

原子吸光分光分析による土壌および植物中の カルシウムの定量について

横 田 志 朗⁽¹⁾

1. は じ め に

原子吸光分光分析 (Atomic absorption spectroscopy) は1955年に A. WALSH⁸⁾ によって、原子吸光スペクトルによる化学分析への応用が提案されて以来、急速に発展しつつある新しい分光分析の分野で、発光、炎光分析とは異なり基底状態原子による光量子吸収の測定であるため、共存する原子の干渉がすくなく、また他原子による近接した光はまったく関係しないなどの利点がある。共存する他原子の干渉のすくなくないことは、これらの成分の分離あるいはいんぺいの操作が省かれ、分析操作が簡易かつ能率的になるため、分光分析の有力な手法として今後ますます開発されていくものと思われる。

原子吸光分光分析によってカルシウムの定量、あるいは共存成分の干渉、干渉抑制などについては、D. J. DAVID⁵⁾⁶⁾, W. H. HINSON⁷⁾, J. B. WILLIS⁹⁾¹⁰⁾, また武内・鈴木・保田¹¹⁾らの研究があるが、装置やその他の条件がちがうため、干渉および干渉の抑制効果などについては、研究者によっていくぶんちがった結果がしめされている。

著者は、わが国で多く用いられている被検溶液の抽出法、すなわち土壌については酢酸アンモニウム抽出法、植物については硝酸一過塩素酸灰化法による溶液を用いることとし、カルシウム定量に際して懸念される共存成分の干渉、またストロンチウムを用いての干渉成分の共存許容範囲を知る目的で、日立、139型原子吸光分光分析装置により実験的検討をおこなった。

さらに本法を用いて、土壌および植物中のカルシウムの定量をおこない、これをキレート法による定量結果と比較検討し、機器分析の新しい手法として満足すべき結果を得た。以下これらについて述べる。

2. 装 置 の 諸 条 件

カルシウムの原子吸光分光分析に用いる輝線の波長³⁾は4226.7 Å である。スリット幅は0.2mm を用いることとした。また放電管 (Ca—Mg hollow-cathode lamp) の作動電流については、これを20mA から10mA にかえたところ、Ca 10ppm の吸収強度はわずかに5.4%しか向上しなかった。放電管の作動電流はなるべく低電流を用いるのが放電管の寿命の点からも好ましいが、これを10mA 以下で用いれば頻繁に0~100合わせをおこなわなければならない状態となったため、本報の実験はすべて15mA を用いておこなうこととした。

作動電流 15mA における吸収強度の時間的変化については、Ca 10ppm の CaCl₂ 溶液を噴霧して測定した。すなわち、点燈10分後から120分にわたって3分ごとに測定した結果、その間の吸収強度の変化は、

(1) 四国支場土壌研究室

第1表 アセチレン流量と吸収強度

Table 1. Acetylene flow rate and intensity of absorbance.

アセチレン流量 l/min Acetylene flow rate	1.68	1.60	1.50	1.40	1.30
噴霧量 cc/min Sample feed volume	4.58	4.50	4.46	4.44	4.40
吸収強度 $-\log T$ Absorbance	0.237	0.245	0.235	0.217	0.185

注：1) アセチレン $0.4\text{kg}/\text{cm}^2$ 、2) 空気 $1.75\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot 6.9\text{l}/\text{min}$ 、3) Ca 10ppm 溶液を噴霧。
N.B.: 1) Acetylene flow rate $0.4\text{kg}/\text{cm}^2$. 2) Air flow rate $1.75\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot 6.9\text{l}/\text{min}$. 3) Spray Ca 10ppm solution.

$-\log T$ 0.233~0.235で吸収強度の時間的变化はほとんどみられなかった。

カルシウムの原子吸光分光分析で重要なことは適当な炎を選択することである。これについて牧野・保田²⁾らは、炎の温度は低くても還元性の強い炎の方が原子密度の高いことを認め、結果的に吸収強度が増大すると述べている。著者は、適当なガス流量を求めるため2,3の実験をおこなったが、第1表は、空気流量を一定にして、アセチレン流量をかえた場合の実験結果である。すなわち、アセチレン流量を多くしても噴霧量はそれほど多くはなっていないが、吸収強度は増大の傾向をしめしている。本報の実験はすべて空気流量 $1.7\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot 6.9\text{l}/\text{min}$ ・アセチレン流量 $0.4\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot 1.5\text{l}/\text{min}$ を用いることとした。

また光源からの光を炎のなかにとおすとき、その光線の位置によって吸収強度に大きな影響をあたえる。特にカルシウムはその影響が大きく、最大感度は内炎のすぐ上の領域でえられるという⁵⁾。なおまた、光を通す位置によって共存成分の干渉にも若干のちがいがあつた。日立、139型の装置では、バーナーの支柱に刻まれた①の位置が最も適当であつたので、本報の実験はすべてこの位置によっておこなうこととした。

以上のように、装置の種々の条件をきめて CaCl_2 溶液を用いて検量線を求めた。すなわち、吸収強度 $-\log T$ 0.1をしめすCaの濃度は4ppmで、検出感度³⁾は0.08ppmであつた。

3. 干渉と干渉抑制

著者は簡単な予備の実験から、干渉抑制には D. J. DAVID⁶⁾ が用いたごとく、塩化ストロンチウムを用いることとし、これによるカルシウム定量の適用範囲を明らかにするため、以下の実験をおこなった。

1) 酢酸アンモニウムの影響

土壌中の置換性カルシウムの定量には、多くの場合1N—酢酸アンモニウムによる置換抽出の方法が用いられる。しかし、被検溶液はカルシウムの検出感度の関係から適当に希釈されて用いられるため、被検溶液の最終的濃度は N/50~1N の範囲内で測定されることになる。

酢酸アンモニウムの吸収強度におよぼす影響についての実験は、 CaCl_2 をCaについて10ppmを含み、かつ SrCl_2 をSrについて1,500ppmを含む、N/20~1Nの酢酸アンモニウム溶液を調製し、これについて吸収強度を測定した。結果は第2表にしめすとおりである。

なお Ca 5ppm の場合についても測定したが、10ppm の場合と同様の結果であつた。

実験の結果から、酢酸アンモニウムによる置換溶液中のカルシウムの定量に際しては、酢酸アンモニウムの濃度の高い場合は、試料溶液と同一濃度に酢酸アンモニウムを含ませたカルシウム標準溶液を用い

第2表 酢酸アンモニウムの吸収強度におよぼす影響
Table 2. Influence of ammonium acetate on absorbance.

酢酸アンモニウム濃度 Density of ammonium acetate	0	N/20	N/10	N/5	N/2	1N
吸収強度 $-\log T$ Absorbance	0.225	0.225	0.225	0.225	0.221	0.215
吸収強度変化率 Variation rate of absorbance	—	0	0	0	-1.8	-4.4

注 N.B.: 1) Ca 10ppm, 2) Sr 1,500ppm

て、検量線を求めなければならないが、多くの場合1/10~1/20希釈溶液について検量をおこなうようになるため、カルシウムの定量に際して、特に酢酸アンモニウムについて考慮する必要はない。

2) 過塩素酸および硫酸の影響

植物中のカルシウムを定量するための試料溶液を調製するには、多くの場合湿式灰化の方法によっておこなう。湿式灰化には硫酸を用いる方法もあるが、後述するように硫酸の干渉が強く、そのうえに干渉抑制に用いる塩化ストロンチウムと化合し SrSO_4 の沈殿を生成するため、硝酸—過塩素酸による灰化法が便利である。なおこのさい、灰化除珪酸後の溶液中の HClO_4 濃度は2%以下である。しかし、本法によってカルシウムの定量をおこなうためには、検出感度の関係から、さらに1/10程度に希釈されて用いられるため、 HClO_4 の最終濃度は0.2%以下の濃度となる。過塩素酸の干渉についての著者の実験では3% HClO_4 で吸収強度は-2.0%の減少をしめたが、2% HClO_4 以下の濃度では吸収強度に影響はみられなかった。

硫酸についての干渉は、武内ら¹⁾も強い干渉作用のあることを認め、著者の実験でも0.005 N- H_2SO_4 で-46%も吸収強度が減少した。

3) 珪酸の影響

被検溶液は CaCl_2 を Ca について 10ppm, Na_2SiO_3 を Si について 0~500ppm を含み、かつ SrCl_2 を Sr として 1,500ppm を添加した場合と、添加しない場合について吸収強度の測定をおこなった。測定結果は第3表に示すとおりである。

珪酸塩の共存は、ストロンチウムの存在しない場合は、実験結果のように強い干渉をしめし 10ppm の

第3表 珪酸の吸収強度におよぼす影響
Table 3. Influence of silicic acid on absorbance.

Si ppm		0	20	50	100	200	500
Sr 1,500ppm	吸収強度 $-\log T$ Absorbance	0.205	0.205	0.205	0.195	0.190	0.145
	吸収強度変化率 % Variation rate of absorbance	—	0	0	-4.9	-7.3	-29.2
Sr 0 ppm	吸収強度 $-\log T$ Absorbance	0.225	0.118	0.045	0.023	0.007	0.002
	吸収強度変化率 % Variation rate of absorbance	—	-47.5	-80.0	-89.8	-96.9	-99.1

注 1) Ca 10ppm, 2) HClO_4 で酸性とした。

N.B.: 1) Ca 10ppm, 2) Acidify by HClO_4

カルシウムは500ppmの珪酸の共存で吸収強度はほとんど零となった。しかし、1,500ppmのストロンチウムを第3成分として、同時に共存さすことによって、Si 50ppmまでは干渉はまったく認められなかった。この結果から、土壌および植物中のカルシウムの定量に珪酸が干渉することはほとんどないとみてよい。

4) リン酸の影響

被検溶液は、 CaCl_2 をCaについて10ppm、 H_3PO_4 をPについて0~250ppmを含み、かつSr 1,500ppmを共存する場合と、共存しない場合について吸収強度を測定した。測定結果は第4表に示すとおりである。

第4表 リン酸の吸収強度におよぼす影響
Table 4. Influence of phosphoric acid on absorbance.

P ppm		0	5	25	50	125	250
Sr 1,500ppm	吸 収 強 度 $-\log T$ Absorbance	0.217	0.217	0.217	0.205	0.153	0.068
	吸 収 強 度 変 化 率 % Variation rate of absorbance	—	0	0	—5.5	—29.6	—68.5
Sr 0 ppm	吸 収 強 度 $-\log T$ Absorbance	0.225	0.072	0.067	0.067	0.065	0.062
	吸 収 強 度 変 化 率 % Variation rate of absorbance	—	—68.0	—70.0	—70.0	—71.0	—72.4

注 N.B.: 1) Ca 10ppm

リン酸の共存は、ストロンチウムの存在しない場合には強い干渉をしめす。すなわち、P 5ppm以上の濃度では約70%吸収強度が減少し、それはほぼ一定の値をしめす。これについて武内ら¹⁾も、カルシウムに対するリン酸の干渉について実験し、リン酸の添加とともに吸収は急激に減少するが、ある点で吸収強度の減少はほぼ一定になる。この屈折点のカルシウムとリン酸のモル比は3:2であるという。

ストロンチウムの共存下におけるリン酸の干渉はP 25 ppmまでは認められず、50ppmで吸収強度は約6%減少した。土壌および植物中のカルシウムの定量に際して、リン酸は多くても数ppmをこすことはなく、これがカルシウムの定量の支障になることはないと考えてよい。

5) ナトリウム・カリウム・マグネシウムの影響

ナトリウムの影響については、Ca 10ppmの溶存下で、Sr 1,500ppmを加えた場合と、加えない場合に

第5表 ナトリウムの吸収強度におよぼす影響
Table 5. Influence of sodium on absorbance.

Na ppm		0	25	50	100	250	500
Sr 1,500ppm	吸 収 強 度 $-\log T$ Absorbance	0.212	0.212	0.212	0.212	0.212	0.210
	吸 収 強 度 変 化 率 % Variation rate of absorbance	—	0	0	0	0	—0.9
Sr 0 ppm	吸 収 強 度 $-\log T$ Absorbance	0.233	0.233	0.233	0.230	0.226	0.224
	吸 収 強 度 変 化 率 % Variation rate of absorbance	—	0	0	—1.3	—3.0	—3.9

注 N.B.: 1) Ca 10 ppm

第6表 カリウムの吸収強度におよぼす影響
Table 6. Influence of potassium on absorbance.

K ppm		0	25	50	100	250	500
Sr 1,500ppm	吸 収 強 度 $-\log T$ Absorbance	0.218	0.218	0.218	0.218	0.216	0.214
	吸 収 強 度 変 化 率 % Variation rate of absorbance	—	0	0	0	-0.9	-1.8
Sr 0 ppm	吸 収 強 度 $-\log T$ Absorbance	0.230	0.232	0.233	0.232	0.227	0.218
	吸 収 強 度 変 化 率 % Variation rate of absorbance	—	+0.9	+1.3	+0.9	-1.3	-5.2

注 N.B.: 1) Ca 10ppm

第7表 マグネシウムの吸収強度におよぼす影響
Table 7. Influence of magnesium on absorbance.

Mg ppm		0	15	30	150	300	750
Sr 1,500ppm	吸 収 強 度 $-\log T$ Absorbance	0.223	0.223	0.223	0.223	0.218	0.215
	吸 収 強 度 変 化 率 % Variation rate of absorbance	—	0	0	0	-2.3	-3.5

注 N.B.: 1) Ca 10ppm

ついて、NaClを用い Na 0~500ppm の範囲の吸収強度を測定した。測定結果は第5表に示すとおりである。

ナトリウムはストロンチウムの共存しない場合は 50ppm まで影響がないが、100ppm をこすと吸収強度はわずかに減少した。ストロンチウムの共存下では 250ppm まで影響は認められなかった。

カリウムの影響についても、ナトリウムと同様の条件下で吸収強度を測定した。測定結果は第6表のとおりである

カリウムはストロンチウムの共存しない場合は 100 ppm まで吸収強度はわずかに増大したが、250 ppm からは減少の傾向をしめた。カリウムの増感作用については、D. J. David⁵⁾ もこれを認めている。ストロンチウムの共存下では 100ppm まで吸収強度にまったく影響は認められなかった。

マグネシウムの影響については、Ca 10ppm・Sr 1,500ppm の共存下で吸収強度を測定した。測定結果は第7表のとおりで、Mg 150ppm までは吸収強度になんら影響は認められなかった。

以上の実験結果から、ストロンチウムの共存下ではナトリウム、カリウム、マグネシウムのいずれも、カルシウム定量の支障となることはない。

6) 鉄およびアルミニウムの影響

鉄の影響については、Ca 10ppmの溶存下で、Sr 1,500ppm を添加した場合と、添加しない場合について、FeCl₃を用い Fe 0~250ppm の範囲の吸収強度を測定した。測定結果を第8表に示す。

鉄はストロンチウムの共存しない場合は、強い干渉作用のあることが認められるが、ストロンチウムの共存下では 250ppm までは吸収強度に影響は認められなかった。

アルミニウムの影響についても、鉄と同様の条件下で AlCl₃を用い吸収強度を測定した。測定結果を第

第8表 鉄の吸収強度におよぼす影響

Table 8. Influence of iron on absorbance.

Fe ppm		0	25	50	100	250
Sr 1,500ppm	吸 収 強 度 $-\log T$ Absorbance	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
	吸 収 強 度 変 化 率 % Variation rate of absorbance	—	0	0	0	0
Sr 0 ppm	吸 収 強 度 $-\log T$ Absorbance	0.220	0.186	0.162	0.142	0.108
	吸 収 強 度 変 化 率 % Variation rate of absorbance	—	—15.4	—26.4	—35.4	—51.0

注 N.B.: 1) Ca 10ppm

第9表 アルミニウムの吸収強度におよぼす影響

Table 9. Influence of aluminum on absorbance.

Al ppm		0	25	50	100	250
Sr 1,500ppm	吸 収 強 度 $-\log T$ Absorbance	0.218	0.218	0.218	0.215	0.180
	吸 収 強 度 変 化 率 % Variation rate of absorbance	—	0	0	—1.4	—17.4
Sr 0 ppm	吸 収 強 度 $-\log T$ Absorbance	0.222	0.127	0.112	0.095	0.081
	吸 収 強 度 変 化 率 % Variation rate of absorbance	—	—42.8	—49.5	—57.1	—63.5

注 N.B.: 1) Ca 10ppm

9表にしめす。

アルミニウムもストロンチウムの共存しない場合は、強い干渉作用のあることが認められるが、ストロンチウムの共存下では 50ppm までは吸収強度に影響は認められず、100ppm ではわずかに吸収強度が減少する。

以上の実験結果から、鉄およびアルミニウムが、土壌および植物中のカルシウムの定量に影響をあたえることはほとんどないと考えてよい。

4. 土壌中の置換性カルシウムの定量

1) カルシウムの置換抽出

SCHOLLENBERGER の1/10規模の装置⁴⁾ に試料 6g をいれ、1N—酢酸アンモニウム100cc で置換抽出した。本報の実験ではキレート法との比較のため、十分な量の抽出液を必要としたので、同一試料について2組の抽出をおこない、2組の抽出液を合して250cc メスフラスコ中で定容とし、供試抽出液とした。

2) 原子吸光分光分析による定量

供試抽出溶液から5cc (土壌 0.24g に相当) を100cc メスフラスコに分取し、Sr 30,000ppm を含む塩化ストロンチウムを駒込ビペットで5cc 添加したのち、100cc 定容とし被検溶液とした。別に検量線を求めるため、炭酸カルシウムより調製したカルシウム標準溶液から Ca を 0~20ppm それぞれ含み、かつ被

検溶液と同様 Sr 1,500ppm を含む標準溶液を調製し、検量線を求めた。被検溶液についての測定結果を第10表に示す。

3) キレート法による定量

供試抽出溶液から 25cc (土壌 1.2 g に相当) を蒸発皿にとり、蒸発乾固、550°C で灰化後、0.2N—HCl に溶解し適当に水を加えて、NNを用い、常法にしたがって定量した。定量結果を第11表に示す。

4) 定量結果の考察

キレート法の滴定誤差は 0.05cc で、被検試料 1.2 g についての誤差は Ca 0.02 mg である。したがって、土壌 100 g に対する定量誤差は、

$$0.02\text{mg} \times 83 = 1.7\text{mg}$$

他方原子吸光分光分析の誤差は、検出感度 0.08ppm であるため、被検試料 0.24g についての誤差は Ca 0.008mg である。したがって土壌 100g に対する定量誤差は

$$0.008\text{mg} \times 417 = 3.3\text{mg}$$

となり、結果的に原子吸光分光分析による誤差が大きい。この誤差は機器的な誤差であって、試料中のカ

第10表 原子吸光分光分析による土壌中の置換性カルシウムの定量結果

Table 10. Results of the determination of exchangeable calcium in soils by atomic absorption spectrometry.

試料 No. Samples		49	52	55	57	65	85
吸収強度	—log T	0.423	0.200	0.265	0.239	0.124	0.137
Absorbance							
Ca	ppm	18.6	8.0	10.9	9.6	4.9	5.4
Ca	%	0.775	0.333	0.454	0.400	0.204	0.225

注: 1) No. 49, 52 宮ノ口苗畑, No. 55, 57 楠目苗畑, No. 65 内原野苗畑, No. 85 北山苗畑, それぞれ Ap 層。

2) No. 49, 55 それぞれスギ, クロマツの石灰クロロシス発現地, No. 52, 57 はその隣接地で苗木は健全。

3) 土壌 0.24g 相当量を検量。

N.B.: 1) No. 49, 52 Miyakuchi nurseries, No. 55, 57 Kuzume nurseries, No. 65 Uchiharano nurseries, No. 85 Kitayama nurseries, respectively Ap horizon.

2) No. 49, 55 Appearance place of calcium chlorosis of Sugi and Kuromatsu. No. 52, 57 Seedlings in its neighboring place are sound.

3) Detection of equivalent to soils 0.24g.

第11表 キレート法による土壌中の置換性カルシウムの定量結果

Table 11. Results of the determination of exchangeable calcium in soils by chelatometry.

試料 No. Samples		49	52	55	57	65	85
0.01M—EDTA cc		23.33	9.94	13.73	12.14	6.20	6.55
Ca	mg	9.35	3.97	5.50	4.86	2.49	2.63
Ca	%	0.779	0.331	0.458	0.405	0.207	0.219

注: 1) EDTA 滴定値は 4 点平均値, 2) 滴定誤差は 0.05cc, 3) 土壌 1.2 g 相当量を滴定。

N.B.: 1) Mean of four EDTA titration values. 2) Titration errors up to 0.05cc.

3) Titration of equivalent to soils 1.2 g.

ルシウムの含有量、それにともなう測定に際しての希釈率などが大きく関係してくる。いずれにしても置換性カルシウム 10Me 以下の土壌であれば、原子吸光分光分析では定量誤差 Ca 1.7mg 以下の精度で検量可能である。

第10, 11表の定量結果は、前述した定量誤差の範囲内で定量されたものであり、これらの結果から原子吸光分光分析による定量が簡易かつ能率的で、キレート法による定量結果と比較して遜色のない分析手法であるといえる。

5. 植物中のカルシウムの定量

1) 供試溶液の調製

スギ2年生苗木の葉、幹、根を粉碎した試料 1g を 50cc 分解フラスコにとり、硝酸一過塩素酸法 (HClO_4 については約 3cc) で常法により灰化する。なお本報の実験では、キレート法との比較のため十分な量の供試溶液を必要としたので、同一試料について2組の分解をおこなった。灰化終了後放冷し、2組の分解液は合して250ccのメスフラスコ中で定容とし、よく振りまぜたのち乾燥濾紙で濾過、供試溶液とした。

2) 原子吸光分光分析による定量

供試溶液より 10cc (試料 0.08g に相当) を 100cc メスフラスコに分取し、Sr 30,000ppm を含む塩化ストロンチウム 5cc を駒込ビペットで加え、100cc 定容とし被検溶液とした。別に検量線を求めるため、Ca 0~20ppm をそれぞれ含み、かつ被検溶液と同様 1,500ppm のストロンチウムを含む標準溶液を調製し、検量線を求めた。被検溶液についての測定結果を第12表に示す。

第12表 原子吸光分光分析による植物中のカルシウムの定量結果
Table 12. Results of the determination of calcium in plant materials
by atomic absorption spectrometry.

試料 No. Samples		5	6	7	8	13	16
吸収強度 Absorbance	$-\log T$	0.173	0.133	0.129	0.139	0.137	0.140
Ca	ppm	7.00	5.40	5.20	5.60	5.55	5.65
Ca	%	0.875	0.675	0.650	0.700	0.694	0.706

注：1) 試料はスギ2年生苗木（葉、幹、根）、2) %は風乾物パーセント、3) 試料0.08g 相当量を検量。

N.B.: 1) Samples are two years old sugi seedlings (needle, stem, root).

2) Air-dried %. 3) Detection of equivalent to sample 0.08g.

3) キレート法による定量

供試溶液より 150cc を 200cc のビーカーに分取し、除鉄操作をおこなうため、常法により水酸化物の沈殿をつくり、250cc メスフラスコに濾過する。濾過洗浄が終われば放冷して 250cc に定容する。これより 50cc (試料 0.25g に相当) あて 200cc ビーカーに分取し、NNを用いて常法によりカルシウムの定量をおこなった。定量結果を第13表に示す。

4) 定量結果の考察

キレート法による滴定誤差は 0.05cc 以内で、被検試料 0.24g についての誤差は Ca 0.02mg である。

第13表 キレート法による植物中のカルシウムの定量結果

Table 13. Results of the determination of calcium in plant materials by chelatometry.

試料 No. Samples	5	6	7	8	13	16
0.01M—EDTA cc	5.30	4.10	3.91	4.26	4.18	4.22
Ca mg	2.12	1.64	1.56	1.70	1.67	1.69
Ca %	0.882	0.682	0.649	0.707	0.694	0.703

注: 1) 試料 0.25g 相当量を滴定。

N.B.: 1) Titration of equivalent to sample 0.25g.

したがって、試料 100g に対する定量誤差は、

$$0.02\text{mg} \times 417 = 8.34\text{mg}$$

他方原子吸光分光分析の誤差は、検出感度 0.08ppm であるため、被検試料 0.08g についての誤差は Ca 0.008mg である。したがって、試料 100g に対する定量誤差は、

$$0.008\text{mg} \times 1,250 = 10\text{mg}$$

となる。

すなわち、試料中のカルシウムの含有量が多いうえに、試料の採取量が幾分少なかったため、いずれの誤差も大きくする結果となった。

なお原子吸光分光分析で、被検溶液に塩化ストロンチウムを添加せず、共存成分の干渉による吸収強度の減少を測定した。その結果、共存成分の干渉による吸収強度の変化率は、いずれの試料も—12%以下であった。これは前に述べた共存成分の干渉および抑制についての測定結果から、被検溶液中の干渉成分が共存許容範囲内の濃度であったことを裏づけるものであり、またストロンチウムの添加によって、満足すべき状態でカルシウムの検量がおこなわれたことをも意味するものである。

以上の結果から、第12, 13表の定量結果は機器的な誤差の範囲内にあり、試料の採取量には注意すべきであるが、キレート法と比較して満足すべき分析の手法であるといえる。

要 約

日立、139型原子吸光分光分析装置を用い、空気—アセチレン炎によって、土壌中の置換性カルシウムおよび植物中のカルシウムの定量を目的として、装置の諸条件ならびに共存成分の干渉および干渉抑制について実験的検討をおこなった。また土壌中の置換性カルシウムおよび植物中のカルシウムについて定量をおこない、これをキレート法による定量結果と比較検討した。

すなわち Ca—Mg, hollow-cathode lamp の作動電流は 15mA, スリット幅 0.2mm, 炎の位置はバーナーの支柱に刻まれた①の位置が最も感度良好であった。また空気流量は $1.7\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot 6.9\text{l}/\text{min}$, アセチレン流量 $0.4\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot 1.5\text{l}/\text{min}$ を用い、噴霧量は $4.46\text{cc}/\text{min}$ で、吸収強度—log T 0.1 をしめす Ca の濃度は 4ppm, 検出感度は 0.08ppm であった。

共存成分の干渉については、Sr 1,500ppm を添加することによって、定量目的を達成するのに十分な干渉抑制効果をあげることができた。すなわち、過塩素酸については 2% HClO_4 以下、酢酸アンモニウムは N/5 以下で、カルシウムの測定に影響はなく、Si 50ppm・P 25ppm・Na 250ppm・K 100ppm・Mg 150ppm

・Fe 250ppm・Al 50ppm のそれぞれの濃度までは、吸収強度に影響をあたえることはなかった。

土壌および植物中のカルシウムの定量については、1,500ppm のストロンチウムの添加によって、共存成分の干渉を十分抑制し、定量結果は機器的な誤差の範囲内でキレート法による定量値とよく一致した。

以上の実験から原子吸光分光分析の手法はキレート法と比較して簡易かつ能率的であり、今後ますます利用開発されるものと思われる。

文 献

- 1) 武内次夫・鈴木正巳・保田和雄：原子吸収分光光度法によるカルシウムおよびカリウム定量の際の共存元素の影響，工業化学雑誌，65，p. 1025，(1962)
- 2) 牧野勇夫・保田和雄：原子吸光分析，原理及装置，分析化学，11，p. 1211，(1962)
- 3) 保田和雄・松平俊次・佐藤 繁・菅原理夫・竹内久裕：原子吸光分析の研究，日立評論，44，p. 1187，(1962)
- 4) 吉田 稔：土壌の塩基置換容量について，岩手大学農学部報告，I，p. 29，(1953)
- 5) DAVID, D. J.: Determination of calcium in plant material by atomic absorption spectrophotometry. Analyst, 84, p. 536, (1959)
- 6) DAVID, D. J.: The determination of exchangeable sodium, potassium, calcium and magnesium in soils by atomic absorption spectrophotometry. Analyst, 85, p. 495, (1960)
- 7) HINSON, W. H.: Ion exchange treatment of plant ash extracts for removal of interfering anions in the determination of calcium by atomic absorption. Spectrochim. Acta, 18, p. 427, (1962)
- 8) WALSH, A.: The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. Spectrochim. Acta, 7, p. 108, (1955)
- 9) WILLIS, J. B.: The determination of metals in blood serum by atomic absorption spectroscopy I calcium. Spectrochim. Acta, 16, p. 259, (1960)
- 10) WILLIS, J. B.: Determination of calcium and magnesium in urine by atomic absorption spectrophotometry. Anal. Chem. 33, p. 556, (1961)

Determination of Calcium in Soils and Plant Materials by Atomic Absorption Spectrophotometry.

Shiro YOKOTA

(Résumé)

The author examined the conditions of the determination of exchangeable calcium in soils, extracted with 1 N ammonium acetate, and those of total calcium in plant materials, digested with nitric and perchloric acids, by Model 139 Hitachi and Perkin-Elmer Atomic Absorption Spectrophotometer.

As a result of the interference tests of other elements in calcium solutions in the presence of 1,500ppm Sr, it was found that 50ppm Si, 25ppm P, 250ppm Na, 100ppm K, 150ppm Mg, 250ppm Fe and 50ppm Al may be tolerated at the concentrations of up to 2% in HClO_4 and up to N/5 in $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

The results of the determination of calcium by atomic absorption spectrophotometry are almost parallel with those by chelatometry.