

過塩素酸・硫酸加熱分解，フローインジェクション分析法 による作物体及び有機質肥料中の全窒素の迅速定量

中 島 秀 治 ・ 川 島 寛

(東北農業試験場・*福島県農業試験場会津支場)

Rapid Method of Determination Total N in the Plants and Organic
Manure by $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ Digestion-Flow Injection Analysis

Hideharu NAKAJIMA and Hiroshi KAWASHIMA*

(Tohoku National Agricultural Experiment Station・*Aizu Branch,
Fukushima Prefecture Agricultural Experiment Station)

1 はじめに

農業生産現場実験室（農業改良普及所，農業協同組合などの実験室）において，作物体及び有機質肥料等の全窒素の迅速で簡便な定量法の確立が要請されている。

そこで，過塩素酸・硫酸分解とフローインジェクション分析法（FIA）を組合せた全窒素の迅速定量（本法）について検討したので報告する。

2 試 験 方 法

(1) 試料 用いた作物体及び有機質肥料は，表1～4に示した。

(2) 装置 Tecator 5010型FIA装置一式（図1），Mettler AE260型電子天秤及び市販熱板（250℃まで昇温可能）。

(3) 試薬液の調製

1) 空試験液(C) 1ℓビーカーに水500mlを採り，濃硫酸（ H_2SO_4 ）60mlを添加し良く混合した後，水を加えメスシリンダーで1ℓとして用いた。

2) 水酸化ナトリウム液（ R_1 ）1ℓビーカーに水酸化ナトリウム（ NaOH ）100gを採り水を加えて溶解し，水を加えメスシリンダーで1ℓとして用いた。

3) 指示薬（ R_2 ）1ℓビーカーにホウ酸・ブロムクレゾールグリーン・メチルレッド指示薬（Tecator 5000-0295）0.1g及び磷酸二水素ナトリウム（ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）0.4gを採り水を加え溶解した後，水を加えメスシリンダーで1ℓとして用いた。

4) 窒素標準液 1,000ml定容フラスコに特級塩化アンモニウム（ NH_4Cl ）3.819gを正確に採り，水を加え溶解し定容として用いた（ N mg/ml ）。使用の都度，希釈に際し，液量100mlにつき6mlの比率で濃硫酸を添加し，正確に希釈して用いた。

5) その他の試薬 水は純水を用いた。

(4) 試料液の調製

予め重量測定した100ml三角フラスコに風乾試料0.500gを正確に採り，水1～2mlを添加し数分間放置し，次の

で濃硫酸約3mlを加え5～30分間放置した。過塩素酸0.1～0.5ml添加した。直径3cm漏斗で蓋い熱板上にて約130℃・5～10分間加熱，白煙が発生したら約200℃・40～50分間加熱した。白濁化すれば分解終了。しかし有機物の着色が強い場合は放冷後再度過塩素酸を滴下し加熱した。全加熱時間が約60分前後となるよう加熱温度及び過塩素酸添加量を調整した。放冷後漏斗上から突沸に注意しながら，水約10～30ml添加，漏斗を洗浄し取りはずし電子天秤を用い試料液量を正確に50.0gとした。良く混合し放置して上澄液を試料液とした。

(5) 定量

使用したFIA流路系は，図1に示した。試料液採取量

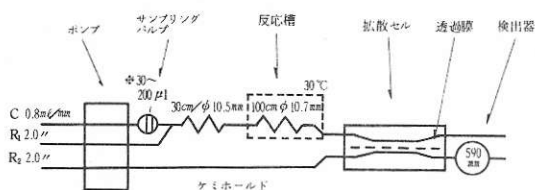


図1 FIA流路系図（ $\text{NH}_4\text{-N}$ ）

注. C 0.5g→50ml（試料液）
 R_1 : 2.5M NaOH （排液pH>10）
 R_2 : アンモニア指示薬
※: 試料液採取量

及び計器類の調整は，Tecator FIA装置の取扱説明書に従い，測定の都度，最適条件を求めた。試料液及び標準液をFIA装置に導入し，窒素を測定し検量線より，窒素定量を行った。

比較検討に用いたその他の分析操作は，農蚕園芸局農産課の方法¹⁾及び前報²⁾に従った。

3 試験結果及び考察

(1) 試料液調製 試料液調製条件による分析精度を求め，表1に結果を示した。分析精度は，試料分解容器の大きさ，試料量，分解剤の量及び試料の化学的性質によって差が生ずると考えられる。今回の結果から試料0.5gを100ml

表1 試料液調製方法と分析結果(水稻)

(T-N%乾物)

試料量-容器* (g) (ml)	茎			葉			玄 米			米 糠		
	$\bar{x}$	Sx	CV(%)	$\bar{x}$	Sx	CV(%)	$\bar{x}$	Sx	CV(%)	$\bar{x}$	Sx	CV(%)
0.5 50	0.442	0.052	12.0	1.24	0.077	6.2	2.57	0.12	4.7			
0.5 100	0.522	0.039	7.5	1.30	0.028	2.2	2.57	0.054	2.1			
1.0 100	0.428	0.068	16.0	1.16	0.17	15.0	2.36	0.37	16.0			

注. $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 分解, フローインジェクション分析法(FIA), 試料採取点数: 5点

* 容器; 三角フラスコ $\bar{x}$: 平均値, Sx: 母数を(n-1)とした時の標準偏差値

CV: 変動係数%

三角フラスコに採り, 市販熱板上で加熱分解すれば十分であると考えられる。

油脂分の多い試料は, 三角フラスコの大きい容量を, 逆に窒素濃度が高く発泡成分の少ない試料は小さい容量を使用する。あるいは, 硫酸添加量や試料採取量を調整することにより, 多くの試料に適用できると考えられる。ただし, 今回は, 試料液中の硫酸濃度を約1Mとして計算して, 水酸化ナトリウムを2.5M液に調整したが, 試料液中硫酸濃度が異なる場合は, 中和当量以上(最低中和廃液のpHは10以上であること)の水酸化ナトリウム液を調製して用いる必要があった。

(2) 分析精度

1) 有機質肥料 市販されている有機質肥料の分析精度を求め表2に示した。本法はケルダール法に比較して若

表2 分析精度(有機質肥料) (T-N%乾物)

肥料 No.	$\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$			ケルダール		
	$\bar{x}$	Sx	CV	$\bar{x}$	Sx	CV
1	5.71	0.05	0.9	5.95	0.02	0.3
2	5.20	0.09	1.5	5.45	0.25	4.4
3	2.98	0.07	2.3	3.30	0.15	4.5
4	3.60	0.21	5.8	4.41	0.02	0.5
5	7.30	0.15	2.1	7.45	0.14	1.9
6	1.64	0.14	8.5	1.68	0.01	0.9

注. No.1: 混合魚粉肥料, No.2: 菜種油粕粉末肥料

No.3: 鶏糞推肥肥料, No.4: 骨粉肥料

No.5: 有機汚泥コンポスト肥料,

No.6: 無機汚泥コンポスト肥料

肥料: 市販品・乾燥品, FIA, 表1参照

表3 分析精度(小麦粉) (T-N%乾物)

品 種	$\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$			ケルダール		
	$\bar{x}$	Sx	CV	$\bar{x}$	Sx	CV
コウキコムギ	3.27	0.09	2.8	3.17	0.01	0.3
農 林 61 号	2.46	0.03	1.2	2.43	0.01	0.4
チホクコムギ	2.43	0.05	2.1	2.33	0.05	2.1
WW	2.39	0.07	2.9	2.31	0.03	1.3
ASW	2.35	0.03	1.3	2.28	0.06	2.6
ICW	3.13	0.08	2.6	3.08	0.03	1.0

注. 試料: A粉, 表1参照

表4 $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 法とケルダール法の相関 (T-N%乾物)

試 料 作物 部位	点数 n	範囲 R	相関係数 r	回帰係数		回帰定数 b
				a	b	
小 麦 原粒	31	1.5~3.4	0.924	0.807	0.490	
大 豆 葉	12	3.3~4.8	0.990	0.988	0.034	
茎	12	1.6~2.5	0.967	1.216	0.351	
ソルガム 茎葉	20	1.7~3.6	0.965	0.887	0.266	

注. $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 = a \times \text{ケルダール} + b$, FIA

試料: 粉体

干, 分析精度が悪いがCV9%以下となった。特に石灰を含む試料のように激しく発泡する試料は分析精度が悪い。しかし, 有機・無機汚泥肥料原料のように水分を多く含む場合は, 本法は直接三角フラスコ底に試料を秤量できるので, 作業能率を考えると, ケルダール分解よりすぐれている点が考えられる。

2) 小麦粉 小麦6品種中窒素を本法とケルダール法で定量し分析精度を求め, 表3に示した。本法の分析精度は, CV1~3%でケルダール法の0.3~3%と比較して大きな差があるとは考えられない。また, 範囲2.3~3.3で両法の相関は, 乾物で $r=0.998^{**}$, 回帰係数0.992, 回帰定数0.049%(定量最低値の2%)となった。相対値を求める場合であれば十分実用性がある。

(3) 本法とケルダール法の相関

小麦粉(原粒), 大豆及びソルガムを本法とケルダール法で窒素を定量し, 両法の相関を求めて表4に示した。いずれの場合も, 相関係数は $r=0.9^{**}$ 以上となった。

4 ま と め

本法は, 従来用いられていたケルダール法とも相関が高く, 定量操作も簡単でかつ迅速である。

検討した本法は, 試料を三角フラスコに採り水, 硫酸及び過塩素酸を添加し, 熱板上で加熱分解し, フローインジェクション分析法(FIA)で全窒素を定量する手法である。本法は単純迅速な分析操作となり, 例えば, 検体100点の試料秤量から定量までで分析所要時間は約2.5日間で, ケルダール分解装置, リービヒ蒸留滴定装置及びフラスコ, 実験廃液処理などは省略できる。また, 他成分の逐次定量ができ, 農業生産現場実験室における定量法として本法は十分活用できる。

引 用 文 献

- 1) 農林水産省農蚕園芸局農産課編. 1979. 全窒素, 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.61-73
- 2) 中島秀治. 1987. フローインジェクション分析法による耕地土壌及び畑作物体ケルダール分解液中の全窒素定量. 東北農試研究資料 7:37-44.