オッシロ・ポーログラフ法を用いる植物体灰分中の亜鉛の定量*

山 本 勝 巳**

植物体灰分中の微量重金属，とりえず亜鉛の定量をオッシロ・ポーログラフ法を用いて試みた。まず装置を組み立て，その妥当性を検討した。次に本装置を用い「スモモ」の正常の葉および薬害葉の亜鉛の含量を定量し，比色法とよく一致した値を得た。

1 緒 言

さきに箱守は「電視分析法について」と題して，分析結果に直接または間接に関係ある図形をブラウン管，あるいは螢光面をそなえた熱電子管などに示現させて，その直視または直読によって定性ならびに定量の分析結果の即刻判断を可能ならしめる分析法を紹介¹⁾し，それに関する実験を報告²⁾した。この線に沿って近年ポーログラフ分析法のブラウン管オッシログラフ化が見られ，最近のエレクトロニクスの進歩と分析装置の機器化と相まって種類の発展^{3)~7)}が見られる。

それらの装置は複雑な電子管回路の使用により，その性能は向上しているが，半面実用分析的な面においてわれわれに親しみにくいものになっている。たとえばチェコ国などでは，かなり実用化されているようである⁸⁾が，本邦でその実用分析化はあまり見られない⁹⁾。

著者は，かねてから実施中の植物体灰分中の微量重金属の分析¹⁰⁾に本法を応用し，亜鉛の迅速定量を試みたので報告する。

2 装 置

著者の組立てた装置を Fig. 1 に示す¹¹⁾¹²⁾。使用したブラウン管オッシロスコープは松下電器の CT-130 A 型であった。この主要な明細はつぎのようであった。

使用ブラウン管：5 UP 1 (F)。

使用真空管：12 AU 7×6，12 AT 7×2，5 GK 4×1，1 B3-GT×1。

輝度位置調整：全螢光面上任意の点に移動可能。

直接偏向感度：垂直軸 20V_{D.C.}/cm，水平軸 24V_{D.C.}/cm。

増巾器利得：垂直軸，水平軸とも最大 40 db 以上。

増巾器周波数特性：垂直軸，水平軸とも D. C.~500 kc の間，偏差 -3 db。

入力インピーダンス：両軸とも 2 M Ω ，30 PF。

時間軸周波数：可変 10 c/s~50 kc，固定 30 c/s，7875 c/s。

Fig. 1 Oscillograph circuit

Fig. 1 において P は直流分圧器，A は摺動変圧器，B は電源変圧器で交流電源よりの電圧を P によってあたえられた偏倚電圧に重畳する。D は電解槽で，この端子電位差はブラウン管 Br. の水平軸偏向板に負荷せしめる。またポーログラフ電流によって生ずる，抵抗 R に沿う電圧降下は増巾して垂直軸偏向板に加え，リサーチ図形を画かせた。

また一方，時間軸を作用せしめれば鋸歯状波電圧の供給による電流-時間曲線が観測される。

上記の装置においては，通常交流電源に対し，とくに電源安定器を付さなかった。ゆえに電源の変動に起因する観測電流の変化も予期されるが，著者の測定中におい

* 生物体中の痕跡元素の分析法に関する研究(第19報)
ポーログラフ法による植物体灰分の分析(その7)

** 東北大学理学部化学教室：仙台市片平丁

て電源の電圧および周波数変化が $\pm 2\%$ をこえることはまれであった。よって実験が短時間に行われるならば本法のごとき簡便法においては実験誤差 $\pm 5\%$ を考慮するときは大なる支障をきたさないと考える。

3 方法および装置の検討

3.1 R. H. Müller 方式による観測

装置の検討のため、まず電流-時間曲線の観測を行った。時間軸を動作せしめ、かつ直流分圧器Pを利用して0より負に電圧を加えてゆく。その際の交流電圧は100~250 mVを使用した。これは摺動変圧器Aを加減することにより容易に実施しうる。さて直流分圧器にて徐々に加電圧を増していくときは復極剤の存在において正弦波形をあたえる。この正弦波形は復極物質の半波電位をずれると波形の歪曲を示し、加電圧範囲における復極物質の存在を認めることができた。

著者の装置ではdelay-gate⁵⁾を付置していないため、滴水水銀滴の成長にもつづき電流増加が認められ、正弦波形における振巾増加の直視は後述するMatheson-Nichols方式によるピーク電流の増大より見にくかった。

この場合、著者はオシロスコープに内蔵される増巾器のみを利用した。しかし、利用し得る正弦波形をあたえる復極剤の濃度は $10^{-3}M$ 程度にまで持ってくる必要があり、著者の目的とする植物体灰分中の亜鉛を定量するのは、多量の試料を必要とすることが予測された。そこで著者はさらに垂直軸入力をも高めるため、外部に増巾器をつけ加えて、電流-電圧曲線を求めることにした。

3.2 Matheson-Nichols 方式による観測

本方式によりオシロスコープの螢光面上にリサージュ図形を画かせるときは電流-電圧曲線が得られる。著者は NH_4Cl-NH_4OH 支持電解質における亜鉛について行った。得られたリサージュ図形を示すとFig. 2のごとくであった。

Fig. 2 Oscillographic pattern of Zn observed in NH_4Cl-NH_4OH supporting electrolyte

XX', YY' はそれぞれ垂直軸、水平軸入力を0とした時の輝線の位置である。しかし復極剤を含まない時は点線で示されるごとくなる。A, Bに示されるピーク電流は復極剤亜鉛の存在によって認められ、かつ亜鉛の濃度を増すにしたがってその波高は増加した。よってかかるピーク電流の示す波高が復極剤濃度に比例するならば、著者の試作した装置は分析目的に利用しうるものであることがわかる。これらのピーク電流が復極剤濃度に比例することは理論的³⁾⁴⁾¹³⁾¹⁴⁾にも実験的¹⁵⁾にも認められているが、試作した装置の妥当性を示すために著者の得た結果をFig. 3にかかげた。波高はピーク電流のもっとも成長した時と同一支持電解質において復極剤を含まざる場合の充電電流との差を直読により求めた。Fig. 3に見られるごとく $10^{-4} \sim 10^{-3}M$ の濃度においては亜鉛濃度と螢光面上のスケールの読とは大体直線関係が得られ $10^{-3}M$ 以上の濃度においては直線より偏倚してくる。これらに関しては種種解明されている¹⁵⁾。

Fig. 3 Variation of the wave height with the concentration of Zn^{2+}

4 植物体灰分に対する応用

4.1 抽出法の採用

前述したごとく、垂直軸入力をも高めるための増巾器の設定によって若干装置の検出感度は高められたが、Fig. 3の波高~濃度関係曲線から知られるごとく、著者の装置では本法の適用限界は約 $10^{-4}M$ の濃度までで、それ以下の濃度の場合は充電電流の影響のために測定不能であった。また既報¹⁰⁾の直流ポーログラフイーを用いる場合においても、痕跡元素を分離、濃縮するための前処

理手段は必須であった。そこで著者はできるだけ充電電流の影響を排除し、かつ目的元素以外の妨害をなからしめるために、前述の濃度まで供試液の濃縮度を高める手段としてジチゾン抽出法を採用した。

4.2 試料の調製法

既報¹⁰⁾のごとく灰分を塩酸に溶解し、蒸発乾固後、塩酸に不溶の珪酸を酸性弗化アンモニウムと塩酸を用いて除去した。ジチゾン法による亜鉛の分離濃縮は Sandell¹⁶⁾にしたがった。植物体灰分試料は約 1g を精秤採取したが、これは既報¹⁰⁾の亜鉛の定量値から、この程度の試料採取量ならば、本装置にて定量可能であろうことを推定したものである。しかしこの量はジチゾン比色法を適用するには多量に過ぎ、したがって Sandell の指示¹⁷⁾よりは多量のクエン酸ナトリウム、ジチゾン-四塩化炭素を用いた。

ジチゾン-四塩化炭素にて抽出した亜鉛-ジチゾン錯塩を再蒸溜水にて洗滌後 0.02N 塩酸で抽出し 25 ml とした。これより亜鉛含有量にしたがって試料を分取し比色法¹⁷⁾およびオッシロ・ポーラログラフ法を実施した。

4.3 実験方法

一例を示すと、上述のごとく調製した 25 ml の試料溶液より 6 ml をとりカセロールにて約 1 ml に濃縮し、これを 20% 塩化アンモニウム 2.00 ml に加える。カセロールは 6N アンモニア水 1.20 ml、ついで水でよく洗い 0.1% ゼラチン 0.30 ml を加え全容 7.30 ml とし、電流-電圧オッシロ・ポーラログラムをとる。この際、実験的にピーク電流に影響をおよぼす諸因子、たとえば電極面積、加電圧変化速度などに注意する。観測はつぎのごとく行った。さきに Fig. 2 に示すごときリサージュ図形を観測する。ついで適宜濃度の復極剤を電解液に加えると復極剤の還元にもとづくピーク電流が容易に認められる。この状態において復極剤の添加によって増大するピーク電流の波高と復極剤濃度との関係曲線を求め、内挿法により分析成分の濃度を知る。著者は上述の検量線

法によると同時に試料溶液に既知量の亜鉛を加えて、その波高の増加より原試料溶液中の亜鉛量を求める標準体添加法もあわせ行った。これは定量値を求めるに当り、電源の変動またはピーク電流に影響する諸因子が検量線作製時と異なることを恐れて行ったものである。その結果は $\pm 5\%$ の測定誤差において一致するのを認めた。

ピーク電流は水銀滴の落下直前のもっとも大きい電流を採用した。この際ブラウン管の螢光面上に直読しようとする復極剤のピーク電流のみを拡大し、その状態にて上記方法を行った方が観測が容易であった。

これらの観測は、直流ポーラログラフに比較してきわめて迅速簡便に定量結果を求めうる利点がある。また本方式にてはピーク電流の成長があるが、螢光面上 100 mm 波高のピーク電流に対し 2 mm の誤差内で直読は容易である。また復極物質の濃度の減少にしたがいピーク電流の生長範囲もせばまる。

しかし本法の適用限界は約 $10^{-4}M$ の濃度までで、この点に関してはいまだ改良すべき点を残している。

4.4 定量結果

実施した試料は在平塚市の農業技術研究所、園芸部石原正義氏から昭和 31 年 7 月送られた「スモモ」(品種ソルダム)の葉 2 種類で一つは通常の健全な葉であり、一つは亜鉛を含む農薬の撒布によって葉が黄変したもので葉害葉と称せられるものである。

Matheson-Nichols 方法によるオッシロ・ポーラログラフ法およびジチゾン比色法¹⁷⁾によって得られた結果を Table 1 に示した。

Table 1 に示されるごとく正常葉と葉害葉との間には顕著な亜鉛含有量の差が認められた。

比色法は亜鉛の分離、濃縮にジチゾン-四塩化炭素抽出法を利用したので、本方法との比較検討のために実施したものである。定量結果は良好な一致を示したが、感度の点では本法は比色法に劣ることを示した。なお比色法には島津のプルフリッヒ光度計を使用した。

終りに著者は本研究に関する箱守新一郎教授の助言に

Table 1

試 料	灰分 (%) (採集後約 20 日の 入手試料に対する)	灰分採取量 (g)	分 析 法	試料溶液採取量 (ml) (全容 25 ml より)	Zn 含有量 (ppm)	
					灰分 1g 当りの γ	入手時の試料 1g 当りの γ
ス モ モ (正 常 葉)	8.42	1.0336	オッシロ・ポーラログラフ法 比 色 法 {	20	296 $\pm$ 15	25 $\pm$ 1.2
				0.15	248 $\pm$ 10	21 $\pm$ 0.9
				0.30	275 $\pm$ 10	23 $\pm$ 0.9
ス モ モ (Zn を含む農薬 による葉害葉)	8.01	0.8873	オッシロ・ポーラログラフ法 比 色 法 {	6	1073 $\pm$ 30	86 $\pm$ 2.4
				0.1	1112 $\pm$ 20	89 $\pm$ 1.6
				0.06	1136 $\pm$ 20	91 $\pm$ 1.6

謹謝する。

なお、研究上種々便宜をあたえて下さった瀬戸邦夫助教授、装置について種々教示をいただいた本学電気通信研究所上領香三助教授、工学部精密工学科箱守京次郎工学修士、貴重な資料を供与された農業技術研究所石原正義氏に感謝する。また費用の一部は文部省科学研究助成補助金におおいだ。記して謝意を表する。

(昭和32年4月、日本化学会第10年会一部講演；昭和33年4月、日本化学会第11年会講演)

文 献

- 1) 箱守新一郎：工化，44，90 (1941).
- 2) 箱守新一郎，渡部英雄：日本化学会第63年会講演 (1941).
- 3) A. Ševčík : *Collection*, 13, 349 (1948).
- 4) J. E. B. Randles : *Trans. Faraday Soc.*, 44, 322, 327 (1948).
- 5) F. C. Snowden, H. T. Page : *Anal. Chem.*, 22, 969 (1950).
- 6) J. Heyrovsky : *Anal. Chim. Acta*, 8, 283 (1953).
- 7) R. Kalvoda : *ibid.*, 18, 132 (1958).
- 8) 藤永太郎：ポーログラフイー，6，73 (1958).
- 9) 化学分析への適用について次の報文が見られる。
品川睦明，今井日出夫，砂原広志：日化，77，1482 (1956).
- 10) 箱守新一郎，山本勝巳：日化，75，132 (1954).
山本勝巳：同上，76，1202 (1955).
山本勝巳：本誌，5，340 (1956)；6，94 (1957)；7，343 (1958)；8，157 (1959).
- 11) R. H. Müller et al. : *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 10, 339 (1938).
- 12) L. A. Matheson, N. Nichols : *Trans. Electrochem. Soc.*, 73, 193 (1938).
- 13) P. Delahay : *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1190 (1953).
- 14) H. Matsuda, Y. Ayabe : *Z. Elektrochem.*, 59, 494 (1956).
- 15) 今井日出夫：電化，23，530 (1955).
- 16) E. B. Sandell : "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 2nd Ed., p. 637 (1950), (Interscience Publishers Inc., New York).
- 17) E. B. Sandell : *ibid.*, p. 621.

☆

Determination of zinc in plant ashes by an oscillo-polarographic method. Katsumi YAMAMOTO (Chemistry Department, Faculty of Science, Tôhoku University)

An oscillo-polarographic method has been applied to the determination of zinc in plant ashes. After an apparatus utilizing a commercial cathode ray oscilloscope had been constructed, oscillo-polarograms were observed by Matheson-Nichols' method and by R. H. Müller's method to test the applicability of the apparatus. For analytical purposes, the former method is better than the latter. The peak current of the former is proportional to the concentration of depolarizer.

The ashes of leaves of *Prunus salicina* Lindl. were analysed by this method. 1.0 g of ashes is taken, dissolved in HCl, evaporated to dryness to remove SiO₂, the SiO₂ residue being treated with NH₄Cl+HCl. After dissolving the mixture in water, the zinc is extracted by dithizone-CCl₄ solution, and returned to 0.02*N* HCl solution. It is then made up to 25 ml. 6 ml is taken out and an oscillo-polarogram is obtained in a supporting electrolyte of NH₄Cl+NH₄OH. Colorimetric determination was carried out in parallel and the results of the two analyses showed good agreement. The ashes of normal leaves contained 296 ppm of zinc and those of drug-injured leaves contained 1073 ppm of zinc.

(Received Sept. 9, 1958)

X線蛍光分析法によるモナズ砂石中の酸化トリウムの定量法

中島 篤之助，高橋 正雄*

ARL社製のX線蛍光分析装置を用いて、モナズ砂石中の酸化トリウムの迅速分析法を検討した。試料鉱石は250メッシュ程度に粉砕するだけでよい。分析範囲は0.75%から10%。感度は0.25%。蛍光X線強度を直接測定する場合と、SrK α を内標準線として使用し、ThL α との強度比を測定する場合とについて比較したが、内標準法を用いる必要は認められなかった。共存する酸化ウランは2%までは影響しない。精度は標準偏差率で0.68%であった。分析所要時間は粉砕に要する時間を除けば約2分位である。

* 日本原子力研究所化学部：茨城県那珂郡東海村