交流ポーログラフ法による植物体中の微量鉛の定量

志村 博, 近盛玲子, 寺島敏雄 (国立衛生試験所大阪支所*¹)

Determination of Trace Amounts of Lead in Plants by Alternating Current Polarography.

Hiroshi Shimura, Reiko Chikamori and Toshio Terashima
(National Institute of Hygienic Sciences, Osaka Branch*¹)

A brief A. C. polarographic method has been studied for the determination of trace amounts of lead in several plants. The ash (below 300mg) by dry digesting was treated in excess hydrochloric acid, and evaporated to dryness. The residue was taken up in 5 ml of mixture of 0.4 N hydrochloric acid and 0.4 M tartaric acid, and stirred for ten minutes. The solution was transferred to a 10ml volumetric flask, made up to the mark with the mixture, and the polarogram of lead was recorded at $-0.3 \sim -0.6$ V.

It was found that tartaric acid had a nature of suppressing of a large peak due to the charging current of hydrochloric acid, and a mixture of supporting electrolyte had little influence of dissolved oxygen and soluble coexisting ions on the determination of lead.

(Received June 15, 1967)

1. 緒 言

一般に生物体中の微量鉛をポーログラフ法によって精度よく定量するには試料中の鉛を妨害物質から分離する溶媒抽出操作を加えた方法が用いられる¹⁾, しかしこの方法は操作がはん雑であり, 多数の試料を処理する場合には適当な方法でない。

塩酸は乾式法で得た植物灰を可溶化するために常用される酸であり, また交流ポーログラフ法において鉛の良好な支持電解質であるが²⁾, 10^{-5} M 以下の鉛を定量するとき, 塩酸は鉛の還元波と重なる電位附近に大きな荷電電流の山 (以下 “hump” という) を現わしこれが鉛の定量の妨害となるので, 荷電電流を除去する矩形波ポーログラフ法のほかは塩酸を支持電解質として用いられていない。

著者らは正弦波交流ポーログラフ法において塩酸に酒石酸などの有機酸を添加すると塩酸の “hump” は抑制され, 鉛イオンの良好な支持電解質となることを見出した。数種類の果菜を乾式灰化し, 塩酸で処理した残さにこの酒石酸+塩酸混液を支持電解質として加え基礎液とする簡便な方法で微量鉛を定量することを検討したので報告する。

2. 実験方法

1. 試 薬

i 鉛標準溶液: 特級硝酸鉛 158.3mg を 10^{-3} N 硝

酸にとかして 1 L ($1\text{ml}=100\mu\text{g Pb}$) として保存する。使用時に10倍に稀める,

ii 塩酸: 試薬 1 級塩酸を定沸点塩酸として蒸溜した。

Fig. 1 Measurement of Wave-Height

*1 大阪市東区法門坂町6番地; Hoenzaka-cho, Higashi-ku, Osaka.

TABLE I Influence of Supporting Electrolytes on the Determination and the Wave-Height of Lead

Supporting Electrolyte	Wave-Height, mm*		Pb in Ash** ppm	Dissolved Oxygen
	Pb 20 μ g	Ash** 300mg		
1 0.1 N HCl 0.4 N Tartaric Acid	32.5	50.5	103	present
2 0.4 N HCl 0.4 M Tartaric Acid	32.4 $\pm$ 0.3 32.7 $\pm$ 0.3	56.3 —	116 —	present absent
3 0.4 N HClO ₄	35.2	53.5	101	present
4 1 N HCl 1 M Tartaric Acid	29.0	—	—	present
5 0.4 N HCl 0.25 M Ascorbic Acid	32.6	—	—	absent
6 0.4 N HCl 0.4 M iso-Butyric Acid	18.1	—	—	absent
7 Solvent Extraction Method with Dithizone ¹⁾			114	—

*Volume : 10 ml ; ** : Tea-Leaves Ash.

iii その他の試薬：特級品を使用した。

2.2 装置

柳本製ポーラログラフ装置 PA101 型を使用した。両端電圧：1V，並列容量：0.2 μ F，感度：1.0 μ V/mmにした。水銀滴下電極は 25 $^{\circ}$ $\pm$ 0.5 $^{\circ}$ C，開回路において（蒸留水） $t=4.21$ sec， $m=1.89$ mg であった。

2.3 波高測定法

鉛波高値は -0.3~-0.6V（対水銀池）のポーラログラムから Fig. 1 のように作図して求めた。溶存酸素を除去するときは窒素ガスを15分間通じた。

3. 実験結果と考察

3.1 支持電解質の検討

3.1.1 “hump” 抑制作用

Fig. 2 に示すように 交流ポーラログラム波には -0.3~-0.6V（対飽和甘汞電極）附近に水銀滴周囲の “ice-like-layer”³⁾ またはイオンの特異吸着と透電飽和の相互作用に基づくといわれる “hump” が現われ，ポーラログラムの感度を低くして用いるとき（高濃度の鉛を定量するとき）その “hump” は小さいが，その感度を高くとしたとき，それは大きな山となる。微量鉛の定量に支持電解質として用いられる過塩素酸⁵⁾ の “hump” は塩酸のそれに比較して小さい。乾式灰化法で試料を調製するためには塩酸を，また硫酸カルシウムなどの難溶性沈澱を溶解させるためには，その比較的高濃度のものを用いなければならない。これらは基礎液中の塩酸イオン濃度を高くし，大きな “hump” 生成に導く。さきに記した利点をもつ過塩素酸はカリウムイオンと沈澱を形成する。植物灰を試料とし，過塩素酸を支持電解質として用いるとき，TABLE I，No. 3 のように鉛定量値は低く測定された。これはこの沈澱に鉛が吸着される結果と思われる。

O₂ absent ——— : 0.4 N Hydrochloric Acid
 —●— : 0.4 N Hydrochloric Acid + 0.4 M Tartaric Acid
 O₂ present - - - - : 0.4 N Hydrochloric Acid
 - -○- - : 0.4 N Hydrochloric Acid + 0.4 M Tartaric Acid

Fig. 2 A.C. Polarograms of Mixtures of Hydrochloric Acid and Tartaric Acid

る。カリウムを多量に含む植物体を試料とし、溶媒抽出法を用いない本法ではこれを支持電解質として用いるのは適当でない。なお植物灰として茶葉灰を用いジチゾン抽出法¹⁾による鉛定量値を比較値として TABLE I, No. 7 に示す。

酒石酸の添加は Fig. 2 のように塩酸が示す “hump” を抑制する作用を有する。また溶存酸素の有無によってその混液のポーログラムの形状はほとんど変化しないで、その高さを変えるだけである。

酒石酸添加濃度と “hump” 抑制作用との関係は Fig. 3 のように塩酸が 0.4 N のとき、酒石酸 0.02 M ではその作用はほとんど認められず、0.1 M では顕著に認めら

O₂; absent

—: Hydrochloric Acid only,: 0.02 M Tartaric Acid, ----: 0.1 M Tartaric Acid, —●—: 0.4 M Tartaric Acid, —○—: 0.25 M Ascorbic Acid, —○—: 0.4 M iso-Butyric Acid.

Fig. 3 A.C. Polarograms of Various Acid Mixtures with 0.4 N Hydrochloric Acid

○: Hydrochloric Acid only
●: 0.4 M Tartaric Acid
×: 0.25 M Ascorbic Acid
×: 0.4 M iso-Butyric Acid

Fig. 4 Potential-Droptime Curves in Various Acid Mixtures with 0.4 N Hydrochloric Acid

れ、0.4 M では “hump” はまったく消失する。

なお酒石酸と同様にこのような作用を示す酸はクエン酸、リンゴ酸、マロン酸、コハク酸のような多塩基酸とアスコルビン酸などがある。またイソ酪酸も Fig. 3 のように抑制作用を示すが、これは Fig. 4 のように水銀滴下時間—加電圧曲線から界面活性作用による特異吸着に基づく抑制作用と思われる、また TABLE I, No. 6 に示されるように、その塩酸混液支持電解質中では鉛の波高は異常に低い値を示すので、その作用は酒石酸、アスコルビン酸などとは明らかに区別される。

3.1.2 鉛波高におよぼす諸条件

i 溶存酸素 基礎液が酸性のとき、鉛の波高値と精度に与える溶存酸素の影響は少ないといわれているが⁶⁾これは鉛が高濃度の場合であり、低濃度のときはベースラインが不安定で波高の再現性が不良といわれている。しかるに 0.4 N 塩酸+0.4 M 酒石酸混液支持電解質を用いるとき、TABLE I, No. 2 に示すように溶存酸素の存否にかかわらず、波高値とその精度は一致し、溶存酸素の影響を受けないことが認められた。

ii 酒石酸濃度 塩酸の “hump” を抑制するには添加する酒石酸濃度が高いほど効果があり、塩酸濃度が高いほど植物灰の溶解性が増すのであるが、TABLE I No. 2 と 4 に示すように酒石酸濃度の上昇は鉛波高を低下する傾向にあるので、0.4 N 塩酸+0.4 M 酒石酸混液を支持電解質として用いた。

iii 検量線 鉛標準溶液を用いて 5μg~50μg の鉛をビーカーにとり水浴上で蒸発乾固し、これに支持電解質を加え、洗液とともに 10 ml メスフラスコに移し標線に合わせる。その一部を取り、ポーログラムを測定する。

Fig. 5 の A に示す。

iv 共存イオン 鉛定量値に影響を与える共存イオンの効果を知るには、検液から鉛のみを除いた溶液を作成し、これに既知量の鉛を添加して行なうのが最上の方法であろう。

Dowex 1×8 は 1.5N 塩酸溶液中で植物灰に通常存在する金属のうち、鉛、亜鉛のみを特異的に吸着する⁷⁾。この樹脂の性質を用いて、検液から鉛を除去して共存イオンの影響を検討した。亜鉛は後放電物質でありその存在は鉛の定量に影響を与えない。3. 2 の方法により鉛を除去した茶葉灰検液 20ml をそれぞれビーカーにとり、前記iii)と同様に操作して検量線を作成する。Fig. 5 の B に示す。

y を波高(mm), x を鉛濃度 (ppm) とすれば鉛のみの A 線では $y=0.5+15.4x$, その不偏分散の平方根は 0.6, 共存イオンを含む B 線では $y=1.3+15.2x$, その不偏分散の平方根は 1.2 であり, A, B 線間に有意差は認められなかった。ぶどう, りんご, きゅうりなどの植物灰も鉛 30 μ g の添加量でその回収率は TABLE II に示すようにほぼ定量的であり, 本実験条件下 (灰分として 300mg 以下) では植物灰中の共存イオンによっては鉛定量値は影響を受けないと認められる。

v 電離間距離 電極間距離を 5, 10, 15mm に変えると鉛波高値は鉛のみの場合で添加量 3 ppm のとき, 46.7, 46.5, 46.5mm であって距離とは関係なく波高値は等し

- A ○ : Standard Solution
B × : Added 20ml of Ion Exchange Effluent

Fig. 5 Calibration Curves

TABLE II Recovery of Lead in Ion Exchange Effluent

	Sample as Ash mg	Pb added μ g	Wave-Height* mm	Recovery %
1 Grape	300	30	45.0 $\pm$ 0.5	96.8
2 Apple	300	30	45.9 $\pm$ 1.2	98.9
3 Cucumber	300	30	45.6 $\pm$ 1.0	98.0

*Volume : 10ml

いが, 茶葉検液 (TABLE I の試料) 30.5, 56.3, 56.0 mm, この検液を遠沈した上澄液では 56.5, 56.2, 56.6 mm であった。茶葉検液で距離 5mm のとき異常に低い値を示すが, 滴下極の先端が水銀池上に浮遊する沈殿にふれているのが認められたのでこれが原因であろう。ゆえその距離を 10mm に保った。

3.2 鉛を含まない検液の作製法

下記 3. 3 に従い 塩酸処理した植物灰残さ (残さ A, 灰分として 15g) に 1.5 N 塩酸 1l を加え, 10 分かきまぜる。遠沈してその上澄液を塩素イオン形 Dowex 1×8 カラム (50~100 メッシュ, 3 cm²×40 cm)⁷⁾ に 1ml/min の流速で通過させ, はじめ 150ml のをすて, つぎの流出液 650ml を採取する。TABLE III は茶葉灰についての原液と流出液の組成を示すが, それは鉛と亜鉛両イオンを除いては変らない。

3.3. 定量操作

細かく砕いた植物体 (灰分として 300mg 以下) を石英ビーカーにより, 赤外線ランプで予備灰化, つぎに電気炉中で 500℃ 以下に保って灰化する⁸⁾。冷却後, 塩酸 3ml を加え水浴上で蒸発乾固し, さらに塩酸 1ml を追加し, 同様に乾固する, (残さ A) これに 0.4 N 塩酸+0.4 M 酒石酸混液 5ml を加えて 10 分かきまぜる。沈殿を含む溶液を 10ml メスフラスコに入れ, ビーカーを同混液で洗い洗液で標線まで合わせる。この一部をとり電極間距離を 10mm として, -0.3~0.6V 間のポーログラムを求め, 検量線 A から鉛を定量する。このようにして求めた植物体中の鉛定量値とその回収率を TABLE IV に示す。本法によれば溶媒抽出などの分離操作が不必要で, 操作は簡単であり, 鉛回収率もほぼ満足すべきと思われる。

4. 総括

交流ポーログラフ法によって植物体中の微量鉛を分離操作をしないで定量するための支持電解質を検索し, 酒石酸などが示す塩酸の "hump" 抑制作用, 鉛波高値におよぼす溶存酸素と共存イオンの影響などについて検討し, 茶葉, ぶどう, りんご, きゅうり中の鉛の定量法

TABLE III Composition of the Original and Effluent Solutions (ppm)

	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Residue
Original	2.7	4.7	1500	465	57.7	1250	1090	13300
Effluent	<0.1	4.1	1440	493	60.7	1060	1030	13200

TABLE IV Determination and Recovery of Lead in Plants

	Sample g	Ash %	Wave-Height, mm		Pb in Sample ppm	Recovery %
			Sample	Sample + Pb30 μ g		
Grape	70	0.41	21.4 $\pm$ 0.5	64.5	0.197	92.7
Apple	70	0.37	18.1 $\pm$ 0.4	60.9	0.167	92.0
Cucumber	40	0.80	10.0 $\pm$ 0.5	56.7	0.161	100.4
Tea-Leaves	5	5.7	27.5 $\pm$ 0.7	70.9	3.55	93.2

を定めた。

文 献

- 1) 藤永太一郎, 森井ふじ, 寒竹嘉彦: 日化, **83**, 1033 (1962).
- 2) 斎加実彦, 長尾三省: 分化, **9**, 836 (1960).
- 3) D. C. Grahame: J. Am. Chem. Soc., **79**, 2093 (1957).
- 4) J. R. Macdonald, C. A. Barlow. Jr.: J. Chem. Phys., **36**, 3062 (1962).
- 5) 斎藤謙, 武内次夫: 分化, **10**, 152 (1961).
- 6) 斎加実彦, 梶 照: 分化, **8**, 568 (1959).
- 7) 吉野諭吉, 小島益生: 分化, **6**, 160 (1957); F. Nelson, K. A. Kraus: J. Am. Chem. Soc., **76**, 5916 (1954).
- 8) 田辺弘也: 食品衛生研究, **15**, (7) 77 (1965).