

ノ ー ト

イオン選択性電極による食品中の
カルシウムの定量横藤田敬子, 滝山 一善^{①*}

(1985年11月9日受理)

1 緒 言

カルシウムイオン選択性電極は種々の生物試料中のカルシウムの測定に応用されてきた¹⁾。食品に関しては普通含まれているリン酸は EDTA 滴定²⁾や原子吸光分析³⁾を妨害する。著者らは食品中のカルシウムはイオン選択性電極法によりリン酸の妨害なく測定できることを見いだした。一方 Rechnitz ら⁴⁾も指摘したが、食品の分解に使用する過塩素酸がカルシウムイオン電極による測定を妨害する。本報ではリン酸及び過塩素酸共存のもとのカルシウムの測定法を検討し、数種の食品中のカルシウムの定量について述べる。

2 実験法

食品をステンレス包丁, ポリエチレンまな板で細断した。その 10 g を磁製のつぼに採り, ガスバーナーで加熱灰化し, 残留物を少量の塩酸に溶解し水で 50 cm³ とした。又細断した食品 10 g をトールビーカーに採り硝酸 10 cm³ を加えて一夜放置後, 30% 過酸化水素水 10 cm³ を加えホットプレート上で加熱し, 分解後水で 50 cm³ とした。別に食品 10 g に硝酸 50 cm³ と 60% 過塩素酸 10 cm³ を加えて高周波照射により加熱分解し, 白色残留物を水に溶かして 50 cm³ とした。これら溶液の一定量をビーカーに採り 2 M 塩化カリウム 2.5 cm³ 及びヘキサミン緩衝液 (pH 5) 5 cm³ を加えた後, 希アンモニア水で pH 5 に調節し, 水で 50 cm³ とした。食品を過塩素酸で分解した場合には, 試料溶液一定量に 0.01 M EDTA 溶液 10 cm³ と塩化カリウム溶液及び緩衝液を加えた後水で 50 cm³ にした。

溶液中のカルシウム濃度をカルシウムイオン選択性電極 (堀場 Ion Meter N-8F, カルシウムイオン選択性電

極 8203-06T) で測定した。測定は検量線法によった。その後食品 100 g 中のカルシウムのグラム数に換算した。

3 実験結果及び考察

3.1 測定条件

カルシウムのイオン選択性電極による測定はリン酸の妨害を避けるため 0.1 M 塩化カリウム共存のもとで pH 5 で行った。pH 5 ではリン酸はほとんど H_2PO_4^- として存在し, 又 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ は沈殿しない。 CaHPO_4 及び $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の溶解度は pH 5 では約 1×10^{-2} M 以上である。

3.2 カルシウム測定に対する他種イオンの影響

カルシウムイオン選択性電極に対する陽イオンの影響は製造業者が発表しているが, 著者らも種々の塩類の影響及び陽イオンの選択係数について実験した。塩化カリウム及び緩衝液を含む 1×10^{-3} M カルシウム溶液に塩類を加え測定した電位を Table 1 に示す。カルシウムイオン電極に対する選択係数を混合溶液法で求めた。 $10^{-2} \sim 10^{-6}$ M のカルシウム溶液に他種イオンを Table 1 右端に示した濃度になるように加え電位測定し, カルシウムの検量線を作りその直線から外れた点の濃度を求め, その活量 a_K 及び添加イオンの活量 a_T を拡張 Debye-Hückel 式⁵⁾によって求め, K_{KT}^{pot} $= a_K/a_T$ として選択係数 K_{KT}^{pot} を求め Table 1 に示した。

Table 1 に示したように鉄(III)は選択係数が1でカルシウムの測定を妨害するよう見えるが, 本実験では pH 5 で測定しているため, 鉄イオンは水酸化物として完全に沈殿するため 1×10^{-2} M の塩化鉄(III)の共存も妨害しない。

著者らは硝酸と過塩素酸で分解した食品中のカルシウムをイオン選択性電極で測定すると不合理な値を与えることを見だし, 過塩素酸がカルシウムイオン選択性電極による測定を妨害することを認めた。0.1 M 塩化カリウムと pH 5 の緩衝液を含む種々の濃度のカルシウム溶液に, 種々の量の過塩素酸を加えてカルシウムイオン選択性電極の電位を測定し, 結果を Fig. 1 に示した。 1×10^{-2} M から 1×10^{-6} M までのカルシウムに対する過塩素酸の影響を点線で示した。カルシウム電極の電位は過塩素酸の増加につれて減少した。種々の濃度のカルシウム及び過塩素酸, 塩化カリウム, 緩衝液を含む各溶液に 0.01 M EDTA 溶液を 10 cm³ 加えてカルシウムイオン電極電位を測定して結果を Fig. 1 に実線で示した。電位は一般に EDTA を含まない場合に比べて低

* 武庫川女子大学家政学部 : 636 兵庫県西宮市池開町 6-46

Table 1 The effects of various ions for the calcium ion selective electrode

Salt	Effect of salt on Ca potential			Selectivity coefficient		
	Concn. of Ca/M	Concn. of salt/M	Potential/mV	Ion	Selectivity coefficient	Concn. of ion /M
—	1×10^{-3}	—	-45	NH_4^+	5×10^{-5}	0.4
NaCl	1×10^{-3}	5×10^{-2}	-45	Na^+	8×10^{-5}	0.4
MgCl_2	1×10^{-3}	5×10^{-2}	-45	Mg^{2+}	5×10^{-4}	0.1
Na_2SO_4	1×10^{-3}	5×10^{-2}	-51	Sr^{2+}	3×10^{-3}	0.01
NaHCO_3	1×10^{-3}	1×10^{-3}	-44	Ba^{2+}	1×10^{-3}	0.05
NaF	1×10^{-3}	1×10^{-3}	-45	Zn^{2+}	6×10^{-2}	0.01
KH_2PO_4	1×10^{-3}	1×10^{-3}	-44	Al^{3+}	2×10^{-2}	0.01
FeCl_3	1×10^{-3}	1×10^{-2}	-45	Fe^{3+}	1	0.0001

† The concentration of interfering ions with which selectivity coefficients were determined.

Table 2 Calcium contents in several foodstuffs

Ashing ^{a)}	Ca/mg in 100 g of foodstuffs			
	Ca ion selective electrode		AAS ^{b)}	Table ^{c)}
	Without EDTA	With EDTA		
Cabbage				
W	42	44	45	43
USW	32	43	43	43
Carrot				
W	47	46	46	39
USW	54	54	50	39
Sweet potato				
W	30	30	31	32
USW	18	20	21	32
Peas with pod				
D	67	60	61	65
USW	55	60	62	65
Skim milk powder				
D	1200	—	1200	1100
Chicken liver				
W	5	6	7	5
USW	5	6	5	5

a) D : dry ashing; W : wet ashing with HNO_3 and H_2O_2 ; USW : ashing by ultra-short wave with HNO_3 and HClO_4 . b) Interference of PO_4^{3-} was reduced by adding Triton X-100 as shown in reference 3. c) Reference 6

い. 1×10^{-3} M 以下の濃度のカルシウム溶液で, 約 1×10^{-3} M 以下の濃度の過塩素酸を含む場合には, 各カルシウムイオン電極電位はほとんど一定になった. 従って 1×10^{-3} M 以下のカルシウムが, 1×10^{-3} M 以下の過塩素酸の共存のもとでも測定できることが分かった.

3.3 数種の食品中のカルシウムの測定

数種の食品から 2 で述べた方法によって得た試料溶液中のカルシウム濃度をカルシウムイオン選択性電極で測定し, 結果を Table 2 に示す. 結果は原子吸光分析⁸⁾

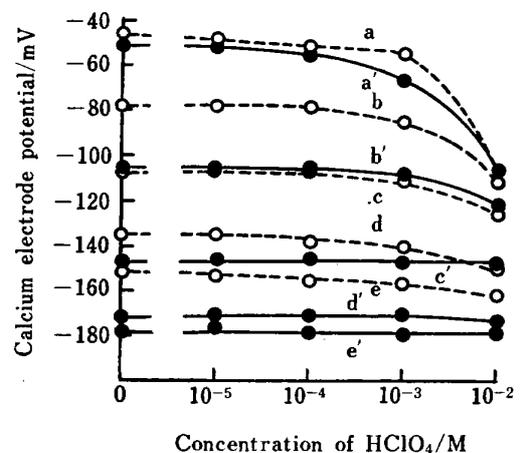


Fig. 1 Effect of perchloric acid on the calcium determination by the calcium ion selective electrode

a, a' : 1×10^{-2} M Ca; b, b' : 1×10^{-3} M Ca; c, c' : 1×10^{-4} M Ca; d, d' : 1×10^{-5} M Ca; e, e' : 1×10^{-6} M Ca. ○ : calcium solution without EDTA; ● : calcium solution with EDTA

及び四訂日本食品標準成分表⁹⁾と比較しておおむね満足できるものと考えられる.

(1985年4月, 日本化学会第50) 春季年会において一部発表

文 献

- 1) J. Vesely, D. Weiss, K. Stulik : "Analysis with Ion-selective Electrodes", p. 190 (1978), (J. Wiley & Sons, Inc., New York).
- 2) 上野景平 : "キレート滴定法", p. 228 (1967), (南江堂).
- 3) J. Hyodoh, K. Yokofujita, Y. Ishii, K. Takiyama : *Anal. Sci.*, **1**, 151 (1985).
- 4) D. A. Rechnitz, Z. F. Lin : *Anal. Chem.*, **40**, 696 (1968).
- 5) G. A. Laitinen : "Chemical Analysis, An Advanced Text and References", p. 11 (1960), (McGraw Hill, New York).

- 6) 科学技術庁資源調査会：“四訂日本食品標準成分表”，(1982)，(大蔵省印刷局)。

☆

Determination of calcium in foodstuffs by ion selective electrode method. Keiko YOKOJIMA and Kazuyoshi TAKIYAMA (Department of Home Science, Mukogawa Women's University, 6-46, Ikebiraki-cho, Nishinomiya-shi, Hyogo 663)

A calcium ion selective electrode has been applied for the analysis of foodstuffs. The ashes obtained from foodstuffs were dissolved in hydrochloric acid and diluted with water to a certain volume. An aliquot portion of the solution was mixed with potassium chloride and the buffer solution of pH 5.0. After that it was diluted with water to a certain volume. The concentration of calcium was measured with a calcium ion selective electrode. Phosphate contained in foodstuffs had no effect, but perchloric acid used for ashing interfered with the present method. When the foodstuffs decomposed by perchloric acid, the calcium determination was carried out after the addition of EDTA solution.

(Received November 9, 1985)

Keyword phrases

calcium ion selective electrode; foodstuffs; perchloric acid interference with a calcium ion selective electrode.

プラズマコーティングしたシリカゲル薄層クロマトプレート上の有機物展開挙動

吉村菊子, 穂積啓一郎[Ⓞ], 北村桂介,
北出達也, 岡元由紀子*

(1985年11月28日受理)

1 緒言

プラズマ重合膜は有機モノマーの低圧グロー放電により固体材料表面に直接形成されるが、モノマーの種類により様々な膜特性を示す。2-プロピン-1-オール(プロパルギルアルコール: PA) をモノマーとしたプラズマ重

合膜は含酸素極性基による親水性を有し、かつ無色透明なコーティングを目的として作製され、既に基礎的な膜特性、分子構造、物理化学的性質について検討された¹⁾。本報ではこの膜の極性基に由来する有機物との分子間相互作用の一面を知るためのモデル実験として、PA プラズマ重合膜で最も繁用されるシリカゲルの薄層プレート表面をコーティング処理し、アゾ色素、アミノ酸、コレステロール誘導体を試料として、コーティングによるクロマトグラフ的挙動の変化を検討した。

2 実験

コーティング処理した薄層プレートで試料を展開して R_f 値を測定し未処理の場合と比較した。アゾ色素はベンゼンで展開した。アミノ酸はエタノール-水=63:37 又は 1-ブタノール-酢酸-水=12:3:5 (BuA) で展開して、ニンヒドリン試薬で発色させた。コレステロール誘導体はヘキサン、ベンゼン、ジエチルエーテルで展開して、硫酸で発色させた。展開距離はいずれも約 7 cm とし、溶媒はなるべく重合膜の溶解性の小さいものを選んだ。

試薬類は市販品をそのまま使用した。PA, アゾベンゼン, スダン III, *p*-ヒドロキシアゾベンゼン, チロシン (Tyr), アスパラギン酸 (Asp), 酢酸コレステロール, 安息香酸コレステロール, パルミチン酸コレステロールは半井化学薬品製, アラニン (Ala), フェニルアラニン (Phe), セリン (Ser), リジン-塩酸塩 (Lys) は関東化学製, コレステロールは東京化成工業製で, PA とアゾベンゼンは一級, 他はすべて特級, 又アミノ酸はすべて L-体を用いた。薄層プレートは Whatman TLC ガラスプレート K5 シリカゲル (10 cm×5 cm, 厚さ 250 μm) を用いた。

コーティング装置: 既報¹⁾の内部電極型プラズマ重合装置を使用した。平行板電極は直径が上部約 8 cm, 下部約 10 cm で 13.56 MHz の高周波電力が供給される。PA は外部のガラス容器から揮発しストップバルブを経て装置内に入り, 上部電極下面の 20 個の小孔より下方へ均一に放出される。操作方法はあらかじめ 0.15 Torr 以下にした反応器内にモノマーガスを導入し, 圧力平衡状態に達した後, 電力 1.5~5.0 W を加えて放電させ, 下部電極上に置いたプレート表面に重合膜を形成させる。コーティング膜厚はプレートと並べてコーティングしたスライドガラスを用い, 繰り返し反射干渉計 (溝尻光学工業所製, 2 型) で光学的に測定した。

* 京都薬科大学: 607 京都府京都市山科区御陵中内町 5