

## 植物体中のゲルマニウム迅速定量法

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	三宅, 靖人 爾, 聰明 高橋, 英一
巻/号	48巻9/10号
掲載ページ	p. 449-452
発行年月	1977年9月

## ノ ー ト

植物体中のゲルマニウム迅速定量法<sup>\*1</sup>三宅靖人<sup>\*2</sup>・蕭 聰明<sup>\*3</sup>・高橋英一<sup>\*4</sup>

## 1. はじめに

植物のゲルマニウムに対する感応性の研究には、植物体中のゲルマニウムの迅速定量法を確立する必要がある。

植物体中のゲルマニウム分析法については茅野<sup>1)</sup>の報告があるが、多数の試料の分析を行うためには分析精度が高く、操作が簡単で、分析時間の短縮が可能な方法を検討する必要がある。またゲルマニウム酸はリン酸、ケイ酸と同様にモリブデン酸と反応するため、植物体中に共存するこれら三元素の定量法について相互の干渉や妨害に対する検討を行った。

## 2. 植物体の灰化法

植物体の灰化法でもっとも精度の高かったのは、茅野<sup>1)</sup>の報告のとおり硫酸混液による湿式灰化法であった。しかしこの方法ではケイ素を多量に含有する試料の場合、ケイ酸ゾルが生成して完全に溶解しないため、弗化水素酸を用いてケイ酸を除去するのが通常である。またこの灰化方法では試料が完全に溶解するまでに10時間以上を要する。そこで灰化時間を短縮し、同一供試液についてゲルマニウム、ケイ酸、リン酸、カルシウム、カリ、マグネシウム、鉄、マンガンの無機成分の定量が可能な灰化方法について検討した。

## (1) 灰化方法の検討

方法：SiO<sub>2</sub> 100 ppm および Ge 10 ppm を添加した木村B液で水耕栽培を行った水稻試料を用いて、湿式灰化法、電気炉中にて500°C、5時間灰化後炭酸ナトリウム溶融法、直接炭酸ナトリウム溶融法の3種の方法について検討した。

結果：第1表に示したとおり、湿式灰化法に対し、灰化後炭酸ナトリウム溶融法 96%、直接炭酸ナトリウム溶融法 95% の分析精度が得られた。そして灰化時間は湿式灰化法の10時間に対し、直接炭酸ナトリウム溶融法は2時間と大幅に短縮することができた。

## (2) ゲルマニウムの回収率

\*1 本報の概要は昭和47年12月の日本土壤肥料学会関西支部会において発表した。

\*2 岡山大学農学部（岡山市津島中1丁目1番1号）

\*3 京都大学農学部（現在、多木化学株式会社 加古川市別府町）

\*4 京都大学農学部（京都市左京区北白川追分町）

昭和51年10月25日受理

日本土壤肥料学雑誌 第48巻 第9,10号 p. 449~452(1977)

第1表 灰化方法の検討

灰化方法	Ge 回収量 ppm	回収率%	灰化 時間
1) 湿式灰化法	4270	100	10
2) 灰化後炭酸ナトリウム溶融法	4110	96	6
3) 直接炭酸ナトリウム溶融法	4060	95	2

第2表 ゲルマニウム回収率

添加量 $\mu\text{g}$	回収量 $\mu\text{g}$	回収率 %
500	520	104
500	496	99
200	200	100
200	200	100

方法：SiO<sub>2</sub> 100 ppm 添加、ゲルマニウム無添加の木村B液で水耕栽培した水稻試料(100 mg)に酸化ゲルマニウムを加えた試料を、炭酸ナトリウム(1 g)で覆い直接炭酸ナトリウム溶融法を用いて灰化溶解し、定容(200 ml)とした液についてゲルマニウムを測定した。

結果：第2表に示したようにほぼ完全に回収されていることが認められ、この方法の精度の高さが立証された。しかし灰化に際しては低温で炭化後灰化溶解する注意が必要であり、いきなり高温で灰化すると飛散、揮散のおそれがある。

## (3) 各種無機成分測定に対するナトリウムの影響

この炭酸ナトリウム溶融法は多量のナトリウムが加えられるので、各種無機成分の測定についてナトリウムの影響を検討する必要がある。

ケイ素の定量に関しては著者らの実験の場合、供試液100 ml 中に1 gの炭酸ナトリウムが含有されている。ここで最低のケイ素を含有すると考えられるケイ酸欠除栽培した植物体試料の供試液について、モリブデン青比色法<sup>2)</sup>を用いてケイ素含量を測定する場合、最大限度量の供試液(20 ml)を採取してモリブデン青を発色し、定容(50 ml)とする分析操作を行う場合におけるナトリウム濃度が最高と考えられるが、この場合のナトリウム濃度は0.038 Mである。岩崎<sup>3)</sup>によると0.018 Mのナトリウムの存在はモリブデン青の発色に影響を与えず、0.060 Mでわずかに3%着色度が低下するのみとされているので、最大0.038 M程度のナトリウムの存在は通常のケイ素の定量には支障ないと考えられる。

またDENIGES法<sup>2)</sup>によるリン酸の定量に対するナトリウムの影響について検討した結果も、まったく影響のないことが認められた。

つぎに原子吸光光度法によるカルシウム、マグネシウム、カリ、鉄、マンガンの定量におけるナトリウムの影響について検討した。

日立製 207 型原子吸光光度計を用いて測定を行ったが、鉄およびマンガンの測定値はナトリウムの干渉がなかった。しかしカルシウム、マグネシウム、カリの定量に際しては、この測定方法の感度は極めて高いため、供試液を 10~20 倍に希釈したがなおナトリウムによる妨害が認められた。そのため干渉抑制剤として硫酸ランタン (0.1%) を添加したところ妨害は除去された。なおこのほかに原子吸光光度法による植物体中の無機成分測定に際してケイ酸の妨害も予想されたが、植物体中に含有される程度のケイ酸量は測定値にほとんど影響を与えないことが認められた。

#### (4) 供試液の調製

乾燥植物体粉末 (100 mg)

- フタつき白金ルツボ (約 15 g) に移し 1 g の特級無水炭酸ナトリウムで覆う。
- バーナーで弱く加熱し試料を炭化 (250°C 約 10 分)、ついで火を強めて灰化 (500~700°C 約 20 分)、さらに強熱し完全に熔融せしめる (850°C 約 20 分)。
- 冷却後蒸留水を加えホットプレート上で加温溶解 (60°C)。
- 内容物をビーカーに移す。残渣を少量 (約 2 ml) の 1:6 硫酸で湿し弱く加温しつつ残渣を完全にビーカーに移し、硫酸酸性 (pH 5.0 以下) にする。
- ビーカーは湯煎上にて加温し沈殿を完全に溶解させる。
- 冷却後水で定容 (100 ml) とする。

供試液

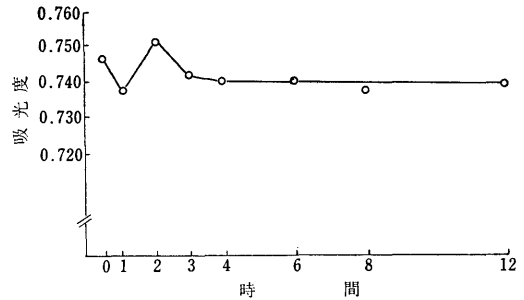
#### 3. ゲルマニウム定量法

ゲルマニウムの定量法は、フェニールフルオロン法、モリブデン青法、酸化ヘマトキシリン法などの吸光光度法があるが、妨害元素が少なく感度の高いフェニールフルオロン法<sup>4,5)</sup>について検討した。

##### (1) フェニールフルオロン液の安定性

フェニールフルオロン法は感度が高い反面、発色の安定性に問題があるといわれている。この原因はゲルマニウムが一般に着色錯化合物を作りやすく、少数のこれらのものは難溶性である。フェニールフルオロンはゲルマニウムと赤色錯塩を作るが、やはり溶解度が小さく、比色に際しては分散剤 (アラビヤゴム、ポリビニールアルコール) を使用している。また試薬の純度の差異も影響している報告もある<sup>4)</sup>。そこでメルク製フェニールフルオロンの安定性について検討した。

方法: ゲルマニウム (30  $\gamma$ ) を含む供試液 (10 ml) をメスフラスコ (50 ml) に入れ、水 (10 ml)、6 N 塩酸 (10 ml)、0.25% ポリビニールアルコール液 (5 ml) を



第 1 図 フェニールフルオロン液の安定性 (Ge 30  $\gamma$ /50 ml)

順次振とうしながら注ぎ、最後にフェニールフルオロン溶液 (10 ml) を入れ、よく振とうして定容 (50 ml) とした。室温 22°C、30 分放置後 507 m $\mu$  の波長で吸光度を測定する方法で、フェニールフルオロン試薬調製直後からの測定値の経時の変化について検討した。

結果: 測定値の精度を高めるため 4 回反復した平均値の経時の変化は第 1 図に示したとおりである。

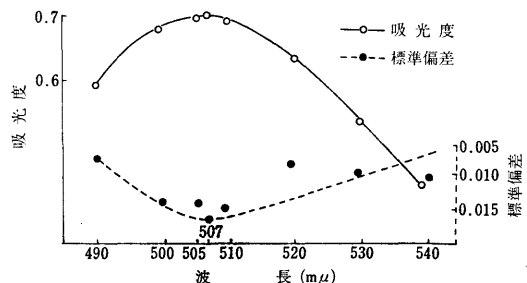
試薬は調製後 3 時間は不安定であったが、4 時間から 12 時間までは安定していた。

また試薬は冷蔵保存した場合にも一昼夜以上経過すると不安定になることが認められた。

##### (2) 測定波長の検討

方法: ゲルマニウム (30  $\gamma$ ) を含む供試液 (10 ml) を分液ろう斗 (100 ml) に入れ、濃塩酸 (30 ml)、四塩化炭素 (20 ml) を加え 2 分間激しく振とうする。その後四塩化炭素層を別の分液ろう斗 (100 ml) に移し、水 (5 ml) を加え 1 分間激しく振とうする。水溶液部分をメスフラスコ (50 ml) へ移し、水 (10 ml)、6 N 塩酸 (10 ml)、0.25% ポリビニールアルコール (5 ml) を順次振とうしつつ注ぎ、フェニールフルオロン溶液 (10 ml) を加え、定容 (50 ml) とし、よく振とうした。30 分放置後、供試薬を同様に処理した空試料に対し各波長の吸光度を測定した。

結果: 第 2 図に示したように最高の吸光度は 507 m $\mu$



第 2 図 測定波長の変化に伴う吸光度、標準偏差の変化 (Ge 30  $\gamma$ /50 ml)

第3表 ゲルマニウム定量時における吸光度の経時的変化

Ge ppm	0.4	0.6	0.8
経過時間(分)	吸光度 (507 mμ)		
15	0.469	0.694	0.916
30	0.469	0.694	0.910
60	0.463	0.695	0.905
120	0.453	0.688	0.892

であって、標準偏差も最低であった。そこでゲルマニウム測定のための波長は 507 mμ が適当と認めた。

(3) 発色後の吸光度の変化

方法：(2)と同じ方法によりゲルマニウムをフェニールフルオロンによって発色させ、その安定性を検討した。

結果：第3表に示したとおりで発色は15分から60分の間安定していた。この時間内ではゲルマニウムは 1.0 ppm まで BEER の法則に従った。

これらの結果から発色後 30 分が吸光度の測定に適当と考えられた。

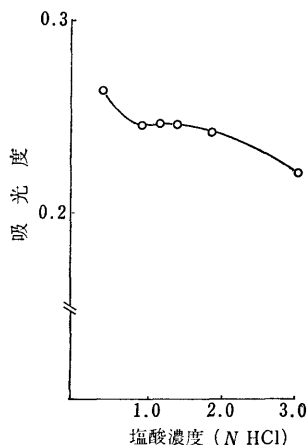
(4) 比色液塩酸濃度の影響

方法：(1)と同じ方法によって発色時の塩酸濃度を変化させた場合の吸光度を測定した。

結果：塩酸濃度が増すに従い呈色は減るが、pH 1.0~1.4 の間では発色は安定しており、文献<sup>4)</sup>も pH 1.0~2.0 で吸光度の変化は極めて少ないと報告している。ゆえに pH 1.0~1.4 の間の塩酸濃度を用いることにした(第3図参照)。

(5) 共存元素の影響

方法：ゲルマニウム (10 γ) に対し各種元素 (鉄, アルミニウム, マンガン, マグネシウム, ケイ素) 100 mg およびモリブデン 10 mg をそれぞれ添加した供試液について、(2)と同じ方法でゲルマニウムを定量し、共存元素の妨害について検討するとともに、とくに共存する



第3図 発色に及ぼす塩酸濃度の影響

第4表 フェニールフルオロン法によるゲルマニウム定量に及ぼす共存イオンの影響

共存元素	共存量 (mg)	Ge 回収量
—	—	10.0
Fe(III)	100	9.9
Al	100	10.3
Mn	100	10.3
Mg	100	10.1
Si	100	9.9
Mo	10	10.7

第5表 フェニールフルオロン法によるゲルマニウム定量に及ぼす共存ケイ酸の影響

供試液	Ge 0.6 ppm			
	SiO <sub>2</sub> 0 ppm	SiO <sub>2</sub> 1 ppm	SiO <sub>2</sub> 3 ppm	SiO <sub>2</sub> 6 ppm
吸光度 (507 mμ)	0.692	0.693	0.698	0.688

ケイ素の影響について詳細に検討を行った。

結果：各種元素の共存による妨害はほとんどないことを認めた(第4表)。

文献<sup>4,6)</sup>によると、ゲルマニウムに対しヒ素 560 倍、ケイ素 280 倍、錫、鉄、チタン 1.5 倍、モリブデン 0.7 倍まで含有されていても、比色には大きな影響がないとされている。

またケイ素はゲルマニウムと類似性が高く、ともにモリブデン酸に反応するのでケイ素の共存はゲルマニウムの発色に影響を与える懸念があった。

そこで第5表に示すように詳細に検討した結果、この共存濃度の範囲内では、ケイ素はゲルマニウムの発色に影響を及ぼさないことが確認された。

(6) ゲルマニウム定量法

供試液 (10 ml)

- 分液ろう斗 (100 ml) に移し、濃塩酸 (30 ml)、四塩化炭素 (20 ml) を加え、2 分間激しく振とう。
- 四塩化炭素層を別の分液ろう斗 (100 ml) に移し、蒸留水 (5 ml) を加え 1 分間激しく振とう (ゲルマニウムを四塩化炭素層から水に再抽出)。
- 水溶液部分をメスフラスコ (50 ml) に移す。

発色操作

- 蒸留水 (15 ml) を加える。
- 6 N 塩酸 (10 ml), 0.25% ポリビニールアルコール溶液 (5 ml) 添加, 振とうする。
- 0.04% フェニールフルオロン溶液を加えた後蒸留水で定容 (50 ml) とし, よく振とうする。
- 30 分間放置。
- 数秒間よく振とう。
- 波長 507 mμ で空試薬に対し, 吸光度を求める。

別に標準液について検量線を求める。この方法では Ge 1.0 ppm まで BEER の法則に従った。

#### (7) 試薬の調製法

1) フェニールフルオロン溶液：メルク製フェニールフルオロン (0.04 g) をビーカーに移し、エタノール (70~80 ml), 1:6 硫酸 (5 ml) を順次加えて攪拌し溶解する。溶解後エタノールで定容 (100 ml) とする。

2) ポリビニールアルコール溶液：ポリビニールアルコール (重合度 1600~1700) 2.5 g を 1 l の温水に溶かし、定性ろ紙でろ過する。

3) ゲルマニウム標準液 (Ge 100 ppm)：純酸化ゲルマニウム (0.1441 g) と無水炭酸ナトリウム (2 g) をフタつき白金ルツボ (約 15 g) にとり熔融する。冷却後温水 (約 100 ml) で溶解し、定容 (500 ml) としたとき 3 N となるように希塩酸を加える。3 N 塩酸溶液中ではゲルマニウム濃度は変化がなく長期保存に耐える。

#### 4. ゲルマニウム共存下におけるケイ酸およびリン酸の定量

ゲルマニウム酸、ケイ酸、リン酸はともにモリブデン酸と反応する。すでに前項で述べたようにゲルマニウムの定量にはケイ酸、リン酸共存による妨害はほとんどないことが判明している。ここではケイ酸定量時におけるゲルマニウム酸およびリン酸の妨害と、リン酸定量時におけるゲルマニウム酸およびケイ酸の妨害について検討した。

#### (1) ケイ酸定量時におけるゲルマニウム酸およびリン酸の妨害

ケイ酸定量時におけるリン酸の発色妨害については、文献<sup>7)</sup>で酒石酸添加がリン酸の妨害を除去できることが示されている。

しかしゲルマニウム酸による妨害除去方法に関する文献は著者らの文献調査では皆無であった。著者らも種々試みたが発色干渉を除去する方法を発見することは不可能であった。ところが著者らはケイ酸をモリブデン青比色法で定量する場合、同時にゲルマニウム酸も発色するが両者の発色にケイ酸とゲルマニウム酸は相互の干渉、

第6表 モリブデン青法によるケイ酸定量に及ぼすゲルマニウムの影響

SiO <sub>2</sub> 含量 r/50 ml	吸光度 (660 m $\mu$ )		
	SiO <sub>2</sub> r/50 ml	SiO <sub>2</sub> + Ge20r/50 ml	SiO <sub>2</sub> + Ge30r/50 ml
0	0	0.046	0.072
50	0.142	0.188	0.216
100	0.280	0.326	0.358
125	0.351	0.397	0.399

妨害を行わず、ゲルマニウム酸も定量的に発色することを認めた。このことからモリブデン青比色法でケイ酸とゲルマニウム酸の含量の吸光度を測定し、別に測定したゲルマニウム酸の量から計算される吸光度を差し引くことによってケイ酸の吸光度を求めることが可能となった(第6表)。

#### (2) リン酸定量時におけるケイ酸およびゲルマニウム酸の妨害

モリブデン青比色法によるリン酸の定量<sup>2)</sup>における共存ケイ酸の影響は、ケイ酸がかなり存在しても発色に影響がない<sup>2)</sup>とされている。

またリン酸定量時に共存するゲルマニウム酸の発色妨害は認められなかった。

#### 文 献

- 1) 茅野充男：植物体中のゲルマニウム分析法, 土肥要旨集, 17, 63 (1971)
- 2) 京大農芸化学教室編：農芸化学実験書 (第1巻), p. 101~103, 130~131, 産業図書 (1957)
- 3) 岩崎岩次：水中のシリカの光度定量, 分析化学, 9, 184~196 (1960)
- 4) ゲルマニウム研究委員会編：ゲルマニウム, p. 103~114, 朝倉書店 (1956)
- 5) STRICKLAND, E. H.: A Rapid Method for the Determination of Microgram Quantities of Germanium. *Analyst*, 80, 548~551 (1955)
- 6) LUKE, C. L. and CAMPBELL, M. E.: Photometric Determination of Germanium with Phenylfluorone. *Anal. Chem.*, 28, 1273~1276 (1956)
- 7) 植物栄養学実験編集委員会：植物栄養学実験, p. 78~80, 朝倉書店 (1959)