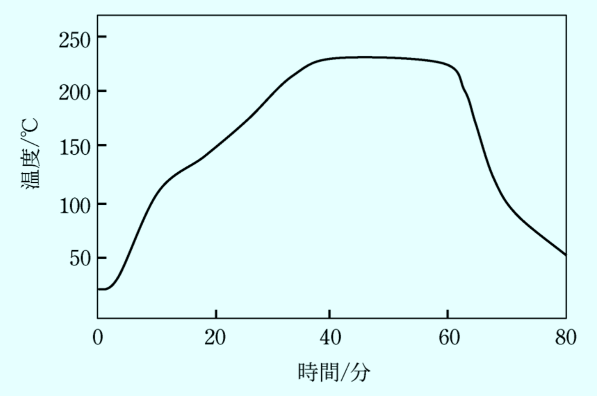

図 1　土壌試料のマイクロ波支援酸分解時の温度プロファイル例（マイクロ波照射時間：60 分）

3･4　アルカリ融解

るつぼに土壌試料と融剤を入れて，バーナーなどを用いて融解して，土壌粒子を酸に可溶な状態にする方法である。酸溶解後の溶液を ICP-OES などで測定する。融剤は目的に応じて炭酸塩，ホウ酸塩，または過酸化物が用いられる。炭酸ナトリウムによる融解では，炭酸塩は完全解離して，これらが金属酸化物およびケイ酸塩を酸可溶形態に変換する。しかし，酸溶解後はナトリウム塩が大量に残存するため，ICP-MS による微量元素測定が困難になる。この場合は塩濃度を低減できるメタホウ酸リチウムが適している。るつぼの材質は白金およびニッケルなどがあり，融剤の種類によって選択する。融解法は 500 ℃ を超える高温処理のため，酸分解法と比較して揮発性元素および土壌試料自身の損失の可能性が高い。また，るつぼが高価で，かつ土壌成分（例：鉄）と合金を形成するなど劣化しやすいので注意が必要である。融解法の長所の一つは，フッ化水素酸を用いた分解法では分解できないクロマイト中のクロムを酸可溶態にして定量できる点である。以下に土壌中クロムを定量するための融解操作[6]の概要を述べる。

乾燥機を用いて風乾土壌試料を 105 ℃ で 2〜24 時間乾燥する。この試料を磁製るつぼに 1 g 精秤して，電気炉で徐々に 550 ℃ まで昇温した後に 2 時間加熱して有機物を除去する。次にケイ酸の除去を行う。残存物を内容量 20〜30 mL の白金るつぼに移し，6 mol dm^{-3} 硫酸数滴とフッ化水素酸 20 mL を加えて，ホットプレート上で白煙発生まで加熱する。放冷後，フッ化水素酸 5 mL を加えて硫酸白煙が発生しなくなるまで加熱する。放冷後に融解を行う。るつぼに炭酸ナトリウム 5 g および硝酸ナトリウム 0.3 g を加えて，バーナーで徐々に温度を上げて約 900 ℃ でるつぼを振りながら内容物を混合し，20 分間加熱する。放冷後，るつぼに温水を加えて融解物をテフロン製ビーカー 200 mL に移して水浴上で加温してクロム酸塩を浸出する。浸出液を 70〜80 ℃ に保ちクロムの還元を抑制しながら 5 種 B 沪紙を用いて沪過する。次に沈殿物を温水で洗浄し，沪液と洗液を合わせて，6 mol dm^{-3} 硫酸で中和する。試料溶液が 100 mL 以上であれば加熱濃縮を行い，100 mL メスフラスコに移し入れて超純水でメスアップする。沈殿物にクロムが含まれる場合は，沪紙ごと乾燥して再度灰化および融解処理を繰り返す。

表 2　土壌標準物質の例

標準物質	認証値が与えられた元素		抽出分析法
	含有率	抽出分析値	
JSAC[a] 0411 火山灰土壌（無添加）	Cd，Pb，Cr，As，Se，Be，Cu，Zn，Ni，Mn，V	Mn	環境省平成 3 年告示第 46 号[c]
JSAC 0402, 0403 褐色森林土[b]	Cd，Pb，As，Cr，Se，Cu，Zn，Ni，Mn，V，Hg，B，F	Cd，Hg，Se，Pb，As，F，B	環境省平成 15 年告示第 19 号[5]
NIST[a] SRM2710a, 2711a Montana soil[b] (I, II)	2710 a: Al, As, Ca，Cu，Fe，Pb，Mg，Mn，P，K，Si，Na，Ti，Zn，Sb，Ba，Cd，Co，La, Hg, Sr, U	—[d][e]	
IRMM[a] ERM−CC141 Loam soil	As，Cd，Co，Cr，Cu，Mn，Ni，Pb，Zn	同　左	ISO11466（王水抽出）
IRMM BCR−483 Sewage sludge amended soil	—[d]	Cd，Cr，Cu，Ni，Pb，Zn	エチレンジアミン四酢酸または酢酸抽出[f]
IRMM BCR−700 Organic−rich soil	—[d]	同　上	同　上

a）JSAC：(公社)日本分析化学会；NIST; National Institute of Standards and Technology; IRMM：Institute for Reference Materials and Measurements.
b）0402 および 0403 は低濃度および高濃度試料。2710a および 2711a は高濃度および中濃度試料。
c）純水による抽出分析。抽出条件は環境省平成 15 年告示第 18 号と同等。
d）認証値無し。
e）米国 EPA Method 200.7 および EPA SW−846 Method 3050B（硝酸，塩酸，および過酸化水素による酸加熱溶出）による抽出分析結果も有り
f）他種類の抽出剤による単抽出および逐次抽出分析の Indicative values（指標値）も有り。

4　前処理も含めた分析の検証

上述の前処理を含めた分析操作によって得られた土壌中の重金属の定量値は，分析法だけでなく，試料の均一性や組成によっても大きく変動することがある。従って，自分が行った分析の検証には，試料の均一化処理がなされ，かつ組成が明らかな土壌標準物質の分析が有効な手段となる。標準物質の中には重金属の全量分析の認証値だけでなく，抽出分析の認証値を備えた物質もある（表 2）。また，同一試料の共同分析を行う環境測定分析統一精度管理調査[7]に参加することも有効な検証手段の一つと考えられる。

文　献

1）日本分析化学会編：土壌分析技術セミナーテキスト，(2010)，(日本分析化学会).
2）平井昭司監修："現場で役立つ環境分析の基礎"，日本分析化学会編，(2007)，(オーム社).
3）環境省平成 15 年告示第 18 号および 19 号（各々の最終校正は平成 22 年告示第 22 号)，(2010).
4）日本土壌肥料科学会監修："土壌環境分析法"，土壌環境分析法編集委員会編，(1997)，(博友社).
5）米国 EPA："Test Method 3052 (Rev.0). Microwave assisted digestion of siliceous and organically based matrices"，(1996).
6）環境庁水質保全局：底質調査方法（環水管第 127 号)，(1988).
7）環境省環境管理局：平成 14 年度環境測定分析統一精度管理調査結果，(2002)；環境省環境管理局：平成 15 年度環境測定分析統一精度管理調査結果，(2003)；環境省水・大気環境局：平成 22 年度環境測定分析統一精度管理調査結果，(2011).
8）A. Tessier, P. G. C. Campbell, M. Bisson : *Anal. Chem.*, **51**, 844 (1979).
9）G. Rauret, J. F. Lopez−Sanchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davidson, A. Ure, P. Quevauviller : *J. Envion. Monit.*, **1**, 57 (1999).

中里哲也（Tetsuya Nakazato）
独立行政法人産業技術総合研究所環境管理技術研究部門（〒305-8569 茨城県つくば市小野川 16−1）。九州大学理学研究科化学専攻博士後期課程修了。博士（理学)。≪現在の研究テーマ≫環境および生体中の微量元素分析法の開発。≪趣味≫ポタリング。