

螢光 X 線分析法の土壤肥料学的研究への応用 I

柑橘葉中の微量元素の定性およびマンガンの定量

服部 共生・青木 朗・森田 修二

TOMOO HATTORI, AKIRA AOKI and SHUJI MORITA: Application of fluorescent X-ray spectrography to the studies of soil science and plant nutrition, I.

The qualitative determination of minor nutritional elements and quantitative determination of manganese in citrus leaves.

摘要 螢光X線分析装置(島津 FX 402型)を用いて柑橘葉中の微量元素の定性およびマンガン濃度の定量の可能性を検討した。

タンゲステンX線管球から銅のX線が強く発生し、銅の定性は不能であったが、粉碎試料、押葉試料ともに鉄、マンガン、亜鉛の定性は可能であった。

マンガンの定量は粉末試料をプレスすることなしに、化学分析値に対し15%前後のCVで定量可能であり、柑橘の異常落葉現象と葉中マンガン濃度との関係を検討するには十分な精度と思われた。

I は し が き

植物体の無機成分分析は試料の灰化、溶解後、重量法、容量法、比色法、蛍光法などが組合わされて体系づけられている¹⁾。これらの方法には非常に多くの時間、労力、熟練を要し、今日要求される試料の大量処理にはそいえないうらみが強い。ここに取り上げた螢光X線分析法は迅速処理を利点とするとともに非破壊方式であるため、少量の同一試料で各種の元素を分析することができる。農学の分野に対しても岩石²⁾、土壤³⁾、作物⁴⁾⁵⁾の元素分析に役立つことが実証されてから、土壤肥料の分野への活用が注目されるに至った。特に作物中の微量元素である、鉄、マンガン、亜鉛などの分析には非常に有用なことが発表されている⁴⁾⁵⁾。著者らは螢光X線分析法による作物体中の元素分析法の確立を試みようとしたが、たまたま柑橘の異常落葉の土壤肥料学的研究を行なっているのでまづ柑橘葉を対称としての本実験を計画した。国産機器島津 FX-402型を利用した作物体中の元素分析はほとんど行なわれていないので、本機器により最も簡単に分析できる植物の微量元素の定性およびマンガンの定量を検討し、測定結果と化学分析結果との比較、信頼度などについて2、3の結果をえたので報告する。

II 実 験 方 法

本機器分析法の原理、機械の一般的構造に関してはすでに多くの参考書があるのでここではふれない。

測定用試料の処理には粉末法とブリケット法があるが、マンガン、鉄、亜鉛などは粉末法でもブリケット法でも大差なく行なえるという報告があることと出来るだけ手間をはぶくという観点から粉末法で行なった。また測定法にも検量線法と内部標準法があるが大量処理という点から検量線法のみを行なった。

試料は全国各地の柑橘園から採取した温州の葉と鳥取県下の梨園から採取した梨葉である。葉は洗剤で洗い水洗後、70°Cで乾燥、乳鉢で粉碎、約0.5mmのナイロンフルイを通過したものを試料とした。定性用試料として洗浄後よく水を切り押葉として保存したものをを用いた。

標準曲線用標準試料はDixonら⁶⁾の方法に準じて、測定しようとする試料より一定量づつ集め、よく混合攪拌後3,000gずつを分取し、少量のアセトンでうるおし、これにマンガンを50, 100, 250, 500ppmになるように標準溶液を加え十分に混合、攪拌後50°Cでアセトンを除去、さらによく混合攪拌して作製した。重金属を全く含まない空試験用有機物質として、メル

ク製バレイショデンブンプン、トーマロコシデンブンプン、マニトールを用いた。

使用機器は島津蛍光X線分析装置 FX 402型に計数装置を付置したものである。機器条件は次のようである。

X線管球：タングステン，分光結晶：リチウムフロライド，検出管：シンチレーションカウンター

また測定条件は種々検討の結果次のようにした。

定性分析の場合：一次X線強度 40kV30mA，計数管電圧 1000V，Gain H-2，Time constant 2 sec，波高分析 Level 10V，Width Infinite，Scanning Speed 2°/min，Chart Speed 1cm/min，Full Scale 500cps

マンガンの定量の場合：一次X線強度 30kV20mA，計数管電圧 1000V，Gain H-2，Time constant 2 sec，波高分析 Level 10V，Width Infinite，F.C. (Fluorescent Count) 62.95°，S. C. (Scanning Count) 60.99°

測定方法はマイラー膜を張った溶液用試料入れ（底面積約10cm²）に粉末試料500mgを入れ均一に膜面をおおったのち F.C.—S.C.，つぎの試料については S.C.—F.C.の順に2回ずつ測定して F.C./S.C.の比を計算した。計数は1分間の Fixed Time 法で行なった。総計数があまり大きくないので Fixed Count 法で測定した場合も Fixed Time 法で測定した場合も計数誤差には大差がなかった。

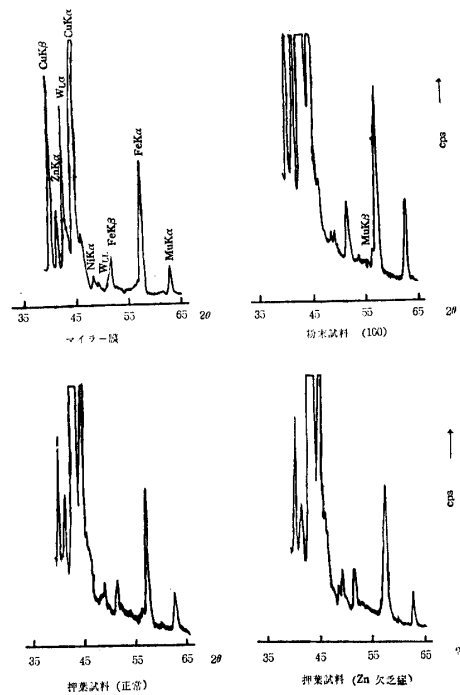
化学分析は試料を湿式灰化したのちマンガンを過ヨード酸法で測定した。

III 結果および論議

1. 定性分析

マイラー膜，粉末試料，押葉試料の定性蛍光X線分析図の代表例を第1図に示した。

この図からも明らかなように実験に使用したタングステン管球からはタングステンのX線のみでなく，弱い鉄，マンガン，亜鉛，ニッケルと相当強い銅のX線が検出されるが，鉄，マンガン，亜鉛に関しては十分に定性できた。粉碎した試料については勿論，押葉した試料についても上記三元素については定性が可能と思われた。それゆえ押葉した試料については，ある症状の出現とその原因のおよその日安をつけるには蛍光X線分析は非常に有効ではないか



第1図 柑橘葉微量元素の定性

と考える。

2. 定量分析

(1) 計数誤差と試料誤差：計数誤差はくり返しの測定時間の計数の変動として，総計数が十分大きいときは総計数 (N) の統計誤差 $\sigma_{cal} (100/\sqrt{N} \%)$ で与えられるから，今計数値を1000，4000，10000とすれば，その σ_{cal} はそれぞれ3.26%，1.58%，1%となるはずである。第1表に同一試料から3ヶの試料を抽出

第1表 計数誤差と試料誤差

試料	計数管設置位置	測定回数	計 数 cpm					CV %	
			I	II	III	IV	平均		σ
柑橘葉 S.C.	試料の採回数	1	1267	1374	1340	1298	1318	39	2.96
		2	1242	1233	1286	1258	1255	27	2.15
		3	1305	1328	1268	1298	1298	25	1.93
							1291	32	2.42
柑橘葉 F.C.	試料の採回数	1	4242	4174	4082	4084	4147	77	1.85
		2	4349	4063	4139	4109	4165	121	2.90
		3	4216	4258	4217	4174	4216	34	0.82
							4176	36	0.86
梨 葉 F.C.	試料の採回数	1	11909	12001	11941	12023	11967	53	0.48
		2	11442	11379	11609	11518	11495	92	0.88
		3	11639	11544	11661	11529	11593	66	0.41
							11686	250	2.16

し、各4回の測定を行ない同一試料のくり返しの計数誤差および同一試料からの3連の抽出試料間の誤差すなわち試料誤差を示した。

この結果からも明らかなように計数が大きい程測定誤差は小さく、変動係数(CV)は約1000cpsで0.4~0.9%、約4000cpsで0.8~3.0%約1000cpsで2.0~3.0%であった。そしてその時の4回の平均値の3連の試料間のCVは0.9~2.5%で計数誤差と大差はない。次に10試料について一試料2連の各2回のF.C., S.C.の測定値の平均値から求めたF.C./S.C.比のCVは3.7%であり(第2表), 化学分析の2連での平均値のばらつきCVと大差がないことがわかった。

第2表 試料のF.C./S.C.値の2回の測定誤差

試料番号	F.C./S.C.		平均
	第1回	第2回	
1	4.62	4.42	4.52
2	3.14	2.99	3.07
3	2.59	2.86	2.74
4	3.22	3.27	3.25
5	2.70	3.20	2.95
6	5.65	5.78	5.73
7	5.21	5.12	5.17
8	3.63	3.57	3.60
9	7.54	7.64	7.59
10	6.18	6.00	6.09
平均			4.47
σ			0.16
CV (σ /平均値×100)			3.58

それゆえ今後の測定には2連各2回のF.C., S.C.の計数で十分な精度であると考えた。

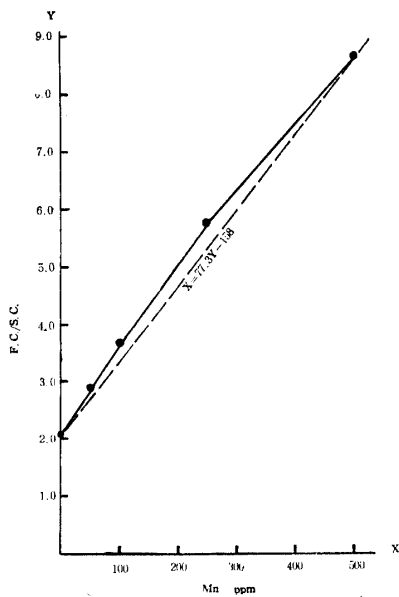
(2) 測定値の日変化：日をかえて3回2連の標準試料についてF.C., S.C.各2回の測定値から求めたF.C./S.C.値と添加マンガン量の関係を、マンガン0ppmのときの値を空試験試料3種のF.C./S.C.値の平均値として、求めた図が第2図である。また第3表にマンガン標準試料(標準Mn 250)の日変化を示した。

マンガンの標準試料は0~500ppmの範囲では直線とはならず、0~250ppmと250~500ppmの折線となる。そしてこの折線は測定時によりわずかに変化する。しかし標準試料(250ppm)の7回のF.C./S.C.値について求めた $\bar{x}-R$ 管理から、250ppmの標準試料の値が 6.43 ± 0.21 にありRが0.36以内であれば、この平均から求めた検量線を常に用いることができる。

一方このマンガン添加量とF.C./S.C.値の関係を直線関係とみなし、マンガン量0ppmをブランクのF.C./S.C.値とし最小二乗法で求めた検量直線式は3回の標準試料の値の平均として第1図に示す $Mn\text{-}ppm = 77.3 \times F.C./S.C. - 158$ という検量直線式が求められる。この場合の各回の直線の傾斜は測定誤差内であった。

そこで今上記2つの計算法から2試料について日変化を求めてみると第3表のようになり、250ppmの標準試料の管理限界内のものについてみれば、その標準偏差が小さくなるか化学分析結果との差が小さくなる傾向を示す。

これらのことは検量線または検量直線を数回の平均値で求めておきそのうち1つの標準試料につき $\bar{x}-R$



第2図 マンガンの検量曲線および検量直線式

第3表 標準試料および1, 2の試料の測定値の日変化

試料番号	測定項目	測定回数							平均
		I	II	III	IV	V	VI	VII	
標準 Mn 250	F.C./S.C.	6.41	6.50	6.71	6.61	6.10	6.15	6.45	6.43
	R	0.08	0.01	0.29	0.27	0.02	0.01	0.01	0.11
3 Mn * 21ppm	F.C./S.C.	—	2.73	3.73	2.70	2.48	2.88	2.67	2.69
	R	—	0.27	0.27	0.20	0.01	0.01	0.18	0.16
	Mn a**	—	53	53	50	34	64	48	51 ± 9.8 (50 ± 2.6) [△]
ppm b***	—	40	40	38	23	50	37	38 ± 8.7 (38 ± 1.2) [△]	
9 Mn * 458ppm	F.C./S.C.	—	7.57	7.57	8.02	7.32	7.37	—	7.57
	R	—	0.11	0.06	0.25	0.07	0.23	—	0.14
	Mn a**	—	431	431	466	412	415	—	431 ± 21.2 (449 ± 24.7) [△]
ppm b***	—	410	410	447	387	391	—	409 ± 23.7 (429 ± 26.1) [△]	

* 化学分析による葉中マンガン濃度 ** 検量直線式より *** 検量線より

△ 標準Mn250試料のF.C./S.C.が管理限界内にある場合(II, III, VII)につき求めた平均値

管理内にあるように調節すれば、1つの検量線または検量直線式を常に使用でき、分析の迅速性が得られるであろう。

検量線が250ppm 付近から折線になるのはマトリックス効果のためであろうと思われるが、別に柑橘の新梢について200ppm までの検量線は直線になることを確かめている。

(3) 化学分析値との比較：第4表および第3図に柑橘葉の2回の定量結果を化学分析値と比較した。この

第4表 柑橘葉中マンガン定量結果

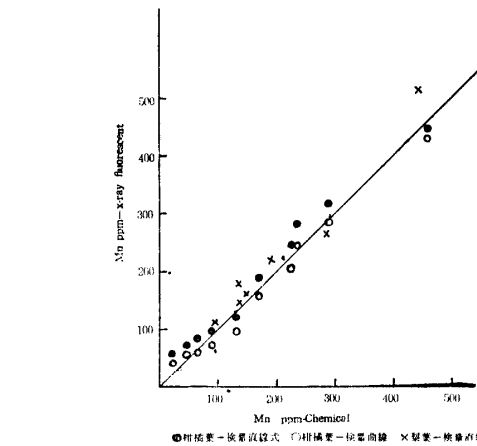
試料番号	葉中 Mn 濃度 ppm				化学分析結果
	第1回		第2回		
	検量直線式	検量線	検量直線式	検量線	
1	191	160	202	192	169
2	83	62	96	77	62
3	57	44	56	40	21
4	97	73	95	75	89
5	74	55	66	45	46
6	284	245	307	273	234
7	246	206	245	208	225
8	124	96	133	106	130
9	432	410	467	454	458
10	317	278	342	312	288
平均 (Ch)					172
σ	29	23	38	22	
CV ($\sigma/\bar{Ch} \times 100$)	16.9	13.7	22.1	12.8	

場合検量直線式と検量線から求めた値の両者を比較した。この表からもわかるように検量直線式から求めた場合は化学分析値に対する CV は17~22%であり、検量線から求めた場合は13%前後であった。ここに対比した化学分析値は一連の結果であり、必ずしも真の値を示していないので、本法の精度を過少に評価するおそれがある。一般に化学分析値に対する偏差はマンガンについて10%前後であり、ここに得られた値はほぼ満足すべきものとする。著者らが現在行なって

Summary

The possibility of qualitative determination of minor nutritional elements and quantitative determination of manganese contents in citrus leaves were investigated using the apparatus of X-ray fluorescent analysis (Shimazu FX 402) and the following results were obtained.

Manganese, Iron and Zinc in the powdered and pressed citrus leaves could be determined quali-



第3図 葉中マンガン濃度の化学分析値と蛍光X線分析値との比較

いる柑橘の異常落葉においては 250~300ppm 以上の葉中マンガン濃度で落葉現象が起こるといわれており正常葉中マンガン濃度は25~100ppm であるのでこの程度の精度でも十分判別が可能と思われる。

一方この検量直線式または検量線を用いて7点の梨葉のマンガン濃度を測定して、化学分析値との対比を試みると第3図のようで、CV として前者の場合 18%、後者の場合17%で、柑橘等の場合と大差なく、柑橘に対する標準試料を他の植物体——すくなくも梨葉——の標準試料として使用の可能性を示しているといえよう。

引用文献

- 1) Parks, P. Q. et al. (1943): Ind. Eng. Chem. Anal. ed. 15: 527.
- 2) Beaver, A. H. (1960): Trans. Inter. Congr. Soil Sci. 7th., Madison, Wis, 1960. II-1.
- 3) 滝島康夫(1963—64): 日土肥 34: 371, 376, 404, 444, 449; 35: 13, 17.
- 4) Dixon, J. B. & J. I. Wear(1964): Soil Sci. Soc Amer. Proc. 28: 744.
- 5) Brandt, C. S. & V. A. Lazar (1958): J. Agr. Food. Chem. 6: 306.

tatively but copper couldn't be detected because the X-ray of copper had been radiated from the tungsten X-ray tube using in this research.

Manganese contents in citrus leaves could be estimated quantitatively at the accuracy of coefficient of variance of about 15 percent against the values chemically analyzed.