

ノ ー ト

四国山岳地帯土壤浸出水のハンディ液体電極プラズマ 発光分析装置を用いる分析

山 本 孝^①, 黒 谷 功^②, 山下 歩美^③, 河 合 潤^④, 今井 昭二^①

1 緒 言

著者らは四国山岳地帯の河川源流に含有される無機成分について地質との関連性を見いだしており, Ca の溶存成分比が四国を東西に走る断層中央構造線及び仏像構造線に挟まれた地域で高くなることを報告している¹⁾²⁾. より詳細に水質の地理的分布を理解するためには異なる地質からの溶出成分を検討することが重要であり, また土壤からの浸出水を試料採取現場で元素分析を行うことが望ましい.

北陸先端大高村らの研究グループにより開発された液体電極プラズマ発光分析法^{3)~5)}は, 電解質溶液を満たしたマイクロチップに直流高電圧を印加すると水蒸気の気泡が生じ, その気泡中に生じたプラズマにより溶液中に含まれる元素から原子固有の発光線が放出されることを利用した新しい分光分析手法である. 狭い流路中でのマイクロプラズマや気泡の生成はJo^ら⁶⁾により観察されており, 酸性溶液中ではpHがより低くなると発光線強度が増大すること³⁾⁷⁾, ジルコニア中の微量Naの定量分析への試み⁸⁾等が報告されている. 本原理に基づくハンディタイプの元素分析装置は開発者らにより2007年に商品化されており⁵⁾, 認証汚染土壤中のPb⁴⁾, 水中のCd⁹⁾, 市販飲料中のNa, K¹⁰⁾¹¹⁾の分析などへの利用が報告されている. 本装置は単三乾電池6本で駆動可能かつ軽量であることからオンサイト分析への利用も期待されており, 高感度化, 精度向上に加え, 自動前濃縮装置を組み込んだ複合システムの開発などに関する研究が行われている.

本ノートでは当ハンディ元素分析装置を土壤浸出水の現場分析を行う際の予備的検討として, 四国山岳地帯の土壤を採取し, 塩酸による土壤抽出水の分析に用いるための測定条件, 精度及び確度, 溶出成分の地質との関係について検討を行った結果について報告する.

2 実 験

四国山岳地帯の土壤試料として, 中央構造線と仏像構造線の間を走る断層御荷鉾構造線南端に位置し, 地質区分¹²⁾¹³⁾の境界付近に位置する高知県大豊町梶が森周辺の山岳地帯8か所 (Fig. 1), 表層から5~20 cm 程度の深さの土壤を採取した. 土壤浸出溶液は353 Kで12時間乾燥させた試料10 gに1M HCl 25 mLを加え振盪し, 室温下1時間静置後, 上澄みを孔径0.22 µmのシリンジフィルターで濾過して作成した. 試料溶液の発光スペクトル測定はハンディ元素分析装置MH-5000 (マイクロエミッション製)を用い, 樹脂製発光容器LepiCuve-02に試料40 µLを入れ, 印加電圧600 V, パルス幅3 ms オン-5 ms オフ, 10 パルス積算の設定で行った. 1試料につき10回の繰り返し測定を行い, Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe及びHの発光線強度の平均値を解析に供した. 土壤酸溶出溶液は適宜ミリQ水で希釈し, 偏光ゼーマン原子吸光光度計Z-5300 (日立製作所製), ¹⁰³Rh内標準でICP-MSにサーモフィッシャーサイエントフィック製マイクロミストネブライザー (0.1 mL min⁻¹), 電子冷却式チャンバー (276 K) 及びCCTを装備したX-Series2型ICP-MS, 及び同社製iCAP6500DUO型ICP-AESによるアキシアル測光を用いた. 測定条件は発光分析法 (FA) 及びフレイム原子吸光法 (FAAS) についてはTable 1に, ICP-MS及びICP-AESについてはTable 2にまとめた. 分析線波長及び m/z 値は測定結果をまとめたTable 3中に示した.

3 結果と考察

まず, 試料溶液の液体電極プラズマ発光スペクトル (LEP-AES) 測定に適した条件検討を行った. Fig. 2に1M HCl及び土壤の酸溶出液の発光スペクトルに対する印可電圧依存性を示す. Banno^ら⁸⁾が既に報告しているとおり, 印可電圧の上昇とともに発光強度が増加した. Fig. 2 (a)の1M HCl水溶液では, 印可電圧600 VまではOHの分子発光及びHの原子発光線が観察されるのみであった. 印可電圧700 V以上では樹脂製容器由来と考えられるCH, C₂の発光線が多数観察され, 特に1000 Vでその傾向は顕著で

^① 徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部: 770-8502 徳島県徳島市南常三島町 1-1

^② 徳島大学大学院総合科学教育部地域科学専攻: 770-8502 徳島県徳島市南常三島町 1-1

^③ 徳島大学総合科学部: 770-8502 徳島県徳島市南常三島町 1-1

^④ 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻: 606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

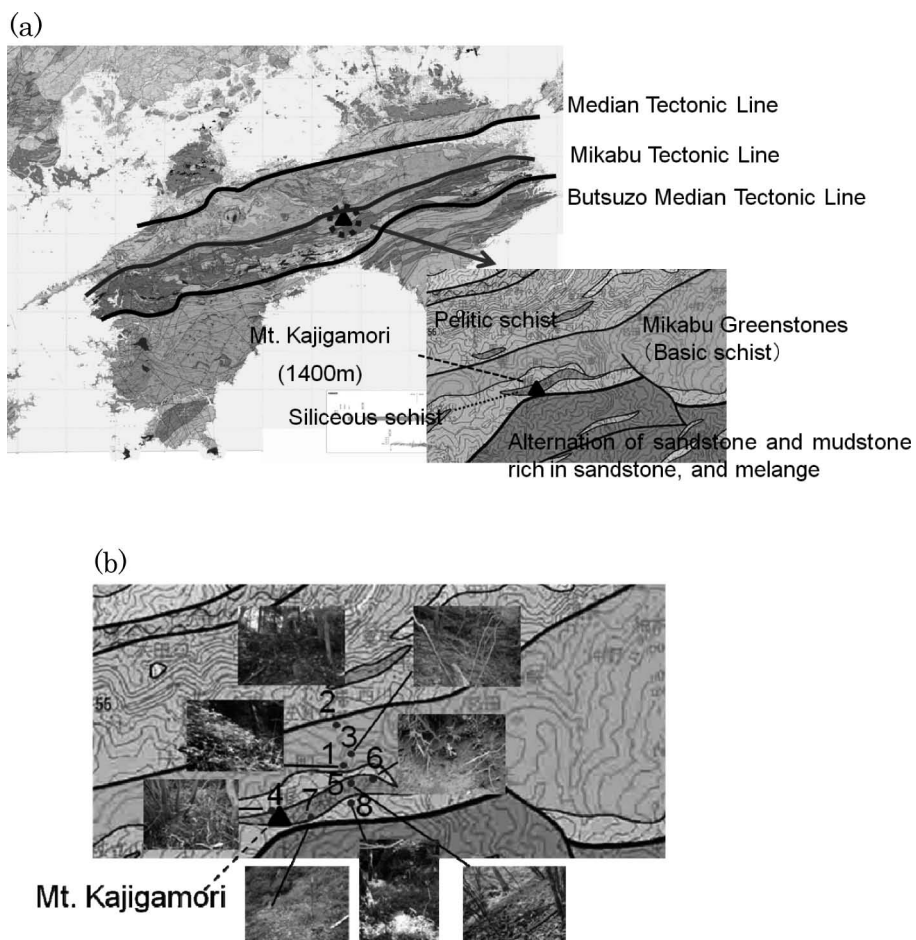


Fig. 1 Geological map of around Mt Kajigamori in the central Shikoku (a), and sampling area of the soil (b). The geological data was cited from reference¹²⁾.

Table 1 Operation conditions of Hitachi Z-5700 AAS spectrometer

Element	Na	K	Mg	Ca	Mn	Fe
Method	FA	FA	FAAS	FAAS	FAAS	FAAS
Wavelength/nm	589.0	766.5	285.5	422.7	279.5	248.3
Slit width/nm	0.4	1.3	1.3	1.3	0.4	0.2
Time constant/s	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Back ground collection			Zeeman	Zeeman	Zeeman	Zeeman
Response	Emission	Emission	Absorption	Absorption	Absorption	Absorption
Signal collection	Integration	Integration	Integration	Integration	Integration	Integration
Dray time/s	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Integration time/s	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Burner	Standard	Standard	Standard	Standard	Standard	Standard
Flame	C ₂ H ₂ -Air	C ₂ H ₂ -Air	C ₂ H ₂ -Air	C ₂ H ₂ -Air	C ₂ H ₂ -Air	C ₂ H ₂ -Air
Fuel/L min ⁻¹	2.2	2.4	2.2	2.4	2.2	2.0
Air/L min ⁻¹	15	15	15	15	15	15

FA ; Flame Analysis, FAAS ; Flame atomic absorption spectrometry

あった。土壌酸溶出液のスペクトルには OH の分子発光及び H の原子発光線に加えて、様々な溶出元素からの発光線が重畳した。以上、1M HCl 浸出液の分析では、分析対象元素の発光線強度を高くかつ樹脂製容器由来の発光を抑制する条件として印可電圧 600 V が適していることが示され

た。Banno らは LEP-AES 測定に際し、発光線検出強度は電圧印可時間が 800 μ s まで対数関数的に増加することを報告している⁸⁾。今回、10 ppm Na 含有溶液について印可時間 0.5、1、2、3、5 及び 10 ms の設定で発光スペクトルを測定したが、発光強度に有意な印可時間依存性は観測されな

Table 2 Operation conditions of ICP-MS and ICP-AES

Model	X Series-2		iCAP DUO6500	
Method	ICP-MS		ICP-AES	
RF power/W	1400 W		1200 W	
Gas flow/L min ⁻¹				
Cooling gas	13.0		12	
Plasma gas	0.80		0.5	
Nebulizer gas	0.84		0.65	
1% NH ₃ -He CCT gas	6.5			
Detection	Q-MS		Optical emission	
	CCT for K			
	<i>m/z</i>		Wavelength/nm	
	Na 23	Ca 44	Na 589.592	Ca 317.933
	K 39	Mn 55	K 766.490	Mn 257.610
	Mg 24	Fe 56	Mg 285.213	Fe 238.204
Signal Integration time/s	1 per isotope		Axial	Radial
			10	low wavelength
			5	high wavelength
				5

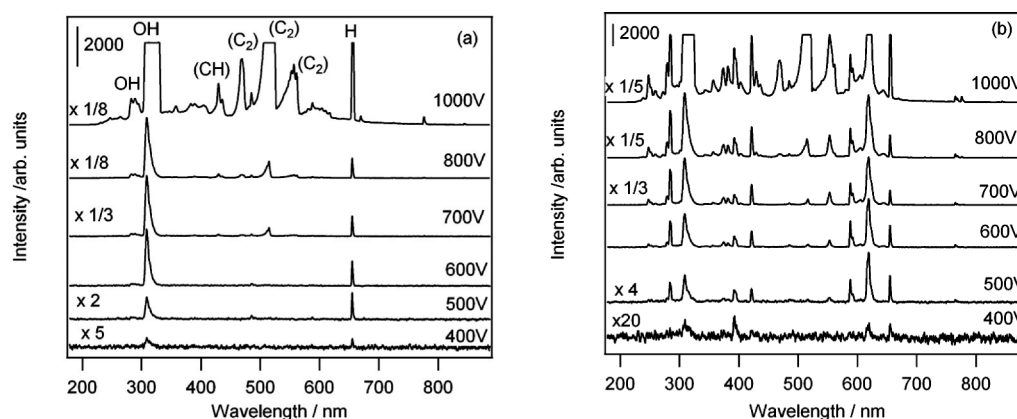


Fig. 2 Dependency of applied voltage on emission spectra of 1M HCl (a), and typical extracts of soil with 1M HCl. Applied voltage : 600 V.

かった。そこで以降の検討ではすべて印可電圧 600 V、パルス 3 ms オン-5 ms オフ、10 パルス積算の条件で、発光スペクトル測定を行った。

液体電極プラズマ発光分光法では、開発当初から発光線強度の繰り返し測定に際した変動の大きさが問題として認識されており、解決策として観測される発光量の総和を一定とする試みが行われてきた⁵⁾。著者らが行ったハンディ分析装置による 10 回の繰り返し測定でも後述のとおり、発光強度は相対標準偏差 (R.S.D.%) で数十% 程度変動しており、この強度変動が同時に観察される他の発光線の強度変動と同期していることを確認した。測定試料は 1M HCl により抽出された酸性溶液であり、すべての試料の発光スペクトル中には H 原子発光線が観察されている。以上より、分析対象元素の発光線強度の連続測定に際した強度変動は、H 原子発光線で規格化することにより低減されることが予想された。本研究において分析対象とした元素中で高感度及び低感度のものの代表としてそれぞれ Na 及び Ca, Fe の発光線について、Fig. 3 (a), (b) に 10 回の連続

測定により得られた強度の平均値及び、H の原子発光線強度 (656.3 nm) により規格化した値で作成した検量線をそれぞれ示す。各元素の発光線強度のばらつきが、H の発光線で規格化することにより低減していることは明らかである。Na 原子線の発光強度の濃度依存性について独立に 5 回検討したところ、感度係数の相対標準偏差は 10% 以下であった。以上、個々の測定では発光強度のばらつきは大きいものの 10 回の平均値を採用することにより簡易定量が可能であること、H 原子線を内部標準として利用することにより 30~50% 程度の R.S.D.% を約 20% まで低減可能であることが分かった。

Fig. 4 に土壌浸出水の発光スペクトル示す。Ca 及び Mg の溶出量は、地質図で御荷鉾緑色岩地帯と分類される箇所採取した土壌試料 (Entry 1~3) からが特に多く、泥質片岩地帯及び珪質片岩地帯で採取した他の地点では本条件での検出下限程度 (Ca: 50 ppm, Mg: 5 ppm) であった。また Fe の発光線はすべての土壌試料から、Mn は珪質片岩地帯の一部 (Entry 4, 6, 7) 以外の土壌試料から検出され

Table 3 Results of elemental analysis of leaching solution from soils by LEP-AES, FA, FAAS, ICP-MS and ICP-AES

Entry	Na (ppm)										K (ppm)									
	LEP-AES					ICP-MS ^h					LEP-AES					ICP-MS ^h				
	589.0 nm					$m/z = 23$					766.5 nm					$m/z = 39$				
	bare	R.S.D. %	H-in ¹	R.S.D. %	bare	R.S.D. %	10 ³ Rh-in ²	R.S.D. %	bare	R.S.D. %	bare	R.S.D. %	H-in	R.S.D. %	bare	10 ³ Rh-in	R.S.D. %	bare	R.S.D. %	10 ³ Rh-in
1	5.3	37	4.5	19	4.9	0.2	6.1	2.8	6.0	0.2	17	33	18	18	36	29.0	0.9	27.2	0.3	29.0
2	2.5	31	3.1	21	4.5		5.8	2.3	5.6	0.4	29	31	26	23	59	47.6	1.8	44.6	0.4	47.6
3	2.9	44	2.3	17	4.0		5.1	0.7	5.3	2.0	43	45	37	17	76	65.2	0.8	62.5	1.5	65.2
4	0.8	56	0.7	25	1.8		2.5	6.8	2.5	0.5	18	45	13	13	41	33.7	0.2	31.4	0.9	33.7
5	3.4	35	2.7	20	4.0	0.4	5.0	1.2	5.5	0.7	160	35	88	18	136 ^d	113	0.4	114	1.0	113
6	2.8	33	2.0	20	3.0	0.3	3.8	4.0	4.2	0.3	18	28	13	11	32	26.4	1.5	27.0	0.2	26.4
7	0.9	68	0.8	17	1.4	0.4	1.8	8.7	1.7	1.1	11	44	8.6	18	23	18.1	1.3	15.8	0.8	18.1
8	1.4	49	1.3	34	2.5	0.5	3.1	5.4	3.6	0.8	42	49	30	34	78 ^d	58.6	1.7	61.6	0.4	58.6

Entry	Mg (ppm)										Ca (ppm)									
	LEP-AES					ICP-MS ^h					LEP-AES					ICP-MS ^h				
	285.2 nm					$m/z = 24$					422.7 nm					$m/z = 44$				
	bare	R.S.D. %	H-in	R.S.D. %	bare	R.S.D. %	10 ³ Rh-in	R.S.D. %	bare	R.S.D. %	bare	R.S.D. %	H-in	R.S.D. %	bare	10 ³ Rh-in	R.S.D. %	bare	R.S.D. %	10 ³ Rh-in
1	353	36	281	17	224	0.4	211	0.4	206	0.7	2385	35	1969	21	2256	2304	0.5	2257	0.7	2304
2	175	35	205	30	200		188	0.5	186	0.5	810	34	694	28	623	1078	0.4	1073	0.4	1078
3	24	45	18	20	36	0.5	36	1.5	36.7	0.4	nd		nd		9.3 ^b	84	1.3	90.9	0.4	84
4	19	40	16	13	17 ^b		17	0.7	16.3	0.2	nd		nd		6.7 ^b	44	1.2	47.1	0.7	44
8	141	29	103	25	121	0.6	126	0.5	126	1.0	531	24	502	19	474	1057	0.3	1068	0.8	1057
6	22	28	15	12	17 ^b		17	1.2	15.6	1.2	nd		nd		6.1 ^b	11	6.4	12.5	2.2	11
7	73	82	57	30	61	0.1	59	0.4	59.4	0.3	nd		nd		8.7 ^b	29	2.7	30.9	0.1	29
8	17	57	15	42	31 ^b		36	1.0	35.5	0.9	nd		nd		12 ^b	41	1.4	44.4	0.3	41

Entry	Mn (ppm)										Fe (ppm)									
	LEP-AES					ICP-MS ^h					LEP-AES					ICP-MS ^h				
	279.5 nm					$m/z = 55$					248.3 nm					$m/z = 56$				
	bare	R.S.D. %	H-in	R.S.D. %	bare	R.S.D. %	10 ³ Rh-in	R.S.D. %	bare	R.S.D. %	bare	R.S.D. %	H-in	R.S.D. %	bare	10 ³ Rh-in	R.S.D. %	bare	R.S.D. %	10 ³ Rh-in
1	580	49	496	35	262 ^f		264	0.3	262	0.5	1509	43	1164	25	1366	1329	0.1	1306	0.1	1329
2	346	37	305	34	170 ^f		171	0.6	172	0.6	1089	44	855	23	1296	1253	0.6	1234	0.6	1253
3	193	47	167	27	341 ^f		342	0.8	349	0.4	937	40	744	19	1772	1729	1.7	1746	0.3	1729
4	nd	nd	nd	nd	90 ^b		92	0.3	92.5	0.3	288	33	261	13	825	768	0.1	759	0.4	768
8	750	27	756	24	577 ^f		632	0.5	643	0.6	901	28	808	20	1283	1338	0.7	1327	0.8	1338
6	nd	nd	nd	nd	7.8 ^b		26	0.5	27.3	1.0	1983	52	1857	41	3979 ^g	3906	0.8	3898	0.7	3906
7	nd	nd	nd	nd	44 ^b		46	0.9	48.3	0.6	344	73	389	28	986	911	0.7	906	0.2	911
8	294	66	303	50	518 ^b		608	0.9	627	0.3	1271	52	1108	36	2402 ^g	2696	1.03	2740	0.3	2696

1 : proposed H inner standard method, 2 : ¹⁰³Rh inner standard. Analyzed sample solution was diluted with Milli-Q water ^a(1 : 5), ^b(1 : 10), ^c(1 : 25), ^d(1 : 50), ^e(1 : 100), ^f(1 : 200), ^g(1 : 400) and ^h(1 : 1000).

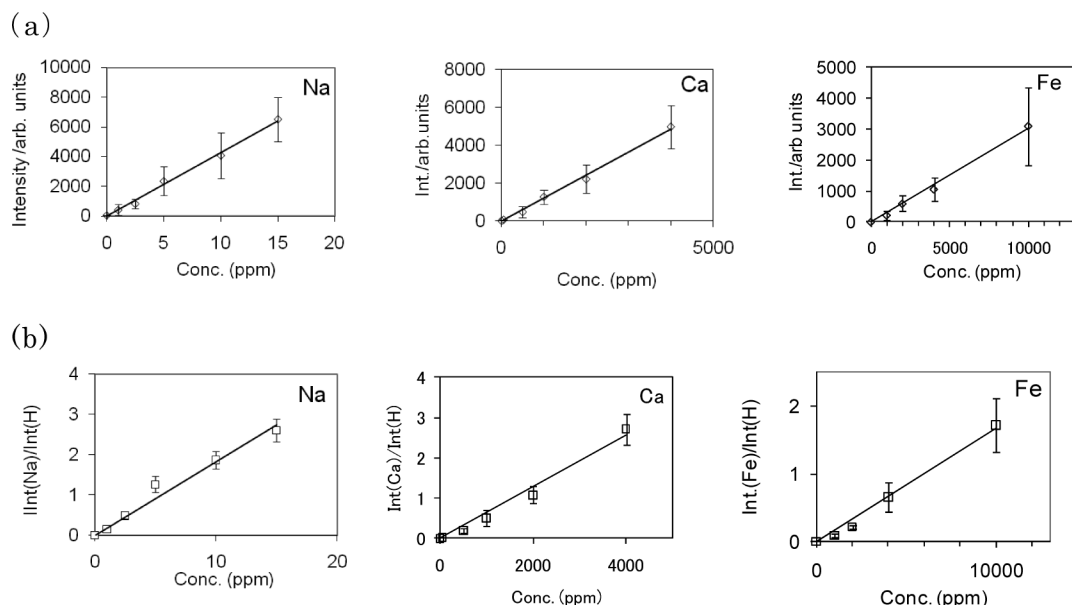


Fig. 3 Calibration curves of Na, Ca and Fe emission lines (a), and ones normalized with a H-emission line. (b).

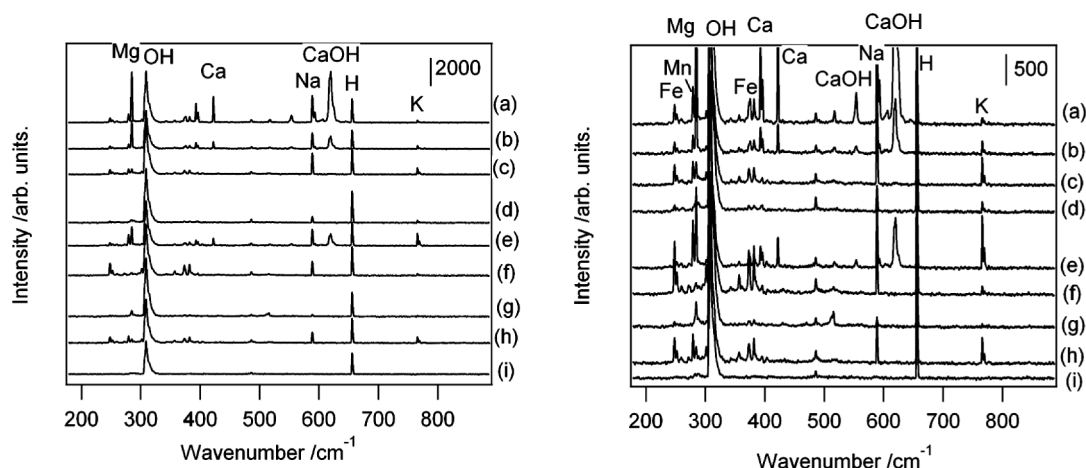


Fig. 4 Emission spectra of leaching solution from soils at the sampling point 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e), 6 (f), 7 (g) and 8 (h) with 1M HCl. Applied voltage : 600 V.

た。御荷鉾緑色岩は Mg 及び Ca に富んだ塩基性片岩であることが広く知られており¹⁴⁾¹⁵⁾, 本スペクトルも地質と矛盾しない結果を示した。

Table 3 に FA, FAAS, ICP-MS 及び ICP-AES 法による分析値とともに定量分析結果を示す。試料溶液は Entry 1, 2, 4, 5 が茶色, Entry 3, 6, 8 がこげ茶色, Entry 7 が淡黄色を呈していた。本 LEP-AES 法による分析では濃厚な抽出原液をそのまま測定に供しており, 土壌の 1M HCl 抽出液には有機物の一部が溶出し¹⁶⁾, 有機物及び無機塩類の組成, 濃度等が試料間で異なることが予想される。しかし FA, FAAS 及び ICP-AES 法において Na を除き分析対象元素濃度が高く, 試料溶液は高倍率希釈して測定に供されるため, 標準添加法やマトリックスマッチングは行わなかった。Table 3 中には, FA 及び FAAS 法における Na, Mg, Ca 及

び Fe 定量分析精度も相対標準偏差として示している。これらの測定法では時定数 1.0 s 及び発光強度及び吸光度を 5 秒間積分したために R.S.D. % ($n = 3$) は 1.5 % 以下と良好であった。ICP-MS 及び ICP-AES 法においても, 少々例外を除き R.S.D. % ($n = 3$) は良好であった。LEP-AES では, 試料によっては分析値が FA, FAAS, ICP-MS 及び ICP-AES 法による測定値との差が 60 % を超えるものが存在するものの, Na, K, Mg, Ca の測定値は既往の分光分析法による測定値からおよそ ± 50 % 以内の結果が得られた。また各発光線の実強度と H 原子線を内部標準として解析した分析値は ± 25 % 以内であり, 元素種, 試料に依存するが内部標準法では R.S.D. % がおよそ 40 % 向上した。

4 結 言

以上, ポータブル液体電極プラズマ原子発光分光分析装置による四国山岳地帯の土壤塩酸抽出液の定量分析を行い, 最適印可電圧 600 V の測定にて地質による溶出成分の相違を確認した結果を報告した. 試料溶液は酸性水溶液であり, すべての発光スペクトル中に確認される H 原子発光線を内部標準として利用することにより各元素の定量精度が向上した. 今回行った土壤塩酸抽出液の簡易元素分析結果は地質と矛盾しない結果を示しており, かつ既往の FA, FAAS 及び ICP 法による定量値と比較しておよそ $\pm 50\%$ 以内の分析値を与えた. 以上より, 本 LEP-AES 法は現場での土壤浸出水の定性のみならず簡易定量分析にも適用可能であろう. なお, Table 3 Entry 2, 6 の Ca に対する LEP-AES, FAAS による分析では化学干渉を受けている可能性があり, LEP-AES 法を汎用的に利用するためには更なる研究が必要である.

謝 辞

四国地質に関する情報, 文献をご紹介いただいた徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部 村田明弘教授, 西山賢一准教授, ICP-MS 及び ICP-AES を測定していただいたサーモフィッシャーサイエンティフィック社に感謝いたします. 本研究は(独)科学技術振興機構の先端計測・機器開発事業の補助により行われた.

文 献

- 1) 今井昭二, 中尾佑子, 黒谷 功: 第 70 回分析化学討論会講演要旨集, p. 159 (2009).
- 2) 今井昭二: 四万十・流域圏学会誌, **9**, 63 (2010).
- 3) A. Iiduka, Y. Morita, E. Tamiya, Y. Takamura: *8th Int. Conf. Miniatur. System. Chem. Life Sciences (μ TAS2004)*, Malmö, Sweden, 423 (2004).
- 4) 熊井みゆき, 中山慶子, 古庄義明, 山本 保, 高村 禪: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **58**, 561 (2009).
- 5) 山本 保, 高村 禪: ぶんせき (*Bunseki*), **2009**, 32.
- 6) K. W. Jo, M. G. Kim, S. M. Shin, J. H. Lee: *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 011503 (2008).
- 7) H. Wu, J. Yu, J. Li, H. P. Wang, Y. B. Ying: *Spectrochim. Acta B*, **62**, 1269 (2007).
- 8) M. Banno, E. Tamiya, Y. Takamura: *Anal. Chim. Acta*, **634**, 153 (2009).
- 9) S. Kagaya, S. Nakada, Y. Inoue, W. Kamichatani, H. Yanai, M. Saito, T. Yamamoto, Y. Takamura, K. Tohda: *Anal. Sci.*, **26**, 515 (2010).
- 10) E. Hydayanto: Ph D thesis, Kyoto Univ., Japan (2008).
- 11) 山本 孝, 原田博規, 河合 潤, 山本 保, 高村 禪: 第 70 回分析化学討論会講演要旨集, p. 122 (2009).
- 12) 四国地方土木地質図編纂委員会: “四国地方土木地質図および解説書”, (1998), 国土開発技術研究センター.
- 13) 村田明広, 前川寛和: 自然科学研究 徳島大学総合科学部, **23**, 73 (2009).
- 14) 森清寿朗: 地質雑, **85**, 299 (1979).
- 15) M. Sakakibara, R. S. Hori, T. Murakami: *J. Geolog. Soc. Jpn.*, **99**, 831 (1993).
- 16) 平井昭二監修: “現場で役立つ環境分析の基礎 水と土壌の元素分析”, 日本分析化学会編, (2007), (オーム社).

Elemental Analysis of Leaching Solution from Soils in the Mountain District of Shikoku with a Handy-type Liquid Electrode Plasma Atomic Emission Spectrometer

Takashi YAMAMOTO¹, Isao KUROTANI², Ayumi YAMASHITA³, Jun KAWAI⁴ and Shoji IMAI¹

¹ Institute of Socio-Arts and Sciences, The University of Tokushima, 1-1, Minamijosanjima-cho, Tokushima-shi, Tokushima 770-8502

² Department of Regional Sciences, Graduate School of Integrated Arts and Sciences, The University of Tokushima, 1-1, Minamijosanjima-cho, Tokushima-shi, Tokushima 770-8502

³ Department of Mathematical and Natural Sciences, Faculty of Integrated Arts and Sciences, The University of Tokushima, 1-1, Minamijosanjima-cho, Tokushima-shi, Tokushima 770-8502

⁴ Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8501

(Received 26 July 2010, Accepted 3 September 2010)

The elemental analysis of a 1M hydrochloric acid leaching solution from soil samples in the mountain district of Shikoku was carried out by a portable liquid electrode plasma (LEP) atomic emission spectrometer. The contents of Na, K, Ca, Mg, Mn, and Fe were determined, and compared with those by flame photometry, flame atomic absorption spectrometry, ICP-MS and ICP-AES. The 600 V of the applied voltage was found to be suitable for the present sample solution at the use of a sample holder made of resin. The precision of the emission intensities for iterative measurements was improved by a normalization procedure with an emission line from the atomic hydrogen, and the relative standard deviations were ca. 20%. Results of quantitative analysis of soil-extracts by LEP atomic emission spectrometry were discussed based on geological data around the sampling area.

Keywords : liquid electrode plasma atomic emission spectrometry ; soil ; hydrochloric acid extraction ; internal standard.