

混入固形物が溶液試料に及ぼす影響

(吸引ろ過法と遠心分離法の比較)

二ツ川章二¹⁾、伊藤じゅん¹⁾、斉藤義弘¹⁾、世良耕一郎²⁾

¹⁾ (社) 日本アイソトープ協会滝沢研究所
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348

²⁾ 岩手医科大学サイクロترونセンター
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348

1. はじめに

PIXE 分析法は、簡単な試料調製法で、高感度に多元素同時分析ができるという特徴を有している。市販の電子レンジを用いた硝酸灰化法は、PIXE 分析の測定原理から特に有効である生体試料、植物試料等の有機物試料中に含まれる中・重元素を測定する場合の試料調製法として、簡便で、短時間で多くの試料が調製でき、さらに、PIXE 分析感度を高めることができるため、様々な分野で利用されている。¹

農学、環境科学の分野で、植物の元素動態を研究するため、根、茎、葉、実、花等の各部位に含まれる元素濃度を分析することが行なわれている。この場合の試料調製法として硝酸灰化法を用いることは、全ての試料のターゲットが同一形状となり、測定形状による差異を考慮する必要がなく、さらに有機物を分解することにより高感度に PIXE 分析ができるため極めて有効な試料調製の手段である。

しかし、根を硝酸灰化する場合、根に付着した土壌を試料採取時及び試料調製時に丁寧に除去するとしても、複雑な形状に入り込んだ土壌を全て除去することは極めて困難であり、灰化溶液に固形物が混入することが多い。よって、溶液中に混入してきた固形物の影響を適切に評価しておく必要がある。

今回の研究では、溶液中に混入している固形物から測定値に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

イオン交換水に、既知量の標準土壌を混入させ、その影響を調べた。混合したままで測定した場合と吸引ろ過法及び遠心分離法により固形物を除去した場合の PIXE 分析結果を比較し、その影響を検討した。

実験の手順は次のとおりである。

- (1) イオン交換水 50 μ L をバックリングフィルム上で、滴下・乾燥し、バックグラウンドターゲットを作製した。
- (2) イオン交換水を、ニュークリポアフィルター（口径：1 μ m）で吸引ろ過し、ろ過液 50 μ L をバックリングフィルム上で、滴下・乾燥し、ろ過液バックグラウンドターゲットを作製した。

- (3) イオン交換水を、5,000rpm で15分間遠心分離し、上澄み液 50 μ L をバックリングフィルム上で、滴下・乾燥し、上澄み液バックグラウンドターゲットを作製した。
- (4) イオン交換水に、標準土壌 (GBW : Tibet Soil) を既知量加え、十分混合し、土壌混合溶液を作製した。
- (5) 土壌混合溶液を、ミキサーによって充分攪拌することにより、固形分が浮遊している溶液 5 μ L を滴下・乾燥し、ターゲットを作製した。
- (6) 土壌混合溶液を、ニュークリポアフィルター (口径 : 1 μ m) で吸引ろ過し、ろ過液 50 μ L をバックリングフィルム上で、滴下・乾燥し、ろ過液ターゲットを作製した。
- (7) 土壌混合溶液を、5,000rpm で15分間遠心分離し、上澄み液 50 μ L をバックリングフィルム上で、滴下・乾燥し、上澄み液ターゲットを作製した。

なお、各溶液試料を滴下する前に、内部標準物質として、原子吸光分析用溶液 (和光純薬、In:1,000ppm) を適量加えた。また、各試料調製後のターゲット試料からターゲットを複数枚作製し、ターゲット間のばらつきを評価した。

ターゲット試料作製法の手順を図. 1 に、ターゲット試料の内容を表. 1 に示す。

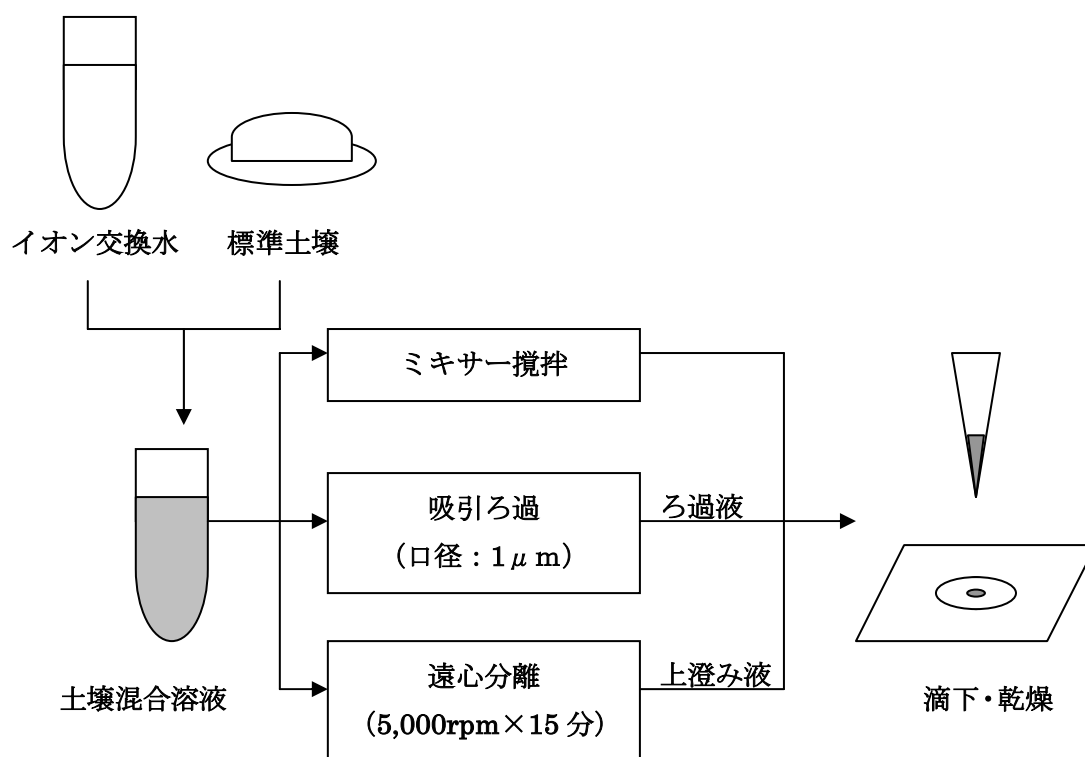


図. 1 ターゲット試料作製手順

表 1. ターゲット試料

ターゲット試料	イオン交換水 (mL)	標準土壌 (mg)	内部標準 (In:ppm)	調製法	滴下量 (μL)
1-1	3	0	5	滴下・乾燥	50
1-2	3	0	5	吸引ろ過	50
1-3	3	0	5	遠心分離	50
2-1	3	50	300	滴下・乾燥	5
2-2	3	50	300	吸引ろ過	30
2-3	3	50	300	遠心分離	30

3. PIXE 分析とその結果

ターゲット上の残渣を約 3mm φ 内とするよう滴下・乾燥した。ターゲットは、6mm φ のビームコリメータを用い、NMCC で通常利用されている真空内 PIXE で測定・分析した。²

3.1 イオン交換水の分析結果

無調製のイオン交換水の分析結果を図 2. に示す。各ターゲット間で若干のばらつきが認められるが、ほぼ偏差値内におさまっている。

イオン交換水を吸引ろ過、遠心分離した後に、滴下・乾燥させたものを図. 3 に示す。各分析値は 3 個のターゲットを測定した平均値である。吸引ろ過した場合に、若干の汚染が測定されたが、今回の研究に影響を与えるほどの値ではない。なお、汚染の原因としては使用した器具および吸引ろ過する際に同時に吸引する室内空気からの影響が考えられる。

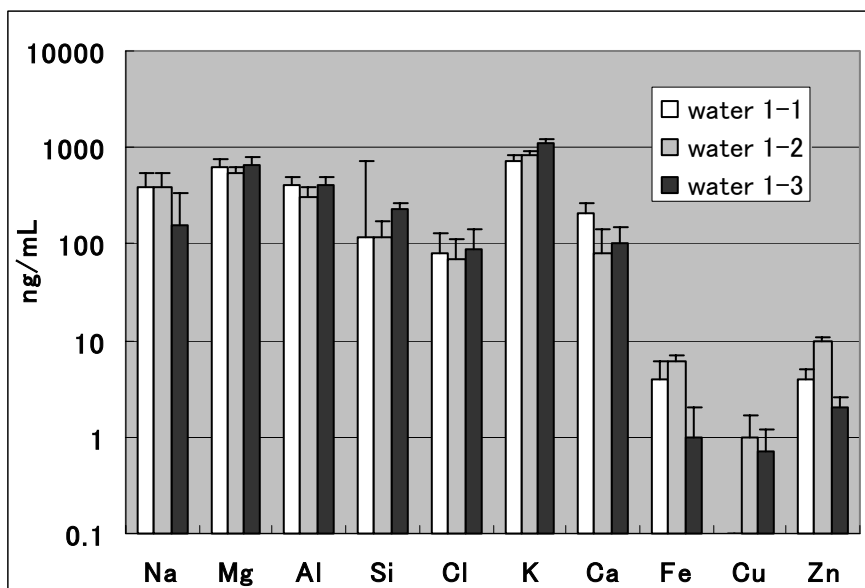


図 2. イオン交換水の分析結果

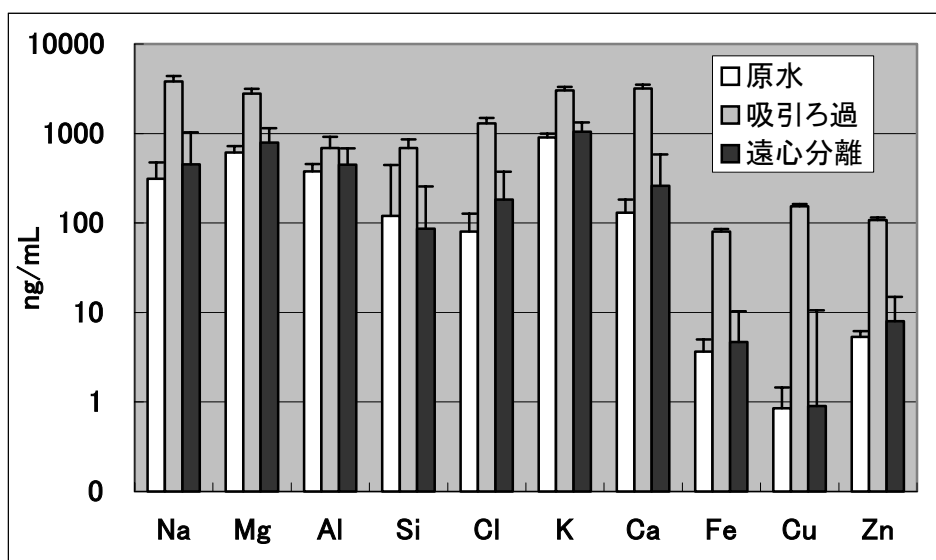


図 3. 調製法によるイオン交換水の分析値の比較

3.2 土壌混合溶液の分析結果

標準土壌混合溶液をミキサーで攪拌した場合の分析結果を標準土壌の保証値とともに図 4. に示す。なお、分析値は溶液 mL あたりの濃度であり、保証値は土壌 g あたりの濃度である。また、Ni 等の元素の保証値は示されていないため、図に記入されていない。混合溶液の分析値では、ピペッティングによる 3 個のターゲット間でのばらつきはあまりみられなかった。これは、標準土壌の粒径がきわめて細かく、影響が現れにくいためと思われる。また、Na を除いては、分析値と保証値が相対的に一致していた。このことは、溶液の分析値は、溶液に含まれている土壌の元素濃度を反映していることを示している。

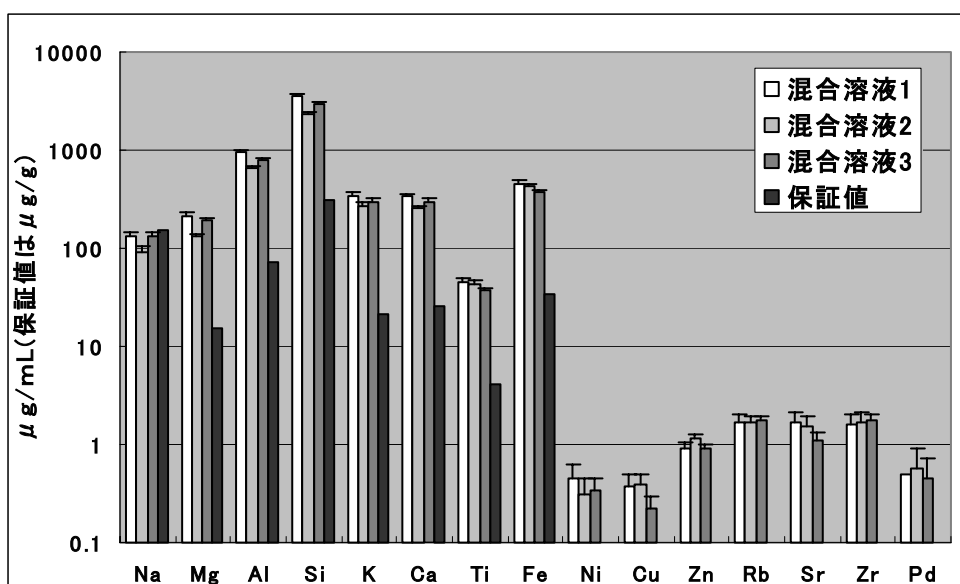


図 4. ミキサー攪拌後の標準土壌混合溶液の分析値と保証値

調製法による標準土壌混合溶液の分析値の比較を図5. に示す。攪拌だけ溶液と吸引ろ過及び遠心分離した溶液では元素濃度に明らかな違いがある。これは、攪拌した溶液では浮遊している土壌成分を取り込んでいるが、吸引ろ過及び遠心分離では土壌固形成分が除去され溶出成分だけが含まれているからと思われる。図2. のイオン交換水だけの値と比較すると、多くの元素が高濃度で検出されており、かなりの部分が溶出していることがわかる。また、土壌成分と吸引ろ過及び遠心分離後の溶液中元素濃度の相対値がかなり一致しており、溶出の割合が比較的近似であることが示されている。

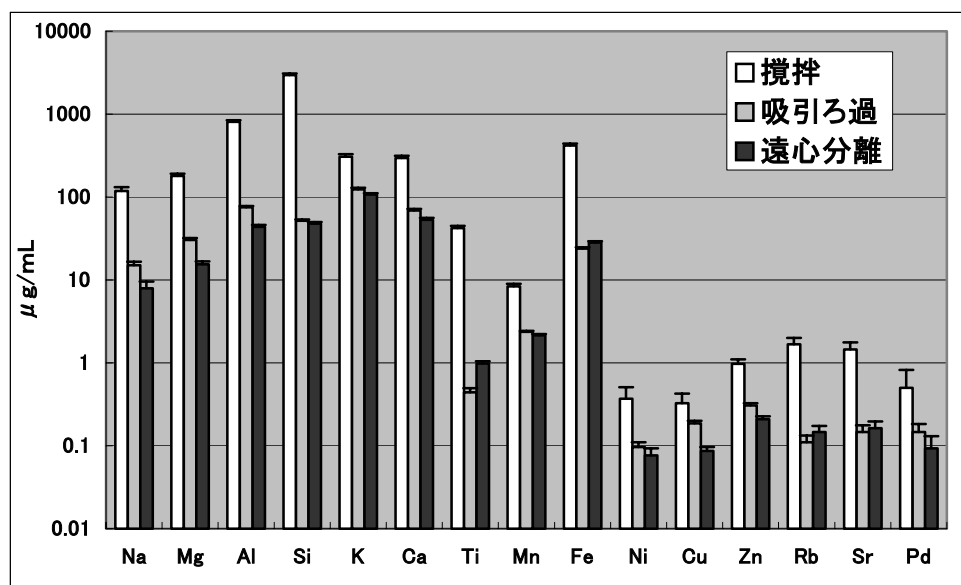


図5. 調製法による標準土壌混合溶液の分析値の比較

4 まとめ

イオン交換水に標準土壌を混合させ、攪拌だけで測定した場合、吸引ろ過したろ過液を測定した場合、遠心分離した上澄み液を測定した場合を比較した。各測定とも土壌の影響が顕著に現れていた。ミキサーで攪拌した場合は、土壌粒径に依存することが示唆された。また、吸引ろ過の過程で、器具及び室内空気による汚染が発生することがあるため注意する必要がある。

土壌が混入している溶液では、前処理法によって分析結果が大きく異なるため、測定値を比較検討する場合は、同一の処理方法を用いなければならないことが分かった。特に、硝酸灰化する場合は溶出する割合が異なることが予想されるため、前処理に充分注意を払う必要がある。

参考文献

1. S.Futatsugawa, S.Hatakeyama, S.Saitou and K.Sera, "Present status of NMCC and sample preparation method for bio-samples", International Journal of PIXE, Vol.3, No.4 (1993)
2. K.Sera, T.Yanagisawa, H.Tunoda, S.Futatsugawa, S.Hatakeyama, S.Suzuki and H.Orihara, "Bio-PIXE at Takizawa facility (Bio-PIXE with a Baby Cyclotron)", International Journal of PIXE, Vol.2, No.3 (1992)