

# 植物の元素分析

網羅的に元素分析の手法の解説ではなく、例えば経験のない学生さんが分析したい、と思った時に役に立つことを紹介していただければいいかなと思っています。例えば、サンプルはどの程度の量が必要か、とか、サンプルを準備する際にどのような注意がいるのか、どういう方法があるか、誰に聞けば詳しいことを教えてくれるか、ある元素分析結果を得るには何日必要でどれくらいの作業量なのか

†: このマークが付してある著作物は、第三者が有する著作物ですので、同著作物の再使用、同著作物の二次的著作物の創作等については、著作権者より直接使用許諾を得る必要があります。

何を見たいのか？

元素の移動

植物体、部位の元素含有率

---

無機元素の面的分布

---

同位体の利用、

ポジトロンイメージング(PET)

# 必須元素

# 有用元素

1																	18	
<b>H</b>	2											13	14	15	16	17	<b>He</b>	
<b>Li</b>	<b>Be</b>											<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>	
<b>Na</b>	<b>Mg</b>	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>	
<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>		<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>	<b>Kr</b>
<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>		<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>	<b>Cd</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>	<b>Xe</b>
<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	<b>La</b>	58-71	<b>Hf</b>	<b>Ta</b>	<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>Hg</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>	<b>Rn</b>
<b>Fr</b>	<b>Ra</b>	<b>Ac</b>	90-103	<b>Rf</b>	<b>Db</b>	<b>Sg</b>	<b>Bh</b>	<b>Hs</b>	<b>Mt</b>	<b>Ds</b>	<b>Rg</b>	<b>Uub</b>	113	114	115	116	117	

Lanthanoide (58-71)

58 <b>Ce</b>	59 <b>Pr</b>	60 <b>Nd</b>	61 <b>Pm</b>	62 <b>Sm</b>	63 <b>Eu</b>	64 <b>Gd</b>	65 <b>Tb</b>	66 <b>Dy</b>	67 <b>Ho</b>	68 <b>Er</b>	69 <b>Tm</b>	70 <b>Yb</b>	71 <b>Lu</b>
-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

Actinoide (90-103)

90 <b>Th</b>	91 <b>Pa</b>	92 <b>U</b>	93 <b>Np</b>	94 <b>Pu</b>	95 <b>Am</b>	96 <b>Cm</b>	97 <b>Bk</b>	98 <b>Cf</b>	99 <b>Es</b>	100 <b>Fm</b>	101 <b>Md</b>	102 <b>No</b>	103 <b>Lr</b>
-----------------	-----------------	----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------

	Essential mineral elements
	Essential non mineral elements
	Beneficial
	Well known toxic elements

有害元素（植物にとって）

Cd（カドミウム）、As（ヒ素）、Pb（鉛）、  
Hg（水銀）、Ni（ニッケル）、etc.....

# 全元素含有率

無機態

有機態

さらに形態別？

部分的には応用可能な分析法もある

# 植物体の元素分析を行うにあたって

- 元素によって含有率が大きく異なる
- 部位、細胞内でも含有率が異なる
- 生育ステージによって含有率が異なる

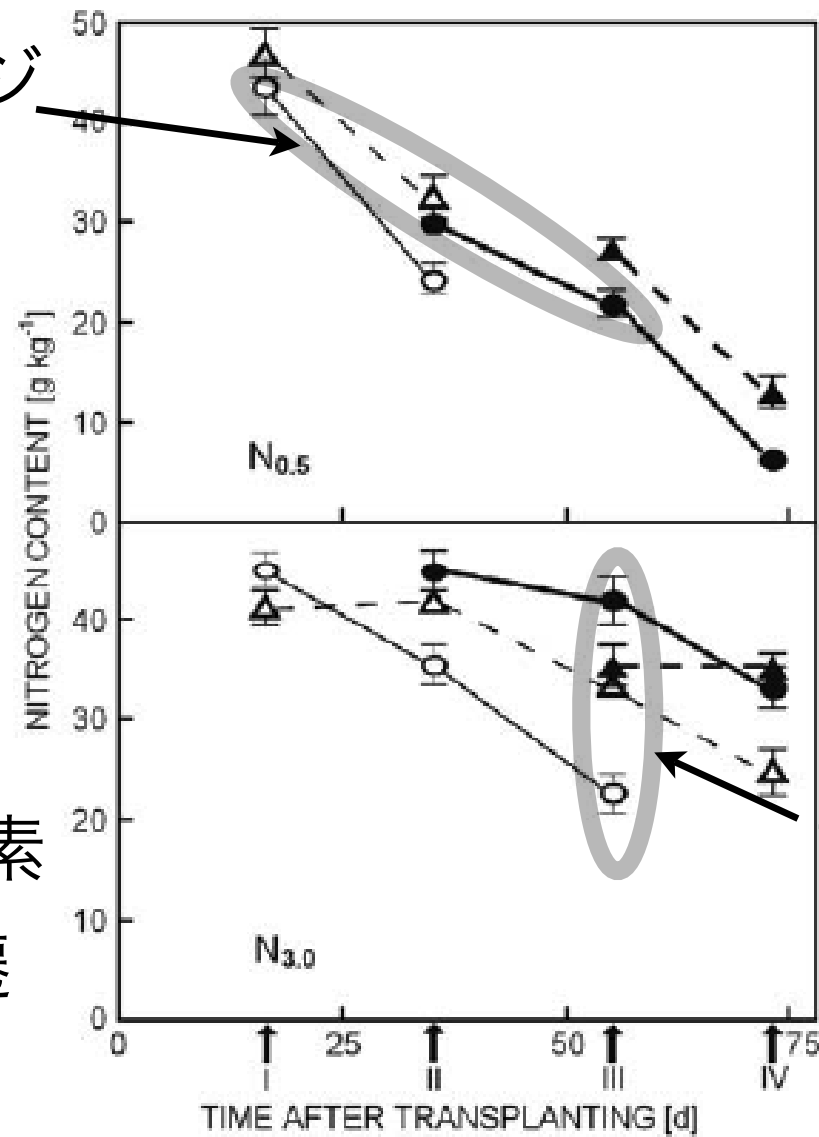
一般的な？植物のShootに含まれる無機必須元素の含有率(乾物あたり)

元素	含有率		
	$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
Mo	0.01	0.1	
Ni	0.01	0.1	
Cu	0.1	6	
Zn	0.3	20	
Mn	1	50	
Fe	2	100	
B	2	20	
Cl	3	100	
S	30		1
P	60		2
Mg	80		2
Ca	125		5
K	250		10
N	1000		15
H	60000		60
O	28000		450
C	375000		450

生育ステージ

制限資料

イネの葉の窒素  
含有率の変遷



部位（葉位）

# 部位、全植物体の元素含有率を求める

---

分析に利用する試料の量（測定機器の制限、植物体の大きさの問題）

分析項目、点数（単一元素、多元素）

分析の精度（一次スクリーニング、精密分析）

分析後（他の測定などに使用するか）



## 試料調整

水耕栽培、土耕栽培

根の汚れ、ほ場からの試料採取の場合は葉の汚れも

---

水耕栽培

リン酸鉄の沈殿物が根の周辺に多量に付着している。

土耕栽培

土壌由来の元素（アルミニウムなど）が多量に付着している。地上部でも泥はねや、ホコリが影響する。

# 汚れは脱塩水で洗う。

注意点：枯死葉などは洗浄で特にカリウムが流亡してしまう。

注意点：展着剤を含む農薬の場合は洗浄に洗剤を使う場合もある。

# 水分含有率の変動が大きい→

## 乾燥試料を用いる

通風乾燥—70～105℃程度で重量が一定になるまで乾燥する（2－3日）。試料が多い場合は紙袋など、少量の場合は薬包紙、秤量管など。

水分含有率が高い試料（トマト果実、馬鈴薯塊茎など）は通風乾燥ではうまく乾燥しない（汁もれ、腐敗）。スライスし、凍結乾燥するのが望ましいが、大量の試料の場合は重ならないようにして通風乾燥する。

凍結乾燥—重量が一定になるまで乾燥する（機器  
の能力による。4－7日）

# 分析必要量

目的とする元素に関する  
分析機器の感度、植物体の含有率

## 植物体の重量一部位の重量

同じ植物でも種によって重量は大きく異なる。

部位の重量も個体の中で大きく異なる。

アラビドプシス < イネ

同じサンプリング手法は通用しない。

対象とする試料の総重量と分析  
に必要な重量の関係が重要

例えば、10gの全試料から20mgの  
分析用試料を均一にとる難しさ

試料粉碎—粉碎してかき混ぜやすくする事で多量の試料から均一な少量サンプルを獲得出来る

100mg程度の試料を分析に供する場合—粉碎器の利用

数mg—10mg程度を必要とする場合—粗粉碎試料の一部をボールミルなどを用いてさらに細かくする

粉碎が必要ない—しない方が良い場合（少量の組織）もある。（粉碎によるロスは大きい）

硬い組織は粉碎することによって分解が容易になる。



## 必須元素の場合（よく使われる手法、機器）

**N**：ケルダール蒸留法、有機元素分析器（CNコーダー）

**P**：比色法、ICP-AES

**K, C a, M g, B, F e, C u, M n, Z n, M o, N i**：AAS、ICP

**S**：有機元素分析器、燃焼ガス分析方式

**C l**：イオンクロマト

**C, O, H**：有機元素分析器

**XRF, 放射化分析**：広範な元素に対応、O, C, B, NはCPAA

元素によって分析法が異なる—全ての必須元素  
を一つの機器では測定できない

分析は固体で行うのか？

液体で行うのか？

固体試料の利点：前処理不要、コンタミのリスクが  
小さい

固体試料の欠点：濃度調節が出来ない、ハイスルー  
プット化しにくい

---

液体試料の利点：濃度の調節が可能、ハイスルー  
プット化しやすい

液体試料の欠点：濃度が薄まる、コンタミのリスク  
が大きい

# 分析機器

比色法	有機元素測定器	イオンクロマトグラ フィー
ICP-AES	AAS（フレイム）	キャピラリー電気泳 動装置
ICP-MS	AAS（フレイムレ ス）	RNAA, INAA
LA-ICP-AES	XRF	PGA
LA-ICP-MS	XMA(EPMA)	PAA
ケルダール法	PIXE	CPAA

# 固体を用いた分析法

比色法	有機元素測定器	イオンクロマトグラフィー
ICP-AES	AAS（フレイム）	キャピラリー電気泳動装置
ICP-MS	AAS（フレイムレス）	RNAA, INAA
LA-ICP-AES	XRF	PGA
LA-ICP-MS	XMA(EPMA)	PAA
ケルダール法	PIXE	CPAA

ハイスループット化しにくい

# 液体を用いた分析法

比色法	有機元素測定器	イオンクロマトグラフィー
ICP-AES	AAS（フレイム）	キャピラリー電気泳動装置
ICP-MS	AAS（フレイムレス）	RNAA, INAA
LA-ICP-AES	XRF	PGA
LA-ICP-MS	XMA(EPMA)	PAA
ケルダール法	PIXE	CPAA

試料の分解操作が必要

# 機器の測定感度⇔植物体含有率

例) pptレベルでの検出が可能なら

1ppt DWの元素の場合

1 gの試料に10pgの元素で検出

(されてしまう)

注意点：少量の試料、微量の元素、高感度分析を扱う時には、**コンタミに極力配慮**

金属がむき出しのドラフト、分解装置は利用しない。酸などの試薬の純度に留意。ガラス器具（石英ガラスを含む）はホウ素の測定には使わない。クリーンルームの使用等

ハサミにも注意が必要



# 固体試料による測定

## 1) 有機元素測定器

試料 20—200mg DW (最大、機種によって)

古い機種は助燃剤とか必要で時間はより長く要する。

Limit 0.01%

おおよその目安 測定 約1点／15分  
＋秤量時間

約40点／1日

# 有機元素測定器（CNコーダー、CNSコーダー、CHONSコーダー）の測定対象元素

1																	18										
H	2											13	14	15	16	17	He										
1												5	6	7	8	9	10										
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne										
3	4											5	6	7	8	9	10										
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar										
11	12											13	14	15	16	17	18										
K	Ca	Sc											Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
19	20	21											22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Rb	Sr	Y											Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
37	38	39											40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Cs	Ba	La	58-71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn									
55	56	57		72	74	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86									
Fr	Ra	Ac	90-103	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	113	Uuq	115	Uuh	117										
87	88	89		104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117										

Lanthanoide (58-71)

<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Pm</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71

Actinoide (90-103)

<b>Th</b>	<b>Pa</b>	<b>U</b>	<b>Np</b>	<b>Pu</b>	<b>Am</b>	<b>Cm</b>	<b>Bk</b>	<b>Cf</b>	<b>Es</b>	<b>Fm</b>	<b>Md</b>	<b>No</b>	<b>Lr</b>
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103

感度は低いが、植物に含まれるそれぞれの  
元素割合は%オーダー

## 固体試料による測定

### 2) フレームレスAAS (原子吸光分光光度計)

試料 0.25-1.00mg DW

ppt～ppbオーダー (元素によって異なる)

おおよその目安 測定 約1点/分 × 元素数  
+ 秤量時間

1元素の場合—約100点以上/1日

基本的には元素毎にランプを交換し、標準曲線を作成

# 固体試料による測定

## 3) LA-ICP-MS

試料表面10-100 $\mu$ mにレーザー

試料 数十pg $\sim$

ICP-MSのppt $\sim$ ppbオーダーより感度は悪い

(元素によって異なるがダイナミックレンジが広い)

おおよその目安 測定 約1点/5分 多元素  
+秤量時間 (不要)

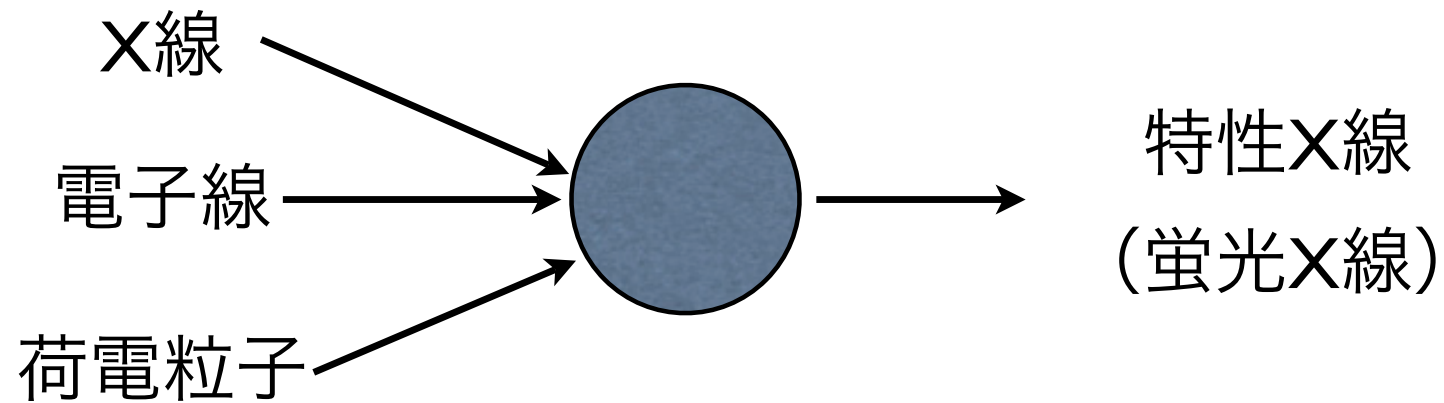
約100点以上/1日

日本での植物分野への導入は？

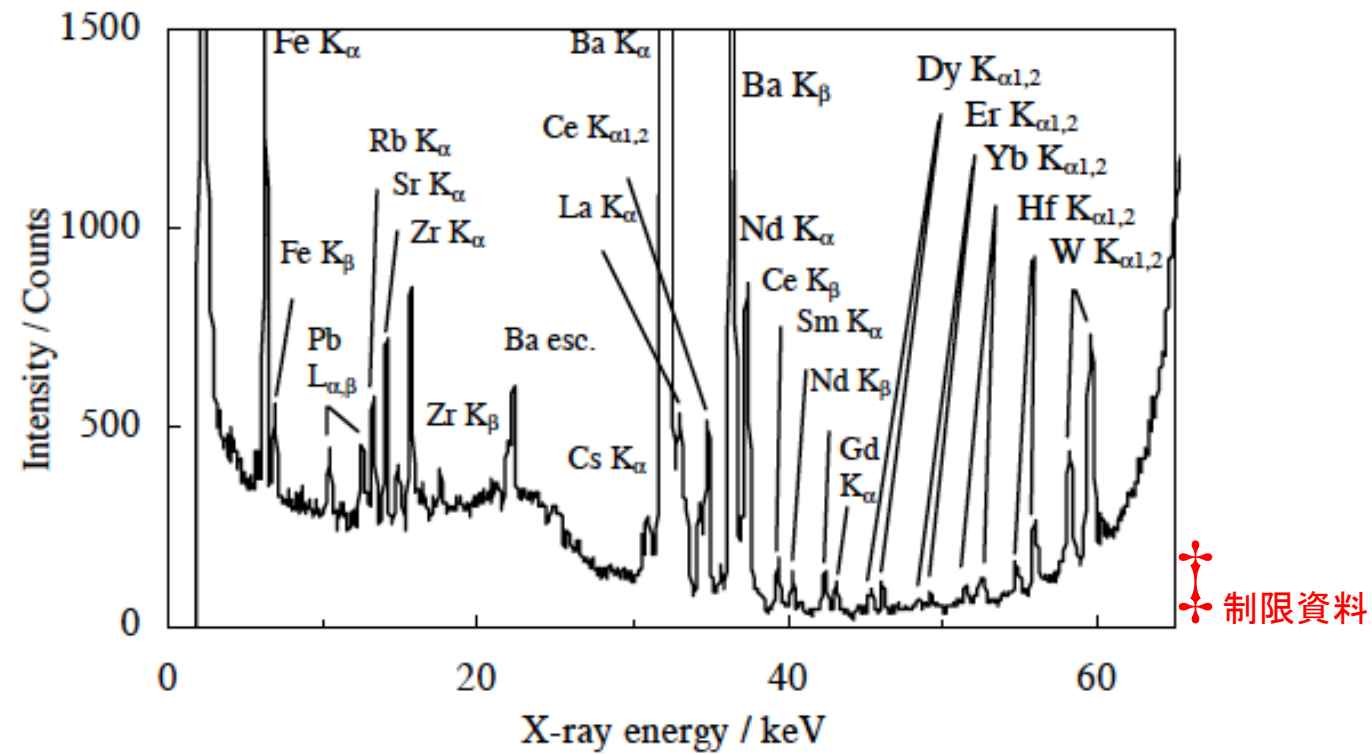
# 固体試料による測定

## 4) 特性X線解析

特性X線分析 (XRF, XMA, PIXE)



# 特性X線の検出例



Nakai, Terada, Itou, Sakuari, J. Synchrotron. Rad., 8, 1078 (2001).

# XRF（蛍光X線分析）の測定対象元素

1																		18																	
1																		13		14		15		16		17		2							
H																		B		C		N		O		F		He							
3																		5		6		7		8		9		10							
Li																		Al		Si		P		S		Cl		Ar							
4																		13		14		15		16		17		18							
Na																		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr							
11																		31		32		33		34		35		36							
K																		In		Sn		Sb		Te		I		Xe							
19																		49		50		51		52		53		54							
Rb																		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn							
37																		81		82		83		84		85		86							
Cs																		113		Uuq		115		Uuh		117									
55																		113		Uuq		115		Uuh		117									
Fr																		113		Uuq		115		Uuh		117									
87																		113		Uuq		115		Uuh		117									

Lanthanoide (58-71)

<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Pm</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71

Actinoide (90-103)

<b>Th</b>	<b>Pa</b>	<b>U</b>	<b>Np</b>	<b>Pu</b>	<b>Am</b>	<b>Cm</b>	<b>Bk</b>	<b>Cf</b>	<b>Es</b>	<b>Fm</b>	<b>Md</b>	<b>No</b>	<b>Lr</b>
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103

緑色が測定可能元素

試料調整：乾燥をしなくても測定可能

感度：ppm以上

リガクzSX-101eの場合

**a. 10元素のモード**：Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P

(測定時間：約10分／試料)

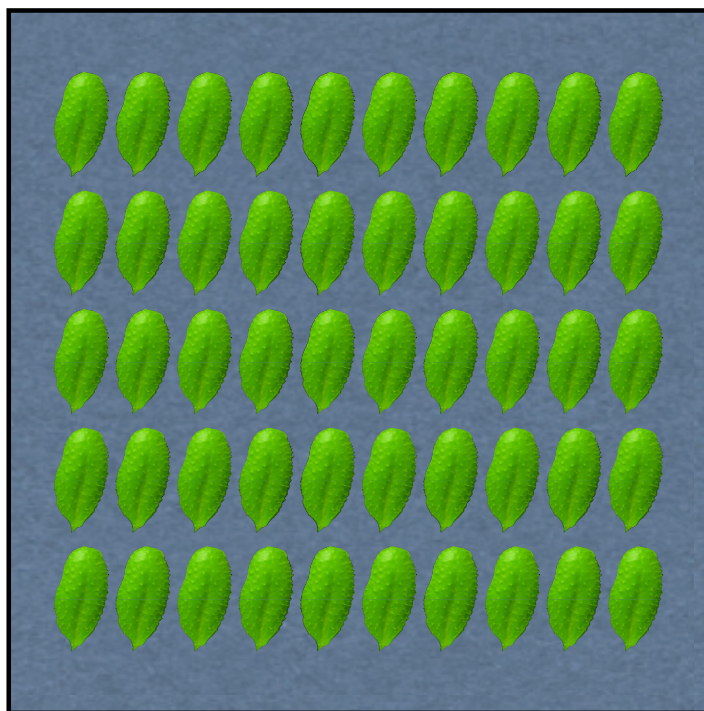
**b. 39元素のモード**：上記元素に加え, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Hf, W, Pb, Th, U

(測定時間：約4時間／試料)

＋秤量時間（不要）

植物必須元素の場合：約20点／1日

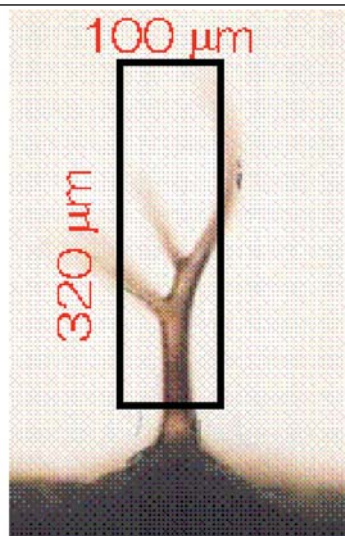




30-50検体の葉

10cm x 10cmの面分析

1 日一必須元素

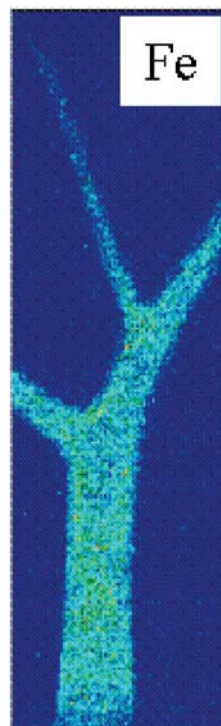
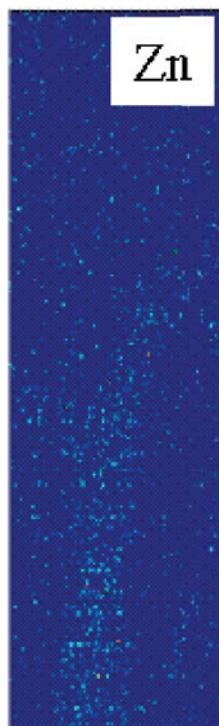
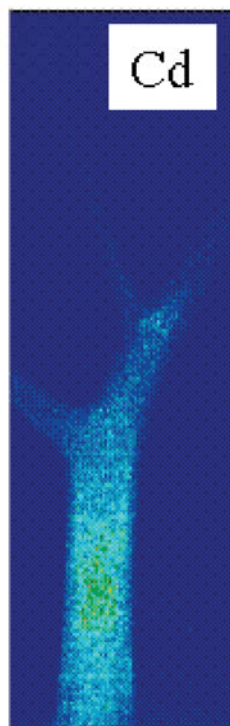
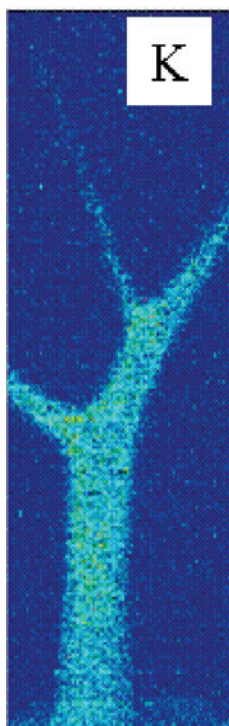


# 無機元素の詳細な面的分布

高エネルギーX線マイクロビーム

マイクロビーム(1-10 $\mu$ m)

制限資料



著作権処理の都合で、  
この場所に挿入されていた  
図を省略させていただきます。

制限資料

# PIXE (Particle Induced X-ray Emission)

多元素をppmオーダー、マイクロビームを組み合わせ  
て面情報, B, Li, Fの測定も可能

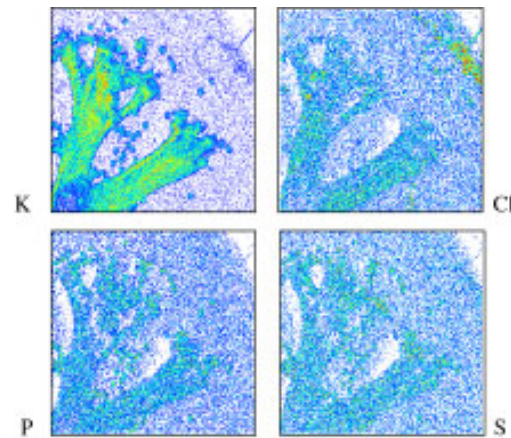


Fig.6 Elemental maps of crocus stamen  
(scan size:2.5mm×2.5mm)

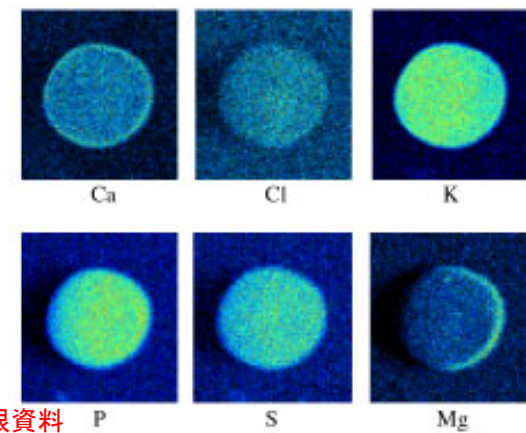


Fig.7 Elemental maps of crocus pollen  
(scan size 50 ~50µm)



制限資料



制限資料

<http://www.nies.go.jp/edc/edrep/report/1-1-3-1.htm>

放射線医学総合研究所 基盤技術センター研究基盤技術部 湯川雅枝

筑波大学植物代謝生理学研究室 白岩善博

藻類での多元素同時分析

# PIXE の測定対象元素

1																																				18																	
H																												He																									
1																												2																									
Li		Be														B		C		N		O		F		Ne																											
3		4														5	6	7	8	9	10																																
Na		Mg		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		Al		Si		P		S		Cl		Ar																			
11		12																						13	14	15	16	17	18																								
K		Ca		Sc				Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr																	
19		20		21			22		23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																															
Rb		Sr		Y				Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe																	
37		38		39			40		41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																															
Cs		Ba		La		58-71		Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn																	
55		56		57			72		74	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																															
Fr		Ra		Ac		90-103		Rf		Db		Sg		Bh		Hs		Mt		Ds		Rg		Uub		113		Uuq		115		Uuh		117																			
87		88		89			104		105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117																																

Lanthanoide (58-71)

<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Pm</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71

Actinoide (90-103)

<b>Th</b>	<b>Pa</b>	<b>U</b>	<b>Np</b>	<b>Pu</b>	<b>Am</b>	<b>Cm</b>	<b>Bk</b>	<b>Cf</b>	<b>Es</b>	<b>Fm</b>	<b>Md</b>	<b>No</b>	<b>Lr</b>
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103

緑色が測定可能元素

## 固体試料による測定

### 5) 放射化分析

放射化学的および機器中性子放射化分析  
(RNAA, INAA) Neutron Activation Analysis

中性子即発ガンマ線分析(PGA)

光量子放射化分析(PAA)

荷電粒子放射化分析(CPAA)

必要試料量：数十～数百mg

# 放射化学的および機器中性子放射化分析 (RNAA, INAA) Neutron Activation Analysis

Radiochemical NAA

Instrumental NAA

前者がより高感度

# NAAでの測定対象元素

NAA での測定対象元素																		18																			
1														13		14		15		16		17		2													
H														B		C		N		O		F		He													
3		4														5		6		7		8		9		10											
11		12		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18			
Na		Mg																						Al		Si		P		S		Cl		Ar			
19		20		21				22		23		24		25		26		27		28		29		30		31		32		33		34		35		36	
K		Ca		Sc				Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr	
37		38		39				40		41		42		43		44		45		46		47		48		49		50		51		52		53		54	
Rb		Sr		Y				Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe	
55		56		57		58-71		72		74		74		75		76		77		78		79		80		81		82		83		84		85		86	
Cs		Ba		La				Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn	
87		88		89		90-103		104		105		106		107		108		109		110		111		112		113		114		115		116		117			
Fr		Ra		Ac				Rf		Db		Sg		Bh		Hs		Mt		Ds		Rg		Uub		113		Uuq		115		Uuh		117			

Lanthanoide (58-71)

58 <b>Ce</b>	59 <b>Pr</b>	60 <b>Nd</b>	61 <b>Pm</b>	62 <b>Sm</b>	63 <b>Eu</b>	64 <b>Gd</b>	65 <b>Tb</b>	66 <b>Dy</b>	67 <b>Ho</b>	68 <b>Er</b>	69 <b>Tm</b>	70 <b>Yb</b>	71 <b>Lu</b>
-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

Actinoide (90-103)

90 <b>Th</b>	91 <b>Pa</b>	92 <b>U</b>	93 <b>Np</b>	94 <b>Pu</b>	95 <b>Am</b>	96 <b>Cm</b>	97 <b>Bk</b>	98 <b>Cf</b>	99 <b>Es</b>	100 <b>Fm</b>	101 <b>Md</b>	102 <b>No</b>	103 <b>Lr</b>
-----------------	-----------------	----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------

青色は少ない試料で、短時間で測定可能

緑色は多い試料で、長時間で測定可能

## 多くの元素をppbレベルまで測定

標準となる元素（主として金）を決めて、その元素に対する生成放射能の相対値となる係数を求めておけば、その標準元素を未知試料と同時に照射して測定すれば、他の元素についても予め求めてある係数から定量値を計算することができるのだが、実際には標準元素を利用している。

著作権処理の都合で、この場所に挿入されていた  
グラフを省略させていただきます。

[http://www.gkss.de/pages.php?page=w\\_abt\\_genesys\\_inaa.html&language=d&version=g](http://www.gkss.de/pages.php?page=w_abt_genesys_inaa.html&language=d&version=g)



# 立教大学原子炉での実験例

熱中性子を試料  
数10mgに10sec

19min 冷却

5min  $\gamma$ 線測定

26min 冷却

14min  $\gamma$ 線測定

熱中性子を試料  
約1gに6hr

3-6days 冷却

2-40hr  $\gamma$ 線測定

11-18days 冷却

25-70hr  $\gamma$ 線測定

21-39days 冷却

75-120hr  $\gamma$ 線測定

定量は比較標準試料

## PGA (prompt $\gamma$ -ray analysis)

即発ガンマ線分析

NAAでは分析が困難なH, B, Si, P, S等の軽元素の分析を非破壊

Cd, Hg, B, Cd, Sm, Gd, Euに対して高感度

1 – 3 時間程度

# PGAでの測定対象元素

1																																		18			
H 1		2																													13	14	15	16	17	He 2	
Li 3		Be 4																	5	6	7	8	9	10	Ne												
Na 11		Mg 12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	Ar																		
K 19		Ca 20	Sc 21		Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36																		
Rb 37		Sr 38	Y 39		Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54																		
Cs 55		Ba 56	La 57	58-71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86																		
Fr 87		Ra 88	Ac 89	90-103	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Ds 110	Rg 111	Uub 112	113 113	Uuq 114	115 115	Uuh 116	117 117																			

Lanthanoide (58-71)

<b>Ce</b> 58	<b>Pr</b> 59	<b>Nd</b> 60	<b>Pm</b> 61	<b>Sm</b> 62	<b>Eu</b> 63	<b>Gd</b> 64	<b>Tb</b> 65	<b>Dy</b> 66	<b>Ho</b> 67	<b>Er</b> 68	<b>Tm</b> 69	<b>Yb</b> 70	<b>Lu</b> 71
-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

Actinoide (90-103)

<b>Th</b> 90	<b>Pa</b> 91	<b>U</b> 92	<b>Np</b> 93	<b>Pu</b> 94	<b>Am</b> 95	<b>Cm</b> 96	<b>Bk</b> 97	<b>Cf</b> 98	<b>Es</b> 99	<b>Fm</b> 100	<b>Md</b> 101	<b>No</b> 102	<b>Lr</b> 103
-----------------	-----------------	----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------

# 光量子放射化分析

## PAA (Photon Activation Analysis)

NAAより感度は低い  
が定量性は高いという

NAAでは定量が比較的難しいとされるMg, Ti, Ni, Y, Zr,  
Nb, I, Tl, Pb等を非破壊分析

# 荷電粒子放射化分析

## CPAA (Charged Particle Activation Analysis)

ppb 台の分析感度

O, C, B, N

著作権処理の都合で、この場所に挿入されていた  
「放射化分析研究会」のロゴを省略させていただきます。

<http://wwwsoc.nii.ac.jp/ja3/>

分析依頼が可能な場所の紹介も行っている

自前で準備はほぼ不可能

# 液体試料による測定

## 1) ケルダール法

窒素→アンモニアが揮散しないために酸での捕集が重要

試料 50-200mg DW、濃硫酸＋分解促進剤 (約1時間)

冷却 30分

蒸留 昔の器具だと15-30分

最新型なら5分

滴定 手作業一数分、機械一長い

おおよその目安 約40点/1日

一秤量、分解、蒸留、滴定一

## 2) AAS、3) ICP

常圧分解 (開放系)

濃硫酸＋過酸化水素水 (230℃以上、約1時間)

硝酸＋過酸化水素水 (105℃ 4時間前後) など

冷却 30分、メスアップ

マイクロウェーブ試料分解 (加圧分解、閉鎖系)

硝酸＋過酸化水素水など (葉なら30分程度、根はより長い)

一度に8-10試料 (より厳密な測定)

濃硫酸＋過酸化水素水：試料50-100mgを25mlにメスアップする。

マイクロウェーブ：試料50-100mgを50mlにメスアップする。



# 分解に関する諸問題



北大、農、植物栄養研究室

開放系の分解系の例ーハイスループット化は可能  
極低含有率の元素の分析にはコンタミの影響がある



制限資料

[http://www.milestone-general.com/J3\\_product/J3A\\_Milestone/J3AA\\_Digestion/J3AA\\_Digestion.html](http://www.milestone-general.com/J3_product/J3A_Milestone/J3AA_Digestion/J3AA_Digestion.html) (一部改変)

## マイクロウェーブ試料分解装置

密閉系で分解可能、極微量成分の分析に必要

一度に最大24本の分析が可能

# 酸の取り扱い

制限資料

	塩酸	硝酸	硫酸	フッ酸	過塩素酸
濃度(%)	36	70(60)	97	50	60
規定度	12	16(14)	36	27	9
ca沸点	110	120	320	70	200
酸化／還元	弱還元力	酸化力	酸化力（高温）	なし	強酸化力（高温）
発ガス	有	有	低	有	低
皮膚傷害	有	有	有（高温で大）	有（希釈しても強力）	有（高温で大）

# 分解に適した温度

 制限資料

酸の種類	最適分解温度℃	
HCl	80以下	
HNO <sub>3</sub>	80-120	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	230以上	高粘性—ICPには不適（ネブライザーを用いるタイプには不適）
HF	95以下	高腐食性—ガラス、石英を経路に持つ機器には不適

# 容器

制限資料

	ほう珪酸ガラス	石英	PP	PFA, PTFE, TFM
硫酸乾固	○	○	X	X
強い浸食薬品	HF	HF	臭素、一部溶剤	特に無し
弱い浸食薬品	強アルカリ	強アルカリ	高温での濃硝酸、王水	特に無し
メソッドブランク	Si, Na, K, B	Si	特に無し	特に無し
価格	安価	非常に高価	非常に安価	高価
その他	突沸、破損	突沸、破損	120度以上で変形	250度以上で変形、300度以上で有毒ガス

	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	フッ酸	過塩素酸
沈殿元素	Ag, Hg, Pb	Sb, Sn, W, Mo, Zr, Ti, B	Ba, Pb, Cr, Sr	Al, Ca, Mg, 希土類元素	Nb, W, Mn, etc
揮発元素	As, Sn, Se, etc.			Ge, Si, etc.	Cr

## 2) AAS (原子吸光分光光度計)

フレイムレス

試料 液体 数十 $\mu$ l

ppt $\sim$ ppbオーダー (元素によって異なる)

フレイム

試料 液体数ml

ppb $\sim$ ppmオーダー (元素によって異なる)

測定 約 1 点 / 分  $\times$  元素数

+ 秤量時間 + 分解時間

1 元素の場合 ー 約 200 点以上 / 2 日

基本的には元素毎にランプを交換し、標準曲線を作成



# AASの測定対象元素

1																										18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
H		2											13			14		15		16		17		He																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
1																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															

Lanthanoide (58-71)

<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Pm</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Ho</b>	<b>Er</b>	<b>Tm</b>	<b>Yb</b>	<b>Lu</b>
-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Actinoide (90-103)

<b>Th</b>	<b>Pa</b>	<b>U</b>	<b>Np</b>	<b>Pu</b>	<b>Am</b>	<b>Cm</b>	<b>Bk</b>	<b>Cf</b>	<b>Es</b>	<b>Fm</b>	<b>Md</b>	<b>No</b>	<b>Lr</b>
-----------	-----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

ランプの購入が必要（多元素、シーケンシャルもある）

Ca測定時に塩化ランタンをLaとして2000ppm添加(JIS)

リン酸との耐火性化合物生成、硫酸イオン、珪酸、アルミニウム、鉄などの共存による妨害を除くため

農業試験場、工業試験場、土壌学、  
植物栄養学、食品栄養学, etc.

### 3) ICP

ICP-AES

試料 液体数ml

ppmオーダー（元素によって異なる）

ICP-MS

試料 液体数ml

ppt～ppmオーダー（元素によって異なる）

約 1 0 0 点 / 2 日（多元素能）

秤量、分解（一日）、測定（一日）

多元素同時分析が可能(ICP-MSの方がより適している：  
ダイナミックレンジ、測定時間)

# ICP-AES

1																		18																			
H														13		14		15		16		17		He													
1																								2													
Li		Be														B		C		N		O		F		Ne											
3		4														5		6		7		8		9		10											
Na		Mg		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		Al		Si		P		S		Cl		Ar			
11		12																						13		14		15		16		17		18			
K		Ca		Sc				Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr	
19		20		21			22		23		24		25		26		27		28		29		30		31		32		33		34		35		36		
Rb		Sr		Y				Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe	
37		38		39			40		41		42		43		44		45		46		47		48		49		50		51		52		53		54		
Cs		Ba		La		58-71		Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn	
55		56		57			72		74		74		75		76		77		78		79		80		81		82		83		84		85		86		
Fr		Ra		Ac		90-103		Rf		Db		Sg		Bh		Hs		Mt		Ds		Rg		Uub		113		Uuq		115		Uuh		117			
87		88		89			104		105		106		107		108		109		110		111		112		113		114		115		116		117				

Lanthanoide (58-71)

<b>Ce</b> 58	<b>Pr</b> 59	<b>Nd</b> 60	<b>Pm</b> 61	<b>Sm</b> 62	<b>Eu</b> 63	<b>Gd</b> 64	<b>Tb</b> 65	<b>Dy</b> 66	<b>Ho</b> 67	<b>Er</b> 68	<b>Tm</b> 69	<b>Yb</b> 70	<b>Lu</b> 71
-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

Actinoide (90-103)

<b>Th</b> 90	<b>Pa</b> 91	<b>U</b> 92	<b>Np</b> 93	<b>Pu</b> 94	<b>Am</b> 95	<b>Cm</b> 96	<b>Bk</b> 97	<b>Cf</b> 98	<b>Es</b> 99	<b>Fm</b> 100	<b>Md</b> 101	<b>No</b> 102	<b>Lr</b> 103
-----------------	-----------------	----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------

注意：得られる原子スペクトルが他の元素由来の物と重なる場合がある。粘性・密度による物理的干渉がある。

# ICP-MS

1																		18																			
H														13		14		15		16		17		He													
1																								2													
Li		Be														B		C		N		O		F		Ne											
3		4														5		6		7		8		9		10											
Na		Mg		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		Al		Si		P		S		Cl		Ar			
11		12																						13		14		15		16		17		18			
K		Ca		Sc				Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr	
19		20		21			22		23		24		25		26		27		28		29		30		31		32		33		34		35		36		
Rb		Sr		Y				Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe	
37		38		39			40		41		42		43		44		45		46		47		48		49		50		51		52		53		54		
Cs		Ba		La		58-71		Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn	
55		56		57			72		74		74		75		76		77		78		79		80		81		82		83		84		85		86		
Fr		Ra		Ac		90-103		Rf		Db		Sg		Bh		Hs		Mt		Ds		Rg		Uub		113		Uuq		115		Uuh		117			
87		88		89			104		105		106		107		108		109		110		111		112		113		114		115		116		117				

Lanthanoide (58-71)

<b>Ce</b> 58	<b>Pr</b> 59	<b>Nd</b> 60	<b>Pm</b> 61	<b>Sm</b> 62	<b>Eu</b> 63	<b>Gd</b> 64	<b>Tb</b> 65	<b>Dy</b> 66	<b>Ho</b> 67	<b>Er</b> 68	<b>Tm</b> 69	<b>Yb</b> 70	<b>Lu</b> 71
-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

Actinoide (90-103)

<b>Th</b> 90	<b>Pa</b> 91	<b>U</b> 92	<b>Np</b> 93	<b>Pu</b> 94	<b>Am</b> 95	<b>Cm</b> 96	<b>Bk</b> 97	<b>Cf</b> 98	<b>Es</b> 99	<b>Fm</b> 100	<b>Md</b> 101	<b>No</b> 102	<b>Lr</b> 103
-----------------	-----------------	----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	------------------	------------------	------------------	------------------

注意：スペクトル干渉はこれだけではない

元素	干渉イオン（多価イオン、分子イオン）
Li	$^{14}\text{N}^{2+}$
Na	$^{46}\text{Ca}^{2+}$
Al	$^{54}\text{Fe}^{2+}$
Si	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}$
P	$^{14}\text{N}^{16}\text{OH}$ , $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$
S	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}$
K	$^{23}\text{Na}^{16}\text{O}$
Ca	$^{40}\text{Ar}$ , $^{40}\text{K}$
Cr	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$
Fe	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$
Se	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$

など、対象元素の濃度が薄いと大きな問題に

解決策：高精度MS、測定時のガスの置換, etc.

多元素分析では内部標準が広く利用される

**Bi, Ho, In ,Rh, Sc,Tb,Y**

必須元素、有用元素での各論的注意事項



# Cl分析（Brも）

分析法：ICP-MS XRF, 放射化分析、  
イオン電極法、イオンクロマト、キャピ  
ラリー電気泳動

---

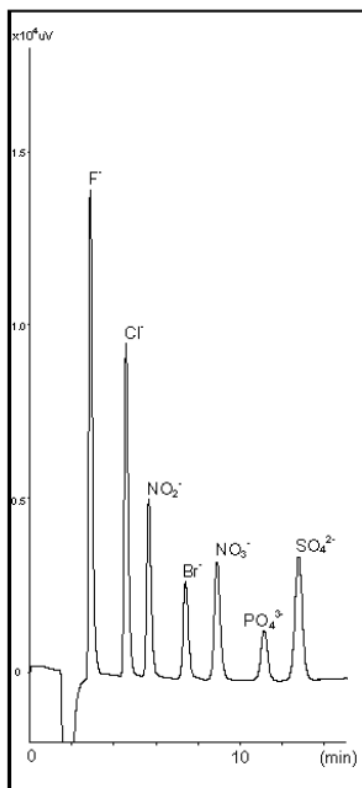
熱水抽出法が良いとされる

乾燥試料150mg + 冷水 10ml with 0.1ml of 1% Tween-20  
30 min.

超音波を2-3 min.

ホットプレートで沸騰する直前まで加熱。室温ま  
で冷却し、濾過

数ppm～数十ppm



陰イオン試料クロマトグラフィー例

[http://www.jasco.co.jp/Japanese/technical-inf/application-data/hplc/home/I\\_muki.htm](http://www.jasco.co.jp/Japanese/technical-inf/application-data/hplc/home/I_muki.htm)

$\text{H}_2\text{PO}_4$ , F, Cl,  $\text{NO}_2$ , Br,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_4$

制限資料

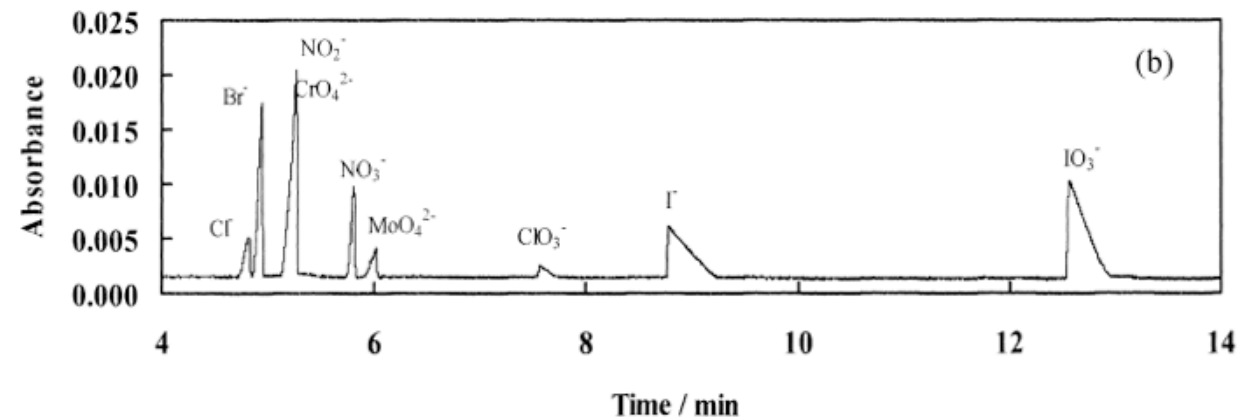
30min/一点

20点/日

非接触型 電気伝導度 検出器→IC-MS

	イオンクロマト グラフィー	キャピラリー電 気泳動
アニオン	3 0 分	1 5 分
前処理	有機物除去など	不要
カチオン、アニ オン	カラム交換	キャピラリー交換

## キャピラリー電気泳動での分析例



北大・農・植物栄養

# B

ガラス由来のメソッドブランク  
分解時にテフロン系を利用

AAS 可

比色法 クルクミン・シュウ酸法

ICP-AES 可

ICP-MS 可

XMA 不可

放射化分析 一部可

# Si

ガラス由来（石英でも）のメソッドブランク  
分解にHFが必要、分解時にテフロン系を利用

AAS 通常は不適

比色法 モリブデン青・黄法

ICP-AES 可

ICP-MS 通常は不適

XMA 可

放射化分析 可

標準試料

標準溶液

自分で作成してもいいけど。

AAS用標準溶液（単一元素溶液）

多元素用(ICP-MS, XMA)

例) ベース溶液：5% $\text{HNO}_3$ /trace 酒石酸/trace HF

元 素 数：35元素

容 量：100m l

仕 様：

Al, As, Sb, Ba, B, Cd, Ca, Cs, Cr, Co, Cu, Ga, Ge, Fe, Pb, Li, Mg, Mn,  
Mo, Ni, P, K, Rb, Se, Si, Ag, Na, Sr, Sn, Ti, W, U, V, Zn, Zr

・ ・ ・ ・ ・  $10\mu\text{g}/\text{m l}$  均一

# 分析法の検討を行うのであれば

**標準試料：**

**(土壌)**

**NIST2709 San Joaquin Soil、 NIST2711 Montana Soil**

**(野菜)**

**NIST 1570a Spinach Leaves 、 BCR 679 White cabbage、**

**NCS DC07605 Tea**

※NIST：National Institute of Standards & Technology (アメリカ)

※BCR：Community Bureau of Reference (ヨーロッパ共同体)

※NCS：China National Analysis Center for Iron and Steel (中国)



各種標準試料、ICP用多元素混合溶液、特性X線  
解析用標準化合物など

西進商事株式会社

<http://www.seishin-syoji.co.jp/>

ゼネラルサイエンスコーポレーション

<http://www.shibayama.co.jp/jgs/index.html>

[GL-Science](#)など

# まとめ

## 感度

有機元素測定器 < 比色法 < XRF < ICP-AES ≦  
フレイムAAS ≦ ICP-MS、放射化分析 < フ  
レイムレスAAS

## 多元素対応

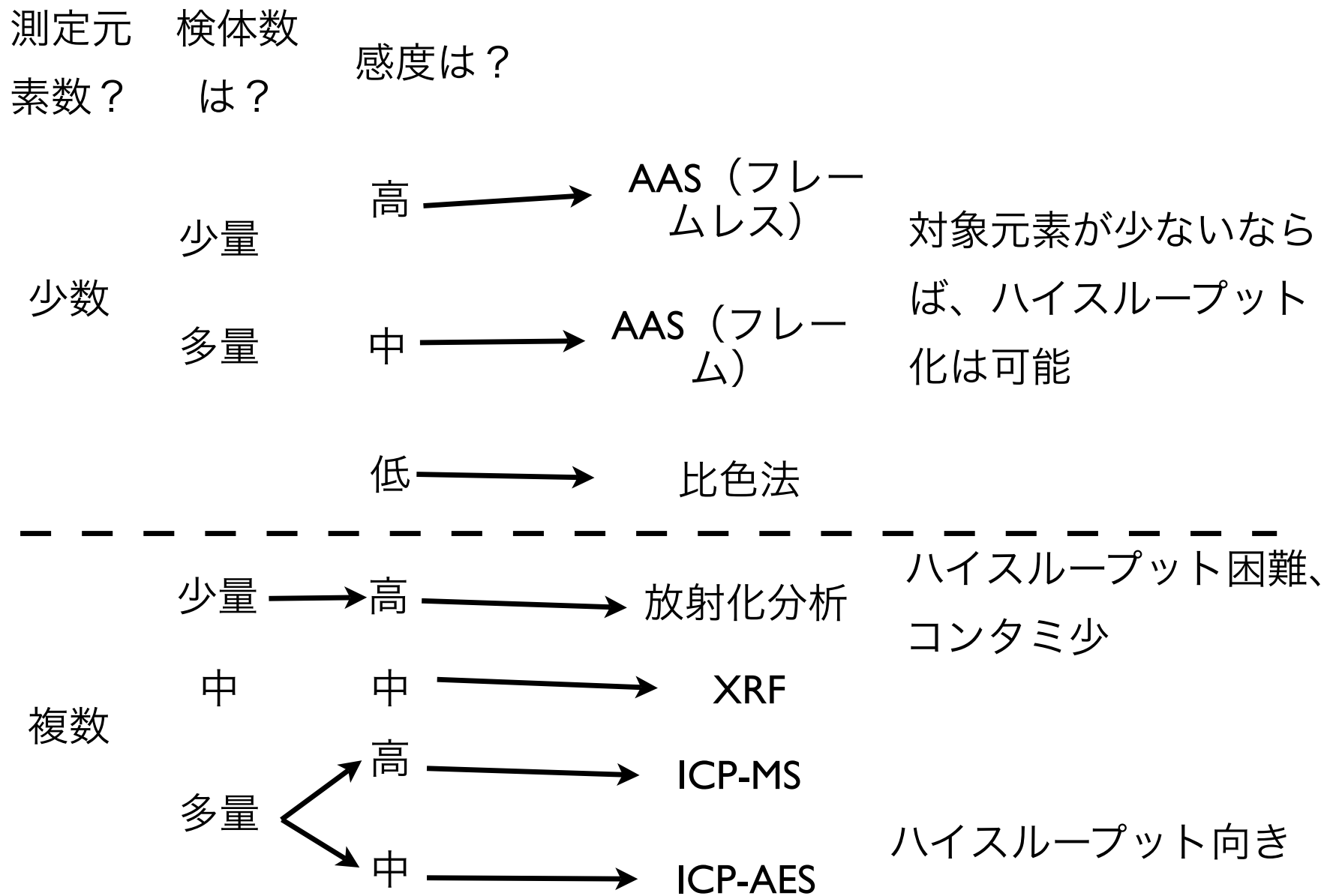
比色法 < 有機元素測定器 < AAS < ICP ≦  
XRF、放射化分析

# ハイスループット

放射化分析 < XRF  $\leq$  フレームレスAES（固体）、有機元素測定器 < ICP-AES < ICP-MS  $\leq$  フレームAAS、フレームレスAAS（液体） < 比色法

## 固体対応

比色法、ICP、フレームAAS、フレームレスAAS（液体） < 有機元素測定器、フレームレスAAS（固体）、LA-ICP、放射化分析、XRF



## 参考資料

土壌機能モニタリング調査のための「土壌、水質及び植物体分析法」 財団法人 日本土壌協会

放射化分析ハンドブック 社団法人 日本アイソトープ協会

土壌および作物栄養の診断基準—分析法（改訂版）— 北海道立中央農業試験場、北海道農政部農業改良課

*F* *i* *n*

[takuro@chem.agr.hokudai.ac.jp](mailto:takuro@chem.agr.hokudai.ac.jp)

[web: rose.hucc.hokudai.ac.jp/~a11277/shinano.html](http://rose.hucc.hokudai.ac.jp/~a11277/shinano.html)