

中性火山灰土壌に由来する草地及び畑地の磷酸肥沃度の迅速診断法の検討

第4報 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HCl}$ 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

4. Application of flow injection analysis to $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HCl}$ extraction

Hideharu NAKAJIMA and Hideo ICHIKI

(Tohoku National Agricultural Experiment Station)

1 はじめに

前報では 10^{-2}M H_2SO_4 抽出法についてフローインジェクション法(FIA)²⁾と従来の手動方式¹⁾について比較検討を行った。本報では、 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HCl}$ 法は試料液の調製方法^{1,3)}によって分析精度及び正確さに影響が生じるので、試料調製操作法の検討を行い、次いで $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HCl}$ 抽出法にFIAを利用した場合の分析精度・正確さについて検討を行った。

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) $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HCl}$ 液 ポリ容器などに水2ℓ, 無水特級フッ化アンモニウム $[\text{NH}_4\text{F}]$ 5.56g 及び特級塩酸 $[\text{HCl}]$ 44 mlを採り, 溶解したのち5ℓ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 $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 35 ml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 $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 28 ml, 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 $[\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4]$ 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℃乾燥機中で一昼夜乾燥し, デシケーター中で放冷した特級磷酸二水素一カリウム $[\text{KH}_2\text{PO}_4]$ 1.917g を水に溶解し, 特級硝酸 $[\text{HNO}_3]$ 2~3 mlを添加し正確に1000 mlとし冷暗所に保存した。 $[\text{P}_2\text{O}_5]$ 1mg/1 ml。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 50~60 ml 容器に風乾土(2 mm篩全通)であれば1.00 gを採り $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HCl}$ 液20 mlを正確に添加する。また未風乾土(2 mm篩全通)の場合は3.00 gを採り $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HCl}$ 液40 mlを正確に添加する。次に1分間70~80

回往復水平振り混ぜ機で1分間振り混ぜる。次に50~100 ml 広口容器に東洋漏紙No.6を折り込み, 試料液の上澄みを流し込み乾燥漏過した。

(5) 定量操作 図1に示した。なお, 試料液採取量及び計器の調製は測定の前度, 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。

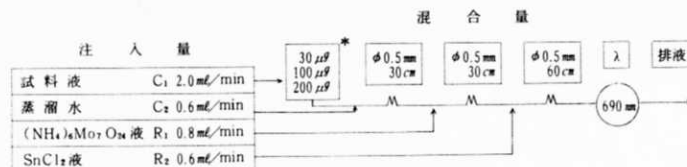


図1 FIA流路系図

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^{1,3)}で試験管ミキサー³⁾及び1分間70~80回往復水平振り混ぜ機で試料液を調製した場合の再現性よりも, 同一試料液をFIAと手動方式で測定した場合の再現性が勝っていた。

(2) FIAによる草地土壌中の磷酸定量 厨川, 外山, 袖山

表1 FIA法による各種土壌における $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HCl}$ 土壌抽出磷酸定量の正確さ (乾土 P_2O_5 mg/100 g)

No	供試土壌	採取位置	試料液調製		
			1回目 手動	2回目 FIA	手動
1	暗赤色土	作土	15.8	14.7	15.2
2	赤色土	下層	1.08	0.14	0.25
3	黄色土	"	4.54	2.80	2.86
4	灰色低地土	"	22.9	21.5	26.8
5	黒ボク土	表層	8.40	4.73	4.42
6	"	"	0.92	0.39	0.39
7	"	下層	21.2	14.1	12.3
8	砂丘未熟土	表層	3.63	5.20	5.40
9	泥炭土	下層	2.00	1.97	2.43

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
振り混ぜ 1回目: 試験管ミキサー, 2回目: 往復水平振とう機

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。測定値は、手動方式での繰返しより、FIAと手動方式での差が小さかった。ま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の差が大きかった。2mm篩全通は、0.15mm篩全通よりも花崗岩質土を除き全般に高い値を示し、特に中性火山灰土においては約2倍も高い値を示した。

(4)繰返分析精度 表3に示したが、測定日を変え、試料液及び試薬液をその都度調製しなおし、振り混ぜ操作に試験管ミキサーを用い、測定値の再現性を求めた。沖積土及び花崗岩質土はCV約5%弱であったが、酸性火山灰土及び中性火山灰土はCV10~40%にもなった。この結果は、0.15mm篩全通でも同様の傾向を示した。

(5)土壌抽出液の安定性 表2及び表3の結果から、燐酸の土壌粒子への再吸着が、 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HCl}$ 法の場合、測定値に影響を与えると考えられるので、通常の乾燥過程における抽出液中の燐酸測定値の日変化を検討した。結果は表4に示した。通常の乾燥過程(肉眼で抽出液中の土壌粒子が観

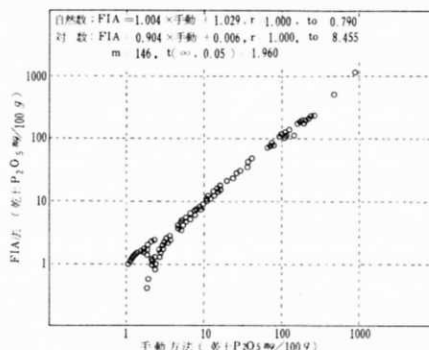


図2 FIA法による $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HCl}$ 抽出液中の燐酸定量の正確さ

注. 測定日: 1985年3月, 往復水平振とう法

表2 FIA法による $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HCl}$ 土壌抽出燐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	2 mm 篩 全 通					0.15 mm 篩 全 通				
	FIA	手 動	相 関	FIA	手 動	FIA	手 動	相 関	FIA	手 動
Na	$\bar{X}$	Sx	$\bar{X}$	Sx	r	$\bar{X}$	Sx	$\bar{X}$	Sx	r
1	27.2	0.7	26.2	0.7	0.93	25.0	0.6	25.0	0.6	0.96
2	30.6	0.8	30.9	0.8	0.92	33.0	0.8	32.9	0.9	0.98
3	29.9	1.0	28.3	0.5	0.96	23.9	0.8	23.9	0.8	0.94
4	10.9	0.2	9.94	0.5	0.50	5.97	0.06	5.97	0.16	0.45

注. 供試土壌 Na1: 沖積土, Na2: 花崗岩質土, Na3: 酸性火山灰土, Na4: 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 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HCl}$ による土壌抽出法の繰返分析精度 (乾土 P_2O_5 mg/100g)

供試土壌	測定日 (1985年)						平 均 値		
	1月10日	2月9日	3月18日	6月21日	6月26日	6月26日	$\bar{X}$	Sx	CV*
1	27.2	24.3	27.2	26.2	26.1	26.2	26.2	1.2	4.6
2	30.9	31.6	33.6	30.9	30.2	31.4	31.4	1.3	4.1
3	28.3	23.2	25.1	28.3	28.9	26.8	26.8	2.5	9.3
4	13.9	5.95	5.69	9.94	10.4	9.18	9.18	3.43	37.4

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

表4 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HCl}$ による土壌抽出漏液の安定性 (乾土 P_2O_5 mg/100g)

土壌	漏液調製後の経過日数						平 均 値		
	直 後	1日目	2日目	10日目	20日目	25日目	$\bar{X}$	Sx	CV*
1	26.1	26.7	26.1	25.3	25.7	26.0	26.0	0.5	1.9
2	30.2	30.8	30.0	29.6	29.9	30.1	30.1	0.4	1.3
3	28.9	29.7	28.8	28.1	28.6	28.8	28.8	0.6	2.1
4	10.4	10.2	10.0	10.1	10.0	10.1	10.1	0.2	2.0

注. 供試土壌: 表3と同じ, *: %

表5 FIA法による大豆試験圃場の畦における $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HCl}$ 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		果
			← 17.5 cm →	← 17.5 cm →	
0	未風乾土 2mm	FIA			7.51
10	風乾土 2mm	手動			7.48
		FIA			8.86
		手動			8.44
		FIA			4.65
20	風乾土 2mm	手動			4.26
		FIA			6.03
		手動			6.50
		FIA			7.68
30	風乾土 2mm	手動			7.88
		FIA			3.76
		手動			3.20
		FIA			10.0
40	風乾土 2mm	手動			5.27
		FIA			5.66
		手動			6.16
		FIA			7.09
50	風乾土 2mm	手動			7.88
		FIA			7.53
		手動			2.88
		FIA			2.44
60	風乾土 2mm	手動			3.16
		FIA			2.96
		手動			3.73
		FIA			2.51
70	風乾土 2mm	手動			3.08
		FIA			2.59
		手動			4.21
		FIA			2.64
80	風乾土 2mm	手動			4.28
		FIA			2.88
		手動			1.00
		FIA			0.991
90	風乾土 2mm	手動			1.05
		FIA			0.439
		手動			0.123
		FIA			0.123

注. 燐酸施肥量: P_2O_5 1.5 kg/10a条施, 施肥位置: 深さ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 (厚層多腐植質黒ボク土, 中性火山灰土壌)

察できない液)の場合、抽出液調製後、室温で10日間以上経過してもCV約2%であった。

(6)FIAによる大豆試験圃場の畦調査結果 表5に示したが、手動方式とFIAによる測定値に差がなかった。また、未風乾土と風乾土の差は燐酸濃度が高い場合には認められないが低濃度では認められる。燐酸濃度が高いと、0.15mm篩全通より2mm篩全通が約2倍高い値となった。

4 ま と め

FIAの試料液調製は、50~60ml容器に試料及び抽出液を添加し、1分間70~80回往復水平振り混ぜ機利用で調製すれば十分であった。また、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役立つと思われる。定量操作は、試料液1~5mlで十分であり抽出時間が短縮され、測定時間は1分間1~2検体の燐酸測定が可能となった。

引 用 文 献

- 1) 農林水産省農蚕園芸局農産課編. 1979. 土壌環境基準調査における土壌、水質及び作物体分析法. p. 86-88.
- 2) Ružička, 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) 志賀一一, 三宅正紀. 1970. 土壌養分分析法. 養賢堂. p. 245-249.