

抽出法による茶葉中フッ素の簡易定量法

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	山田, 秀和 服部, 共生
巻/号	48巻5/6号
掲載ページ	p. 226-228
発行年月	1977年5月

抽出法による茶葉中フッ素の簡易定量法

山田秀和*・服部共生*

1. 緒言

植物中のフッ素 (F) の定量法には、試料に石灰乳を加え乾式灰化したのち、水蒸気蒸留を行い、得られた留液中の F を定量する方法が一般に用いられている。この方法は、灰化や水蒸気蒸留の諸条件に二、三の問題はあるものの、分析法としては一応の確立をみている。しかし、長時間の灰化や厳密な温度設定を要す水蒸気蒸留などめんどろで煩雑な前処理操作のため、短時間内での多試料の分析は困難である。一方、留液中の F 定量法には、ランタンアリザリンコンプレクソン比色法やフッ素イオン選択性電極法など優れたものがあり、とくに電極法は化学的なマスキングによって妨害イオンの影響を減少させることから、共存物がかなりの量存在しても測定が可能である。そのため、こうしたイオン電極法の利点を用い、さらに水蒸気蒸留操作を省く植物中の F 定量法が福島ら²⁾によって報告されている。

一方著者らは、ツバキ科植物葉中に含まれる F とアルミニウムを中心とした無機成分についての検討を進めている際、たまたま吉田ら³⁾の方法に従って葉中ホウ素の定量を試みようとしたところ、試料中の F もホウ素抽出に用いた 0.5 M 塩酸中にはほぼ完全に抽出されることを知った。抽出法による植物試料中のフッ素定量法については、近藤⁴⁾の報告があるが、分析条件などについては検討が十分なされていない。そこで著者らは、抽出法による F 定量法について検討したところ、煩雑な灰化や水蒸気蒸留を要しない簡易法を確立することができた。この方法は、定量下限が高いため適用は F 含有量の多い茶やサザンカ、ツバキなどのツバキ科植物に限られるが、簡便な実際的方法と考えられるので以下に報告する。

2. 実験方法

1) 試 薬

クエン酸緩衝液⁵⁾: 特級クエン酸ナトリウム 294 g を水に溶かして、塩酸 (1+1) で pH 6 に調整したのち水でうすめて 1 l とした。

標準フッ素溶液: 特級フッ化ナトリウム NaF 1.105 g を水に溶かして 500 ml とした。この溶液 1.0 ml は F の 1.0 mg を含み、これを適宜水で希釈して使用した。

* 京都府立大学農学部 (京都市左京区下鴨半木町)
昭和 51 年 7 月 7 日受理

日本土壤肥科学雑誌 第 48 巻 第 5, 6 号 p. 226~228(1977)

その他の試薬は市販特級品を用い、水はイオン交換樹脂で処理した脱イオン水を用いた。

2) 装 置

F の定量には、F イオン選択性電極を使用した。選択性電極および比較電極には、それぞれ東亜電波製の F-125 型およびダブルジャンクション型 HC-305 DP (内外液ともに飽和塩化カリウム溶液を使用した) を使用し、これらを松下電器製 VP-653 B 型記録計を連動させた日立・堀場製 F-7 型 pH-mV メーター (拡大目盛りでフルスケールが 200 mV) に接続して測定を行った。

3) 分析操作

供試植物の乾燥粉末試料 0.20~0.50 g を 50 ml メスフラスコに精秤し、これに 0.2 M 塩酸 20 ml を正確に加えた後、水平式振とう器 (振幅 10 cm, 振とう回数約 100 回/分) で約 45 分間振とうする。ついでこれを沔紙 (東洋沔紙 No. 6 B) で沔過して供試液とする。

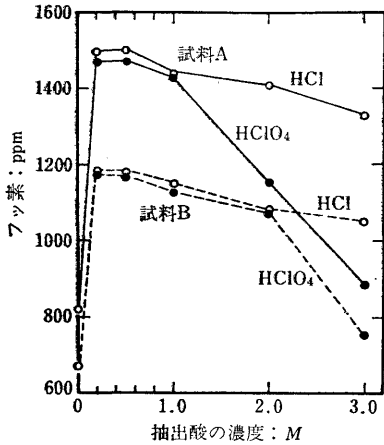
供試液 5~10 ml を正確に 50 ml メスフラスコにとりクエン酸緩衝液 10 ml を加え、水で定容とした後、これを 50 ml ビーカーに移し F イオン選択性電極で電極電位を測定し、検量線 (同時に行う一連の測定ごとに作成) から F 濃度を求める。なお著者らの場合、電極電位の測定は、被検液をマグネチックスターラーで静かに攪拌して、pH-mV メーターに連動させた記録計の応答が一定値を示す時点 (通常 3~4 分を要した) での電極電位を読みとることとした。

3. 分析方法の検討と結果

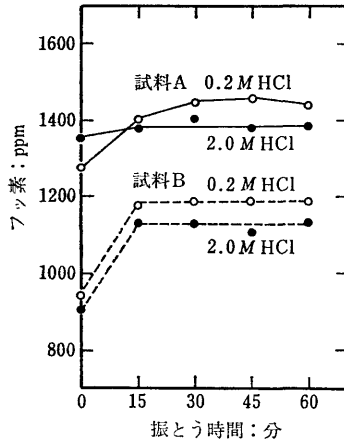
1) 抽出に用いる酸の種類と濃度の影響

F の抽出に用いる酸の種類と濃度を検討するため、茶葉粉末試料 (以下の諸検討でも、この試料を供試した) を用い塩酸と過塩素酸について検討した結果は第 1 図のとおりである。塩酸、過塩素酸ともに 0.2~0.5 M の濃度範囲で最大一定の測定値を示し、0.5 M より酸濃度が增大するに従い測定値は低下し、この傾向は過塩素酸の場合に顕著であった (供試液は水酸化ナトリウム溶液で中和して測定に供試したので、pH の影響とは考えられない)。

近藤は、試料として緑茶、魚粉、象牙質を用い、F 解離用酸の比較を行っているが、0.5 M 過塩素酸、0.5 M 塩酸および 0.5 M トリクロール酢酸を使用した場合、塩酸はやや低値を示す傾向がみられた以外、とくに相違はみられなかったと述べている。著者らの結果は、過塩素酸よりも塩酸を用いた場合のほうがやや高値を示した。そして、塩酸濃度が 0.2~0.5 M の場合の測定値が、別に灰化法で求めた測定値ときわめてよく一致することから、抽出は 0.2 M 塩酸を用いて行うことに定めた。



第1図 茶葉中フッ素の抽出に及ぼす酸の種類と濃度の影響



第2図 茶葉中フッ素の抽出に及ぼす振とう時間の影響

2) Fの抽出に及ぼす振とう時間および試料供試量の影響

振とう時間について検討した結果を第2図に示した。抽出には振とう時間とともに酸濃度の影響も考えられるので0.2 M 塩酸以外に2.0 M 塩酸についても同様の検討を行ったが、前項で述べたように酸濃度の増大によって測定値の低下は認められるが、抽出傾向は酸濃度に関係せず、見かけ上抽出速度に差は認められなかった。測定値は30分以上の振とうで一定値を示すことより、振とう時間は45分間と定めた。

また試料供試量を0.20~0.90 g に変えて検討したところ、試料供試量の増加に伴い、若干測定値の低下する傾向がうかがえるが大差は認められなかった。そこで、安全性を見込んで試料供試量は0.20~0.50 g で行うことに定めた。なお抽出時の温度条件については、とくに検討を加えなかったが、(分析を実施した初秋から冬にかけての)室温が25~5°C では、測定値に差異が認められないことから、通常の室温下では影響はないものと考えられる。

3) F濃度の測定条件

イオン電極法で測定を行う場合には、被検液のイオン強度の安定化や妨害イオンのマスキングを行うために、緩衝液がよく用いられる。著者らは、本法で用いる緩衝液として、Fイオン電極で繁用されるTISAB (total ionic strength adjustment buffer; 全イオン強度調整用緩衝液)⁶⁾と、白石ら⁵⁾のアルミニウムのマスキングに効果的なクエン酸緩衝液について比較検討を行った。その結果、TISAB では供試液中の妨害物質のマスキングが不十分で、測定値は灰化法でのそれに比べ著しく低値を示し、また良好な再現性も得られなかった。しかし、

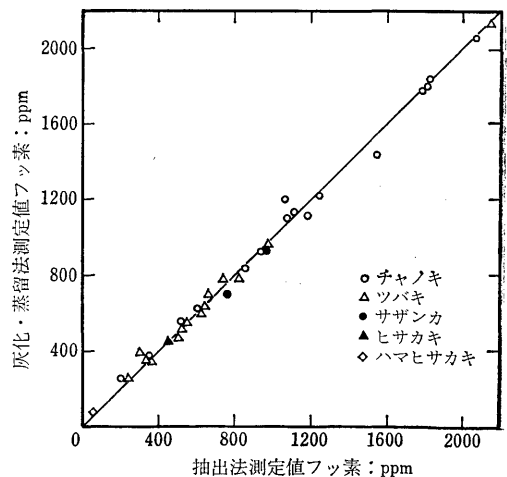
クエン酸緩衝液では、TISABの場合にみられたような難点はなく、後述するように良好な再現性を示した。そこで、緩衝液としては、クエン酸緩衝液を用いることにし、これを10 ml 使用し最終液量を50 ml として測定を行う場合の、供試液の採取量について検討したところ、供試液10 ml まではほぼ一定の測定値を示し、15 ml では試料によっては若干測定値の低下が認められた。そこで、供試液の採取量は5~10 ml で行うこととした。なおクエン酸緩衝液の場合、TISAB に比べ若干電極応答の遅

い傾向があるが、TISAB と同様F濃度が0.1 ppm まで良好な直線の検量線が得られた。また、検量線法による定量結果とグラブズ・プロット法⁷⁾による結果は、よく一致することも確認した。

4) 従来法(灰化・水蒸気蒸留法)との比較

以上までの検討結果をもとに前述の分析操作を定め、従来の乾式灰化・水蒸気蒸留法と比較した結果を第3図に示した。試料としてF含有量の多い茶、サザンカ、ツバキなどのツバキ科植物葉35点を供試したところ、第3図からも明らかなように両者の測定値はきわめてよく一致し、たとえば全平均値で比較すると灰化・水蒸気蒸留法915 ppm、本法の抽出法920 ppm とほとんど差異は認められなかった。

5) 抽出法のくり返し精度と定量下限



第3図 植物葉中のフッ素定量における抽出法と灰化・蒸留法の比較

本法のくり返し精度を、平均F含有量が1500 ppmと1220 ppmの茶葉試料2種を用いて検討したところ、4回のくり返して変動係数はそれぞれ0.92%および1.03%であった。これは前項で比較の対象とした灰化・水蒸気蒸留法のくり返し精度が、著者らの検討では平均F含有量1430 ppmの茶葉試料で3.4% (n=5)であったことと比べると、きわめて良好な精度である。また本法の定量下限は、試料供試量を0.5 g、供試液(抽出液)の採取量を10 mlとし検量線が直線性を示す最下限濃度の0.1 ppmまで測定することになると、試料中20 ppm以上のFが測定できる。しかし、一般植物のF含有量は10~20 ppm程度であるため、本法の適用範囲はF含有量の多いツバキ科植物などに限られるが、分析操作は灰化や水蒸気蒸留などの煩雑な操作の不要な点できわめて簡便であり、1日40~50試料の分析も可能である。一方、F系の大気汚染を受けた被害植物中には数10~数100 ppmのFが見いだされていることから、こうした被害植物葉中のFの簡易定量法として用いることも期待できる。

なお分析化学的な興味以外に、ツバキ科植物葉中のFが希酸で容易に抽出できるという結果から、これら植物葉中ではFはきわめて解離し易い状態(たぶん無機態)で存在しているものと推定される。

文 献

- 1) 作物分析法委員会編：栽培植物分析測定法，p.197，養賢堂(1975)
- 2) 福島守之・福島英雄・黒田俊彦：イオン選択性電極による植物中の微量フッ素定量法，分化，21，522(1972)
- 3) 吉田よし子・吉田昌一：抽出法による作物体ホウ素の迅速定量法，土肥誌，36，45(1965)
- 4) 近藤 武：フッ素イオン電極法の衛生学的応用(第2報)，生物試料および土壌の分析，日衛誌，24，491(1969)
- 5) 白石直典・村田行生・中川元吉・小玉数信：フッ素イオン選択性電極を用いるフッ素イオンの定量—アルミニウムのマスクングおよびガラス分析への応用—，分化，23，176(1974)
- 6) FRANT, M.S. and ROSS, J.W., Jr.: Use of a Total Ionic Strength Adjustment Buffer for Electrode Determination of Fluoride in Water Supplies. *Anal. Chem.*, 40, 1169 (1968)
- 7) 東亜電波工業株式会社編：イオン電極ガイドブック，p.15，科学通信社(1975)