

ICP発光分光分析法による土壌腐植中の炭素の定量

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
巻/号	655
掲載ページ	p. 560-564
発行年月	1994年10月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



ICP 発光分光分析法による土壌腐植中の炭素の定量*

田村憲司***・東 順三**

キーワード ICP 発光分析, 土壌腐植, 炭素

1. はじめに

土壌有機物の抽出剤として、0.5% 水酸化ナトリウムや 0.1 M ピロリン酸ナトリウムなどが広く用いられてきた。しかしながら、これらの抽出剤によって抽出される腐植や腐植酸画分中の炭素の定量は、抽出液がアルカリ性のため TOC アナライザー（全有機態炭素計）などの機器によっては不可能で、過マンガン酸カリウムなどを用いる酸化還元滴定法によってきた。そのため腐植の形態分析は複雑で、かなりの時間と労力を必要¹⁾としている。

一方、高周波誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析法は土壌学の研究分野において多数の試料の効率的な定量法として定着しつつある。わが国においては山崎による先駆的な報告²⁰⁻²³⁾をはじめ、後藤らによる多くの研究^{3-5, 13)}が報告されており、土壌の主成分および微量成分の分析^{10-12, 16)}はもとより、土壌診断にも適用されている²⁾。しかし、ICP 発光分光分析法による炭素の分析に関しては、発光スペクトルの波長の確認^{6, 8, 15)}や水試料中の全炭素の定量についての報告など^{1, 9, 14, 19)}があるが、土壌腐植中の炭素の定量に適用した報告はみられない。そこで、ICP 発光分光分析法による土壌抽出腐植中の炭素の定量を試み、その測定条件を検討した結果、迅速な定量法を確立できたので報告する。

2. 装置および実験方法

1) 装置および測定条件

実験に使用した ICP 発光分光分析装置は、島津シーケンシャル 形高周波 プラズマ 発光分析装置 ICPS-1000

Kenji TAMURA and Junzo AZUMA: Determination of Carbon in Soil Humus by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry

* 本報の一部は、1993 年日本土壌肥科学会沖縄大会において発表した。

** 神戸大学農学部 (657 神戸市灘区六甲台町 1)

*** 同上 (現在、筑波大学応用生物化学系 305 つくば市天王台 1-1-1)

1994 年 1 月 17 日 受理

日本土壌肥科学雑誌 第 65 巻 第 5 号 p. 560~564 (1994)

III である。ICP 発光分光分析の測定条件は第 1 表に示してある。この装置の分光器の焦点距離は 1000 mm、逆線分散は 0.22 nm mm^{-1} である。トーチの高さは 15 mm である。また、大気のパラズマへの混入を防止するため、トーチ部に石英ガラス製の T 字管（島津製作所製）（第 1 図）を取り付けた。さらに T 字管の加熱を防ぐためクーラントガスの流量を 20 L min^{-1} とした。

2) 試薬

炭素の検量線作成用の試薬は、ナカライテスク社製の特級シュウ酸および特級サッカロース、アルドリッチ社製の腐植酸である。実験に使用したその他の試薬はすべて特級品を使用した。

3) 分析条件の検討

分析線の検討およびプロファイル分析の測定は上記の測定条件で、165.705 nm, 193.091 nm, 199.362 nm, 247.856 nm の各波長について行った。

標準溶液の違いによる検量線を対比するため、50, 100, 250, 500, 1000 mg C L^{-1} のシュウ酸およびサッカロース標準溶液、さらに 1000 mg C L^{-1} の腐植酸溶液について、それぞれ 193.091 nm の分析線の相対発光強度を測定した。

また、波長 193.091 nm の分析線における分析線の直線域を調べるため、シュウ酸標準液を用いて、炭素濃度が 0, 10, 25, 50 mg L^{-1} の低濃度域および 0, 1800, 3600, 7200 mg L^{-1} の高濃度域の測定を行った。

さらに、アルゴンガスの純度の影響を調べるため、市販の超高純度アルゴン (99.9999%) を使用して検量線を作成した後、プラズマを点灯したまま、市販の溶接用アルゴン (99.99%) に切り替えて脱炭酸水を分析に供し、相対発光強度を測定した。

4) 土壌分析

供試土壌は、ポドゾル 2 点、黒ボク土 3 点、非火山性黒色土 1 点、黄色土 1 点、砂丘未熟土 1 点、人工造成土 2 点の計 10 点である。

腐植の抽出は、0.1 M ピロリン酸ナトリウム抽出法¹⁹⁾によった。実験操作中におこる大気中の二酸化炭素の混入の影響を調べるためブランク試験を行い、補正としてこの値を試料の定量値から差し引いた。さらに 0.1 M ピロリン酸ナトリウム抽出腐植の炭素量を比色法（立川法）¹⁷⁾ によって定量し、ICP 発光分光分析法と比較した。

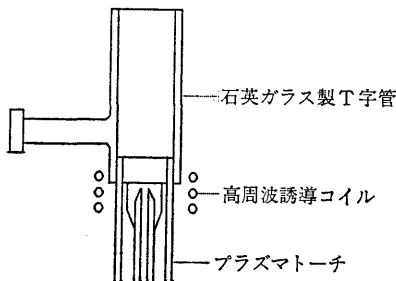
3. 結果および考察

1) 分析条件の検討

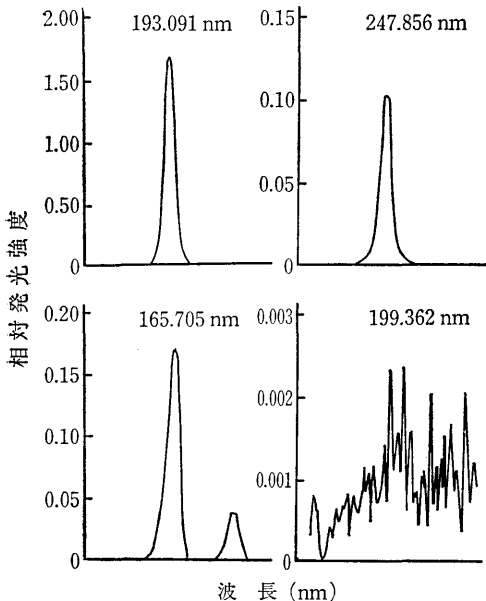
第 2 図に測定波長 (165.705 nm, 193.091 nm, 199.362 nm, 247.856 nm) 付近の相対発光強度のプロファイル

第1表 ICP 発光分光分析の測定条件

装置：島津シーケンシャル形高周波プラズマ発光分析装置 ICPS-1000 III
高周波出力：1.2 kW (27.120 MHz)
クーラントガス：20 L min ⁻¹
プラズマガス：1.2 L min ⁻¹
キャリアーガス：1.0 L min ⁻¹
パーシガス：3.5 L min ⁻¹
積分時間：5.0 秒
トーチ高：15 mm
分光器：真空ツェルニター型
回折格子 3600 本 mm ⁻¹
逆線分散 0.22 nm mm ⁻¹

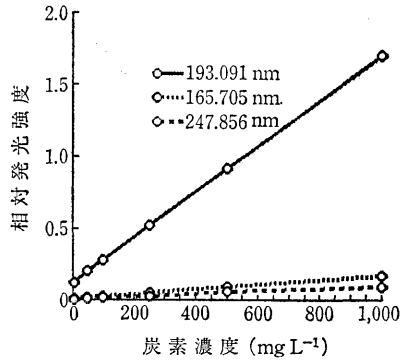


第1図 プラズマトーチとT字管

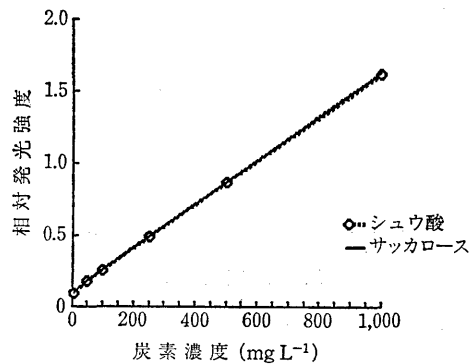


第2図 測定波長付近の相対発光強度のプロファイル
シュウ酸 (1000 mg C L⁻¹) の測定。

を示してある。193.091 nm, 247.856 nm および 165.705 nm の波長では、それぞれのプロファイルに明確なピークがみとめられたが、199.362 nm 付近のプロファイルには明瞭なピークが観察されなかった。また、165.705



第3図 3波長の分析線の相対発光強度の対比標準液としてシュウ酸を使用。



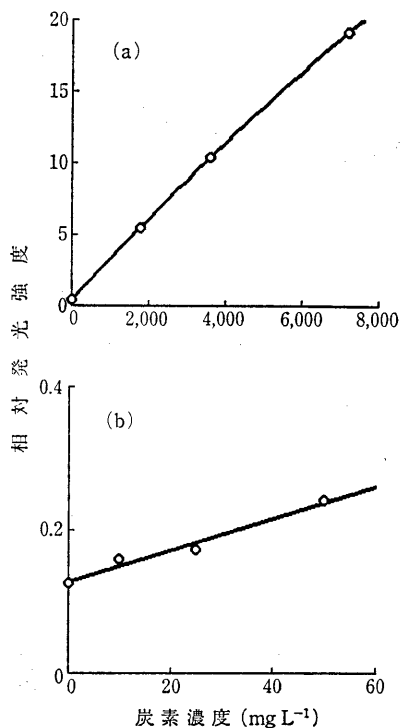
第4図 標準液の違いによる検量線の比較

nm 付近には別の小さなピークがみとめられた。

各分析線 (165.705 nm, 193.091 nm, 247.856 nm) の相対発光強度の違いを第3図に示してある。193.091 nm の相対発光強度は、165.705 nm および 247.856 nm の相対発光強度の 10 倍以上で、炭素の分析線としては、193.091 nm の波長が適当であると判断した。そこで、以後の分析には波長 193.091 nm の分析線を適用した。

第4図に示してあるように、標準液としてシュウ酸を用いると、直線性のきわめて高い検量線が得られた ($r=0.99999$)。なお、標準液としてサッカロースを用いた場合にもシュウ酸の検量線と差異がみとめられず、両者は非常によく一致した。炭素濃度 1000 mg L⁻¹ における発光強度はサッカロースの場合のほうが高かったが、両者の差異はわずか 0.28% で、いずれを標準液にしても定量可能であることが判明した。しかし、保存性などの点から標準液はシュウ酸が妥当であると判断した。また、市販の腐植酸 (アルドリッチ社製：炭素 40.66%) を 100 mg C L⁻¹ に調製して、シュウ酸を標準液として測定した結果、102.6 mg C L⁻¹ となった。

またシュウ酸 1000 mg C L⁻¹ の相対発光強度の変動係



第5図 高濃度域および低濃度域の炭素の検量線
(a) 0~7200 mg C L⁻¹の濃度域, (b) 0~50 mg C L⁻¹の濃度域.
標準液としてシュウ酸を使用。

数 (CV 値, 10 回測定) は, 0.45 で, かなり安定した結果が得られた。

第5図 (a), (b) に, シュウ酸を標準液とした検量線を示してある。炭素濃度が 1000 mg L⁻¹ までの範囲では一回帰式の有効性が確かめられた (第4図) が, それ以上の高濃度域では直線性は低くなり ($r=0.99931$) (第5図 (a)), 曲線回帰が有効であると判断された。低濃度域では相対発光強度が高めの値となり (第5図 (b)), 二酸化炭素のプラズマ中への混入による影響があらわれた。この二酸化炭素のプラズマ中への混入の原因については, 主なものとして, 大気中の二酸化炭素の混入, 溶液中への二酸化炭素の溶存, そして使用するアルゴンガスの純度の三つの要因が考えられる。

第一の要因の大気中の二酸化炭素の混入については, 石英ガラス製の T 字管を取り付けることによって大気中のプラズマへの混入はかなり防ぐことができるはずである。これを検討するために, T 字管を取り付けた場合と取り外した場合のそれぞれの標準液中の炭素濃度を測定し, その差異を調べた。その結果は第2表に示してあるとおりになった。T 字管を取り付けた場合と取り付けた

第2表 炭素測定に及ぼす石英ガラス製 T 字管の影響*

	T 字管あり	T 字管なし
測定条件		
クーラントガス流量 (L min ⁻¹)	20	14
アッテネーター値**	51	44
測定結果		
発光強度平均値	6.339	4.091
標準偏差	0.003	0.052
変動係数	0.042	1.261

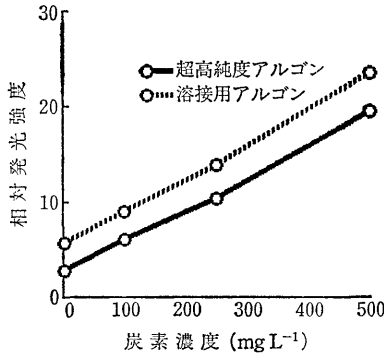
* 炭素濃度 10 mg L⁻¹ のシュウ酸標準液を使用。積分時間 5 秒, 5 回測定。

** 検出器の感度で, この値が高いほど感度が高いことを示す。

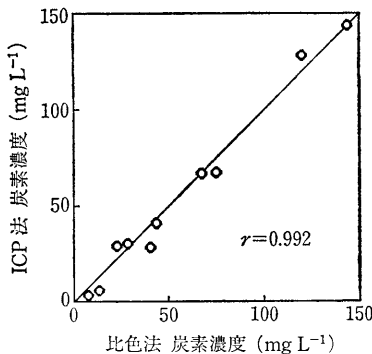
なかった場合とでは, 測定条件が違うので, 測定感度も異なり, 相対発光強度を対比することはできないが, 変動係数 (CV 値) が T 字管なしの場合ではかなり高く, T 字管ありの場合の約 30 倍となった。このことは T 字管なしでは測定値のばらつきが著しく, 大気中の二酸化炭素がかなり混入している可能性が高いことを示唆している。

第二の要因の溶液中に溶存している二酸化炭素については, 河川水などでは, 溶液に塩酸などを加えて, 酸性下で脱気することによって, 溶液中の二酸化炭素を駆逐した後, ICP に導入する方法⁹がとられている。しかし, 腐植抽出液では酸性にすると腐植が沈殿するので, この方法は適用することができない。そこで, 二酸化炭素が溶存しないような雰囲気下で抽出を行うか, あるいはブランク試験を行って, その値を差し引いて補正する方法をとるしかなく, 著しく低い濃度域の試料の測定には注意が必要である。

第三の要因であるアルゴンガスの純度については, 一般に ICP で使用しているアルゴンガスは溶接用アルゴンで, その純度は 99.99% であり, 100 mg L⁻¹ の不純物を含む可能性がある。そこで, 市販されているアルゴンガスのなかで純度が一番高いとされている超高純度アルゴン (99.9999%) を使用し, 検量線の比較を行った (第6図)。この超高純度アルゴンは, 規格としては二酸化炭素濃度が, 0.1 mg L⁻¹ 以下となっているので, 炭素濃度としても 0.1 mg L⁻¹ 以上になることはない。測定の結果, 第6図に示してあるように溶接用アルゴンは, 超高純度アルゴンに対比すると, 測定した炭素濃度の全域にわたって平行して高い相対発光強度を示すことがわかった。その結果, 相対発光強度が 2.84 増加し, これは炭素濃度として 83.8 mg L⁻¹ の増加に相当する。この場合の分散値は 1.63 であった。以上のことから, 炭素



第6図 検量線に及ぼすアルゴンガスの純度の影響
標準液としてシュウ酸を使用。



第7図 ICP 発光分光分析法と比色法によるピロリン酸ナトリウム抽出の腐植中の炭素の定量値の相関性

超高純度アルゴンを使用し、ブランク補正を行った。

濃度が数十から数百 mg L^{-1} の溶液の定量には、溶接用アルゴンガスで定量が可能であるが、数 mg L^{-1} オーダーの炭素濃度の低い試料の定量を行う場合には、超高純度アルゴンを使用する必要がある。土壌腐植中の炭素を定量する際には、一般的に分析試料の濃度が不明の場合が多いので、T字管を取り付け、さらに超高純度アルゴンを使用するほうがよい。

2) 土壌分析

0.1 M ピロリン酸ナトリウム抽出の腐植中の炭素の定量値について比色法と ICP 発光分光分析法（アルゴンは超高純度アルゴンを使用し、ブランク補正を行った）との比較を第7図に示してある。 $r=0.992$ のかなり高い相関を示した。このことは、ICP 発光分光分析法によって、比色法で得られた値の近似の値を得ることができ、迅速簡易な抽出腐植中の炭素の定量が可能であることを示唆している。

以上のことから、従来から機器分析では困難とされていたアルカリ性の腐植抽出液中の炭素の定量が可能とな

った。この方法は、腐植の形態分析にも応用でき、従来複雑で時間と労力を必要としていた腐植の形態分析が、迅速簡易になることを期待したい。さらに、ICP 発光分光分析法による腐植の形態分析における諸条件の検討を、より詳細に進めていく必要がある。

文 献

- 1) EMTERYD, O., ANDERSSON, B. and WALLMARK, H.: Determination of organic carbon in natural water with inductively coupled plasma/atomic emission spectrometry after evaporation of inorganic carbon. *Microchem. J.*, 43, 87~93 (1991)
- 2) 後藤逸男: ICP 分析による土壌診断, 土肥要旨集, 39, 191~192 (1993)
- 3) 後藤逸男・村本穰司・蛭木 翠: メタホウ酸リチウム溶解-ICP 発光分光分析法による土壌の主成分分析, 土肥誌, 62, 521~528 (1991)
- 4) 後藤逸男・村本穰司・蛭木 翠: ICP 発光分光分析法による土壌の熱水可溶性ホウ素の定量, 同上, 63, 53~57 (1992)
- 5) 後藤逸男・竹間 肇・蛭木 翠: 誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法による土壌中のアルミニウムの定量, 同上, 55, 367~373 (1984)
- 6) HEINE, D. R., BABIS, J. S. and DENTON, M. B.: Qualitative aspects of an inductively coupled plasma in the spectral region between 120 and 185 nm. *Appl. Spectrosc.*, 34, 595~598 (1980)
- 7) 本名俊正・山本定博: 土壌構成成分分析法—新しい手法, 新しい考え方—, 日本土壌肥料学会編, p.7~36, 博友社, 東京 (1992)
- 8) HUGHES, S. K. and FRY, R. C.: Near infrared atomic emissions of sulfur and carbon in the argon inductively coupled plasma. *Appl. Spectrosc.*, 35, 493~497 (1981)
- 9) ISSHIKI, K.: Determination of total carbon dissolved in aqueous samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Bull. Kochi Women's Univ.*, 39, 51~57 (1991)
- 10) 岩本京介・田村憲司・東 順三: ICP 発光分光分析法による土壌中の微量重金属元素の分析, ベドロジスト, 36, 95~107 (1992)
- 11) 吉川清志: 火山ガラスの主成分・微量成分組成, —ICPを用いたテフラの対比—, 月刊地球, 13, 161~168 (1991)
- 12) 小山雄生・須藤まどか: ICP 発光分光分析法による土壌, 植物, 動物試料中の多元素同時定量, 土肥誌, 58, 578~585 (1987)
- 13) 村本穰司・後藤逸男・蛭木 翠: 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), 誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法による土壌中の交換性陽イオンの定量, 同上, 58, 358~361 (1987)
- 14) ROHL, R. and HOFFMANN, H. J.: Quantification of organic carbon in water by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Presenius Z. Anal. Chem.*, 322, 439 (1985)
- 15) SCHLEISMAN, A. J. J., PIVONKA, D. E., FATELEY, W. G. and FRY, R. C.: Red/near-infrared atomic analysis for H, C, N, O, S, Cl, and Br with a Fourier transform inductively coupled plasma emission spectrometer.

- Appl. Spectrosc.*, 40, 464~473 (1986)
- 16) SCHNITZER, M.: Organic matter characterization ; in *Methods of soil analysis, Part 2*, p. 581~594, American Society of Agronomy, Inc., Madison, U. S. A. (1982)
- 17) 立川 涼 : 土壌および液体試料中の有機物の迅速定量法ならびに糖類に関する二, 三の定量法, *土肥誌*, 37, 28~33 (1966)
- 18) TAO, H., IWATA, Y., HASEGAWA, T., NOJIRI, Y., HARAGUCHI, H. and FUWA, K.: Simultaneous multielement determination of major, minor, and trace elements in soil and rock samples by inductively coupled plasma emission spectrometry. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 1074~1079 (1983)
- 19) VUJICIC, G., VUKICEVIC, S., STEINER, J. D., SIROKI, M., STAVLJENIC, A. and HERAK, M. J.: Method for the determination of carbonate by the introduction of carbon dioxide into an inductively coupled plasma. *Spectrochim. Acta, Part B*, 43, 867~872 (1988)
- 20) 山崎慎一 : ICP 発光分光分析の理論と実際 (1), 基礎とその背景, *土肥誌*, 56, 455~459 (1985)
- 21) 山崎慎一 : ICP 発光分光分析の理論と実際 (2), 分析の実際, 同上, 57, 92~95 (1986)
- 22) 山崎慎一 : ICP 発光分光分析の理論と実際 (3), 実試料への応用例, 同上, 57, 199~204 (1986)
- 23) YAMASAKI, S. and TAMURA, Y.: Total analysis of soils by ICP-AES and ICP-MS (Mass spectrometry), *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 21, 2017~2028 (1990)
-