

誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法による土壌の交換性 陽イオンの定量

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	村本, 穰司 後藤, 逸男 蜷木, 翠
巻/号	58巻3号
掲載ページ	p. 358-361
発行年月	1987年6月

誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析法による土壌の 交換性陽イオンの定量*

村本穰司**・後藤逸男**・蛭木 翠**

キーワード 土壌分析, 交換性陽イオン, ICP 分析

1. 緒 言

前報¹⁾の基礎的な測定条件の検討に基づき, セミマイクロ Schollenberger 法²⁾による土壌の交換性陽イオン浸出液を誘導結合プラズマ発光分光分析法 (以後 ICP 法) による多元素同時分析および従来の原子吸光法, 炎光法に供して両測定値を比較した結果, ICP 法による迅速で正確な定量法を確立したので報告する。

2. 装 置

ICP 装置には, 前報と同様島津高周波プラズマ発光分光分析装置 GEW-170P を用いた。測定条件は前報のとおりである。

また, 原子吸光分析 (カルシウム, マグネシウム, マンガン) および炎光分析 (カリウム, ナトリウム) は島津原子吸光/フレイム分光光度計 AA-670 によった。

3. 試 薬

① pH 7.1 M 酢酸アンモニウム溶液: 特級水酢酸および濃アンモニア水を用い, 常法²⁾により調製した。

② 干渉抑制溶液: 試薬① 100 ml に前報と同様に調製した 1000 ppm コバルト標準溶液 50 ml および 1000 ppm リチウム標準溶液 5 ml を加え, 特級塩化ストロンチウム (6水和物) 15.21 g を溶かし水で 200 ml とした。本溶液はコバルト 250 ppm, リチウム 25 ppm, ストロンチウム 5000 ppm を含有する 0.5 M 酢酸アンモニウム溶液である。

③ 混合標準溶液: 前報のとおりに調製したカルシウム, マグネシウム, カリウム, ナトリウム, マンガンの各標準溶液を混合して第 1 表に示す 5 種類の混合標準溶液を作製した。ただし, これらには試薬①および②を用

いて, 酢酸アンモニウム 0.5 M, ストロンチウム 1000 ppm, コバルト 50 ppm, リチウム 5 ppm を共存させる。

4. 供試土壌

日本国内から採取した性質の異なる 25 種の土壌の風乾細土 (2 mm 以下) を供試した。

なお, これらの試料中には, 日本土壌肥料学会作製の標準土壌 NDG 1~6³⁾を含めた。

5. 実験方法

セミマイクロ Schollenberger 法により pH 7.1 M 酢酸アンモニウム 100 ml を用いて供試土壌 3~10 g の交換性陽イオンを浸出し, 水で 200 ml 定容とした。ただし, 標準土壌 6 点の浸出は室温 24±2°C の恒温室内にて実施した。これらを以下のように ICP 法および原子吸光法, 炎光法に供した。

ICP 法: 浸出液 20 ml に干渉抑制溶液 (試薬②) 5 ml を加え, よく混合して分析に供した。本供試液にはストロンチウム 1000 ppm, コバルト 50 ppm, リチウム 5 ppm を共存する。標準溶液には試薬③を用いた。

なお, 測定にさいしては標準溶液および供試液中の 5 元素のほかコバルト, リチウムの発光強度も測定し, 検量線法, コバルトによる内標準法 (5 元素), コバルト (カルシウム, マグネシウム, マンガン) およびリチウム (カリウム, ナトリウム) による内標準法の 3 とおりの方法により 5 元素の濃度を算出した。

原子吸光法および炎光法: ICP 法と同一の供試液および標準溶液により測定した。ただし, 供試液中のカルシウム濃度の高かった試料については浸出液を 10 倍希釈し, 1000 ppm ストロンチウムを共存させてカルシウム濃度を測定した。このさい, 標準溶液には第 1 表の各溶液の希釈液を用い, ストロンチウム 1000 ppm および 0.05 M 酢酸アンモニウムを共存させた。

6. 結果および考察

ICP 法による検量線は全元素とも優れた直線性を示

* 誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析法の土壌分析への応用 (第 2 報)

本報の一部は昭和 60 年度日本土壌肥料学会大会 および関東支部大会において発表した。

** 東京農業大学 (156 東京都世田谷区桜丘 1-1-1)

昭和 61 年 10 月 24 日受理

日本土壌肥料学雑誌 第 58 巻 第 3 号 p. 358~361 (1987)

第1表 標準溶液の濃度 (ppm)

元素	標準溶液の種類				
	1	2	3	4	5
Ca	0	25	50	75	100
Mg	0	40	10	20	30
K	0	15	20	5	10
Na	0	5	7.5	10	2.5
Mn	0	1.25	2.5	3.75	5

第2表 供試土壌の交換性陽イオン含有量

元 素	土壌中含有量	平均値
CaO* (mg/乾土 100g)	10.4~1040	235
MgO* (mg/乾土 100g)	2.64~ 192	68.8
K ₂ O** (mg/乾土 100g)	6.44~ 115	32.3
Na ₂ O** (mg/乾土 100g)	1.42~ 53.9	12.5
Mn*** (乾土 ppm)	0.27~ 65.5	20.4

* ICP (コバルト内標準) 法による定量値.

** ICP (リチウム内標準) 法による定量値.

*** ICP (検量線) 法による定量値.

し、相関係数 0.999~1.0000 の一次式で表わせた.

供試土壌の交換性陽イオン含有量の範囲は第2表のとおりいずれも広範囲に及び、わが国の未既耕地土壌をほぼ網羅していた.

第3表に ICP 法 (X) と原子吸光法および炎光法 (Y) の測定値間の相関関係を示す.

両測定値の相関係数は ICP 法の定量方法の別を問わず、全元素において 0.9985 以上であった. マグネシウムではコバルトによる内標準法, カリウム, ナトリウムではリチウムによる内標準法, マンガンでは検量線法により 1.00±0.03 の回帰係数および実用上支障のない切片値を得た. しかし, カルシウムに関しては, 内標準法によっても他元素に比べて低い回帰係数, 大きな切片値を示した. そこで含有量の高い3試料を除いて計算を試みた結果, 回帰係数, 切片値ともに他元素と同程度の値が得られた. この原因については今後の検討を要する. 各元素ごとに両測定値間の平均値の差の検定を行った結果, 検量線法によるマグネシウム, マンガン, 内標準法によるマンガン以外では有意差 ($\alpha=0.01$) を生じなかった.

検量線法より内標準法が優れた原因は, 標準溶液と供試溶液との酢酸アンモニウム濃度がわずかに相違したことにあると考えられる. すなわち, 陽イオンの浸出に用いる 100 ml の酢酸アンモニウムの一部が試料カラム中に残存するため, 200 ml 定容とした後の供試液中の酢酸アンモニウム濃度が 0.5 M 以下となり, 検量線法

第3表 ICP 法 (X) と原子吸光法, 炎光法 (Y) の関係

元 素	検量線法	内標準法		
		コバルト	リチウム	
CaO (n=25)	回帰係数	0.9071	0.9491	
	切片*	13.78	9.914	
	相関係数	0.9985	0.9990	
	t ₀	1.50	0.59	
CaO (n=22)**	回帰係数	0.9658	0.9872	
	切片	5.4783	4.8342	
	相関係数	0.9973	0.9975	
	t ₀	0.08	1.51	
MgO	回帰係数	0.9633	0.9890	
	切片	0.4282	0.0496	
	相関係数	0.9997	0.9998	
	t ₀	3.80***	2.28	
K ₂ O	回帰係数	0.9874	1.024	1.020
	切片	-0.1836	-0.4346	-0.7239
	相関係数	0.9993	0.9996	0.9994
	t ₀	2.39	1.43	0.33
Na ₂ O	回帰係数	0.9706	0.9893	0.9845
	切片	0.1878	0.2534	0.1097
	相関係数	0.9997	0.9995	0.9996
	t ₀	1.63	1.31	0.88
Mn	回帰係数	1.031	1.044	
	切片	-0.0327	0.0529	
	相関係数	0.9994	0.9996	
	t ₀	3.74***	5.30***	

* 単位は mg/乾土 100 g. ただし, Mn では乾土 ppm.

** 供試液中の Ca 濃度の高い試料を除いた場合.

*** $\alpha=0.01$ にて有意差あり.

では物理干渉による正の誤差を生じたが, 内標準法ではこれが補正された. ちなみに供試土壌中 10 試料についてカラム中に残存する酢酸アンモニウム量を測定したところ, 平均 5 ml であった. なお, マンガンで逆の結果が得られた原因は, 他元素に比べ低濃度で測定されたためと思われる. 柴田⁴⁾は, BEC を下回るような濃度域において内標準法を用いると, 検量線法に比べて再現性が低下することを報告している.

本測定条件でナトリウムはカルシウム, マグネシウムなどの共存により, ストロニウムを添加しても +7% 程度のイオン化干渉を受けた¹⁾が, 本実験の結果, 実用上定量値に及ぼす影響は少ないと判断された.

第4表に標準土壌6種の定量値を示す. ICP 法による定量値は NDG 3, 5, 6 では保証値にほぼ一致したが, NDG 2, 4 の MgO に関しては保証値に対して -18~

第 4 表 標準土壤の交換性陽イオン含有量

元素	NDG-1			NDG-2			NDG-3			NDG-4			NDG-5			NDG-6		
	保証値	ICP	A-F*	保証値	ICP	A-F	保証値	ICP	A-F	保証値	ICP	A-F	保証値	ICP	A-F	保証値	ICP	A-F
CaO	(69.0)**	72.9	76.1	(84.2)	88.3	94.9	339	328	343	(139)	111	120	(943)	1040	977	785	825	812
MgO	(5.78)	6.15	6.19	9.23	10.3	10.1	67.8	68.0	68.8	37.2	30.4	30.8	(149)	175	174	128	137	136
K ₂ O	(13.2)	14.0	13.9	(14.1)	14.7	14.8	(67.7)	70.8	69.8	—	60.9	61.6	107	108	108	(64.5)	63.9	66.5
Na ₂ O	—	1.90	1.95	—	3.22	3.34	—	3.08	3.19	—	1.92	1.98	—	41.1	41.5	—	35.6	36.0
Mn	—	20.8	21.6	—	16.6	17.6	—	47.3	48.9	—	34.1	35.5	—	20.5	21.8	—	10.7	9.92

単位は mg/乾土 100 g. ただし, Mn では乾土 ppm.

* 原子吸光法および炎光法.

** () 内は参考値.

+12%の相違が認められ、必ずしも一致しなかった。しかし、原子吸光法および炎光法の値とはいずれもよく一致した。すなわち、原子吸光法および炎光法による定量値を100とすると、ICP法ではCaO, 92.5~106(平均97.5); MgO, 98.7~102(100); K₂O, 96.1~101(99.4); Na₂O, 96.4~99.0(97.6); Mn, 94.3~108(97.6)であった。

7. 結 論

以上のように、ICP法による測定値は原子吸光法および炎光法による値とほぼ一致し、ICP法による交換性陽イオン測定法が確立された。なお、供試液にはセミマイクロ Schollenberger 法による pH 7.1 M 酢酸アンモニウム浸出液を 200 ml メスフラスコに洗い込み、水で定容とするさい、ストロンチウム 1000 ppm, コバルト 50 ppm, リチウム 5 ppm を共存させたものを用いればよい。

本測定条件による 5 元素の BEC¹⁾ および定量下限は第 5 表のとおりであり、交換性マンガン含有量の低い土

第 5 表 確立された測定条件による各元素の BEC および定量下限値

元 素	BEC (ppm)	定量下限* (ppm)
カルシウム	2.68 (15.0)**	0.35 (1.96)**
マグネシウム	0.10 (0.67)	0.017(0.11)
カリウム	3.44 (16.6)	0.47 (2.24)
ナトリウム	1.01 (5.43)	0.068(0.36)
マンガン	0.26 (10.4)	0.022(0.88)

5 元素混合標準溶液 (1000 ppm Sr, 50 ppm Co, 5 ppm Li および 0.5 M 酢酸アンモニウムを共存) による測定値.

* 検出限界 (3σ) の 5 倍濃度.

** 浸出比 1 : 40 で無希釈測定の場合の土壤中含有率相当値.
単位は酸化物としての mg/土壌 100 g. ただし、マンガ
ンでは Mn としての土壌中 ppm.

壤には適さない。

試料 1 点あたりの測定所要時間は、試料交換、水による洗浄、供試液による予備噴霧、積分時間 (15 秒 × 2 回) を含め、約 2 分である。

また、本法のように ICP 分析で 5 元素を同時分析する場合、試料 1 点あたりのアルゴンガス経費は、原子吸光法および炎光法のアセチレン経費とほぼ同等である。したがって、迅速性およびランニングコストの面からも、今後の実用化が期待できる。

8. 要 約

日本国内で採取した性質の異なる 25 種の土壌から、セミマイクロ Schollenberger 法により pH 7.1 M 酢酸アンモニウム溶液で交換性陽イオン (カルシウム, マグネシウム, カリウム, ナトリウム, マンガン) を浸出して、誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP 法) により同時分析し、従来の原子吸光法 (カルシウム, マグネシウム, マンガン) および炎光法 (カリウム, ナトリウム) と比較した。

供試液には、ICP 分析および原子吸光分析におけるイオン化干渉および化学干渉を抑制するためにストロンチウム 1000 ppm, ICP 法における物理干渉を回避するための内標準元素としてコバルト 50 ppm およびリチウム 5 ppm を共存させた。

ICP 分析による定量法は検量線法、コバルトによる内標準法、コバルト (カルシウム, マグネシウム, マンガン) およびリチウム (カリウム, ナトリウム) による内標準法の 3 とおとした。

ICP 法による測定値は、定量法の相違にかかわらず、原子吸光法および炎光法の値と 0.9985 以上の相関係数を示した。しかし、回帰係数、 t_0 値に関して最も優れた定量法は、カルシウム, マグネシウム : コバルトによる内標準法, カリウム, ナトリウム : リチウムによる内

標準法，マンガン：検量線法であった。したがって，ICP法による土壌の交換性陽イオン同時定量法は次のとおりとする。

酢酸アンモニウム浸出液を 200 ml メスフラスコに洗い込み，上記濃度のストロンチウム，コバルト，リチウムを共存させ，水で定容とした後，希釈せず測定に供する。標準溶液には 5 元素混合標準溶液を用い，供試液と同濃度のストロンチウム，コバルト，リチウムおよび 0.5 M 酢酸アンモニウムを共存させる。

本法による標準土壌（日本土壌肥料学会 NDG 1～6）の交換性陽イオン量は，原子吸光法および炎光法による値とよく一致したが，保証値あるいは参考値とは必ずし

も一致しなかった。

文 献

- 1) 村本稔司・後藤逸男・蝨木 翠：誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法による土壌の交換性陽イオン測定条件の検討，誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法の土壌分析への応用（第 1 報），土肥誌，**58**，350～357（1987）
- 2) 土壌養分測定法委員会編：土壌養分分析法，p. 34～38，養賢堂，東京（1981）
- 3) 越野正義：土壌・肥料関係標準試料，ふんせき，**1986**，732～733
- 4) 柴田 勉：ICP 発光分光分析の自動化，'84 筑波セミナーテキスト，p. 21～30，プラズマ分光分析研究会，東京（1984）