

## 多元素同時分析システムによる微量金属元素の定性および定量分析

小島 紀徳<sup>\*1</sup>, 加藤 茂<sup>\*2</sup>

Qualitative and quantitative analysis of trace metals by the simultaneous multi element analysis system

Toshinori KOJIMA<sup>\*1</sup>, Shigeru KATO<sup>\*2</sup>

(Received September 27, 2007)

### 1. はじめに

エネルギー関連技術, 機能性材料, 環境問題対策技術, バイオテクノロジー等に関する研究・開発における進展はめざましく, 研究実施に伴う化学分析には迅速, 高感度および高精度の装置が必要とされる。しかしながら, それらをすべて具有する分析装置はなく, いくつかの分析機器をシステムとして有機的に組み合わせ, それぞれの特徴を活かした分析法をとる必要がある。そこで, あらゆる固体および液体試料 (固体試料を溶解する場合を含む) を系統的かつ迅速に分析することに主眼をおき, 本装置では固体試料定性(半定量)分析システムとして「蛍光X線分析装置 (EDX)」、液体試料定量分析サブシステムとして「高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)」、極低濃度試料定量分析サブシステムとして「高周波誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)」の3つのサブシステムを構成した。

石炭やゴミおよびそれらの燃焼灰, セラミックス等の固体の主要元素組成については, 簡易的手法としてまずEDXで半定量的に迅速分析する。この結果を踏まえ, 酸分解後, ICP-AES および ICP-MS を用いて詳細な組成分析を行う。生体の活性発現に必須な微量元素については, 生物試料から水および有機溶媒で抽出した試料を分析する。極微量な有害元素・生物活性元素, あるいは高純度試料中の極微量汚染元素については, 高感度 ICP-MS が適する一方, シリカ溶解に用いる弗酸残留試料あるいは有機溶媒試料には高精度 ICP-AES が対応する。そのほか元素毎に分析妨害元素が異なり, 併用する必要がある。金属錯体組成測定には汎用性の高い ICP-AES が, また多孔室内金属分布には EDX が最も適する。

### 2. 多元素同時分析システムの装置と原理

本装置の特徴は, 目的に共通性があるが原理や対象が異なる機器を組み合わせ, システムとして構築している点であり, 試料の性状と目的に応じた最適な分析が可能となり, あるいは分析結果を総合的に解析することでより豊富な情報を得られることである。また, 本装置は上記のような特徴を持たせることにより, より汎用性が高まり, その結果専門分野が異なる多くの研究者が共同利用することが可能となったものである。

以下に, 本装置を構成する3つのサブシステムについて, 簡単に原理を紹介する。

#### 2.1 エネルギー分散形蛍光X線分析装置 (EDX-800)<sup>1)</sup>

蛍光X線分析装置には, 分光器を用いる「波長分散方式」と, X線エネルギーに対して分解能の高い検出器を用いる「エネルギー分散方式」とがある。本研究室の所有する蛍光X線分析装置は後者であり, こちらは前者と比べ装置が小型で安価, そして操作性に優れているといわれている。また試料は, 固体に限らず液体でも分析が可能である。基本構成を Fig. 1 に示す。

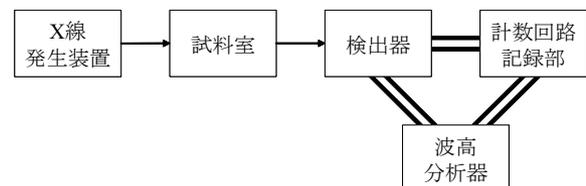


Fig.1 Basic constitution of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer

X線発生装置より発生した一次X線を試料に照射することで, 元素毎に特有のX線(蛍光X線)が発生する。このX線の波長により元素が定性され, 強度により濃度

\*1: 物質生命理工学科 教授 (Professor, Dept. of Material and Life Science) kojima@st.seikei.ac.jp

\*2: 物質生命理工学科 助手 (Research Associate, Dept. of Material and Life Science)

が定量される。Fig. 2 には本研究室所有の EDX-800 の写真を示す。



Fig.2 Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (EDX-800)

## 2. 2 高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (ICP-AES)<sup>2)</sup>

高周波誘導結合プラズマ (ICP) では、トーチ外側に取り付けられたコイルに高周波を流すことにより発生する電界に、アルゴンガスを流しドーナツ状のアルゴンプラズマを作る。ここにキャリアガスと共に溶液試料を導入すると、プラズマのエネルギーにより元素 (原子) が励起される。このイオン化された元素 (原子) が、元のエネルギー準位に戻る際に発光線 (スペクトル線) を放出、その波長より元素を定性、また強度より濃度を測定する。Fig. 3 には本研究室所有の ICPS-7500 装置を示す。原理は Fig. 4 右ラインに示す。



Fig.3 Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICPS-7500)

このイオン化された元素 (原子) が、元のエネルギー準位に戻る際に発光線 (スペクトル線) を放出、その波長より元素を定性、また強度より濃度を測定する。Fig. 3 には本研究室所有の ICPS-7500 装置を示す。原理は Fig. 4 右ラインに示す。

## 2. 3 高周波誘導結合プラズマ質量分析装置 (ICP-MS)<sup>3)</sup>

ICP を用いるところまでは 2. 2 で述べた通りである。Fig. 4 左ラインに示すように、本装置では質量分析装置を用いる点で 2. 2 とは異なってくる。ここでは、イオン化された原子および分子の電場、磁場中での運動が質量によって異なることを利用して質量分離した信号強度を測定して質量スペクトルを得る。本装置では四重極質量

分析計を用いている。これは、四重極電極 (4 本のポール) に、イオンレンズから出射されたイオンが中心軸 (Z 軸) に沿って電極間を通過、その際の振幅が特定の質量と電荷の比 ( $m/z$ ) を持つ時だけは大きくなり安んずる振動をして電極間を通り抜けることができる (Fig. 5)。これにより、質量によるイオンの選別が行われる。この分離されたイオンをパルスあるいはアナログ検出方式で読み取り可能な信号に変換され、これを直流電圧に変換した状態でイオンカウントして定量する。(Fig. 6 は本研究室所有の ICPM-8500)

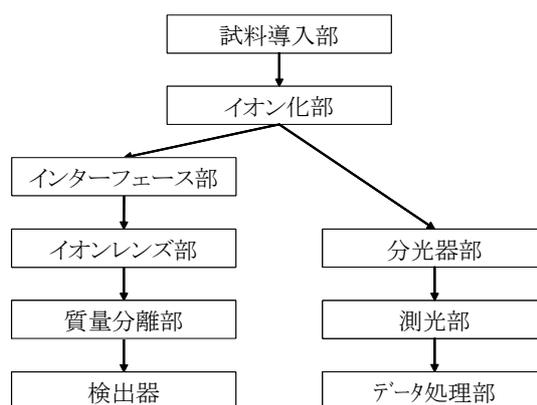


Fig.4 Basic constitutions of inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES, bottom right) and inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS, bottom left)

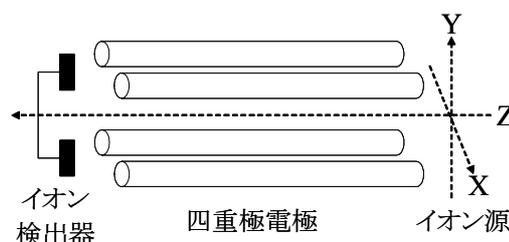


Fig.5 Mass filter of quadrupole



Fig.6 Inductively coupled plasma mass spectrometer (ICPM-8500)

### 3. 応用例

#### 3.1 光触媒材料組成測定への適応例

水質汚染の浄化技術開発が求められている中で、近年注目されている光触媒による浄化法に着目した研究が、本研究室にて進められている。光触媒とは、光を吸収してエネルギーの高い状態となり、そのエネルギーを反応物質に与えて化学反応を起こさせる物質のことである。主な機能として、壁などの汚れの分解、細菌の繁殖を防ぐ抗菌性、悪臭の分解、大気浄化、工場排水の浄水などが挙げられる。ここ何十年もの間、飲み水を無毒化することを目的として、様々な毒性有機化合物の光触媒分解に関する研究が行われてきた。

有機汚染物質を含む水溶液への半導体を用いた光照射は、これらの汚染物質を破壊することが出来るレッドボックス環境を作る<sup>4)</sup>。光触媒の中でも、酸化チタンには安全性、効率性、無害、低コストという、他のものを越える大きな利点がある。更に、酸化チタンのバンド間エネルギーは比較的小さいため、太陽光でも光源としての役目を果たすことが出来る<sup>5)</sup>。

光触媒を用いた水浄化では、酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) 微粉末を水中に投入する。しかしこの方法の欠点として、処理後の触媒の回収が困難であることが挙げられる。そこで、光触媒に磁性を持たせ、磁気を利用して分離を行うことにより、光触媒は高い光触媒活性を保ったまま、磁力を用いて高確率で分離が可能となる、というシステムを提案した。

強い磁性を持つマグネタイト(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)を核とし、その周りを酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) でコーティングした磁性を持つ光触媒粒子を調製した。さらに酸化チタンとマグネタイトの接触による悪影響を軽減させるために酸化チタンとマグネタイトの間にシリカ層 (SiO<sub>2</sub>) を挿入した合成物を調製した。この元素分布を示す (Table 1)。この定性および定量分析には、EDX-800 を用いた<sup>6)</sup>。本実験結果は、核となるマグネタイトの直径による元素比の違いを示している。

Table 1 Chemical compositions of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> of same silica content but different magnetic diameter<sup>6)</sup>

Core (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) Diameter (μm)	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	wt%		
< 25	46.45	13.36	40.19
25-45	41.94	14.34	43.72
45-75	37.46	13.46	49.08
75-106	42.40	13.06	44.54
106-150	33.85	13.25	52.90
150-180	37.03	12.40	50.57

本稿ではこの光活性についてのさらなる報告は行わないが、著者らが開発した磁性光触媒が、どのような製造条件で最も優れた光触媒活性を示すか、という検討をさらに進めているところである。

#### 3.2 土壌中および水中塩類測定への適応例<sup>7)</sup>

地球規模での問題となっている温暖化原因物質である二酸化炭素を、乾燥地における大規模植林により陸上固定する技術の確立に向けた研究が進められている<sup>8)</sup>。乾燥地に降る貴重な降雨を有効に利用するために、不透水層破壊による土壌構造改善技術の導入、および土盛りによる堰 (Bank) を築いた西オーストラリア州レオノラ近郊を対象とした土地にて、植林実証試験が行われている。集水技術導入後の塩類の供給、蓄積の変化に焦点をあて、Bank 内の土壌および雨水、表面流出水、灌水の化学性評価から、集水に伴う塩類集積状況の把握を行った結果を報告する。

土壌 (2002 年 7 月, 2004 年 3 月採取) の水溶性イオンおよび表面流出水・地下水・雨水 (2002 年 7 月) の各測定を行った。土壌水溶性イオン測定は、土壌と蒸留水 (質量比 1 : 5) の混合液を常温で 6 時間振とうすることにより抽出をした上澄みを、ICP-MS を用いて測定した。各種サンプル水についても、ICP-MS により定量分析を行った。Table 2 には、各サンプル水に含まれる塩類の測定結果を示す。これより、灌水に利用した地下水に含まれる塩類濃度が、雨水や表面流出水に比べて高い傾向があることが明らかとなった。また、このサイトで植林を開始した 1999 年 7 月から今回土壌の塩類測定を行った 2004 年 3 月までにサイト内に供給された全水量と、全供給塩類量を計算した (Fig. 7)。この結果より、この 57 ヶ月間に Bank 内へ供給された水の大部分が、雨水からの供給であったことが分かる。Bank 内への塩類供給は、Na, Mg, Ca については地下水による灌水から、K および P については雨水からの供給が、最も多いことが明らかとなった。

Table 2 Ions concentration in each water (measured in July 2002)

	Ions concentration in each water				
	ppm				
	Na	Mg	K	Ca	P
Rainfall	2.20	0.45	1.76	0.92	0.27
Groundwater	211.00	36.00	3.00	44.00	0.01
Runoff water	2.90	0.64	5.30	1.20	0.00

Fig. 8 には、2002 年 7 月と 2004 年 3 月に採取された土壌の水溶性イオン測定結果を示す。この中で Pond とは、Bank 内にさらに土盛りにより造成された、植樹エリアである。この Pond 内の樹木直下土壌と植樹外裸地部土壌、

Pond 外裸地部土壤から採取された表面土壤の平均値を示す。また、土壤水溶性イオン濃度は、単位土壤重量あたりの濃度に変換して示している。この結果より、集水による塩類集積が考えられる Pond 外土壤では、Ca を除く Na, Mg, K の含有量が多くなった傾向が見られた。Pond 内では裸地部土壤ではいずれの元素も含有量が少なくなっているが、樹木根元土壤では Na を除く全ての元素で多くなっていた。塩害発生の主要原因と考えられる Na の上昇がほとんど見られず、その他の元素を見ても最も塩類濃度上昇が大きかった樹木根元土壤の K で約  $10\mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{y})$  と非常に蓄積速度は遅いといえ、樹木が成木に成長するまでに要するといわれている 20 年では、あまり影響が無いと考えられる。

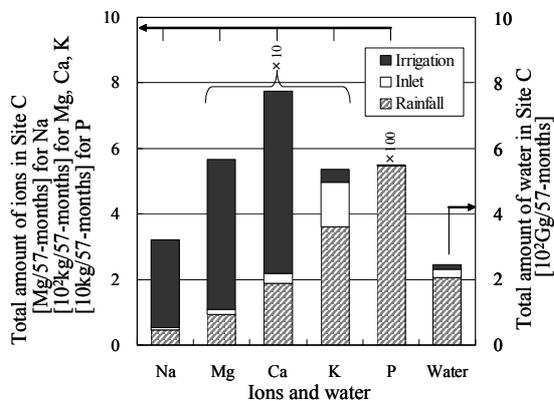


Fig.7 Ratio of ions and water resources into Site C between July 1999 and March 2004

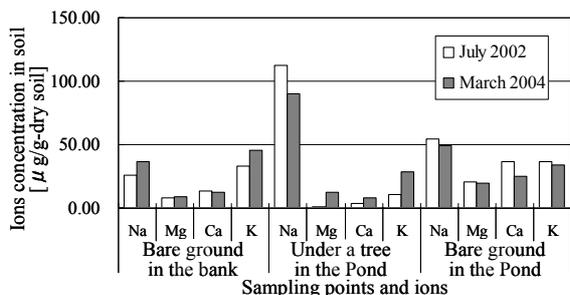


Fig.8 Comparison between July 2002 and March 2004 of concentrations of water-soluble ions at each point

西オーストラリア州パース近郊の荒漠地でも、植林実証試験が行われている。その対象地の一つ Tammin サイトは、他サイトと比べ塩類化が進んでいる。このサイトの土壤を、(1)と同様の水溶性イオン測定と併せて交換性陽イオン測定を行った(2004年3月採取)。水溶性イオンが「土壤に吸着しているイオンのうち、植物の利用可能な状態で土壤水分中に溶け出すイオン」という形態であるのに対し、交換性陽イオンとは「土壤に吸着している最大の陽イオン量」と考えられている。これは、土

壤と抽出液である酢酸アンモニウム(1M)溶液を質量比1:20で混合し、常温で1時間振とうすることにより抽出した。なお、上澄み液を取り出した土壤を、再度酢酸アンモニウム溶液と混合して振とうする操作をさらに2回、計3回行った。抽出溶液はICP-AESを用いて定量分析した(Fig. 9)。いずれも、表層土壤から抽出された交換性陽イオンの結果である。この結果からも、樹木が生育する土壤中にはCaが多く吸着されていることが確認された。

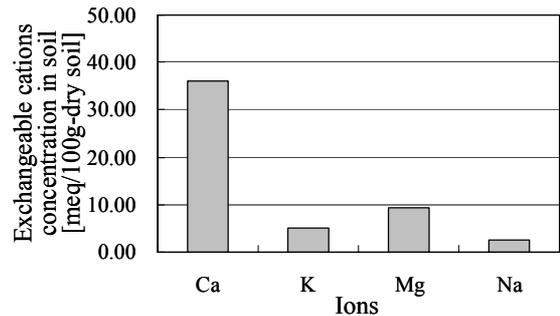


Fig.9 Exchangeable cations of concentration in soil at surface

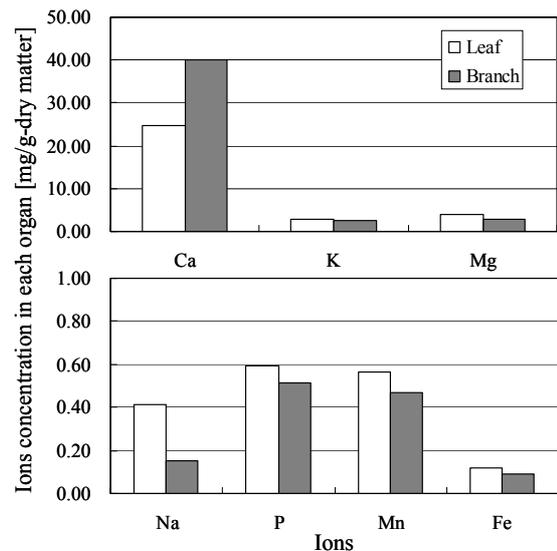


Fig.10 Ions concentration in each organ of *E. camaldulensis*

### 3. 3 植物内元素測定への適用例<sup>9)</sup>

前述のサイト(3.2.1(1))の樹木は、いずれも1999年7月植樹された。これらの樹木が、どれだけの塩類を蓄えているかについて、2002年3月に対象地の優先種である *Eucalyptus camaldulensis* よりサンプルの採取を行い、測定した。サンプルは、採取後に恒温層を用いて十分に乾燥した葉と枝を用いた。これらをブレンダーにより粉末にし、硝酸および過塩素酸を用いた酸分解を行って溶解した。この溶液を、ICP-MSにより定量分析を行った。Fig. 10は単位重量あたりに含まれる各塩類濃度である。下のグラフに示している4元素は濃度が低いため、分析

の際の希釈率を上グラフの3元素の500倍に対して10分の1の50倍にして行った。この結果より、蓄積が容易なCaが葉、枝共に最も多く存在していた。その他の塩類は、特に枝と比べて葉に多く含まれている傾向が見られた。3.2.1(1)に示した土壌水溶性イオンとの関連を見ると、土壌中には多く存在していたNaが樹木内の蓄積量は多くないことが確認された。

### 3. 4 その他の応用事例

これまでに述べてきた本装置システムの応用事例に加え、特に導入初期には、元々導入時に予想されていた様々な用途に使用されてきた。

例えば太陽電池用高純度多結晶シリコン中の微量元素、都市ゴミ焼灰を埋め立てた土壌中での微量元素の挙動、もちろんその解析の基礎となる灰組成分析、あるいはこの灰をセメント原料として用いた場合のこれらからの元素の溶出性等々である。

これらのテーマについてはそれぞれ重要な成果を上げ、既に論文として公表されたものも多い。今回はこれらを詳細に記述することは避けるが、詳細については、小島のHP中に記載した、発表論文リストを参照頂ければ幸いである。

### 4. まとめ

サンプルの主要構成元素の同定と組成の決定、さらにその中に存在する微量元素量の定量は、そのサンプルの有する化学的特性を定めるという意味から言えば最も基本となる事項である。もちろん本システムを構成する3装置ではわからない点もある。例えば、CHNSといった有機化合物を構成する元素についてはこの3装置では力不足ではあるが、3.で示した例でもわかるように、他の装置あるいは実験を加えることで、総合的な知見が得られるものである。本装置導入時には、むしろその他の利用事例に記載した様な用途「しか」想定していなかったが、その装置の利用実績が積み重ねられるに従い、様々な成果が得られつつあり、導入の目的は十分達成出来たものと考えている。

### 参考文献

1. 島津製作所 表面・半導体事業部, 島津エネルギー分散形蛍光X線分析装置 Rayny EDX-700/800 取扱説明書
2. 島津製作所 表面・半導体事業部, 島津シーケンシャル形プラズマ発光分析装置 ICPS-7500 取扱説明書
3. 島津製作所 表面・半導体事業部, 島津高周波質量分析装置 ICPM-8500 ハードウェア取扱説明書
4. Piscopo A.; Robert D.; Marzolin C., Weber J.V., "TiO<sub>2</sub> supported on glass fiber for the photocatalytic degradation of benzamide." J. Mater. Sci. Lett., 19(8), pp. 683-684, (2000)
5. Yano J.; Matsuura J.; Ohura H., Yamasaki S., "Complete mineralization of propylamide in aqueous solution containing TiO<sub>2</sub> particles and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by the simultaneous irradiation of light and ultrasonic waver." Ultrasonic sonochemistry, 12, pp. 197-203, (2005)
6. Tarek A. G. A., S. Kato, S. Satokawa, T. Kojima, "Role of core diameter and silica content in photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub> / Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite" Solid State Science, 9 pp. 737-743, (2007)
7. 濱野裕之, 齊藤則子, 加藤茂, 北原弘道, 高橋伸英, 山田興一, 小島紀徳, 「ハードパン破碎を伴う乾燥地植林における土壌化学性評価による持続可能性の検討」 Journal of Japan Society of Hydrology and Water Resources (to be submitted)
8. K Yamada, T Kojima, Y Abe, A Williams, J Law. "Carbon Sequestration in an Arid Environment near Leonora, Western Australia." Journal of Arid Land Studies, 9(2), pp. 143-151, (1999).
9. H. Hamano, N. Saito Y. Tanaka, S. Kato, K. Tahara, N. Takahashi, S. Kawarasaki, K. Yamada, T. Kojima, "Distribution of elements in tree organs of *Eucalyptus camaldulensis* in an arid environment of Western Australia" Journal of Australian Forestry, (to be submitted)