

ISO で規格化された土壌の全含有量試験のための前処理方法（ISO 14869）の紹介

○平田桂¹・王寧¹・松村光夫¹・加洲教雄¹・肴倉宏史^{1,2}・ISO/TC190 検討部会¹

¹ 土壌環境センター・² 国立環境研究所

1. 背景および目的

土壌汚染対策法で規定されている土壌含有量（以下、「土壌汚染対策法含有量」という。）は、経口摂取後、胃の中で溶解し人体に取り込まれることを想定し、1M 塩酸により土壌中から第 2 種特定有害物質（六価クロム化合物、シアン化合物を除く。）を溶出させて評価する方法となっている。一方、本稿で取り上げる土壌中の重金属等の全含有量は、土壌汚染対策法含有量として溶出されない形態の重金属等を含めたものであることから、重金属等の土壌中における存在形態の評価、土壌汚染対策法に定められる土壌含有量基準に適合しなかった場合における自然由来かどうかの判断、不溶化と安定化の技術設計等にとって非常に重要な要素である。このため、土壌の全含有量試験のための前処理方法は、重金属等の全含有量を正しく評価するために極めて重要である。

ISO 14869 シリーズは、土壌中の重金属等の全含有量を分析するための前処理に関するもので、ISO/TC 190/SC 3 によって作成・発行された国際規格である。その中の ISO 14869-1¹⁾（フッ化水素酸および過塩素酸による分解）と ISO 14869-2²⁾（アルカリ融解による分解）、ISO 14869-3³⁾（加圧マイクロ波技術を用いたフッ化水素酸、塩酸および硝酸による分解）はそれぞれ 2001 年、2002 年、2017 年に公表された規格である。ISO 14869-2 については、方法が古くあまり使われていないことや、定期的な見直しに手間がかかることを理由に、2013 年の福岡総会で規格を廃止する（取り下げる）提案もあった。しかしながら、廃止に反対する国（国内法の規格に採用しているフランス等）もあるため、廃止の提案は否決された。

ISO 14869-1 は厳密に言えば混酸抽出法で、常圧の条件下で土壌試料を全量分解して溶液にすることができないものもあり、全含有量を過小評価する可能性がある。その場合、溶液にならない沈殿の部分は、ISO 14869-2 のアルカリ溶融法で更に分解処理をして、試料を全部溶液化することができる。一方、ISO 14869-3 のマイクロ波加圧酸分解法は、自動化することができ、誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）のような最新の機器分析に適した前処理法と言える。

土壌汚染対策法に基づく調査及び措置ガイドライン（以下、「ガイドライン」という。）において、自然由来か否かを判定するための全含有量（以下、「自然由来判定全含有量」という。）の方法や共通点の多い底質調査方法はあるものの、日本の公定法として土壌中重金属等の全含有量の分析方法がまだないため、ISO 14869 シリーズは全含有量分析のための前処理方法として、非常に有用な規格と考えられる。

本稿では、本規格のそれぞれのパートのエッセンスを抜粋し紹介するとともに、国内法との比較を行う。

2. ISO 14869-1（フッ化水素酸および過塩素酸による分解）について

フッ化水素酸と過塩素酸による分解は大変危険な操作が含まれており、必要な安全上の注意事項、および必要に応じて、その使用に関する法的要件をきちんと理解した上で使用するよう序文で述べられている。

適用範囲は、Al、Ba、Cd、Ca、Cs、Cr、Co、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Na、Ni、P、Pb、Sr、V、Zn の 20 物質となっている。最終溶液の酸濃度が低いため、幅広い分析装置を使用できる分解方法である。

分解の原理は以下の通りである。

フッ化水素酸のフッ素とケイ素の反応によりケイ酸塩を分解し、揮発性四フッ化ケイ素を形成する。最後に蒸発すると、過塩素酸は易溶性の過塩素酸塩を形成する。有機物が存在すると過塩素酸で激しく酸化して危険なため、分解の前に有機物を分解するために 2 つの代替手順が規格内に記載されている。1 つは「450℃での乾式灰化」で、もう 1 つは「硝酸による前処理」である。

操作手順については、前処理・分解の 2 つのステップで記載されている。

前処理で、乾燥サンプルの代表的な部分をできるだけ細かく粉砕し、サンプルの一部を使用して水分量を決

Pretreatment methods of soil sample in ISO 14869 series for the determination of total element content

Kei Hirata¹, Ning Wang¹, Mitsuo Matsumura¹, Norio Kasyu, Hirofumi Sakanakura^{1,2}

and Study group on ISO/TC 190¹ · (¹GEPC, ²NIES)

連絡先：〒102-0083 東京都千代田区麹町 4-5 （一社）土壌環境センター

TEL 03-5215-5955 FAX 03-5215-5954 E-mail info@gepc.or.jp

定しておく。

有機物分解の前処理である乾式灰化は、粉碎したサンプルを入れたるつぼを炉に入れ、1時間かけて徐々に温度が450°Cに達するようにした後、この温度を3時間維持して分解する。

有機物分解のための硝酸による前処理は、サンプルに5 mlの硝酸を加え、150°Cのホットプレートで硝酸を蒸発させていく。硝酸を数回連続して追加しながら行う場合は、次の硝酸を追加する前に、ホットプレートからビーカーを取り出して室温まで冷却する。

分解では、前述の前処理済み試料に5 mlのフッ化水素酸および1.5 mlの過塩素酸を追加し、過塩素酸と四フッ化ケイ素の煙がなくなるまで、ホットプレートでこの混合物を加熱する。ただし、混合物が完全に乾くまで蒸発させてはいけない。ホットプレートからビーカーを取り出し、冷却し、1 mlの塩酸または1 mlの硝酸（後で使用する分析方法によって選択）と約5 mlの水を加えて残留物を溶解する。溶解を助けるために、皿をホットプレート上で短時間温める。この溶液を50 mlメスフラスコに定容する。メスフラスコの溶液をろ過し、フィルター上の残留物をISO 14869-2に準拠したホウ酸リチウムと反応させて酸分解が完了する。

上記の2つの分解ステップによりサンプルの全含有量が測定できるようになる。

フッ化水素酸は、蒸気として吸入したり、皮膚や粘膜に直接触れたりすると危険であり、フッ化水素酸への曝露影響は、特に皮膚の場合、数時間では明らかにならない場合がある。作業の際は保護具等の使用が不可欠である。

3. ISO 14869-2（アルカリ融解による分解）について

アルカリ融解による分解の適用範囲は、Na、K、Mg、Ca、Ti、Mn、Fe、Al、Siの9物質となっている。

分解の原理は以下の通りである。

金属酸化物が金属に還元されるのを防ぐため、乾燥して粉碎したサンプルを最初に450°Cで加熱し、その後、四ホウ酸ジリチウムとメタホウ酸リチウムの混合物で分解する。その後、希硝酸に溶かし、固相が完全に分解するまで攪拌する。

操作手順は、乾燥サンプルの代表的な部分をできるだけ細かく粉碎し、サンプルの一部を使用して水分量を決定する。

約0.2 gの粉碎サンプルを電子天びんで正確に計量し、るつぼに移す。

るつぼを炉に入れ、1時間で温度が450°Cに達するようにし、この温度を3時間維持した後、るつぼを室温まで冷却する。

四ホウ酸ジリチウム0.200g±0.002gとメタホウ酸リチウム0.800g±0.005gを計量し、熱をかけたサンプルを含むるつぼに移し、完全に混合する。

加熱装置を使用して、混合物をホウ酸塩が溶けて残留物が完全に溶解するまで1,000~1,100°Cに加熱する。加熱装置の種類に応じて、通常10分から30分以内で分解される。未知のサンプルでは、混合物を少なくとも1回攪拌して、分解が完全であることを確認する必要がある。

熔融物が固化する前に、200 mlの希硝酸をビーカーに注ぎ、マグネティックスターラーまたはガラス棒を使用して、固相が溶解するまで溶液を攪拌する。通常、20分から30分で十分分解させる。

この溶液を250 ml、500 mlまたは1000 ml容量のメスフラスコに移して分析用試料とする。

4. ISO 14869-3（加圧マイクロ波技術を用いたフッ化水素酸、塩酸および硝酸による分解）について

加圧マイクロ波技術を用いてフッ化水素酸、塩酸および硝酸をベースにした酸混合物により、ほとんどの土壌および類似の材料を完全に分解する。酸溶解プロセス後に残留物が残っている場合は、ホウ酸リチウム化合物による融解手順を追加で実施する。酸混合物に溶解しない石英、スピネルおよび酸化物は、ホウ酸リチウム化合物で分解する。

適用範囲は、Al、As、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cs、Cu、Fe、Hg、K、Li、Mg、Mn、Na、Ni、P、Pb、S、Se、Sb、Sr、Tl、V、Znの26物質となっている。マイクロ波法で生成された溶液は、例えば原子吸光分析（AAS）、誘導結合プラズマ発光分析（ICP-OES）、誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）を使用した分析に適している。

干渉とエラーの原因について、サンプルの粉碎等で環境によるサンプルの汚染のリスクや揮発性化合物を形成する元素（Hg、As、Cr等）の測定には、サンプルの前処理と加圧分解の際に特別な注意が必要である。

装置について、分解容器はマイクロ波透過性であり、フルオロカーボン（PTA（ピバロイルトリフルオロアセトン））またはTFM（テトラフルオロメタキシル）等などの試薬および温度に耐性のある材料であることが求められ、適用される温度および圧力範囲で使用しなくてはならない。

操作手順は、試料を乾燥して 250 μm 未満、好ましくは 125 μm の粒子サイズにする必要がある。分解では容器内の試験片を数滴の水で湿らせ、塩酸、(5±0.1) ml の硝酸、および 2 ml のフッ化水素酸を別々に (2±0.1) ml を分解容器に加え、よく混ぜる。

激しい反応が起こった場合、容器に蓋をする前に反応が収まるのを待つ。過剰な発泡が発生した場合は消泡剤を追加する。

硝酸の量は、サンプル中の約 250 mg の有機物を酸化するのに十分であり、有機物含有量が多い場合は、有機物 50 mg ごとに 0.5 ml の硝酸を追加する。

分解容器をマイクロ波機器に接続後、カルーセルにセットし、15°C/分以下の速度で温度を上げる。

温度の上昇が速すぎると、発熱反応が起こり、圧力安全バルブが開いて検体が失われる可能性がある。分解容器は室温で開閉する。そうしないと、揮発性のフッ化物または塩化物が漏れることがある。

一方、フッ化水素酸はホウ酸と結合させるため、20 ml の 4% ホウ酸溶液を加え、分解容器を閉じ、マイクロ波装置により 130°C でさらに 15 分間加熱する。その後、室温まで冷却し、孔径 0.45 μm のろ紙で分解液をろ過する。

上記前処理で、分析試料の準備が完了する。

なお、酸化物などの不溶性化合物が土壌サンプルに含まれている場合、残留物はマイクロ波分解後に残る可能性があるため、必要に応じて別の分解手順を追加する必要がある。

この場合は、ろ紙に残った残留物を Pt/Au るつぼに移し、マッフル炉により 400°C で灰化する。室温まで冷却した後、0.5 g から 1 g までのホウ酸リチウム化合物を添加し、残渣と完全に混合する。加熱装置を使用して、混合物をホウ酸塩が溶けて残留物が完全に溶解するまで 1,000~1,100 °C に加熱する。加熱装置の種類に応じて、通常 10 分から 30 分以内で分解される。溶解物が固化する前に、40 ml の希硝酸をビーカーに注ぎ、マグネティックスターラーまたはガラス棒を使用して、固相が溶解するまで溶液を攪拌する。通常、20 分から 30 分で十分分解する。

この溶液を 100 ml または 250 ml 容量のメスフラスコに移して個別に測定するか、溶解した残留物と前段で作成した酸サンプル溶液を分析用に組み合わせる。

この溶液が濁っている場合は、ろ過して分解手順を繰り返す。

5. 国内法との比較

「1.背景及び目的」で述べたとおり、日本国内において、土壌汚染対策法で規定されている土壌含有量は、経口摂取後、胃の中で溶解し人体に取り込まれることを想定し、1M 塩酸により土壌中から第 2 種特定有害物質（六価クロム化合物、シアン化合物を除く。）を溶出させて評価する方法となっている。また、自然由来判定全含有量の分析方法として表 1 の方法がガイドラインに記載されている。

表 1 全含有量（全量分析）分析方法

物質名	前処理方法	測定方法
砒素	酸分解（硝酸－硫酸）	水素化物発生原子吸光光度法
鉛	酸分解（硝酸－塩酸）	フレイム原子吸光光度法
ふっ素	アルカリ融解（炭酸ナトリウム）－水蒸気蒸留	ランタン－アリザリン コンプレキソン吸光光度法
ほう素	アルカリ融解（炭酸ナトリウム）	メチレンブルー吸光光度法
水銀	酸分解（硝酸－硫酸－過マンガン酸カリウム）	還元気化原子吸光光度法
カドミウム	酸分解（硝酸－塩酸）	フレイム原子吸光光度法
セレン	酸分解（硝酸－硫酸）	水素化物発生原子吸光光度法

これらの方法は主に酸分解であり、ISO で規格化されている方法と同等の全含有量の分析方法ではない。

土壌汚染対策法において、土壌に含まれる特定有害物質は自然的原因によるものかどうかを判断する時に、当該物質の全含有量の上限値を超えているかどうか、全含有量を測定する必要がある。また、土壌中重金属等の不溶化及び安定化の技術設計の際に、土壌中重金属等の全含有量を知ることが重要である場合がある。前述した自然由来判定全含有量の方法はあるものの、日本の公定法として土壌中重金属等の全含有量の分析方法がまだないため、ISO 14869 シリーズは全含有量分析のための前処理方法として、非常に有用な規格と考えられる。

現在、日本国内の重金属等の全含有量分析に関する前処理法の1つとして、底質調査法（平成24年8月8日環水大水発120725002号）があるが、ISO 14869シリーズと底質調査方法との比較をしたものを表2(1)及び(2)に示す。

ISO 14869シリーズと底質調査方法はかなり共通する部分があるが、底質調査法は2mmの篩いをかけるため、2mmを超えるものは粉碎されず分析もされないが、ISO 14869シリーズでは2mmを超えるものも全て粉碎する等、適用範囲や前処理操作の細部が異なることから、目的に応じてそれぞれを参考にすることが望ましい。また、底質調査方法には「フッ化水素酸と過塩素酸による分解」はないが、フッ化水素酸分解法は土壌試料の分解に有効であり、不揮発性の重金属（カドミウム、銅、ニッケル）などに適しているなど、ISO 14869の規格を引用して利用するケースも想定される。

表2(1) 重金属の全含有量分析に関する前処理法に関するISO 14869と底質調査方法の比較(1)

前処理方法	ISO 14869	底質調査方法
<p>■フッ化水素酸及び過塩素による分解</p>	<p>■前処理操作 乾燥後、粉碎し、約0.200gをろつばに分取し、450℃/3hr強熱、放冷後、硝酸を加え、ホットプレート上で加熱濃縮する。 放冷後、フッ化水素酸、過塩素酸を加え、ホットプレート上で加熱し、過塩素酸に白煙が発生するまで加熱する。その後、硝酸または塩酸を加え加熱溶解し、処理液とする。</p> <p>□適用範囲 Al, Ba, Cd, Ca, Cs, Cr, Co, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr, V, Zn</p> <p>□特徴 フッ化水素酸分解法は土壌試料の分解に有効である。</p>	<p>■調査方法なし</p>
<p>■硝酸、塩酸、過塩素酸分解</p>	<p>■規格なし</p>	<p>■前処理操作 風乾後、2mm目のふるいをおした試料をビーカーに約0.100～5.00g分取し、硝酸と塩酸を加え、ホットプレート上で2hr程度加熱後、加熱濃縮する。 液量が約半分になったら、放冷後、硝酸、過塩素酸を加え、加熱し、液が淡黄色になるまで繰り返し、過塩素酸の白煙を十分発生させ、次いでほぼ蒸発乾固する。 放冷後、硝酸を加え加熱した後、ろ紙5Bでろ過したろ液を処理液とする。</p> <p>□適用範囲 Cd, Pb, Cu, Ni, Fe, Mn, Zn, Mo, Cr(酸抽出), V, Be, U</p> <p>□特徴 国内では通常、この湿式分解法により前処理されている。</p>
<p>■アルカリ融解による分解</p>	<p>■前処理操作 乾燥後、粉碎し、約0.200g分取し、450℃/3hr強熱、四ほう酸ジリチウムとメタホウ酸リチウムを加え、1000～1100℃で加熱融解する。 融解物は固化する前に、希硝酸溶解し、間処理液とする。</p> <p>□適用範囲 Na, K, Mg, Ca, Ti, Mn, Fe, Al, Si</p> <p>□特徴 アルカリ融解剤として塩濃度を低減する上で、メタホウ酸リチウムは効果的である。</p>	<p>■前処理操作 風乾後、2mm目のふるいをおした試料を粉碎し、約1.00g磁性のろつばに分取し、550℃/2hr強熱する。 その後、内容物を白金ろつばに移し入れ、硫酸(1+2)数滴、フッ化水素酸を加え、硫酸の白煙がでるまで加熱する。 放冷後、炭酸ナトリウムと硝酸ナトリウムを加え、900℃/20min融解物は固化する前に、希硫酸溶解し、処理液とする。</p> <p>□適用範囲 Cr</p> <p>■前処理操作 風乾後、2mm目のふるいをおした試料を粉碎し、磁性ろつばに約1.00g分取し、550℃/2hr強熱する。 その後、内容物を白金ろつばに移し入れ、炭酸ナトリウムを加え直火、900℃/20min強熱する。 四フッ化エチレン樹脂製ビーカーに内容物を移し入れ、放冷後、融解物を温水で溶解し、ろ紙5Bでろ過したろ液に希硫酸を加え、一夜放置し、処理液とする。</p> <p>□適用範囲 B</p> <p>□特徴 炭酸塩は完全解離して、金属酸化物及びケイ酸塩と酸可溶形態に変換するが、酸溶解後はナトリウム塩多量に残存する。 ICP-MSによる微量全素分析には困難になる。</p>

表 2(2) 重金属の全含有量分析に関する前処理法に関する ISO 14869 と底質調査方法の比較(2)

前処理方法	ISO 14869	底質調査方法
<p>■加圧マイクロ波技術を用いたフッ化水素酸</p>	<p>■前処理操作 乾燥後、250μm未満（125μm程度）粉碎し、フルオロカーボンまたはテトラフルオロメタキシル容器に分取し、硝酸、塩酸及びフッ化水素酸を加え、密閉し、加熱装置で加圧分解する。（分解即15$^{\circ}$C/min） その後、4%ホウ酸溶液を加え、130$^{\circ}$C/15min加熱した後、放冷し、ろ液を処理液とする。 さらに、酸化物が含まれる場合はPt/Auるつばに分取し、400$^{\circ}$C強熱後、ホウ酸リチウムを添加し、1000～1100$^{\circ}$C/10～0min加熱融解する。 融解物は固化する前に、希硝酸溶解し、処理液とする。</p> <p>□適用範囲 Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Se, Sb, Sr, Ti, V, Zn</p> <p>□特徴 フルオロカーボンまたはテトラフルオロメタキシル容器を用い、硝酸、塩酸及びフッ化水素酸での分解、さらにホウ酸溶液を加え、加えたふっ素の処理、最後に酸化物が残留した場合にホウ酸リチウムによる融解操作が加わっているところは完成度が高い。</p>	<p>■前処理操作 風乾後、2mm目のふるいをおした試料を四フッ化エチレン樹脂製容器に約0.100～0.500g分取し、硝酸と塩酸を加え、密閉し、加熱装置で加圧分解する。 放冷後、淡黄色から白色であることを確認した後、四フッ化エチレン樹脂製容器ビーカーに移し入れ、硝酸を加え加熱分解し、ろ紙5Bでろ過したろ液を処理液とする。</p> <p>□適用範囲 Cd, Pb, Cu, Ni, Fe, Mn, Zn, Mo, Cr（酸抽出）, V, Be, U</p> <p>□特徴 試料量が少なければ少ないほど、分解率は高まるが、試料の均一性が課題になる。 有機物が多い試料はガスが多量に発生し、容器圧力が先に上限に達し、予定温度まで達しないことがある。</p>

6. おわりに

ISO 14869-1 と ISO 14869-2 の前処理法は古典的な前処理法で、前処理で得られる溶液中にマトリックス物質が多く、ICP/MS の測定に影響を及ぼす可能性が大きい。そのため、ISO 14869-3 のような、加圧マイクロ波技術を用いた酸分解による前処理法が今後の前処理方法として注目される技術であると考えられる。

ISO 14869-3 のバリデーションデータについては、実施・検討に参加した国が少なかったため、ベルギーの団体から提供されたものを使用している。各国で使用している加圧マイクロ波酸分解装置の種類が異なるため、今後、分析データが蓄積していくことにより、規格にある使用条件の変更等が検討されていくものと考えられる。その際には、日本国内機関が使用している加圧マイクロ波酸分解方法の条件と ISO 14869-3 の条件に整合性があるかどうか、注視していく必要がある。

参考文献

- 1) ISO(2001) : ISO 14869-1:2001 Soil quality - Dissolution for the determination of total element content - Part 1: Dissolution with hydrofluoric and perchloric acids
- 2) ISO(2002) : ISO 14869-2:2002 Soil quality - Dissolution for the determination of total element content - Part 2: Dissolution by alkaline fusion
- 3) ISO(2017) : ISO 14869-3:2017 Soil quality - Dissolution for the determination of total element content - Part 3: Dissolution with hydrofluoric, hydrochloric and nitric acids using pressurised microwave technique