

N-9

スラリー導入/誘導結合プラズマ発光分光法による 植物試料中の微量金属の定量

Determination of trace metal in plant sample

by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry using slurry introduction method

○栗林由至¹, 森田孝節²*Yoshiyuki Kuribayashi¹, Yukitoki Morita²

Abstract: By determination of trace metals in plant samples, it is possible to investigate the tendency of content by production area and the absorption. In this study, we focused on the slurry introduction method in order to easily perform the determination, and investigated the effect of the dispersant on the sample. Dispersants were made using nonionic triton X-100, polyethylene glycol (PEG) and ionic sodium polyacrylate (PAANa) as polymer-based dispersants. As a result, it was confirmed that the ionic PAANa is the most suitable.

1. 緒言

植物試料中の微量金属を定量することで、産地による含有量および植物による吸収量の傾向を調べることができる。一般的には酸分解法などを用いて溶液化をするが、前処理に時間を要し、操作が煩雑、汚染の危険性、加熱によるエネルギーの消費などの問題がある。そこで、スラリー導入法に着目した。スラリー導入法とは粉末状にした試料を液体に混合させ直接プラズマに導入する方法である。試料を液体と混合させるだけのため、前処理が簡便になる。しかし、このとき試料を液体内で均一に分散させる必要がある。分散とは試料の沈殿などが起こらず、液体全体に試料が均一に広がり、沈降していない状態のことである。沈降に関してはストークスの式から粒径、試料の比重と媒液の密度および粘性が影響する。また、分散剤の添加も影響し、分散剤としては界面活性剤として陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤および陽イオン界面活性剤などがある。界面活性剤として陰イオン界面活性剤であるポリアクリル酸ナトリウム (PAANa)、非イオン界面活性剤である triton X-100 およびポリエチレングリコール (PEG) を選定し、本研究では、標準物質としてアメリカ標準局発行の NIST SRM Spinach Leaves 1570a を用い、銅 (Cu)、鉄 (Fe)、マンガン (Mn)、ニッケル (Ni) および亜鉛 (Zn) を測定することで条件の最適化を目的とし、試料に対する界面活性剤の影響を検討した。

2. 方法

分散剤としては陰イオン界面活性剤である PAANa、非イオン界面活性剤である triton X-100 および PEG を用い、分散剤の 1 v/v% または w/v 水溶液を作成した。標準物質として米国標準局発行の標準物質 NIST SRM Spinach Leaves 1570a を用いて条件の最適化を行った。標準物質をガラス製共栓付き遠沈管に約 62.5 mg 正確に量り取った。そこに超純水および分散剤水溶液を 5 mL 加えた。定量値の比較のために回収率を用いた。回収率とは定量値を基準となる値で割った値に 100 を掛けた値である。Fe のみ規準値がないため、今後酸分解により基準値を求める。試料を分散させるために超音波を試料が分散するまで照射した。超音波照射には、EMERSON 製 BRANSONIC CPX8800H - J を用いた。SEM 画像の撮影には TOPCON 製 sm-300 を用いた。粘度の測定には、英弘精機製 BLOOKFIELD を用いた。Thermo Fisher SCIENTIFIC 製 iCAP 7400 Duo で測定を行った。測定元素は Cu, Fe, Mn, Ni および Zn とした。測定条件を以下に示す。積分時間: 10 s, 積分回数: 3 回, Rf パワー: 1.3 kW, ネブライザーガス流量: 0.50 L · min⁻¹, 補助ガス流量: 0.50 L · min⁻¹, ポンプ流量: 50 rpm, クーラントガス流量: 12 L · min⁻¹, ネブライザー内径: 750 μm, 測光部は軸方向, 測定波長, Cu: 224.700 nm(II), Fe: 238.204 nm(II), Mn: 257.610 nm(II), Ni: 231.604 nm(II) および Zn: 202.548 nm(II)

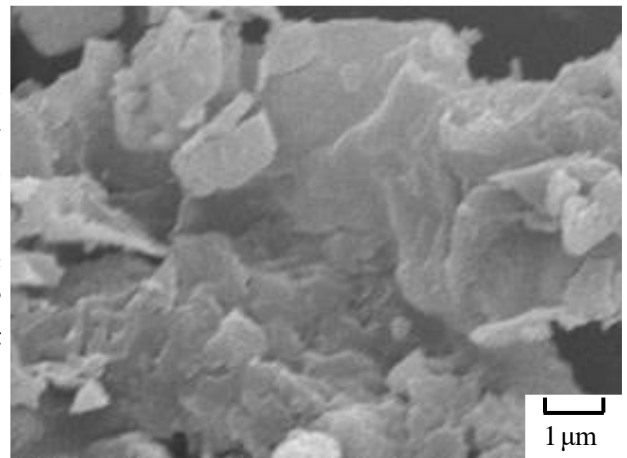


Fig1. SEM image of NIST SRM Spinach Leaves 1570a prepared with pure water.

1 : 日大理工・院 (前) ・応化 2 : 日大理工・教員・応化

とした。

3. 結果

3.1. 試料の粒径

試料の液体への分散のためには粒径は小さい方が望ましい。また、プラズマへ試料を導入する際、ネブライザーにより噴霧することで導入を行うため、そのネブライザーの内径より粒径が小さいことが重要である。超純水に試料を少量分散させ、それを乾燥してから SEM 撮影を行った。Fig.1 に試料の SEM 像を示す。試料の形状は板状であり、その粒径は約 $75\mu\text{m}$ であった。ネブライザーの内径が $750\mu\text{m}$ であり、それよりも小さいため、適していると考えられる。

3.2. 分散剤の影響

3.2.1. 試料の沈降速度

分散剤として超純水、1 v/v% triton X-100、1 w/v% PEG および 1 v/v% PAANa を用いてスラリーの沈降速度を比較した。スラリー調製後、攪拌してから測定を開始し、4 cm 沈降するまでの時間から沈降速度を求めた。Fig.2 に分散剤による沈降速度の影響を示す。純水中での沈降速度は 1 v/v% PAANa を添加したスラリーが最も遅かった。PAANa は粘度が高い物質だが、PAANa は低濃度でより粘度が高い。PAANa は陰イオン系の界面活性剤である。PAANa はそのイオンの反発により試料をより分散させることができると考えられるため、分散剤は PAANa とした。

3.2.2. PAANa の粘度

PAANa は他の分散剤より粘度が高い。0~2 v/v% の水溶液の粘度を Fig.3 に PAANa 濃度と粘度の関係を示す。純水の粘度測定の結果は 2.8 cP であった。文献より求めた値の 0.93 cP^[1] より高い値であった。また、PAANa 濃度が高くなるほど粘度が上昇するが、1 v/v% 以上では粘度の上昇がゆるやかになった。0.1 v/v% で 10 cP 以上になっている。その高い粘度が試料を分散させている要因の一つだと考えられる。

3.2.3. PAANa 濃度の影響

上記の通り PAANa は濃度とともに粘度が上昇するため、PAANa の濃度を 0~2 v/v% の範囲で濃度を変化させ、そこに粉末試料を添加して定量を行った。Fig.4 に回収率に及ぼす PAANa 濃度の影響を示す。PAANa 濃度が上昇するとともに回収率が上昇した。PAANa 濃度の上昇とともに粘度が上昇することにより、試料が溶液の流れに逆らいにくくなり、さらに、試料がより分散するため、導入しやすくなったと考えられる。よって、PAANa 濃度は 1 v/v% 以上とした。だが、Mn のみ回収率が 100% を超えた。分光干渉の恐れがある。

5. 参考文献

[1] 小嶋和夫:入門化学, 培風館, pp.147, 1989年.

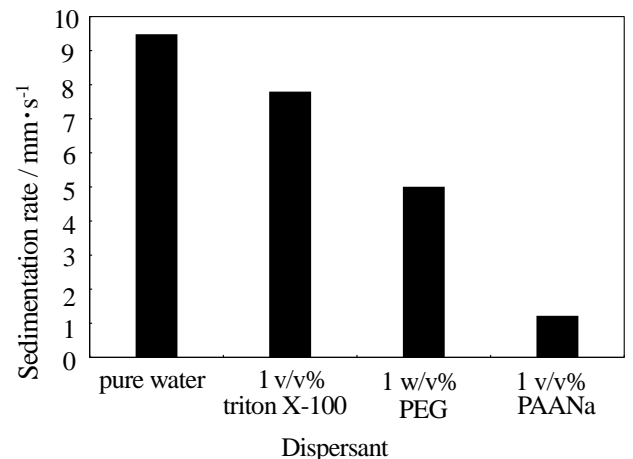


Fig.2 Effect of Sedimentation rate by Dispersant.

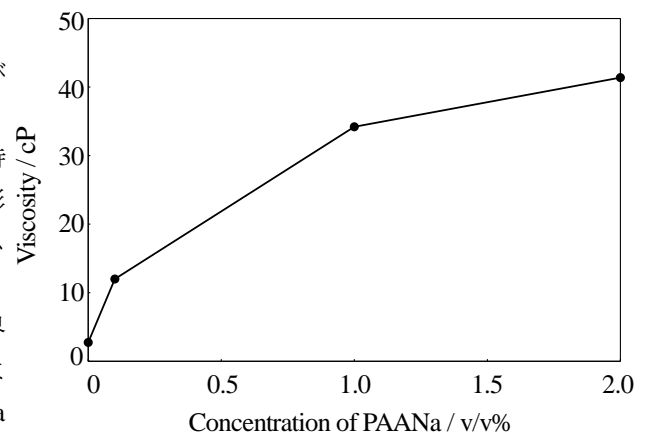


Fig.3 Relationship between Concentration of PAANa aqueous solution and Viscosity.

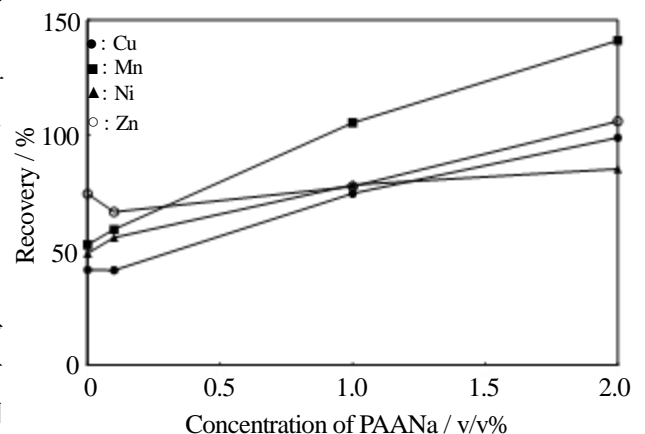


Fig.4 Effect of PAANa Concentration on Recovery.