

Title	固相抽出 / 液体電極プラズマ発光分析法による土壌中の鉛の定量
Author(s)	熊井, みゆき; 中山, 慶子; 古庄, 義明; 山本, 保; 高村, 禅
Citation	分析化学, 58(6): 561-567
Issue Date	2009-06
Type	Journal Article
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/8181
Rights	Copyright (C) 2009 日本分析化学会. 熊井 みゆき, 中山 慶子, 古庄 義明, 山本 保, 高村 禅, 分析化学, 58(6), 2009, 561-567.
Description	

技術論文

固相抽出/液体電極プラズマ発光分析法による土壤中の鉛の定量

熊井みゆき¹, 中山 慶子², 古庄 義明³, 山本 保^{®2}, 高村 禪¹

新しい原子発光分析である液体電極プラズマ法 (LEP-AES 法) は, 中央が絞られた小型容器 (横幅数 mm) に数十 μL の試料を入れ, そこに高電圧を印加する事でマイクロプラズマを発生させる方式である. ICP-AES 法と異なり, アルゴンガスや大電力を必要としないため, 小型化並びに可搬化が可能となり, 本法を応用したハンディ元素分析装置が開発された. 本研究では, 認証汚染土壤に含有されている Pb をハンディ元素分析装置で測定する事を目的として, 装置の性能評価を行った. 結果は波長 405.8 nm における検出限界が 1.3 mg/L, 相対標準偏差 (RSD) は 10% 以下, 直線性許容範囲は 2 桁と, ハンディ元素分析装置としては十分な性能であった. 汚染土壤は環境省告示第 19 号に準拠した方法で溶出液を作成し, 固相抽出により分離濃縮後, 測定を行った. 測定結果は 80.2 mg/kg (dry) であり, 認証値 82.7 ± 3.8 mg/kg (dry) の許容範囲内の値であった.

1 緒 言

1967 年, 高度成長期に発生した四大公害病が発端となり, 公害対策基本法 (現: 環境基本法) が制定された. 現はこの法律により定められた環境基準のうち, 水質及び土壤に対しては重金属類の基準が設けられている. 2006 年 (平成 18 年) 時点では, 水質汚濁に係る環境基準のうち, 人の健康の保護に関する環境基準 (健康項目) の公共用水域における達成率は 99% 以上であり¹⁾, 重金属類による水質汚染はほぼ無くなったと言える. その一方で, 土壤汚染に係る環境基準及び土壤汚染対策法の指定基準の達成率は低く, 環境省による 2005 年度の調査では 50% 未満であった¹⁾. 主に鉛, ヒ素, 揮発性有機化合物等が基準を超えた原因物質である. 2003 年に土壤汚染対策法が施行され, 事業者の自主的な調査や地方公共団体の条例の整備等に伴い, 調査事例が増加したためとされている. また, 東京都では 2005 年から土壤汚染対策の一環として, 汚染物質の分析費用の低減化及び調査期間の短縮化を目指し, 実用段階にある土壤中の有害物質について現場で迅速に分析できる技術 (簡易分析法) を公募している²⁾. このように, 重金属類による環境汚染は現在においても重要な問題であり, 現地で測定が可能な簡易型元素分析装置が求められている.

重金属類の分析方法は, 原子吸光分析法 (AAS 法), ICP

発光分析法 (ICP-AES 法) が一般的である. しかし, これらは初期費用や維持管理費が高く, 大型の装置であるために設置場所を要し, かつ専門的な技術者が必要である. したがって, 簡易分析装置には不向きである.

近年, マイクロプラズマによる原子発光分析の研究が注目を浴びている³⁾⁻⁷⁾. これらは発光部を小さくできるため, 簡易分析装置として現場分析の可能性を秘めている. 2004 年, 著者は新しい原子発光分析法である液体電極プラズマ発光分析法 (liquid electrode plasma atomic emission spectrometry: LEP-AES 法) を開発した⁸⁾⁹⁾. 本論文では, LEP-AES 法を用いたハンディー元素分析装置の性能を評価するため, Pb の標準液を用いた検量線の直線性を調べると共に, Pb の検出下限値を求めた. また, 土壤汚染対策法に定められた含有量試験に準拠した方法で調製した検液中の鉛について, 選択的な分離及び濃縮を行うために固相抽出を行った後, ハンディー元素分析装置により測定を行った結果を報告する.

2 原理と特長

LEP-AES 法の原理を Fig. 1 に示す. まず, 中央にくびれ (以降, 狭小部) を持つ容器に測定する電解質溶液を満たす. 両端に電圧をかけると, 狭小部で電界の集中, ジュール熱による溶液温度の急上昇が起こり, 気泡が発生する. 気泡の両端には溶液を通して電圧が印加され続けているので, 溶液が電極となって気泡内部にプラズマが発生し, 溶液中の原子がプラズマ中に入り元素特有の発光を生じる. 液体電極プラズマ法の名前は, 溶液を電極として利用している事から命名した.

本法では原子発光部の小型化が可能であり, ガス供給や

¹ 北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科: 923-1292 石川県能美市旭台 1-1

² 株式会社マイクロエミッション: 923-1211 石川県能美市旭台 2-13 いしかわクリエイトラボ

³ ジーエルサイエンス株式会社: 163-1130 東京都新宿区西新宿 6-22-1

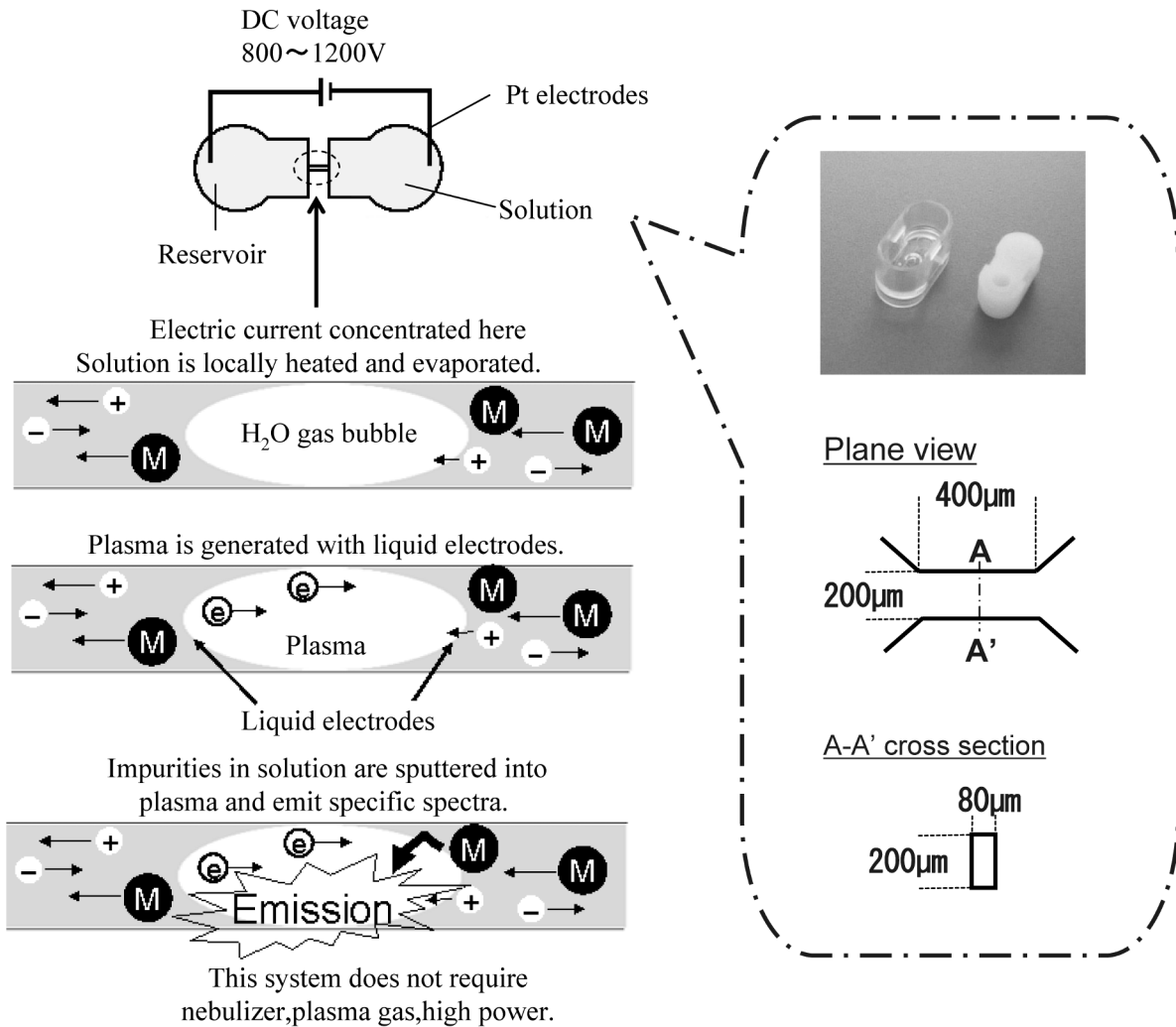


Fig. 1 Principle of liquid electrode plasma atomic emission spectrometry

大電力を必要としない。この原理により重量 1.4 kg、乾電池駆動の小型分析装置（マイクロエミッション製，MH-5000）を実現できた。この LEP-AES 装置は，AAS や ICP-AES と比較して初期費用やランニングコストが低く，専門的な知識が無い人でも操作は可能である。持ち運び可能であり，現地で分析する事ができる。試料量は数十 μL で十分であり，検出下限は，Pb, Cd, Ag, Na については 1 mg/L 以下である¹⁰⁾。標準仕様で 200~800 nm の波長範囲の発光を同時に観測でき，複数元素の同時分析が可能である。

3 実 験

3.1 器具及び装置類

本実験は，現場での分析を考慮して以下の器具及び装置を用いた。

3.1.1 検液作成時に用いた器具及び機器 検液作成に用いた器具類は，メスシリンダー（50 mL），ポリプロピレン製容器（50 mL），オールプラスチック注射筒（60 mL），0.45 μm ディスク型メンブレンシリレンジフィルター，

広口瓶（100 mL，250 mL）及び洗瓶である。

3.1.2 固相抽出操作に用いた器具 固相抽出操作に用いた器具類は，メスシリンダー（50 mL），固相抽出カラム（SPE カラム）10 mL 用アダプター，オールプラスチック注射筒（25 mL），マイクロピペット（100~1000 μL ），マイクロピペット用チップ（100~1000 μL ），1.5 mL マイクロチューブ，チューブ立て，15 mL プラスチック製遠沈管，遠沈管立て，廃液容器である。固相抽出分離剤は，Pb に対する選択性に優れた分離濃縮キット（ジーエルサイエンス製，Meta SEP AnaLig^{®11)} Pb-01，充填量 100 mg/10 mL 容器）を使用した。

3.1.3 測定に用いた器具及び装置 分析に用いた器具はマイクロピペット（100~1000 μL ），マイクロピペット用チップ（100~1000 μL ）である。試料用小型容器は射出成形により作られた樹脂製のもの（マイクロエミッション製，LepiCuve-01，10 mm \times 20 mm \times 10 mm）を使用した。

分析に用いた装置は，簡易導電率計（堀場製作所製，



Length: 204mm
Width: 105mm
Height: 114mm
Weight: 1.4kg

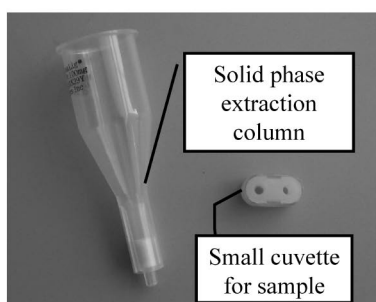


Fig. 2 Ultra compact elemental analyzer and solid phase extraction column

B173, 乾電池駆動), LEP-AES 装置 (マイクロエミッション製, MH-5000, AC アダプター又は乾電池駆動), ノートパソコンである.

測定条件に関しては, 印加電圧や酸濃度 (電気伝導率) の増加に伴って発光量は高くなる傾向にあるが, 同時にプラズマ発生による試料用小型容器へのダメージが大きくなるため, それらを考慮して各実験により変更した.

LEP-AES 装置及び SPE カラムを Fig. 2 に示す.

3・2 試薬及び試料

装置性能を評価するための Pb の標準液は, 関東化学製の化学分析用鉛標準液 (1000 mg/L) を使用した. 濃度は 1~100 mg/L とし, 標準液中の硝酸濃度を 0.1 M に調製した.

土壤含有量試験の検液作成には, 関東化学製の原子吸光分析用の塩酸を 1 M の濃度に調製して使用した. 標準液の Pb 濃度は 1~10 mg/L とし, 含有量試験の検液と同様に 1 M 塩酸とした. 固相抽出の溶離液は, SIGMA 製のエチレンジアミン四酢酸 (以下 EDTA とする) を 0.03 M の濃度に調製した. その際 pH を 10~11 に保つため, 関東化学製の原子吸光分析用アンモニア水 (25.0%) 及び和光純薬製の塩化アンモニウム (特級) で調製した緩衝液を添加した.

土壤代替試料として, NMIJ CRM 7302-a 海底質 (有害金

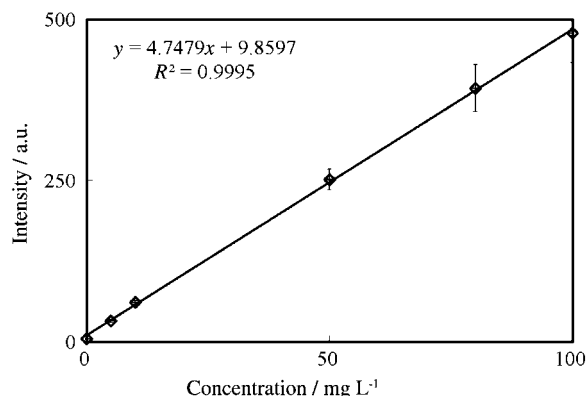


Fig. 3 Calibration curve of Pb in 0.1 M HNO₃

属分析用) を用いた.

3・3 土壤含有量試験の検液作成

土壤含有量試験の検液は, 公定法 (環境省告示第 19 号に定められた方法¹²⁾) に準拠した方法により調製した. ただし, 試料及び塩酸の量を変更し, 溶出時間を短縮するために加熱操作を行った. 詳細は下記の通りである. まず, 50 mL のポリエチレン製容器に土壤試料 0.6 g を採取し, 1 M 塩酸 20 mL を加えた. 次に小型加温装置により 70℃ に加熱し, 小型振とう機にて 30 分間振とうさせた. しばらく放置後, 上澄み液を 0.45 μm ディスク型メンブレンフィルターで濾過して検液とした. この検液を固相抽出法により 10 倍濃縮し, 測定を行った.

4 結果及び考察

4・1 LEP-AES 装置の単体性能評価

本実験における印加電圧は 800 V とした. 電圧印加は連続ではなくパルス印加とし, 1 パルスの幅は 3 msec, パルス間隔は 5 msec で, 10 パルスを連続印加し, この間の発光量を更に 50 回平均した値を一つの測定値とした.

検量線を Fig. 3 に示す. 検量線の直線性許容範囲は約 2桁であり, 相関係数は 0.9995 と良い結果が得られた. 相対標準偏差 (RSD) は, すべての濃度において 10% 以下であった. またブランクの 3σ から求めた検出下限値は, 1.3 ppm であった. 簡易分析装置としては, 十分な性能であると言える.

4・2 固相抽出

固相抽出に用いる, Meta SEP AnaLig® Pb-01 の推奨使用法は以下の通りである. まず, 純水 (又は希釈した酸) 20 mL でコンディショニングを行った後, 試料を 1 滴/秒の速度で通液する. 洗浄のために純水 20 mL を通し, pH 緩衝液を添加した EDTA 溶液により溶出液を測定対象とする.

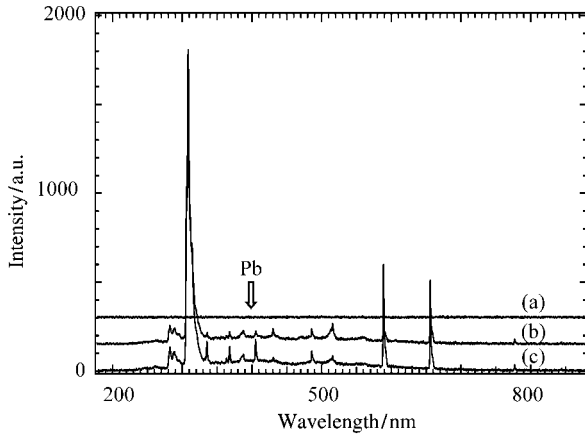


Fig. 4 Emission spectra from the eluates in various rinsing condition ; (a) 6 mL water, (b) 50 mL water, and (c) 6 mL water/10 mL 25% ammonium solution/10 mL water

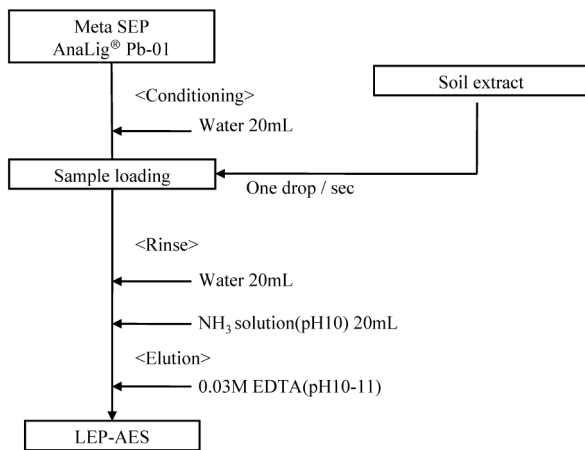


Fig. 5 Separation procedure for Pb in soil extract using solid phase extraction

本実験環境に適するよう、上記の推奨使用法を参考に、条件の検討を行った。

4・2・1 抽出液のpH濃度に対する検討 1 M塩酸を試料として、上記の方法により固相抽出操作を行ったところ抽出液のpHは4.50～6.96と操作ごとに差が認められた。これは、操作における洗浄過程（リンス過程）が不十分であり、試料中の酸が固相に残っていたためである。

3・1で述べたように、LEP-AES装置の発光量は溶液の電気伝導率に依存する。電気伝導度が高い方が発光量は強い傾向にあり、酸性又はアルカリ性で、pHが安定していることが望ましい。一方、溶離液に用いたEDTAは目的元素と金属錯体を生成するが、pHによってキレート生成時における水素イオンの放出が異なる。そのため回収率の観点からは、最も錯生成能が高いpH 10.0付近が良い。そこで、本法に適したリンス条件の検討を目的として、(a) 6 mL 純

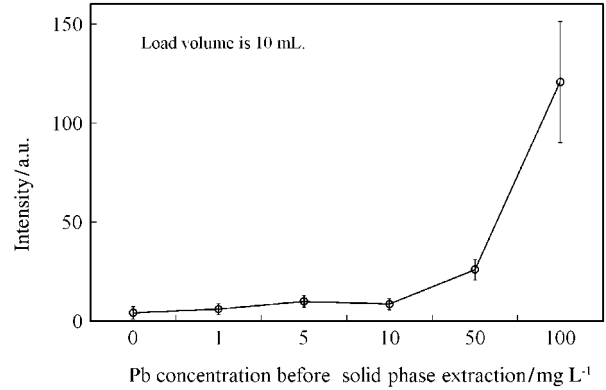


Fig. 6 Determination of breakthrough point for SPE column used in measurement

水、(b) 50 mL 純水、(c) 6 mL 純水、10 mL の25% アンモニア水、10 mL 純水の3通りの方法でリンスを行った。固相通過後のリンス液のpHは、(a)、(b)、(c)の各条件で、それぞれ1.4、7.5、11.0であった。また最終抽出液スペクトルに現れる405.8 nmのPbピークの大きさをLEP-AES装置を用いて比較した。印加電圧は1000 Vとし、それ以外は4・1と同様の測定条件とした。得られたスペクトルをFig. 4に示す。ピークは(c)で最も大きくなり、(a)ではその存在が確認できなかった。この結果から、リンス過程では固相に酸が残らないように、純水の後にアンモニア水でも洗浄を行うこととし、またEDTA溶液のpHは10.0に調整した(Fig. 5)。このアンモニア水は100倍希釈によりpHを10に調整した液を使用した。

4・2・2 破過実験及び抽出量の確認 次に固相の破過実験と、溶出に必要な溶離液量の検討を行った。分析にはLEP-AES装置を用い、測定条件は4・2・1と同様とした。ただし、測定値は10回分の平均値とした。吸着量実験の結果をFig. 6に示す。固相100 mgに対し100 mg/Lの濃度のPbを10 mL通した場合、通過液においてPbが確認された。この実験条件において、固相100 mg当たり1 mg以上のPbを吸着させると破過に至ると言える。

Fig. 7は、抽出液量の実験結果である。上記で破過に至った100 mg/Lと、十分に薄い3 mg/Lの2通りの濃度に対して、溶離に必要な量を求めた。Pb濃度が100 mg/Lの場合は溶離液1.5 mLで、3 mg/Lの場合は溶離液1 mLで、Pbは溶出されていた。後者の場合、わずか10 mLの試料からでも10倍濃縮できた。LEP-AES装置は数十μLの溶液量で測定が可能であるので、上記の抽出量1 mLは測定に十分な量である。

4・2・3 固相抽出の再現性 Fig. 5の方法により2、4、6、8、10 mg/Lの濃度を10倍濃縮し、各濃度における固相抽出の再現性について確認を行った。濃度ごとの抽出は3回行い、それぞれの溶液についてLEP-AES装置により測

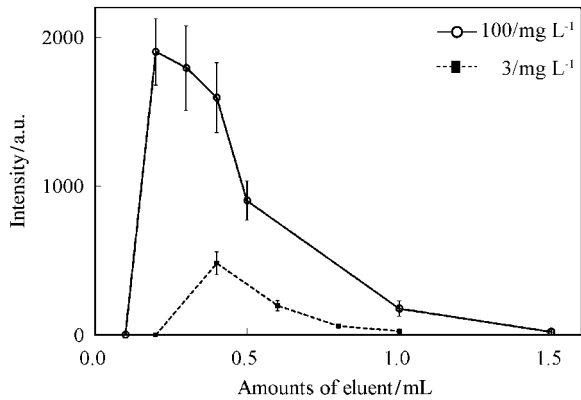


Fig. 7 Fraction profile of elution

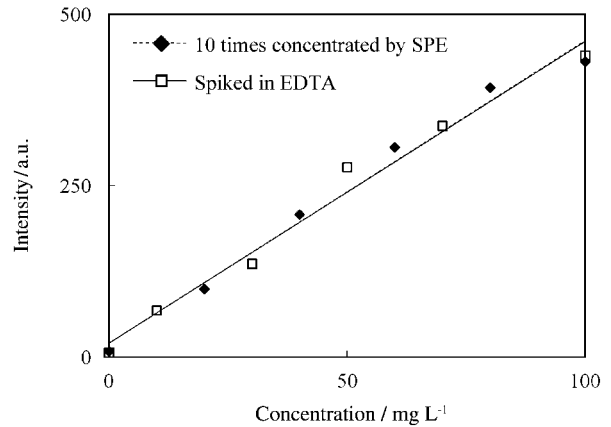


Fig. 9 Comparison of the intensities between 10 times concentrated sample by SPE and standard solution directly spiked in EDTA solution

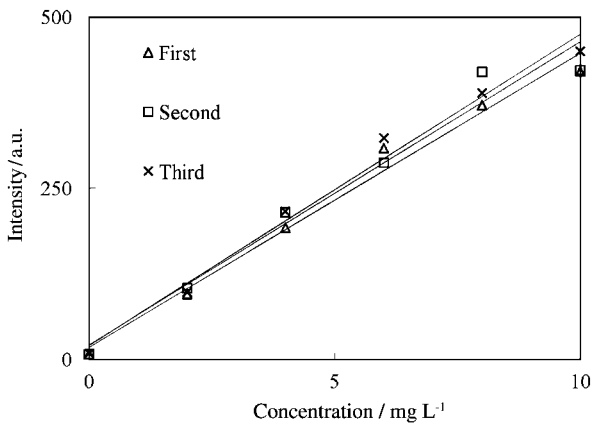


Fig. 8 Reproducibility of calibration curve

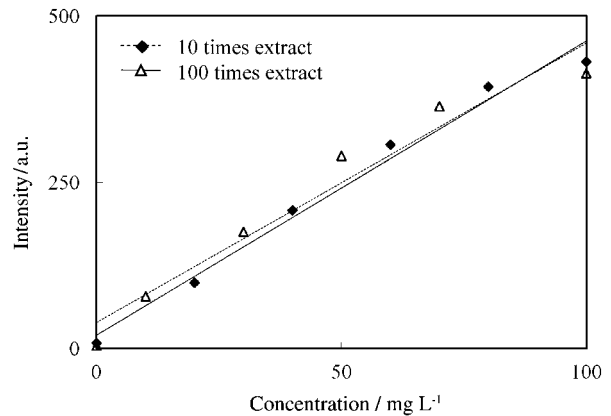


Fig. 10 Comparison of two extracts which were concentrated by 10 times and 100 times

定を行った。測定条件は4・2・1と同様とした。結果をFig. 8に示す。RSDは装置による影響も含め、3.83～6.48%と良好な数値であった。また得られた結果から検量線を作成したところ、相関係数は0.9850～0.9930といずれも直線性が良いことが分かった。

4・2・4 疑似抽出液と固相抽出液の比較 次に疑似抽出液と10倍濃縮を行った固相抽出液について、検量線を作成し比較を行った。検量線の濃度範囲は、0～100 mg/Lとした。疑似抽出液は固相抽出を行わず、Pb標準液を溶離液に添加する事で調製した。また固相抽出液の検量線は、4・2・3の各濃度における3回測定の平均値により作成した。結果をFig. 9に示す。2種類の抽出液により作成した検量線は、傾きと切片ともほぼ同じ値であった。したがって、実試料において測定を行う際、標準液の固相抽出による濃縮を省略しても差し支えが無いと言える。またこの実験により、Pbの回収率が高い事が示唆された。

4・2・5 10倍及び100倍濃縮液の比較 100倍濃縮液についても、0～100 mg/Lとなる濃度範囲において、検量線を作成し、4・2・4の10倍濃縮液の結果と比較した。結果

をFig. 10に示す。この実験においても2種類の検量線はほぼ重なっており、濃縮倍率の違いによる回収率の差は少ない事が示唆された。

4・3 認証物質のPb含有量測定

CRM 7302-aを、3・3で述べた方法により溶出し、Fig. 5に示した方法で固相抽出を行った。濃縮率は10倍とした。Fig. 11は、固相抽出前の検液と抽出後の濃縮液について、LEP-AES装置により測定を行い得られたスペクトルである。固相抽出前の検液は印加電圧を800 V、抽出後の濃縮液は1000 Vとし、それ以外は4・2・1と同条件とした。検液に比べ濃縮液のスペクトルは、Na, K, Ca等のピークが減少し、Pbのピークは増大した。Fig. 11の結果と4・2・4及び4・2・5の検量線(10倍濃縮液)から算出されたPbの含有量は80.2 mg/kg (dry)となり、試料の認証値82.7 ± 3.8 mg/kg (dry)の許容範囲内の値であった。

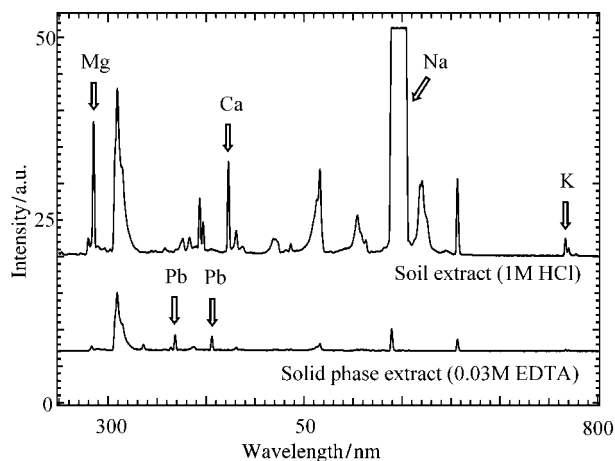


Fig. 11 Comparison of the spectra with and without solid phase extraction

5 結 言

Pbの測定における本 LEP-AES 装置単体の RSD は 10% 以下であり、検出下限値は 1.3 mg/L であった。簡易型元素分析装置として十分な性能を有していると言える。また、固相抽出法は、目的元素の濃縮とマトリックスの分離を同時に行う事ができるため、本装置の前処理法として適している。認証汚染土壌を用いた土壌含有量試験では、測定値は認証値に近い結果が得られた。

LEP-AES 法は歴史の浅い分析法である。したがって、いまだに解明されていない点も多く、また、実測定への応用例も少ない。これから様々な研究及び検討を重ねる必要性があるが、将来的に有望な分析法であると思われる。

文 献

- 1) 環境省編：“平成 20 年版環境・循環型社会白書”，
<<http://www.env.go.jp/policy/hakusyo/h20/pdf/2-3.pdf>>, (2009.2.13 アクセス).
- 2) 東京都：<<http://www.metro.tokyo.jp/INET/BOSHU/2007/06/22h6b100.htm>>, (2009.2.13 アクセス).
- 3) R. K. Marcus, W. C. Davis : *Anal. Chem.*, **73**, 2903 (2001).
- 4) J. L. Venzie, R. K. Marcus : *Anal. Bioanal. Chem.*, **381**, 96 (2005).
- 5) 斎藤 望, 角川 淳, 中釜達朗, 内山一美 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **56**, 729 (2007).
- 6) J. A. C. Broekaert : *Nature*, **455**, 1185 (2008).
- 7) K. Jo, M. Kim, S. Shin, J. Leea : *APPLIED PHYSICS LETTERS*, **92**, 011503 (2008).
- 8) A. Iiduka, Y. Morita, E. Tamiya, Y. Takamura : *Proc. μTAS2004*, **1**, 423 (2004).
- 9) 山本 保, 高村 禅 : ぶんせき (*Bunseki*), **2009**, 32.
- 10) マイクロエミッション：<http://www.microem.co.jp/products/pdf/MH-5000_measurement_range.pdf>, (2009.2.13 アクセス).
- 11) 古庄義明, 小野壮登, 山田政行, 大橋和夫, 北出崇, 栗山清治, 太田誠一, 井上嘉則, 本水昌二 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **57**, 969 (2008).
- 12) 土壌含有量調査に係る測定方法を定める件 (平成 15 年 3 月 6 日, 環境省告示 19 号).

Quantitative Determination of Lead in Soil by Solid-Phase Extraction/ Liquid Electrode Plasma Atomic Emission Spectrometry

Miyuki KUMAI¹, Keiko NAKAYAMA², Yoshiaki FURUSHO³,
Tamotsu YAMAMOTO² and Yuzuru TAKAMURA¹

¹ Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1, Asahidai, Nomi-shi, Ishikawa 923-1292

² Micro Emission Ltd., Ishikawa Create Lab, 2-13, Asahidai, Nomi-shi, Ishikawa 923-1211

³ GL Sciences Inc., 6-22-1, Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 163-1130

(Received 13 December 2008, Accepted 9 March 2009)

Recently, environmental pollution by toxic metals, such as Cd, Pb, Cr, and so on, is getting increasingly worse. In order to increase measurement chances, a portable elemental analyzer is expected to be developed. Conventionally, the measurement of trace metals in environmental pollution was done by atomic absorption spectrometry (AAS), or inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). However those instruments are very expensive, and require a large amount of Ar gas, a nebulizer, and a high power source, and is thus not suitable for portable use. Liquid electrode plasma atomic emission spectrometry (LEP-AES) is a novel atomic emission spectrometry, where a sample solution is put into micro channel whose center is made to be narrower. A high voltage is applied to the solution from both ends, and then a micro-plasma is generated in the channel. This technique is different from ICP-AES due to the following points: it doesn't require a plasma gas or a nebulizer, and an ultra compact and portable element analyzer can be made. In this study, the performance of this analyzer was investigated with a solid phase extraction (SPE) method to measure the Pb concentration in soil. At first, the basic performance was confirmed without SPE. In the result, it is found that the limits of detection (LOD) for Pb by this system is 1.3 mg/L at 405.8 nm, the relative standard deviation is under 10%, and the calibration curve has good linearity at a Pb concentration of less than 800 mg/L. Those values are good enough to measure Pb in soil. Next, heavy metals in standard soil sample (sea bottom material) were extracted into water by the official method. Lead in the extract was separated from other elements by solid-phase extraction, and was then concentrated. By measuring the SPE elution using the LEP-AES system, the original concentration of Pb in the soil was determined to be 80.2 mg/kg (dry), which was close to the certificated value of the soil of 82.7 ± 3.8 mg/kg.

Keywords : microplasma ; portable analyser ; atomic emission spectrometry ; environmental analysis ; Pb in soil.