

中性火山灰土壤に由来する草地及び畑地の磷酸肥沃度の迅速診断法

第3報 10^{-2} MH_2SO_4 抽出法へのフローインジェクション分析法の利用

中島 秀治・市来 秀夫

(東北農業試験場)

The Rapid Examination for Phosphate Fertility in Grazing and Farm Land
Soil Derived from Neutral Volcanic Ash

3. Application of flow injection analysis to $10^{-2}\text{MH}_2\text{SO}_4$ extraction

Hideharu NAKAJIMA and Hideo ICHIKI

(Tohoku National Agricultural Experiment Station)

1 はじめに

最近における自動分析法の発展の一つにフローインジェクション法(FIA)がある。この分析法²⁾は、1975年デンマーク工科大学の Ružička, Hansen らによって創案されたものである。ここ数年間に急速に研究が進み各方面への応用が報告²⁾されている。そこでFIA法による 10^{-2} MH_2SO_4 抽出土壌液中の磷酸定量を検討した。

2 試験方法

(1)供試土壌 図表及び本文中に示した。

(2)装置 Tecator FIA 5020型分析装置及びFIA 5032型検出器・プリンター。Tecator FIA ケミホールド・タイプⅢ型。イワキV-S型振り混ぜ機。

(3)試薬液の調製

1) 10^{-2} MH_2SO_4 液 水約7ℓに特級硫酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 30g及び特級濃硫酸 $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 10.5gを加え溶解し、水を加えpH2に調製しながら全液量を10ℓとした。

2) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 液 1ℓ容器に水0.7ℓ、特級モリブデン酸アンモニウム $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ の粉体10g及び特級濃硫酸 $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 35mlを採取し溶解する。水で1ℓとしたのち、超音波洗滌装置を用いて抜気した。

3) SnCl_2 液 1ℓ容器に水0.7ℓ、特級濃硫酸 $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 28ml、特級塩化第一スズ $[\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 0.2g及び特級硫酸ヒドラジン $[\text{N}_2\text{H}_2\text{SO}_4]$ 2gを採取し溶解する。水で1ℓとしたのち、超音波洗滌装置を用いて抜気し、冷暗所に保存した。

4)磷酸標準液 約90℃乾燥器中で一昼夜乾燥し、デシケーター中で放冷した特級磷酸二水素一カルウム $[\text{KH}_2\text{PO}_4]$ 1.917gを水に溶解し、特級硝酸 $[\text{HNO}_3]$ 2~3mlを添加し正確に1000mlとし冷暗所に保存した。 $[\text{P}_2\text{O}_5]$ 1mg/1ml。使用の都度、正確に希釈して用いた。

5)その他 FIA装置に注入するキャリアー水は、超音波洗滌装置を用いて抜気した。

(4)試料液の調製 風乾土(2mm篩全通) 0.500gあるいは未風乾土(2mm篩全通) 1.00gを約200ml容器に採り、 10^{-2} MH_2SO_4 液 100ml加え、1分間70~80回往復水平振り混

ぜ機で30分間振り混ぜる。次に100ml広口容器に東洋濾紙No.6を折り込み、試料液の上澄みを流し込み乾燥ろ過した。

(5)定量操作 図1に示した。なお、試料液採取量及び計器類の調整は、測定の都度、最適条件を求めて測定条件を設定した。検量線より試料液中の磷酸濃度を求めた。

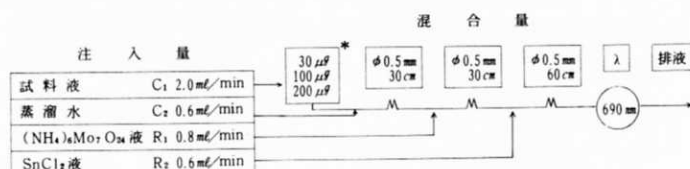


図1 FIA流路系図

注. *: 試料液採取量

3 結果及び考察

(1)FIAによる各種土壌中の磷酸定量 表1に示したように、手動方式(従来法)¹⁾での2回の繰返測定値と、FIAと手動方式での繰返測定値を比較すると、差がなかった。

(2)FIAによる草地土壌中の磷酸定量 厨川, 外山, 袖

表1 FIA法による各種土壌における 10^{-2} MH_2SO_4 土壌抽出磷酸定量の正確さ(乾土 P_2O_5 mg/100g)

供試土壌			試料液調製		
No.	土壌名	採土位置	1回目	2回目	
			手動	FIA	手動
1	暗赤色土	作土	28.5	31.0	27.7
2	赤色土	下層	0.16	0.22	0.44
3	黄色土	"	2.36	2.10	2.33
4	灰色低地土	"	45.7	45.3	44.7
5	黒ボク土	表層	14.4	11.7	12.8
6	"	"	1.84	1.38	2.28
7	"	下層	30.3	30.1	23.7
8	砂丘未熟土	表層	8.27	6.09	6.12
9	泥炭土	下層	2.50	2.94	3.97

注. 採取地 No.1, 2: 沖縄県石垣市, No.3: 愛知県豊橋市, No.4: 埼玉県川越市, No.5: 茨城県谷田部町, No.6: 埼玉県北本市, No.7: 東京都北区西ヶ原, No.8: 千葉県大網白里町, No.9: 宮城県岩沼市

山の各牧草地の土壌を手動方式で2回定量し、2回目の試料液をFIAで再度定量した。結果は図2に示した。誤差は手動方式の繰返しより、FIAと手動方式の差による誤差が少なかった。同一試料液による両法の定量値には有意差が認められなかった。

(3) FIAにおける分析精度と土壌粒度 表2に示したが、FIAと手動方式との差よりも、土壌粒度によるバラツキが大きかった。

(4) 繰返し分析精度 表3に示したが、測定日を変え、試料及び試薬液をその都度調製しなおすと、分析精度は、CV 7~10%となった。したがってばらつきの大きさは、日間繰返しの差>土壌粒度差>FIAと手動方式の差の順となった。なお0.15mm篩全通でも同様の結果となった。

(5) FIAによる大豆試験圃場の畦調査結果 表4に示したが未風乾土の場合は、CV1~10%で、FIAも手動方式も同様の結果であった。未風乾土と0.15mm篩全通風乾土の差は、施肥位置で乾土100g当たり P_2O_5 48/51mg (94%)で、低濃度位置で1.9/2.1mg (90%)で、いずれも未風乾土の値が低い値を示した。分析の目的によって、供試土壌の調製方法を決めると分析操作の迅速化に効果的である。

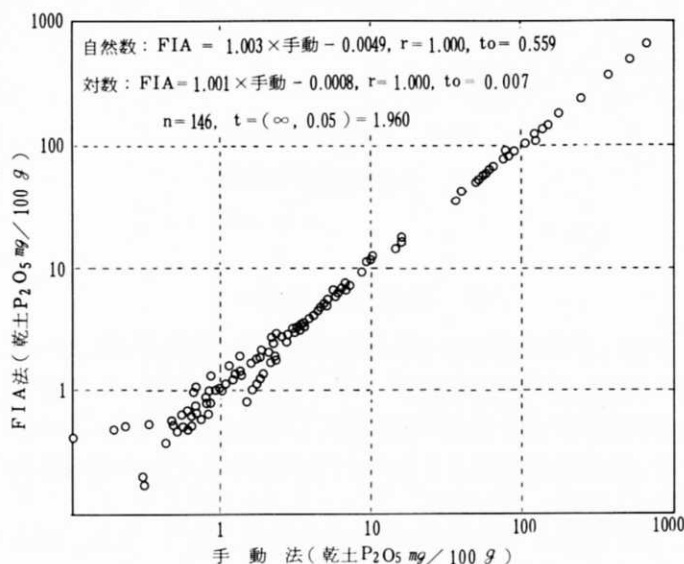


図2 FIAによる $10^{-2}MH_2SO_4$ 抽出液中の
磷酸定量の正確さ

注. 試料液調製日: 1985年3月, 供試土壌: 厨川, 外山, 袖山の草地土壌

表2 FIA法による $10^{-2}MH_2SO_4$ 土壌抽出磷酸の
定量に及ぼす粒度の影響と分析精度
(乾土 P_2O_5 mg/100g)

供試 土壌 No	2 mm 篩 全 通					0.15 mm 篩 全 通				
	FIA	Sx	手 動	Sx	相 関	FIA	Sx	手 動	Sx	相 関
1	31.2	1.0	31.2	1.1	0.97	36.2	0.7	36.3	0.5	0.90
2	29.7	2.5	27.3	1.7	0.96	32.3	0.7	31.2	0.4	0.78
3	43.9	1.7	43.1	1.2	0.72	46.2	0.6	47.5	0.7	0.92
4	23.3	1.4	22.9	0.7	0.36	24.5	0.6	25.5	0.3	0.26

注. 供試土壌 No1: 沖積土, No2: 花崗岩質土, No3: 酸性火山灰土, No4: 中性火山灰土, 厨川人工柵圃場土壌(1984年5月5日採土), 平行分析点数 n = 5。

表3 $10^{-2}MH_2SO_4$ による土壌抽出法の繰返し分析
精度
(乾土 P_2O_5 mg/100g)

供試 土壌 No	測定日 (1984~5年)					平 均 値		
	12月 26日	2月 9日	2月 27日	3月 15日	7月 9日	$\bar{X}$	Sx	CV*
1	31.3	24.2	31.2	26.6	28.2	28.3	3.0	10.6
2	28.8	23.4	27.5	23.7	24.4	25.6	2.4	9.4
3	45.8	36.6	43.1	38.4	38.3	40.4	3.9	9.7
4	23.9	19.8	22.9	20.8	21.9	21.9	1.6	7.3

注. 供試土壌: 表2と同じ, 粒度: 2mm篩全通, 方法: 手動方式 *: %

表4 FIA法による大豆試験圃場の畦における $10^{-2}M$
 H_2SO_4 土壌抽出条件の検討
(乾土 P_2O_5 mg/100g)

深さ	試料調製方法	分析法	畦 間 ← 17.5 cm → ← 17.5 cm →		
0	未風乾土 2mm	FIA		17.6 ± 0.47	
10 cm	風乾土 2mm	手動		17.4 ± 0.37	
		FIA		22.3	
	" 0.15mm	手動		22.5	
		FIA		25.0	
20 cm	未風乾土 2mm	手動		26.9	
		FIA		14.3 ± 0.23	47.4 ± 5.1
	風乾土 2mm	手動		14.0 ± 0.27	48.1 ± 5.4
		FIA		19.5	45.4
30 cm	" 0.15mm	手動		22.1	43.1
		FIA		21.2	49.6
	未風乾土 2mm	手動		21.8	50.6
		FIA		15.6 ± 0.18	4.12 ± 1.12
40 cm	風乾土 2mm	手動		14.7 ± 0.26	4.50 ± 1.08
		FIA		18.2	3.72
	" 0.15mm	手動		17.1	4.57
		FIA		22.4	4.73
50 cm	未風乾土 2mm	手動		22.6	5.20
		FIA		8.77 ± 0.34	5.90 ± 0.58
	風乾土 2mm	手動		8.58 ± 0.37	5.77 ± 0.18
		FIA		10.2	7.14
60 cm	" 0.15mm	手動		9.80	7.11
		FIA		10.4	6.68
	未風乾土 2mm	手動		11.3	9.29
		FIA		11.3	2.11

注. 磷酸施肥量: P_2O_5 15 kg/10a条施, 施肥位置: 深さ約12cm, 播種位置: 深さ約3cm, 培土: 1回目施肥・播種: 1984年5月22日, 採土: 1984年6月29日, 粒度: 篩全通, 平行分析点数: n = 5, 供試土壌: 東北農業試験場内圃場(厚層多腐植黒ボク土, 中性火山灰土壌)

4 ま と め

FIAは、手動方式に比較して分析精度は若干向上し、正確さでは差が認められなかった。また、定量操作、定量用容器類の使用量、定量用試薬、分析所要時間など、共に半減した。以上の結果、供試土壌のような中性火山灰土壌においては、 $10^{-2}MH_2SO_4$ 法とFIAが接続可能となり、迅速かつ簡便な分析手法が確立できた。

引 用 文 献

- 1) 農林水産省農蚕園芸局農産課編. 1979. 土壌環境基礎調査における土壌、水質及び作物体分析法. p. 86-88.
- 2) Růžička, J.; Hansen, E. H. 1983. フローインジェクション分析法(石橋信彦, 与座範政訳). 化学同人社. p. 1-216.
- 3) 与座範政. 1984. フローインジェクション分析法. ぶんせき 1984年第7号: 513-522.