

矩形波ポーラログラフによる白米中の銅，鉛，亜鉛， およびカドミウムの同時定量法について

才野恒弘*・小林純

目次

I. 序論	189
II. 試料，試薬，装置	190
III. 矩形波ポーラログラフの概要	190
IV. 実験方法およびその結果	193
1. 矩形波ポーラログラフによる Cu, Pb, Cd, Zn の同時定量法に関する実験	193
2. 白米の灰から Cu, Pb, Cd, Zn を同時定量するための前処理過程	198
A. 直接溶解法による前処理法	198
B. 分離抽出法による前処理法	204
V. 白米中の Cu, Pb, Cd, Zn の矩形波ポーラログラフによる同時定量法の操作および定量例	210
VI. 討論	213
VII. 摘要	215
文獻	215

I. 序論

植物体中における金属元素の挙動についての研究は生化学，生理学，酵素化学などの分野でかなり進められつつある。また最近の分析器機の著しい進歩によりこれまで検出，定量が困難とされていた微量元素がある程度まで正確，かつ迅速に分析できるようになったことは生体中の金属元素の挙動についての研究を行ううえに大きな貢献をなしているといえよう。

本実験に使用した矩形波ポーラログラフはここ数年来，著しく進歩した一つのポーラログラフ法であり，定量感度が高く定量の精度が優れていること，試料の前処理操作が容易であることなどの利点から，最近各方面で，無機成分ばかりでなく有機成分の定性，定量に広く使用されるようになった。とくに，無機定量分析では化学工業，金属工業における原料の品位，製品の品質管理などのための分析に数多くの応用例が報告されている。しかし，生化学，農学などの分野での生体中の微量元素定量の報告はほとんど見られるに至っていない現状である。

筆者らは矩形波ポーラログラフによる植物体中の微量含有元素の定量法の一つとして，

* 岡山大学理学部植物生理学藤茂宏研究室

白米中に含有される Cu, Pb, Cd, Zn の4成分同時定量法の実験を行い、従来の比色分析法に比べて操作が簡易迅速であり、しかもほぼ満足すべき値を得ることができたので、ここにその実験の経過と、確立した定量法を報告し、併せて山形県下各地の白米試料 37 点についてのこの定量法による定量値を実験例として最後に掲げる。

II. 試料, 試薬, 装置

(1) 試料

定量法に関する諸実験では次の3種類の白米を用いた。

- ① 岡山県浅口郡里庄町里見産 (昭和 36 年度), 品種及び精白度不明
- ② 同町新庄産 (昭和 36 年度), 品種及び精白度不明
- ③ 岡山県倉敷市住吉町, 岡山大学農業生物研究所農場産 (昭和 37 年度), 品種アサヒ, 精白度 10 %

なお, 論文では ① は里庄 (36) A, ② は里庄 (36) B, ③ は農研 (37) と各々略称する。

定量実験例に示す試料は山形県農業試験場および同県庄内分場から提供されたものである。

(2) 試薬

1N塩酸, 濃硝酸, 濃硫酸, 過塩素酸, ジチゾン (ジフェニルチオカルバゾン) は和光純薬KK, 濃アンモニア水, クエン酸アンモニウムは関東化学KK, クロロホルムは片山薬品KKの各試薬特級を用いた。

ジチゾン・クロロホルム溶液は使用時に必要量だけ使用する濃度に調製した。クエン酸アンモニウム 30 %溶液は定量成分が不純物として含まれる懸念があるのであらかじめジチゾン・クロロホルム溶液により定量成分を除去したものを使用した。

(3) 装置

電気炉 (自動温度調節器の附属したもの), 自動振とう機, 柳本高感度ポーラログラフ PA-201 型 (Fig. 3)。

III. 矩形波ポーラログラフの概要^{1), 2)}

矩形波ポーラログラフは従来の直流ポーラログラフよりも感度をよくするために考えられた装置である。ポーラログラフにおいて電極を流れる電流は分析の目的に合致する電解電流 (Faradaic Current) と分析の目的に合致せず、むしろ妨害となる蓄電器電流 (Capacity Current) に大別される。電解電流は復極剤の濃度に比例する波高をポーラログラフに与えるが、蓄電器電流は復極剤の濃度に無関係に常に一定の波を与える。それ故、直流ポーラログラフの場合、非常に稀薄な復極剤を含む定量では、感度を上げるために波をいくら増幅しても電解電流と共に蓄電器電流による波も増幅される結果となり、電解電流の波は蓄電器電流の波に覆われてしまい定量できなくなる。このため直流ポーラログラフの定量下限は 10^{-5} M/l 程度となり、また、分離能も共存元素が同じ程度の波高を示す場合で加電圧差が 0.1~0.15V であり、前放電物質が 50 倍程度以上存在する場合 0.6V

の電位差でも定量値に影響を与える結果となる。

このように直流ポーログラフでは種々の性能上の宿命的な欠点から応用の範囲が限られていた。これらの欠点を除いてさらに定量感度の高いポーログラフ法を確立するために交流ポーログラフ、矩形波ポーログラフの研究が進められた。

矩形波ポーログラフ（本実験で使用した柳本高感度ポーログラフPA-201型）のブロックダイアグラムは Fig. 1 に示す通りであり、右下部の回路が直流ポーログラフ

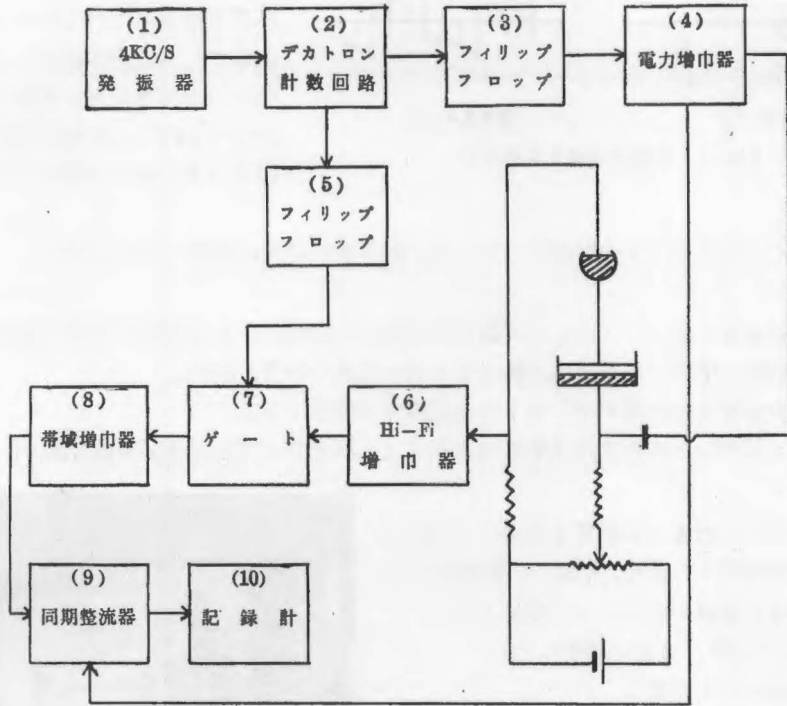


Fig. 1. 柳本高感度ポーログラフPA-201型のブロックダイアグラム

に相当し、この回路に矩形波電流を直列に接続させる。矩形波は4KC/sの水晶発振器(1)により発生され、デカトロン回路(2)で1/10に通減の後、フィリップ・フロップ回路(3)で200C/sの矩形波に変えられる。増幅(4)の後、コンデンサーを通して直流成分を除去した後に直流ポーログラフに重畳される。生じた交流はHi-Fi増幅器(6)で増幅され、ゲート回路(7)で蓄電器電流を除き、帯域増幅器(8)で直流成分より変換した交流成分を排除の後、同期整流器(9)で直流変換して記録計(10)で記録される。

いま、電極に矩形波電流(I_s)を重畳すると電極に流れる全電流(I_f)、蓄電器電流(I_c)、電解電流(I_f)は各々 Fig. 2 に示すように流れる。すなわち、 I_f は I_s が加えられた瞬間 I_c 、 I_f が同時に流れるので大きな値となる。しかし、 I_c は蓄電器に加えられる電流と考えられるから瞬時的に減衰するが、 I_f は電流の符号の代りまで流れ続ける。この結果、分析に必要な I_f のみを得るには I_c が流れる t_1 の間だけは記録させず、 I_f のみ流れる t_1-t_2 の間だけを選択的に記録させることにより、この問題は解決されるわけである。この t と

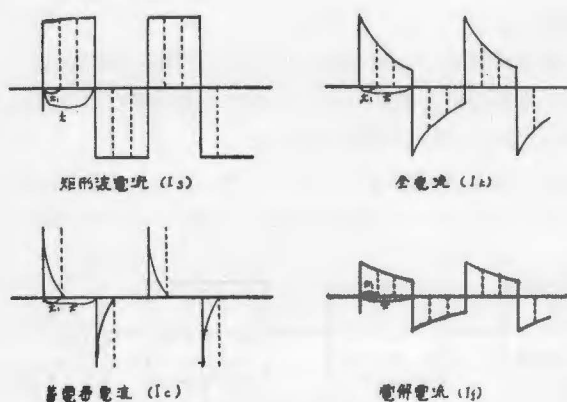


Fig. 2. 矩形波電流と電極電流

t_1 の関係を決定するのが Fig. 1 におけるゲート (7) である。

以上の方法により直流ポーラログラフでは除去することのできなかった蓄電器電流の妨害をほぼ完全に除去でき、この結果、直流ポーラログラフの約 200 倍の定量感度を得ることができる。また、記録される波形が直流ポーラログラフの一次微分形であるので分離能が 0.04 V、前放電物質による影響は 50,000 倍程度まで共存が

可能となる。

矩形波ポーラログラフの性能については一般に次の諸点が指摘されている^{3), 4)}。

長所：

- 1) 定量感度が高く、このために微量含有成分の定量が少量の試料で可能である。
- 2) 分離能に優れ、半波電位の接近した共存元素の妨害が少い。
- 3) 前放電物質の影響が少ないので前処理操作が簡単である。
- 4) これらのことから支持電解質の選択により数成分の同時定量が可能である。

短所：

- 1) 外部からの電気的影響を鋭敏にうけやすい。(電源電圧の変化、大気中の高周波など)
- 2) 感度が諸種の要因により変化しやすい。(部品の交換、気温の変化など)
- 3) 再現性がやや劣る。
- 4) 復極剤濃度とポーラログラム波高との関係が直線性に劣り、また、直線域の短いこと。
- 5) 電極反応の可逆性の悪いものは波高が著しく低く、非可逆反応では波高を示さない。(但し、非可逆反応で波を与えないために、酸性の支持電解質を使用するとき溶存酸素の除去の必要がない場合がある。また、非可逆反応系の成分が共存する場合でも定量成分が妨害されないなどの利点もある。)

以上の諸点を留意した上で次の実験を進めた。なお、本実験に使用した柳本高感度ポーラログラフ PA-201 型の外形は Fig. 3 に示す。

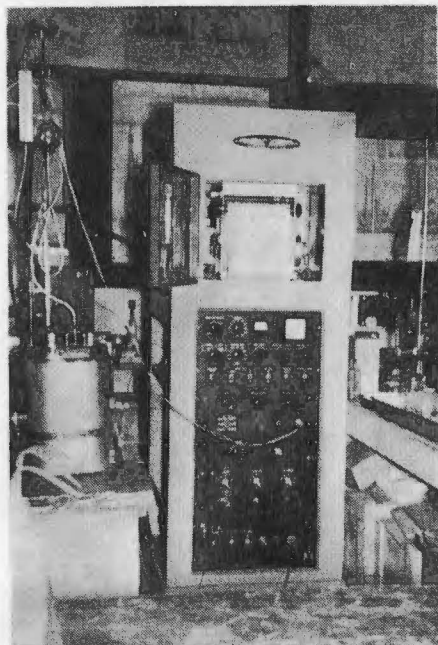


Fig. 3. 柳本高感度ポーラログラフ PA-201 型外形 (左端は水銀滴下装置)

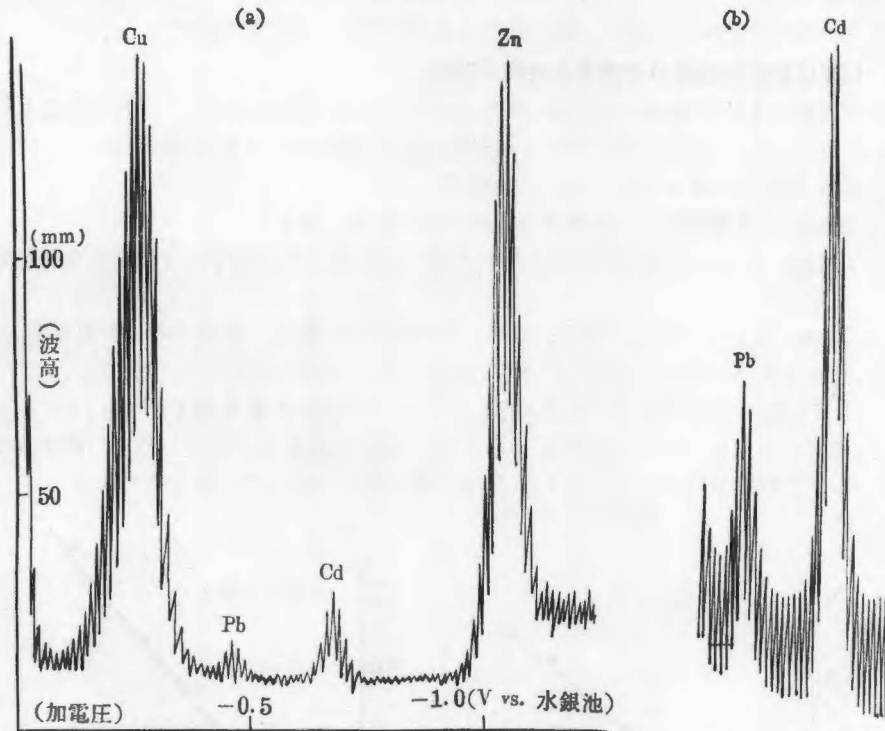
IV. 実験方法およびその結果

1. 矩形波ポーログラフによる Cu, Pb, Cd, Zn の同時定量法に関する実験

① 1 N 塩酸中における 4 成分の還元波

矩形波ポーログラフによる定量では、定量成分が使用した支持電解質中で可逆波を与えることが必要である。それゆえ、支持電解質の選択は定量成分によって重大な決定条件となるわけである。また、分析の目的からできるだけ迅速に操作が行えることが望まれる。これらの理由によりこの実験では (i) 金属を比較的良好に溶解する、(ii) 酸性であり溶存酸素の除去の必要がない、の条件で支持電解質に 1N 塩酸を用いて還元波を検討した (討論参照)。

文献によると、1N 塩酸中では $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ が +0.4V vs. S. C. E. (対飽和甘汞電極)、 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$ が -0.22V vs. S. C. E. で各々還元が起るが $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ の反応は塩素イオン共存の電解質中では波は示さず、また、 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$ は分析に有効な、良好な還元波を与



成分含有量 Cu: 10 ppm, Pb: 1 ppm, Cd: 2 ppm, Zn: 80 ppm
 (a) RS: 0.08 AS: 1/20 SW: 10 Gate: 1—4 TC: 3.5
 (b) RS: 0.08 AS: 1/2 SW: 10 Gate: 4—8 TC: 3.0

Fig. 4. 1 N-HCl 中における Cu, Pb, Cd, Zn の還元波

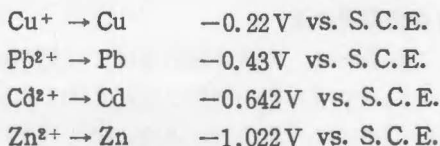
実験条件の略称は次の通りである。

RS: Recorder Sensitivity ($\mu\text{A}/\text{mm}$)
 SW: Square Wave Voltage (mV)

AS: Amplifier Sensitivity
 TC: Time Constant

え、Pb, Cd は共に半波電位で典型的な対称の可逆波を与えることが報告されている⁵⁾。しかし、Zn の還元波については 1 N 塩酸中における場合の報告は見当らなかった。

また直流ポーログラフにおける各成分の 1 N 塩酸中の半波電位は



(但し、Zn の場合は 1 N 塩化カリウム中における場合である。)

とされている。

Fig. 4 に筆者らの実験による 1 N 塩酸中の各成分の還元波を示した。これによると矩形波ポーログラフでは Cu: -0.227 V , Pb: -0.43 V , Cd: -0.646 V , Zn: -1.025 V 各 vs. S. C. E. にピークを示し、Cu は予測通り良好な還元波を示した。Pb, Cd は Fig. 4 (b) に示す如く感度を上げることにより対称的な可逆波を与えた。Zn は波を得ることはできたが他の成分に比較して (i) 濃度に対する波高が低いこと、(ii) 波形が非対称であること、などの点から可逆性が他の成分よりも劣ることが考えられる⁷⁾。

② 1 N 塩酸中の各成分の濃度と波高の関係

前回の実験で 1 N 塩酸中の各成分は還元波を示すことはわかったが、各還元波が定量に適當であるかどうかを検討するために、濃度と波高の関係を示す検量線をプロットすることによって Fig. 5~8 を作成した。この結果

Cu: 測定した濃度範囲では直線性は良好であり定量に適す。

Pb: 10 ppm 以上の濃度では多少の乱れが見られたが、それ以下では良好であり定量に支障ない。

Cd: 5 ppm 以上では乱れが見られるが、それ以下では良好な直線であり定量可能。

Zn: 他の 3 成分の場合に比較して多少の乱れがあり、定量に最適とは云えない。これは 1 N 塩酸中での Zn の可逆性が悪いことと、塩酸の水素の還元が Zn のピークに接近して起るためと思われる。しかし、試料の濃度にほぼ近い濃度の標準液によって比較定量することにより、かなり高い精度で定量は可能と考える。

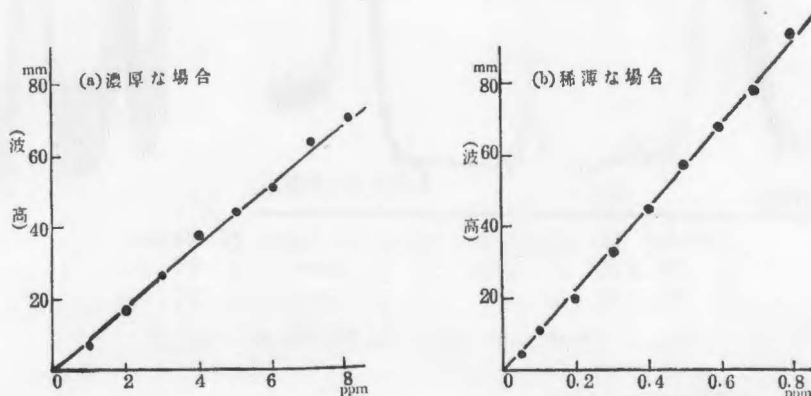


Fig. 5. Cu の検量線 (a) RS: 0.08 AS: 1/20 SW: 30 Gate: 2-4 TC: 4.0 (b) RS: 0.08 AS: 1/2 SW: 10 Gate: 4-8 TC: 3.5

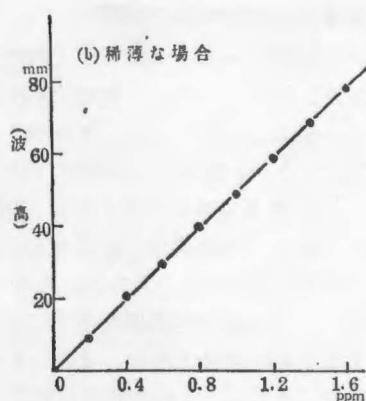
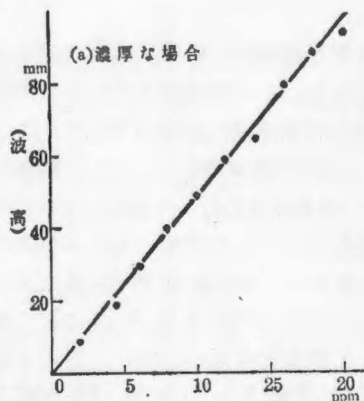


Fig. 6. Pb の検量線 (a) RS: 0.08 AS: 1/20 SW: 30 Gate: 2-4 TC: 4.0
 (b) RS: 0.08 AS: 1/2 SW: 10 Gate: 4-8 TC: 3.5

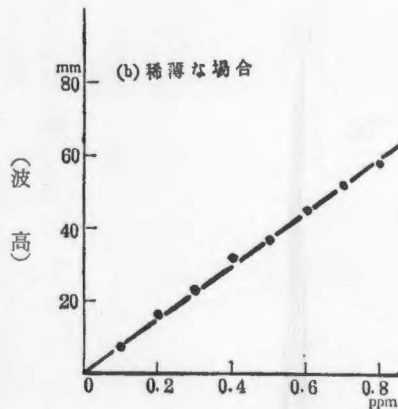
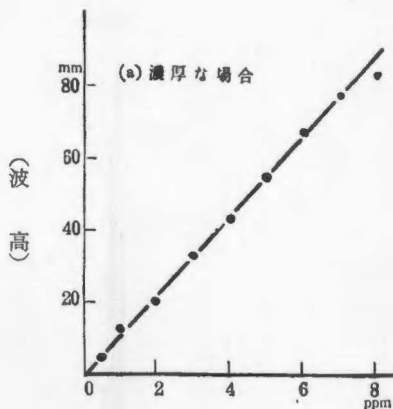


Fig. 7. Cd の検量線 (a) RS: 0.08 AS: 1/20 SW: 30 Gate: 2-4 TC: 4.0
 (b) RS: 0.08 AS: 1/2 SW: 30 Gate: 4-8 TC: 3.5

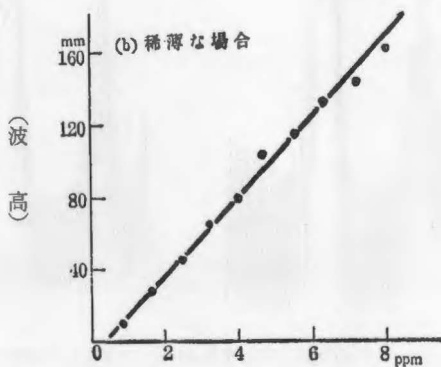
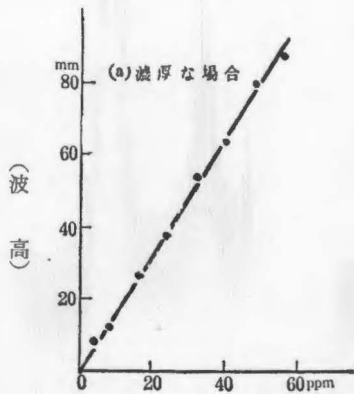
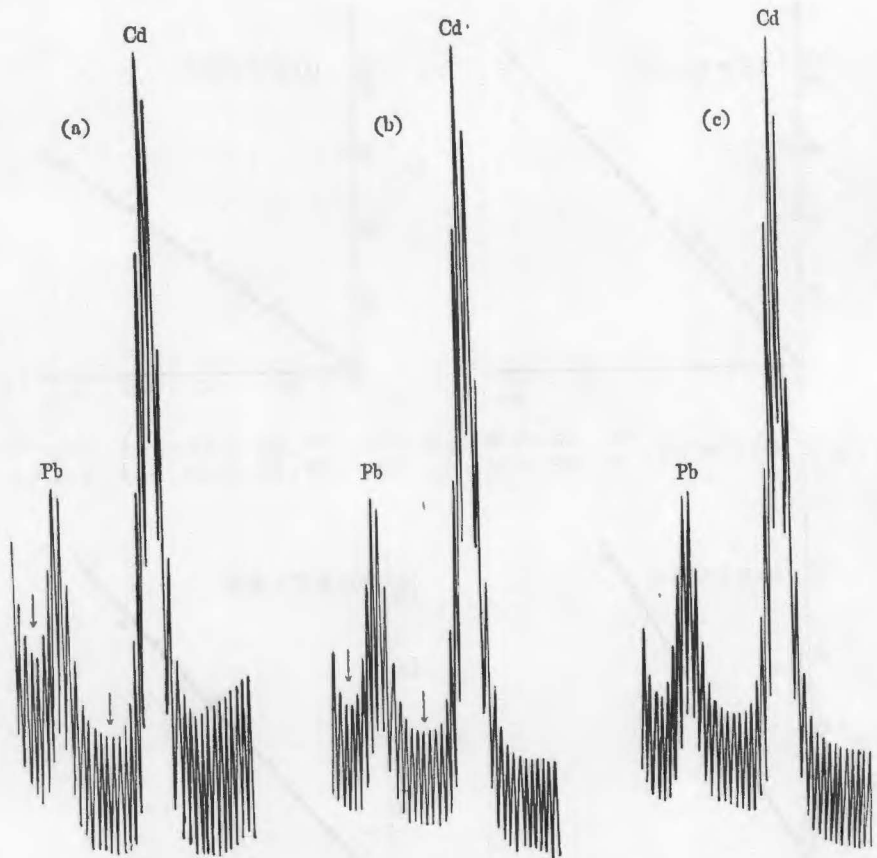


Fig. 8. Zn の検量線 (a) RS: 0.08 AS: 1/20 SW: 30 Gate: 2-4 TC: 4.0
 (b) RS: 0.08 AS: 1/2 SW: 10 Gate: 4-8 TC: 3.5

③ 電解液中の溶存酸素の影響⁶⁾

交流及び矩形波ポーログラフで、酸性支持電解質を使用する際は、酸素の還元波は非可逆となり波を与えないので、他の元素に影響を与えないから溶存酸素の除去をする必要がない、と一般に云われている。それゆえ、時間的に相当迅速に定量できることになる。

この実験ではそれを確認する目的で、前回の実験と同様の標準液により (i) 酸素除去しない場合、(ii) 水素ガスにより5分間(150泡/分)酸素除去を行った場合、(iii) 更に5分間つづけた場合、の各成分の波高および波形を比較した。この結果、Cu、Znは高濃度であるために何の変化も見られなかったが、感度を高くした低濃度のPbの波では5分間の酸素除去により、波の基底部を水平にすることができた (Fig. 9. a, b)。これは測定誤差を少なくするうえに効果がある。また、Cdに関しては変化は見られない。更に5分間除酸素操作をつづけてもいずれの波にも変化はなかった (Fig. 9. c)。結局、Pbが低濃度の場合のみ酸素除去の効果があることがわかる。そして水素ガスは5分間通じるだけで十分である。



支持電解質 1N-HCl Pb: 1 ppm, Cd: 2 ppm

(a) 水素ガス通じず (b) 水素ガス5分間 (c) 水素ガス10分間

Fig. 9. 溶存酸素の還元波に与える影響

④ 共存元素の定量成分還元波への影響

定量成分以外の金属が電解液中に共存する場合、定量成分の還元波が妨害されることが考えられるのでその影響を実験した。

片倉らによると産地別に差は考えられるが、K: 800 ppm, Mg: 136 ppm, Ca: 57 ppm, Fe: 9 ppm, Mn: 14 ppm 程度の値が10%精白の白米について報告されている³⁾。そこで標準液(前回使用)にこれら各成分をここに示した値の約5倍程度添加し、波形、波高の変化を比較したが差は見られなかった。

⑤ 測定誤差範囲の決定

矩形波ポーログラフは直流ポーログラフに比較して再現性に難点があることが指摘されている^{3),4)}。これまでの実験でも同一試料を同一の条件で数回記録させると多少の差のある波高を示す場合があった。機構が複雑であるために誤差を生じさせる要因を数多くもっているが、外的な条件を出来る限り一定に保ちながら本機の性能的な測定誤差範囲を決定するために次の実験を行った。

RS: 0.04, AS: 1/20, SW: 20, Gate: 2-7, TC: 4.3, 水銀滴下間隔: 4.2秒, 電解液温度: $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の条件で Cu: 12.0 ppm, 8.0 ppm, 6.0 ppm の各濃度の電解液で波高を測定し、平均値および各測定値の差から誤差を百分率で求めた。(Table 1.)

Table 1. 測定波高の再現性と誤差範囲

(1) Cu: 12.0 ppm				(2) Cu: 8.0 ppm			
実験	波高 (h)	$h - \bar{h}$	誤差 (%)	実験	波高 (h)	$h - \bar{h}$	誤差 (%)
	mm	mm			mm	mm	
1	99.5	+1.2	1.2	1	50.5	-0.9	1.7
2	98.0	-0.3	0.3	2	51.0	-0.4	0.8
3	101.0	+2.7	2.7	3	51.3	-0.1	0.2
4	95.5	-1.8	1.8	4	52.6	+1.2	2.3
5	95.0	-3.3	3.4	5	51.8	+0.4	0.8
6	96.5	-1.8	1.8	平均	$h = 51.8$		
7	97.5	-0.8	0.8				
8	100.0	+1.7	1.7	(3) Cu: 6.0 ppm			
9	101.0	+2.7	2.7	実験	波高 (h)	$h - \bar{h}$	誤差 (%)
平均	$\bar{h} = 98.3$				mm	mm	
				1	30.5	-2.3	7.0
				2	36.5	+0.8	2.5
				3	32.1	-0.7	2.1
				4	34.0	-1.2	3.1
				5	33.8	+1.0	3.0
				平均	$\bar{h} = 32.8$		

この結果、波高が低い程、誤差範囲は大きくなるから、できるだけ高い波高で定量するよう感度などの調節が望ましい。また、有効数字2桁で計算可能なのは波高30 mm 以上の場合である。

⑥ 電解液温度

電解ピンを恒温槽中で $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保つことにより、前実験の誤差範囲で波高は一定

となった。

⑦ 水銀滴下時間

-0.6V vs. 水銀池において4秒とすることにより波高は一定となり、誤差の少ない波を示した。

⑧ 水銀極の間隔

10mm から20mm では波高に変化は見られなかった。

2. 白米の灰から Cu, Pb, Cd, Zn を同時定量するための前処理過程

A. 直接溶解法による前処理法

試料の前処理は成分の損失、混入を処理中にできる限り少くし、過程が単純で同時に迅速であることが望ましい。ここでは試料を電気炉中で乾式灰化し、支持電解質である1N塩酸に直接溶解して、溶解液を定量する方法を考えた。また、実験は同一の試料数個ずつを種々の方法で処理し、その定量値がいつも一定となる場合の処理方法が理想的なものであると考え実験を進めた。

① 黒色灰の直接溶解法における灰化時間による各成分定量値の比較

試料20g (里庄(36)A)をルツボにとり、電気炉中450°Cで20, 22, 24, 26時間灰化すると黒色の灰が得られる。この4種の黒色灰に1N塩酸を正確に2.5ml加えて15分間放置した後、溶液を濾過し定量する。その結果はTable 2に示す。

この実験では灰化時間は長い方が高い定量値を示す傾向にある。これは長時間におよぶ

Table 2. 黒色灰の直接溶解における灰化時間による各成分定量値の比較

実験	灰化時間	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Zn (ppm)
1	20 hr.	0.73	—	0.11	7.0
2		0.80	—	0.08	9.0
3		0.65	—	0.14	8.2
4		0.43	—	0.16	9.5
5	22	0.95	—	0.11	9.8
6		0.80	—	0.08	8.8
7		0.88	—	0.14	9.5
8		0.75	—	0.07	7.2
9	24	0.80	—	0.16	7.5
10		0.75	—	0.17	8.9
11		0.96	—	0.16	9.1
12	26	0.95	—	0.18	11.5
13		0.91	—	0.11	10.3
14		0.90	—	0.09	10.9
15		1.2	—	0.08	10.6

— 定量出来ず

ほど灰化が進行し、塩酸による金属の溶出が容易になるためと考えられる。また、塩酸を加えて後15分で定量したので成分の溶出が不完全であったことも考えられ、その結果、片倉らのCuの定量値に比較して著しく低い値を示したものであろう。したがって溶出時間についてさらに検討することが必要である。また、Pbは全く定量できなかった。含有されないのか、溶出されないのか明確でなかった。

② 黒色灰の溶出時間による定量値の比較

溶出時間による定量値をさらに検討するためにこの実験を行った。前回の実験と同一試料により26時間450°Cで灰化し同様の処理の後、溶出時間をかえて定量値を比較した。その結果をTable 3.に示す。

Table 3. 黒色灰の直接溶解における溶解時間による各成分の定量値の比較

実験	溶解時間	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Zn (ppm)
1	15 min.	0.82	—	0.11	8.9
2		0.94	—	0.09	9.6
3	60	1.1	—	0.15	10.2
4		0.98	—	0.17	9.8
5	120	1.1	—	0.16	11.4
6		1.2	—	0.13	9.6
7	180	1.2	—	0.18	10.4
8		1.3	—	0.17	9.9
9	360	1.0	—	0.14	10.1
10		1.1	—	0.15	11.1

— 測定出来ず

この実験の結果、溶出時間は2時間までは値が高くなるがそれ以上での変化は見られなかった。しかし前回の実験とそれほど大きな差は生じなかった。黒色灰は炭素が主成分であり、活性炭の性質により、定量成分の吸着現象があって溶出が困難な場合が考えられる。それゆえ、炭素が完全に除かれるまで灰化することによりその問題が解決されるであろう。またPbの定量はやはり不可能であった。含有量が非常に少ない場合と、Pbの溶出がとくに困難なことが考えられる。

③ 完全灰化、直接溶解法における各成分定量値の比較(その1)

試料(里庄(36)A)20gを450°Cで26時間灰化して得られる黒色の灰に約2mlの濃硝酸を添加のうえ、砂皿上で乾固し、再び電気炉に入れ350~400°C、30分加熱処理し、この操作を3~4回くり返すと黒色灰は完全に炭素を失って、淡紫色または白色の灰にかわる。この灰に2.5mlの1N塩酸を加えて約15分間放置後、濾過し(この際濾紙からの蒸発を防ぐため時計皿をおおう)測定を行った。Table 4にその結果を示す。

実験の結果、硝酸処理による完全灰化の場合には、黒色灰の場合よりもCu, Znの2成分

Table 4. 完全灰化, 直接溶解による各成分の定量値の比較 (その1)

実験	硝酸処理	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Zn (ppm)
1	3回	1.9	—	0.15	12.3
2	3	1.7	—	0.18	11.6
3	3	1.8	—	0.13	11.0
4	4	1.9	—	0.16	12.0
5	4	1.8	—	0.14	11.7
6	3	1.1	—	0.06	8.8
7	3	1.3	—	0.09	9.0
8	3	1.8	—	0.13	11.2
9	4	1.1	—	0.08	10.1
10	3	1.7	—	0.14	12.1

— 定量できず

についてはかなり高い値を示した。このことから黒色灰の直接溶解では成分が完全に溶出できず、前処理として適当な方法でないことが結論出来る。しかし、この実験でも同一試料、同一条件による処理であるにもかかわらず、定量値が一致しないことは、15分間の溶出時間では十分でないことが考えられる。また、Pbはこの場合にも定量感度に達せず、この試料に含有量が非常に少ないことが認められる。完全灰化した灰を塩酸に溶解する時、不溶解物の沈澱が生じたが、これは珪酸のほかに米に含まれる Mg, P などの結合によるリン酸塩と思われた。

④ 完全灰化, 直接溶解法における定量値の比較 (その2)

これまでの実験に用いた試料, 里庄 (36) A は Pb の含有量が非常に少いために定量法の実験には十分でないと考えて、別の試料, 里庄 (36) B により前回の実験と同様の実験を行った。その定量値を Table 5 に示す。

Table 5. 完全灰化, 直接溶解による各成分の定量値の比較 (その2)

実験	硝酸処理	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Zn (ppm)
1	3回	1.1	0.038	0.067	7.7
2	3	1.3	0.044	0.072	7.0
3	3	1.4	0.066	0.081	8.1
4	3	1.2	0.040	0.060	8.1
5	3	1.2	0.051	0.079	7.8
6	4	1.3	0.071	0.093	8.8
7	3	1.3	0.076	0.071	8.1
8	4	1.3	0.068	0.088	7.9

この結果, Cu, Cd, Zn の3成分については大体再現性の高い値を示したが, Pb の定量

値は得られたものの、相当まちまちの値であり、確実な値が決められなかった。この実験では塩酸溶解時間をやはり 15 分としたが、時間による定量値の差のほかに灰化の温度にも疑問がもたれた。

⑤ 完全灰化、直接溶解法における溶解時間による定量値の比較

里庄 (36) B により 実験 ② と同様の実験を完全灰化した試料につき試みた。灰化温度 450°C、灰化時間 26 時間とし、硝酸処理を行った。Table 6 にその結果を示す。

Table 6. 完全灰化、直接溶解における溶解時間による各成分の定量値の比較

実験	硝酸処理	溶解時間	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Zn (ppm)
1	3	15 min.	1.1	0.009	0.026	7.4
2	3		1.3	0.019	0.067	7.9
3	4	30	1.1	0.035	0.077	7.6
4	3		1.3	0.027	0.071	8.0
5	3	60	1.3	0.027	0.061	7.0
6	4		1.2	0.041	0.054	7.0
7	4	120	1.4	0.015	0.066	7.6
8	3		1.2	0.025	0.081	8.0
9	4	180	1.3	0.022	0.051	7.5
10	3		1.3	0.018	0.062	7.9
11	3	24 hr.	1.2	0.027	0.066	8.6
12	3		1.3	0.031	0.058	8.1

この実験の結果より溶解時間による定量値の差異と考えられる点は認められなかったし、硝酸処理による回数も関係するとは考えられない。しかし、定量値の乱れは見られる。

⑥ 完全灰化、直接溶解法における灰化温度による定量値の比較

これまでの実験では灰化は 450°C で行ってきたが、さらに温度による成分損失の有無を見る必要がある。同時に損失の起る下限の温度を決定するためにこの実験を行った。

前回の実験と同一の試料を用いて 400, 430, 450, 480, 500, 600°C の各温度において 26 時間灰化後、硝酸処理 2~5 回で完全灰化し、1 N 塩酸に溶解し定量した。Table 7 にその結果を示す。

予測された温度による成分の損失は 600°C でその傾向が認められ、とくに、Cu, Cd においてこの傾向は強い。しかし 500°C 以下では温度の影響は見られなかった。また、400°C では灰化の進行状況が悪く、硝酸処理に手間どり乾固中に試料がとび散る過失もあって、定量値が低くなった。

この結果、450°C、26 時間の灰化で試料中の定量成分の損失はなく、これまでの実験で

Table 7. 完全灰化, 直接溶解における灰化温度による各成分の定量値の比較

実験	温度	硝酸処理	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Zn (ppm)
1	400°C	5 回	1.0	0.023	0.038	6.8
2		5	1.2	0.018	0.061	7.6
3		5	1.2	0.031	0.051	7.1
4	430	4	1.1	0.034	0.073	7.2
5		4	1.2	0.030	0.064	7.9
6		5	1.4	0.028	0.055	8.0
7	450	3	1.4	0.016	0.057	7.6
8		3	1.2	0.025	0.052	7.3
9		3	1.2	0.022	0.066	7.2
10	480	3	1.3	0.031	0.061	7.5
11		3	1.3	0.028	0.062	8.0
12		3	1.1	0.021	0.060	8.1
13	500	3	1.3	0.028	0.062	8.1
14		3	1.3	0.024	0.057	6.9
15		3	1.1	0.021	0.065	8.1
16	600	2	1.0	0.017	0.020	7.5
17		3	0.85	0.013	0.012	7.8
18		2	0.91	0.014	0.022	8.0

灰化温度による誤差は生じてないと考えられる。なお、この実験では 500°C 以下では Cu の定量値はかなり安定した値を示しているがその他の成分についてはかなりの変動が見られる。

これまでの完全灰化, 直接溶解法ではいずれの場合にも 塩酸溶解後に白色の不溶解物が残り, またこの沈澱物の量は試料により多少の違いがあった。この不溶解物中に定量成分が含まれるために定量値が不安定な値を示すことも考えられるので, 沈澱物の中に定量成分が残存するかどうかを確かめる必要があった。

⑦ 沈澱物の発光分光分析法による定性分析

前実験で用いた試料の中 2 個分の不溶解残渣を塩酸で十分に洗滌して濾紙と共にルツボに取り, 電気炉中で 450°C で約 18 時間灰化し, 灰の一部を発光分光分析装置 (島津製作所 QF-60) にかけて定性的に分析した。この結果, Fe, Mg, Ca, Mn, P などと共に Cu, Zn のスペクトル線が強く認められ, また Pb, Cd の線も微弱ではあるが検出され, 特に Zn は思ったよりも多量であることを知った。

この結果, N-HCl で直接溶解する方法では沈澱物中に定量成分が残存し, 定量成分を完全に回収できないことが判明した。従ってこの方法による前処理は適当な方法でないと結論される。

⑧ 直接溶解法による名成分の定量回収率

前実験で定量回収率が十分でないことの理由がわかったが、この実験では試料に一定量の成分を加えて処理したものを定量することにより、回収率を計算する方法を試みた。

試料(里庄(36)B) 20gを各々ルツボにとり、一定量の定量成分添加後、450°C、26時間灰化後、硝酸処理により完全灰化し、1N塩酸2.5mlに溶解後、15分放置して濾過し定量する。定量値と理論値の関係から回収率を求めた結果をTable 8に示す。

この実験の結果からも発光分光分析で見られたと同様の傾向が見られ、特に多量に含まれたZnの回収率は最も低い値を示した。しかし、Cu、Pbについてはかなり高い回収率が得られている。以上の実験結果からも直接溶解法による前処理は適当でなく、確実に定量成分を回収するには別の前処理方法を考える必要があった。

Table 8. 直接溶解法による各成分定量回収率

成分	添加量 (μg)	実測値 (μg)	理論値 (μg)	回収率 (%)
Cu	0	23	—	—
	10	31	33	93.9
	20	40	43	93.1
	30	47	53	88.7
	40	57	63	90.5
	50	63	73	86.5
Pb	0	0.6	—	—
	0.1	0.67	0.7	95.7
	0.2	0.72	0.8	90.0
	0.3	0.84	0.9	93.2
	0.4	0.97	1.0	97.0
	0.5	1.0	1.1	91.0
Cd	0	0.6	—	—
	2	2.3	2.6	88.4
	4	4.0	4.6	87.0
	6	5.4	6.6	82.0
	8	7.1	8.6	82.6
	10	9.3	10.6	87.7
Zn	0	133	—	—
	80	193	231	90.6
	160	200	293	68.6
	240	265	373	71.0
	320	305	453	67.3
	400	364	533	68.3

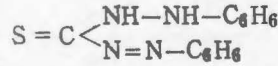
B. 分離抽出法による前処理法

① ジチゾンによる分離抽出法の原理^{9),10)}

ジチゾンによる分離抽出はキレート抽出法の一つであり、金属キレート化合物は強く金属独特の着色を呈することから、従来は主として比色分析法との組合せにおいて多く用いられてきた方法である。しかし、一般に金属キレート化合物の安定度が非常に大きく、極めて稀薄な溶液からの金属の抽出が可能であり、ポーラログラフ法でも現在多く利用されている方法である。しかし抽出された金属をポーラログラフで測定するには、予め有機溶媒に抽出された金属を別の水相に移すか、有機溶媒を分解除去した後に、電解液の調整を行う必要があり、操作が複雑となり手間と時間を要し、また操作中に試薬その他からの定量成分の混入、損失が生じる可能性がある。けれども、多くの金属を他の妨害成分から

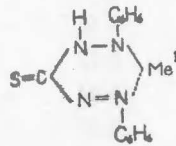
分離し、支持塩の選択によっては数種の金属の同時定量が可能であるなどの優れた点がある。

ジチゾンとは

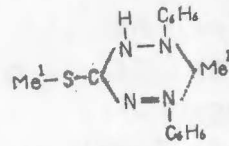


で示され、クロロホルム、四塩化炭素などの有機溶媒に可溶であり、金属を含む水相と共に分液漏斗で振とうすると、金属と特異的に安定なキレート化合物 (dithizonate) をつくり、金属によって特有の着色を示す。

化合物の結合状態は金属により primary dithizonate と secondary dithizonate が考えられることが H. Fischer により述べられている⁹⁾。



primary dithizonate



secondary dithizonate

ジチゾンに化合し得る金属は Table 9 に示す通り実線に囲まれたものである。これらの金属と化合する際、被抽出液の pH により金属の種類が決定されるので、抽出に当っては目的に即した pH を選ぶことが必要である。Cd: アルカリ, Cu: 弱酸性~アルカリ,

Table 9. 四塩化炭素及びクロロホルム中でジチゾンと化合し得る金属元素

H																
Li	Be											B	C	N	O	F
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	—
—	Ra	Ac	Th	Pa	U											

Pb: pH 8.5~11, Zn: 中性~弱アルカリの各 pH 範囲で定量的に抽出される。それ故、Cu, Pb, Cd, Zn の 4 成分が同時に抽出可能な pH は 9 前後の値を用いることになる。(討論の項で述べる)

この実験では pH 9.0 として有機溶媒にはクロロホルムを用いて抽出し、クロロホルムを蒸発させたのち、後記の混酸をもって酸化処理をして Dithizonate の有機成分を分解除去し、支持電解質に溶解して定量する方法を用いた。

② 抽出過程

試料の灰から定量成分の抽出は次の手順により行った。

硝酸処理により完全灰化した試料の灰に 1N 塩酸 2.5 ml を加え、水で分液ロートに洗い移す。クエン酸アンモニウム 30% 液を約 2 ml 加え、アンモニア水を滴下して pH 9.0 に調整する。ジチゾン・クロロホルム溶液約 10 ml を加え振とう機にかけて 2 分間強く振とうし、クロロホルム相を蒸発皿に分離し、さらにジチゾン・クロロホルム液を加え同様の操作を 2~3 回くり返してジチゾンが変色しなくなるまで抽出し、集められた蒸発皿のクロロホルム溶液は弱く加熱してクロロホルムを蒸発させ、残った dithizonate は硝酸：過塩素酸：硫酸（10：4：1 容積比）の混酸液を約 3 ml 加えて時計皿で蓋をし、砂皿上で加熱しながら有機成分を酸化分解させる。蒸発皿中の色が完全に消えて無色になると、蓋をとって過剰の酸の白煙が消えるまで加熱をつづける。白煙が完全に消えてから冷却し、蒸発皿の周辺部に残存する酸を蒸留水で洗いおとし、加熱乾固する。冷却後、1 N 塩酸を正確に 2.5 ml 加え、蒸発皿を動かして内部に附着した金属成分を十分に溶解させたのち、電解ビンに移し定量する。抽出前にクエン酸アンモニウム 30% 液を加えるのは pH 調整のための緩衝液である。

③ ジチゾン濃度による各成分の抽出率測定

ジチゾン・クロロホルム液により水相の pH 9.0 で定量成分は抽出される筈であるが、ジチゾン濃度による各成分の抽出率のちがいを測定して使用する溶液の濃度を調べた。

ジチゾン・クロロホルム液の濃度は 0.01%、0.03%、0.05%、0.1% とし 10 ml ずつ 2 分間 2 回抽出した。試料液としては Cu：10 ppm、Pb：2 ppm、Cd：2 ppm、Zn：80 ppm 含有の 1 N 塩酸溶液 2.5 ml を上記の方法で抽出し、原液との波高の比較により抽出率を求めた。この結果は Table 10 に示す。

この実験結果より、目的成分がこの程度の含有量の被抽出液であれば、0.03% 以上の溶液の使用で完全に抽出が可能である。金属がジチゾンとキレート化合物を作るとき特有の着色を示すから着色が完全になくなるまで（濃緑色のままであればよい）反ぶく抽出する

と一応抽出が完了したことになる。

Table 10. クロロホルム中のジチゾン濃度による各成分の抽出率

ジチゾン 濃度(%)	抽 出 率 (%)			
	Cu	Pb	Cd	Zn
0.01	98.2	99.1	99.3	95.7
0.03	99.0	101.7	100.5	98.3
0.05	100.8	101.5	99.8	98.0
0.1	99.1	100.5	101.2	101.0

④ 抽出回数による各成分の抽出率の測定

さらに、抽出回数を問題としてジチゾン濃度別の抽出回数による抽出率を求める実験を行った。前回の実験と同様の方法により抽出回数を 1, 2, 3 回に分けて実験した。Table 11 にその結果を示す。

この実験からジチゾンの濃度は高くても抽出は 1 回だけでは必ずしも完全とはいえない。0.05%、0.1% ではジチゾンの着色は緑紫色であり、金属と化合しない過剰のジチゾンが残存していると思われたが抽出は完全でなかった。それ故、抽出液にキレート化による着色がなくなるまで抽出をくり返す必要がある。又、3 回の抽出後に水相中にジチゾン

Table 11. クロロホルム中のジチゾン濃度別の抽出回数による各成分の抽出率

ジチゾン 濃 度	抽出 回数	抽 出 率 (%)			
		Cu	Pb	Cd	Zn
0.01 %	1	87.3	89.0	80.4	76.1
	2	98.1	96.6	94.2	89.9
	3	98.1	97.3	98.5	96.0
0.03 %	1	91.5	90.2	93.5	88.1
	2	97.3	98.5	99.0	95.1
	3	98.6	99.0	101.3	100.4
0.05 %	1	95.0	97.3	97.7	93.4
	2	98.8	99.0	100.5	98.3
	3	101.3	98.9	100.2	99.1
0.1 %	1	98.8	96.7	99.0	96.0
	2	100.3	99.5	100.7	98.1
	3	98.9	101.3	99.8	100.0

の溶解物と考えられる黄褐色の着色が見られるので、最後にクロロホルムのみ約 10 ml を加えて振るとこのほとんどがクロロホルム相中に溶出できた。

⑤ 米の金属成分のジチゾン抽出法と直接溶解法との定量値の比較

前回までの実験でジチゾン抽出法による前処理で各成分は十分抽出されることがわかったので、実際に試料を用いて直接溶解法により十分でなかった定量値をジチゾン抽出法と比較する実験を行った。試料は里庄(36)Bにより 450°C、26 時間灰化の後、硝酸処理は同様に行い、2.5 ml の 1 N 塩酸に溶解した灰を分液ロートに移し、さらにルツボはよく水洗して全部ロートに移し取る。0.1 % ジチゾン・クロロホルム溶液を用いて 3 回抽出したものを定量した。その結果を Table 12 に示す。

Table 12. ジチゾン抽出法による前処理の定量値

実験	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Zn (ppm)
1	1.3	0.036	0.054	11.9
2	1.4	0.038	0.071	12.1
3	1.5	0.035	0.065	11.6
4	1.1	0.020	0.025	9.5
5	1.2	0.030	0.068	10.2
6	1.5	0.041	0.077	12.3

この実験結果では前に行った直接溶解による場合より Zn がかなり高い値を示している。また、他の 3 成分も多少高くなる傾向を示している。しかし全体の値は不安定であり試料の一部には非常に低い値を示すものもある。実験番号 4 の試料は多量の白色沈澱が抽出前の水相中に見られ、他の試料にも少量の白色沈澱は見られたが抽出に支障となるかどうかは確かではなかった。一般に米の灰は硝酸処理により淡紫色に呈色するが、多量の白色沈澱を生じた試料は白色の灰であった。淡紫色の呈色は Mn のためであるが、同一の試料を同様に処理しても灰化の進行条

件の僅かな相違で灰の色が異なり灰中に形成された化合物が異なったものとなることが考えられる。

⑥ 淡紫色灰と白色灰による定量値の比較

前回の実験中に見られた2種類の灰の定量値の差を比較するために同じ試料から20個の灰を作り、その中から白色灰と淡紫色灰に分けて定量値を比較した。操作は前回の実験と同様であり、灰化処理により20試料中13個の淡紫色灰と4個の白色灰が得られた。その定量値の比較は Table 13 に示す。

Table 13. 薄紫色灰と白色灰による定量値の比較

この結果より、灰化状態が同様なものは各成分ともかなり近い値を示すようになった。しかしまだ試料によってはかなりのちがいが見られるものもある。白色灰の場合は淡紫色灰に比して定量値が低く、この灰では抽出は完全でないことを示している。薄紫色の灰による場合にも pH 調整のため、アンモニア水を加えると少量ではあるが白色の沈澱が生じた。これはおそらく試料中の磷と Mg が不溶性の磷酸アンモニウム・マグネシウムを形成するためと考えられる。この場合に、抽出後の水相中の沈澱物に少量ではあるが赤色に

薄紫色灰	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Zn (ppm)
1	1.5	0.040	0.063	11.7
2	1.5	0.038	0.070	12.5
3	1.6	0.045	0.068	12.1
4	1.6	0.039	0.073	11.8
5	1.5	0.038	0.062	11.3
6	1.5	0.043	0.060	11.7
7	1.1	0.020	0.039	10.6
8	1.5	0.041	0.071	12.1
9	1.4	0.044	0.059	11.9
10	1.7	0.051	0.061	11.5
11	1.5	0.044	0.051	11.8
12	1.5	0.038	0.072	12.3
13	1.6	0.040	0.077	12.0
白色灰				
1	1.0	0.021	0.010	7.4
2	1.3	0.036	0.027	9.3
3	1.1	0.028	0.030	8.8
4	0.9	0.010	0.012	6.3

着色した部分が見られ、これがジチゾンと化合した定量成分が残存することを意味するのかも知れない。それ故、これらの不溶解物が定量の誤差となることも考えられるので、水相中の沈澱を阻止する方法を施す必要が生じた。

⑦ 抽出過程における被抽出液中の沈澱物阻止の対策

これまでの実験で被抽出液中の沈澱物は抽出率にかなり影響を与えることが考えられるので、沈澱物生成の阻止に対する対策を考えた。生成される沈澱には2つの場合がある。すなわち淡紫色灰と白色灰とによる場合であり、淡紫色灰の場合は pH の調整条件により沈澱を生成したが、白色灰は pH の値に関係なく沈澱した。対策として (i) 水相の量を多く (約 50 ml 程度) する、(ii) 緩衝液の量を多量 (約 5 ml 以上) 用いる、の2つの方法により淡紫色灰では大きな効果があり (i)、(ii) を同時に行うことによって沈澱はほとんど阻止されるに至った。しかし、白色灰の場合はいずれの方法も効果は全く見られな

かった。又、淡紫色灰では濃硝酸 5 ml 程度に完全に溶解出来たが、白色灰は溶解されなかった。なぜこのような白色の灰が同一試料の同一な処理で生成するのかは明らかでなく、従って対策も見当らなかった。しかし、この灰の生じる割合は少かった。

⑧ 沈澱物生成阻止の対策を施した場合の定量値の比較

試料、里庄 (36) B によって同様の処理過程中、抽出の際、緩衝液として用いる 30% クエン酸アンモニウム液を 10 ml、全水相の量を約 50 ml にすることにより沈澱物生成阻止の対策を施して定量値を比較した。8 個の灰の中で 1 個が白色に灰化した。淡紫色灰についてのみ定量値を Table 14 に示す。

Table 14. 沈澱阻止の対策を施した場合の淡紫色灰の定量値

実験	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Zn (ppm)
1	1.6	0.048	0.067	11.9
2	1.6	0.045	0.070	12.2
3	1.6	0.050	0.068	11.5
4	1.6	0.050	0.073	12.0
5	1.6	0.051	0.073	11.4
6	1.6	0.053	0.065	12.5
7	1.6	0.049	0.071	11.9

この実験結果より Cu, Pb, Cd の場合は大体一致した値が得られたが Zn には多少の乱れが見られる。Zn の定量値が一致し難い原因には検量線の直線性にも原因があると考えられる。

以上の実験で Zn には多少の問題点が残るが全体的には先ず各成分とも定量値として信頼し得る値が得られるに至った。

⑨ 灰化温度による各成分定量値の比較

以上でジチゾンによる分離抽出法はこの定量法の前処理として適当であると見て、直接溶解法で行った灰化温度による定量値の比較を再びこの場合について行った。試料は里庄 (36) B を 20 g 使用して 380~600°C の間で 8 段階の各温度に分けて 26 時間の灰化を行い、その後の硝酸処理の際は全ての試料に共通して約 380°C とした。緩衝液 (クエン酸アンモニウム 30% 液) は 10 ml、水相量は 50 ml とした。またジチゾン・クロロホルム溶液は 0.1% 液を用い、10 ml ずつで 3 回抽出した。

Table 15 にその結果を示す。この実験から灰化温度は 500°C までは温度による成分の損失は認められないが 550°C 以上では Cu, Cd が著しく減少した。また、Zn の温度による影響は 600°C まではあまり見られなかった。それゆえ、これまでの実験で行ってきた 450°C の灰化温度では温度による実験誤差は考えられない。

なお、この実験で硝酸処理回数は 380°C の場合 5 回、400~430°C は 4 回、450~500°C は 3 回、550~600°C は 2 回行った。つまり最初の灰化温度が高いほど、硝酸処理の手数が省けた。380°C の場合硝酸処理中不手際から試料がとび散ったために定量値が低くなるものがあった。硝酸処理回数が多ければ不注意による損失がある上に手数がかかり時間的にも損である。したがってできるだけその回数を少なくすることが望しいが、同時にまた灰化温度は低い方が金属の損失を防ぐために安全であることから考え合せると、450°C の灰化が適当であると結論できる。

Table 15. 沈澱阻止対策を施しての灰化温度による定量値の比較

	温度	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Zn (ppm)
1	380°C	1.4	0.040	0.053	10.4
2		1.4	0.033	0.050	11.2
3		1.4	0.038	0.046	10.0
4		1.6	0.044	0.060	11.4
5	400	1.6	0.051	0.070	11.0
6		1.5	0.040	0.053	10.7
7		1.6	0.055	0.061	11.4
8		1.6	0.052	0.071	11.5
9	430	1.6	0.040	0.060	11.0
10		1.6	0.053	0.058	12.1
11		1.6	0.049	0.060	10.7
12		1.5	0.044	0.056	11.1
13	450	1.5	0.043	0.051	10.9
14		1.6	0.048	0.067	12.1
15		1.6	0.045	0.053	10.7
16		1.5	0.039	0.055	11.1
17	480	1.6	0.049	0.063	11.4
18		1.6	0.062	0.066	10.8
19		1.5	0.042	0.058	10.6
20		1.6	0.057	0.071	11.5
21	500	1.6	0.045	0.062	12.2
22		1.5	0.055	0.058	11.8
23		1.5	0.041	0.055	11.0
24		1.5	0.053	0.057	12.1
25	550	1.1	0.043	0.044	11.8
26		1.0	0.040	0.040	10.2
* 27		1.0	0.037	0.033	10.0
28		1.1	0.039	0.047	11.1
29	600	1.0	0.030	0.033	11.2
* 30		0.90	0.035	0.024	9.4
31		0.94	0.033	0.020	10.9
32		1.0	0.037	0.022	11.1

* 印は白色灰

⑩ 抽出法による各成分定量回収率

試料に農研(37)を使用して直接溶解法の場合と同様にして回収率を計算した。Table

16にその結果を示す。

抽出法を含む前処理によって89ないし100%の回収率で定量できた。それゆえ、この方法は一応定量法として満足すべきものと考えられた。しかし、厳格にみれば前処理中の分析成分の抽出がまだ完全とはいえないし、また、これまでの実験でしばしば見られたようにZnの場合は多少の不安定さが見られる。これは矩形波ポーラログラフにおいて1N塩酸中でのZnの可逆度の低いことが原因の一つと考えられ、90%以上の回収率は示したものの、支持電解質の選択にはなお改良の余地があるように思われる。

Table 16. ジチゾン抽出法前処理による定量成分の回収率

成分	添加量(μg)	実測値(μg)	理論値(μg)	回収率(%)
Cu	0	42	—	—
	40	79	82	96.4
	80	137	142	96.5
	120	163	162	100.5
	160	200	202	99.0
Pb	0	1.8	—	—
	1	2.5	2.8	89.3
	2	3.7	3.8	97.4
	3	4.5	4.8	93.8
	4	5.7	5.8	98.5
Cd	0	0.9	—	—
	1	1.7	1.9	89.6
	2	2.6	2.9	89.7
	3	3.7	3.9	94.8
	4	4.6	4.9	93.9
Zn	0	270	—	—
	300	530	570	93.0
	600	840	870	96.5
	900	1,040	1,170	98.9
	1,200	1,400	1,470	95.2

V. 白米中の Cu, Pb, Cd, Zn の矩形波ポーラログラフによる同時定量法の操作および定量例

これまでの各実験によって、Cu, Pb, Cd, Zn の矩形波ポーラログラフによる同時定量は、厳格に言えば定量値の不満足な点はまだ残っているが、少量の試料中の微量の成分を能率的に定量する意味で一応の成功をおさめたので、次にその定量法と操作上の注意事項を述べる。

前 処 理 過 程

試料 20g をルツボにとり電気炉中で 450~480°C, 1 昼夜以上灰化する。

↓

黒色化した灰に冷却後約 2 ml の濃硝酸を加えて試料がとび散らないように注意しながら加熱乾固する。

↓

乾固を終えたら電気炉に移し 350~400°C で約 20 分間加熱する (この硝酸処理の操作を数回くり返す)。

↓
淡紫色化した灰に 1 N 塩酸約 5 ml を加えて溶解する。

↓
溶液を不溶解物と一緒に分液ロートに移し、さらに蒸留水でルツボを数回洗滌して洗滌液も全部ロートに移す。

↓
クエン酸アンモニウムの 30 % 液 (予め pH 9 に調整しジチゾン溶液を加えて振とうし金属を除いておく) を約 10 ml 加え、pH 指示薬としてチモール・ブルーを数滴添加し、稀アンモニア水 (約 1 : 20) で pH を 9.0 に調整する。この段階で水相の全量を約 40~50 ml にする。

↓
ジチゾン・クロロホルムの 0.1 % 溶液を 10 ml 加え振とう機で 2 分間強く振とうする。

↓
分液ロート中の下層のクロロホルム相を蒸発皿に分離する。

↓
同じ抽出操作をジチゾンの濃緑色に変化が見られなくなるまでくり返す。

↓
さらにクロロホルムのみ約 10 ml を加えて軽くふり、水相中に溶解するジチゾンをクロロホルム相にふり戻して分離する。

↓
蒸発皿に集められたジチゾン・クロロホルム液は弱く加熱してクロロホルムを蒸発させる。

↓
蒸発皿に硝酸 : 過塩素酸 : 硫酸 (容量比で 10 : 4 : 1) の混酸液約 3 ml を加えて時計皿で蓋をし、砂皿上で加熱しジチゾンの有機成分を完全に酸化分解させる。(蒸発皿の中が無色になる)

↓
分解が終ると時計皿をとり去り、加熱をつづけて過剰の酸を発煙させる。発煙がなくなるまで加熱する。

↓
冷却後、蒸留水によって蒸発皿の内部を洗いおとし、付着した酸を皿の底部に集め、再び加熱蒸発させる。(酸が残存すると定量の際、波形を妨害する)

↓
冷却後、1 N 塩酸を正確に 2.5 ml 加え皿を動かして定量成分をよく溶解し、電解ビンに移して定量する。

実験中、前処理過程では特に次の諸点に注意を要する。

1) ジチゾン・クロロホルム溶液は抽出の当日、必要量だけ調製しなければならない。

Table 17. 山形県下白米 37 点* についての Cu, Pb, Cd, Zn 定量例

試料番号	産地	Cu ppm	Pb ppm	Cd ppm	Zn ppm
192	山形県農業試験場庄内分場 池上灌水区常時灌水区	1.5	0.078	0.022	14.5
193	同 暗渠排水区	2.0	0.15	0.042	15.8
195	同 暗渠再灌水区	1.8	0.064	0.040	13.9
196	鶴岡市北京田	2.1	0.081	0.20	14.4
197	酒田市北平田	1.9	0.22	0.022	15.0
198	同 広野三本柳	2.2	0.069	0.14	12.1
199	東田川郡羽黒町松ヶ岡	2.3	0.076	0.10	18.3
200	同 櫛引村山添	2.4	0.10	0.13	18.4
201	山形県農業試験場庄内分場 PMF 散布	2.1	0.094	0.067	14.9
202	同 上	1.8	0.076	0.032	15.6
243	山形市上町字久保田	2.2	0.073	0.13	18.5
244	同 宮町字天狗橋	2.2	0.092	0.24	19.4
245	同 印役町字一本杉	3.0	0.091	1.00	20.8
246	同 三日町(山形県農業試験場)	2.0	0.069	0.12	17.4
247	同 大字小立(山形県農業試験場滝山分場)	2.1	0.059	0.045	13.3
249	東村山郡中山町大字岡	2.8	0.088	0.11	17.9
250	天童市大字天童字郭北	1.9	0.11	0.13	18.4
251	同 大字高木吸水田	2.0	0.069	0.043	16.2
252	同 大字矢ノ目西沼田	1.6	0.17	0.030	16.1
254	同 大字川原字和田	2.2	0.077	0.073	19.0
256	寒河江市大字柴橋金谷	2.2	0.075	0.048	19.0
257	同 新山	2.1	0.067	0.15	14.6
258	同 中河原	2.3	0.095	0.14	15.8
259	東田川郡余目町十六合	2.9	0.074	0.14	12.7
260	同 大和	2.5	—	—	15.9
261	同 常万	2.9	0.16	0.14	19.8
262	同 余目	2.6	0.11	0.056	16.0
263	同 八栄里	2.2	0.13	0.10	17.3
264	同 栄	1.8	0.070	0.019	16.6
330	飽海郡遊左町下曾根田	1.5	0.14	0.038	19.5
331	同 油田	2.1	0.074	0.046	17.0
332	酒田市大字米島字堰内	3.0	0.13	0.051	15.2
333	同 大字吉田新田字宮ノ西	2.3	0.099	0.084	16.5
334	同 大字豊田字下屋川	2.2	0.068	0.090	13.1
335	同 大字添曾根字余ノ免	1.6	0.11	0.033	15.0
336	同 向谷地	1.9	0.099	0.039	15.2
337	同 大字小牧字北5丁目	3.0	0.083	0.16	16.5

* 試料は全部山形県農業試験場渡辺信二技師より採集提供されたものである。一印は定量感度以下

ジチゾンはクロロホルム中では容易に分解される。

2) 灰の硝酸処理およびクロロホルム相の乾固の際は、試料がとび散りやすいから注意する。

3) 定量の際には同時に Blank Test を行って試薬からの定量成分の混入を見別けなければならない。特にクロロホルム中には Zn が多量に含まれることがあった。

4) 使用器具は全て完全に洗滌したものをを用いなければならない。

また、矩形波ポーログラフによる測定の際は次の点に注意を要する。

1) 滴下する水銀は純粋なものを用いなければならない。不純物が混入していると定量値の誤差のみならず、滴下時間に乱れが生じ、正常な波が得難い。

2) 滴下水銀電極は試料ごとに滴下口を濾紙で軽くふいておく。試料に長時間入れておくと Hg_2Cl_2 のために滴下口が汚れ、滴下時間の乱れを生じる原因となる。

3) 定量の際は滴下電極は静かにしなければならない。このために恒温槽中の攪拌機は定量中は停止した。

4) 電解液は一定の温度に保たねばならない。 $25 \pm 0.5^\circ C$ の範囲に保つことにより、誤差の範囲内で定量することができた。

5) 大気中の高周波による影響は非常に大きく、とくに同室にある発光分光分析装置を使用する時は本器の使用はできなかった。

上記の定量法でこれらの諸点に留意して、山形県下各地の白米試料 37 点について定量した結果を実験例として Table 17 に示す。

VI. 討 論

以上の実験によりほぼ満足し得る定量法を確立することができ、分析法の個々の問題点については得られた実験結果によって考察した。ここではこの実験を通じて総合的に見た諸問題点をさらに討論することにする。

まず、試料が植物体であるために多種類の成分が含有されている。そのため前処理過程に多くの問題点が生じた。また灰の中に P, Mg が多量に含有されることも米などの試料に見られる特徴である。実験に示したように、灰化後の塩酸処理過程で塩酸に不溶解な珪酸以外の物質が生じ、その中に分析成分が含まれて回収ができないことに終始悩まされた。また同様の手順で処理しているにもかかわらず淡紫色と白色の2種類の灰ができるのは、電気炉中での灰化条件、あるいは硝酸処理のちがいによるものか、あるいはまた使用した磁性ルツボによるものであるか、原因が明らかでない。白色灰の場合に特に定量値が低くなるのは定量成分の沈澱物中への吸着のほか、定量成分自体が灰中で不溶性の化合物を形成するためであると考えられる。

次に、淡紫色灰の場合、塩酸にはいったん溶解するが、pH の調整でアルカリ性にするとき沈澱物を生じることがある。これは主として磷酸アンモニウムマグネシウムと考えられ、この沈澱物中に定量成分が包まれて抽出が完全でなくなる可能性がある。実験で行ったようにクエン酸アンモニウム溶液を増量することによって、ある程度まで沈澱物の生成を阻止できた。いずれにしても灰をできるだけ溶解させて定量成分がジチゾンと化合しやすい状態におくことが抽出の時の重要点である。

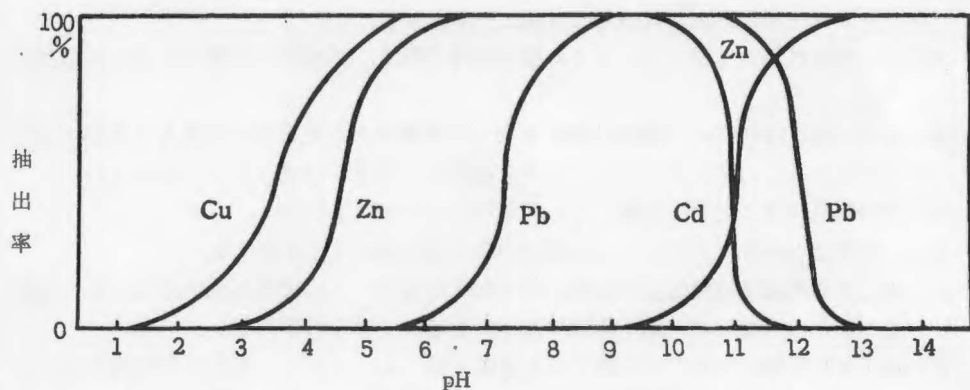


Fig. 10. クロロホルム中のジチゾンによる Cu, Pb, Cd, Zn の pH による抽出率 (H. Wichmann による)

ジチゾン抽出において、H. Wichmann¹¹⁾ は Fig. 10 に示す如く、pH による各成分の抽出率を示している。これによると、4成分を同時に完全抽出し得る pH の範囲は認められず、このことは不可能になる。しかし、この図にはジチゾンの濃度が記されていないので恐らく非常に薄いものによる結果であると思われる。実際には実験にも示した通り、ほぼ完全に各成分の同時抽出は可能であった。それ故、ジチゾンの濃度が高くなると、Fig. 10 に示した各成分の pH による抽出の範囲が相当変ってくるものと思われ、高濃度のジチゾン溶液では極端に pH の範囲についての問題に固執する必要がないことがこの実験で認められた。しかし、それと同時に抽出成分の選択性が悪くなり定量成分以外の元素も相当抽出される結果となることは留意しなければならない。

定量に際しては電解液の支持電解質の選択が重要なことで、この実験では 1 N 塩酸を使用した。Zn の可逆性がよくないために Zn の定量値にやや不安定な値を与える結果となった。これは Zn の可逆性の外に、Zn の還元波が $H^+ \rightarrow H$ の還元波に接近した電位であるがために、Zn の還元波の後部の谷の深さが充分でなく、波高の測定が困難となることにも原因する。Zn の定量は支持電解質として 1 N 塩化カリウムを使用する例が報告されている。1 N 塩化カリウムによる Zn の還元波は可逆性の点では 1 N 塩酸による場合とそれほどの差は見られず、波高、半値幅はほぼ同じであり、ただ、 $K^+ \rightarrow K$ の還元電位が H の場合よりかなり後放電性であるために Zn 還元波の谷が明確となり波高の読取りが正確であることがわかった。また、他の 3 成分についても定量に適する還元波を与えた。しかし、塩化カリウムは中性塩であるために定量の際、溶存酸素が著しく影響をおよぼすために、水素ガスによる酸素の除去を 15 分 (約 150 泡/分) 以上行うことが必要であった。また、定量成分の溶解性がよくないために、この実験のように電解液が少い場合は、定量成分の溶解が充分であるか否かの不安がある。

そのほか、電気炉中での灰化温度は、熱電対による自動温度調節器によって、所定の温度に保たれるはずであるけれども、実際には電気炉内部の場所により試料の灰化進行状態がかなりちがうなどの点が認められ、また、灰化の初めに火が付いて、炭火がこける時のようになって、温度調節器に示される温度よりも試料温度が高くなることも考えられる。

測定に際して、室温の変化による感度への影響は無視できないものがあったが、最近装置が改良せられて、この問題は解決した。

最後に示した山形県の試料の分析結果については、定量した試料数が少く、また比較すべき分析例がないので多く論ずることはできないが、山形県下の試料は全般に里庄(36) A, 里庄(36) B, 農研(37)に比較して Zn の含有量が大きであった。また全般的に見て、4成分のうちでは、Cu, Zn は多量であり、しかも試料間の含有量の違いが少いのに対して、Pb, Cd は試料間の相違が著顕であった。また米に含有されるこれらの金属元素は産地の土質、灌漑用水などに支配されると見られ、特にこの傾向は Pb, Cd において著しいと思われた。Zn, Cu, Pb, Cd などの微量金属が稲の生育過程にその全量が生理的に必要であるのか、或は地中にこれ等の金属が多いために生体内の反応とは無関係に蓄積されるものかは興味ある点と云えよう。さらに、これらの元素と植物の生育状況、収穫量などとの関係、また、これら4成分以外の金属元素との含有量の比率などの点についての研究も、これからの農学、生化学の研究分野であろう。

この報文では乾式灰化法を採用し、湿式灰化法についてふれなかった。米を湿式灰化する場合は、試料が最初著しくふくれ上がって処理が困難であるから、試料を予め 450°C で 20 時間ほど灰化し、黒色化した灰を硝酸で一度前処理し、さらに硝酸：過塩素酸：硫酸(10：4：1)の混酸によって加熱分解すれば良好な状態の灰が得られる。この方法は時間的に迅速な点が有利であり、上記の乾式灰化法による場合とほぼ同一の結果が得られる。しかし酸から定量成分の混入する危険性があることを記しておきたい。

VII. 摘 要

1. 植物体中の微量含有金属のポーラログラフによる定量法に関する実験の一つとして、矩形波ポーラログラフを使用し、白米に含有される Cu, Pb, Cd, Zn の同時定量法の実験を試み、20 g の試料でほぼ満足しうる定量法を考案した。その操作方法を記し白米 37 点についての定量例を示した。
2. 支持電解質として 1 N 塩酸を使用したため Cu, Pb, Cd の波形は完全であったけれども、Zn は 1 N 塩酸中で可逆性がよくないことと、H の還元波が Zn の還元波に接近していることから正確さがやや劣った。
3. 本報では試料の前処理は乾式灰化によることとし、試料の灰を支持電解質に直接溶解する場合と、溶解後ジチゾン抽出法により定量成分を抽出する場合について試みた。直接溶解の場合は不溶解物(主に磷酸塩)中に定量成分の一部が残存するため回収率が低く不適當であった。ジチゾン抽出法によると、目的の金属の 90% 以上の回収率が得られた。しかし、灰化の条件によっては塩酸に不溶性の磷酸化合物を生じることがあって、この場合はジチゾンによる抽出が不完全となった。
4. 試料の灰化温度は 450°C が適當であり、550°C 以上では Cu, Cd の損失が顯著であった。

文 献

- 1) 齋加実彦：ポーラログラフイー，8, (4), 107—112 (1960).

- 2) 藤永太郎, 伊豆津公佑, 高橋武雄, 水池敦: 新分析化学講座, 2, 68—76 (1960).
- 3) 齋加実彦: 化学の領域, 増刊, 50, 150—164 (1962).
- 4) 齋加実彦: ポーラログラフイー, 7, (2), 70—80 (1959).
- 5) 藤永太郎, 齋藤篤義: 化学の領域, 増刊, 50, 97—109 (1962).
- 6) 高橋武雄, 白井ひで子: 化学の領域, 増刊, 50, 76—97 (1962).
- 7) 千田貢: 化学の領域, 増刊, 50, 21—29 (1962).
- 8) 片倉健二, 畑中千歳: 日本醸造協会雑誌, 54, (12), 899—902 (1959).
- 9) Standell, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, 139—151 (1959).
- 10) 中川元吉: ポーラログラフイー, 9, (5/6), 186—193 (1961).
- 11) Wichmann, H.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 11, 66—72 (1939).