

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リンの迅速定量

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 Phosphorus in the Crops 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リン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・硫酸分解及びフローインジェクション分析法（FIA）を組み合わせた全リンの迅速定量（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 AE 260型電子天秤及び市販熱板（250℃迄で昇温可能）。

(3)試薬液の調製

1) メタバナジン酸アンモニウム・FIA法

a. 空試験液(C) 1ℓビーカーに水約500mlを採り，濃硫酸（ H_2SO_4 ）60mlを加えて混合し，再び水を加えメスシリンダーで1ℓとして用いた。

b. メタバナジン酸アンモニウム液（ R_2 ） 1ℓビーカーに水約200ml及び特級メタバナジン酸アンモニウム（ NH_4VO_3 ）4gを採り加熱溶解し放冷した後，特級硝酸（ HNO_3 ）270mlを添加し混合する。そして別の500mlビーカーに水約200ml及び特級モリブデン酸アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 〕80gを採り加熱溶解し放冷した後，先のビーカーに流し込み含量とする。次に試薬液をメスシリンダーに移し水を加え1ℓとして用いた。

c. リン標準液 1,000ml定容フラスコに特級リン酸二水素-カリウム（ KH_2PO_4 ）1.916gを正確に採り，水を加え溶解し特級硝酸1～2mlを添加し標準線まで水を加え定容とした（ P_2O_5 1mg/ml）。使用に際し，液量100mlに付き濃硫酸6mlの比率で添加し，試料液の濃度に合せて正確に希釈して用いた。なお，試料液及び試薬液調製には純水を用いた。

2) アスコルビン酸還元・FIA法

a. モリブデン酸アンモニウム液（ R_1 ） 1ℓビ-

カーに水約200ml及びモリブデン酸アンモニウム31gを採り，加熱溶解し，水を加えメスシリンダーで1ℓとして用いた。

b. アスコルビン酸液（ R_3 ） 1ℓビーカーにアスコルビン酸（ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ）20gを採り水を加え溶解する。水を加えメスシリンダーで1ℓにして用いた。

c. その他の試薬液 メタバナジン酸アンモニウム・FIA法と同様の試薬液を用いた。

(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1～5mlを添加し数分間放置し，次いで濃硫酸約3mlを加え5～30分間放置した。次に過塩素酸0.1～0.5ml添加した。直径3cm漏斗でおおい，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分間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添加し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

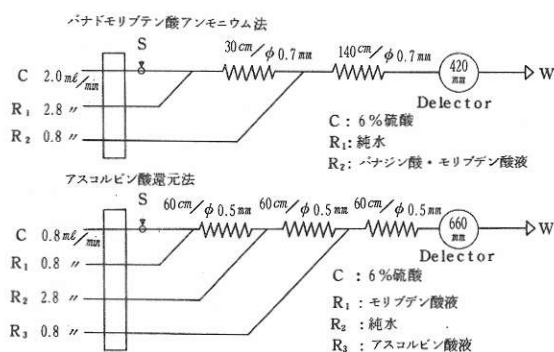


図1 フローセル装置略図

及び計器類の調整は、Tecator FIA装置の取扱説明書に従い、測定のと度、最適条件を求めた。試料液をFIA装置に導入し、磷酸濃度を測定し検量線より定量した。

比較検討に用いた定量法は既報^{1),3),4)}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検討した。表1に結果を示したが、0.500 gを100 ml三角フラ

表1 各種土壌

		(T-P ₂ O ₅ 乾物%)								
試料量 (g)	容器* (ml)	茎 葉			玄 米			米 糠		
		$\bar{x}$	Sx	CV(%)	$\bar{x}$	Sx	CV(%)	$\bar{x}$	Sx	CV(%)
0.5	50	0.225	0.021	9.3	0.894	0.030	3.3	6.13	0.11	1.8
0.5	100	0.199	0.011	5.5	0.880	0.027	3.1	6.41	0.18	2.8
1.0	100	0.209	0.018	8.6	0.836	0.017	2.0	6.05	0.08	1.3

注. 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%, メタバナジン酸・フローインジェクション法, 試料採取点数: 5点。

表2 分析精度(有機質肥料)

		(T-P ₂ O ₅ %, 乾物)								
肥料 No.		HClO ₄ ・H ₂ SO ₄						ケルダール		
		FIA						回分法		
		メタバナジン酸			アスコルビン酸			アスコルビン酸		
		$\bar{x}$	Sx	CV	$\bar{x}$	Sx	CV	$\bar{x}$	Sx	CV
1	12.5	0.48	3.8	13.7	0.24	1.8	12.9	0.25	1.9	
2	3.63	0.16	4.4	3.89	0.13	3.3	3.66	0.10	2.7	
3	8.34	0.37	4.4	8.51	0.31	3.6	8.99	0.15	1.7	
4	26.5	0.11	0.4	26.0	0.98	3.8	27.3	0.23	0.8	
5	6.31	0.36	5.7	6.61	0.31	4.7	6.90	0.66	9.6	
6	3.11	0.24	7.7	3.02	0.26	8.6	3.20	0.33	10.3	

注. 肥料, No.1: 混合魚粉肥料, No.2: 菜種油粕粉末肥料, No.3: 鶏糞堆肥肥料, No.4: 骨粉肥料, No.5: 有機汚泥コンポスト, No.6: 無機汚泥コンポスト, 試料, 市販品・乾燥品, 表1参照

表3 分析精度(小麦粉)

		(T-P ₂ O ₅ mg/100g, 乾物)								
品 種		HClO ₄ ・H ₂ SO ₄						HNO ₃ ・HClO ₄		
		FIA						回分法		
		メタバナジン酸			アスコルビン酸			メタバナジン酸		
		$\bar{x}$	Sx	CV	$\bar{x}$	Sx	CV	$\bar{x}$	Sx	CV
コキコムギ	257	5.6	2.2	259	7.5	2.9	254	6.1	2.4	
農林61号	235	3.7	1.6	240	5.4	2.3	233	2.0	0.9	
チホクコムギ	219	4.1	1.9	222	7.9	3.6	216	1.3	0.6	
WW	210	0.9	0.4	213	1.9	0.9	208	1.6	0.8	
ASW	232	2.2	1.0	234	3.4	1.5	229	2.4	1.1	
ICW	300	1.5	0.5	303	3.8	1.3	296	2.4	0.8	

注. 試料: A粉, n=5, 表1参照

スコに採り、市販熱板(ホットプレート)で加熱分解すれば、CV約5%以下の分析精度が本法でも得ることができた。今回は、試料液中の硫酸濃度を約1Mとして流路系内の反応を考えていたので、もし、分解時の都合(硫酸追加など)で、試料液中の硫酸濃度が変化する場合、希釈水及び発色液の流量及び濃度を調整しなおす必要がある。

(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。汚泥コンポスト肥料の回分法定量値2点を除き、分析精度はCV10%以下となった。

表4 FIAと回分法の相関

		(T-P ₂ O ₅ mg/100g, 乾物)						
試 料	分析 方法 間	点数 n	範囲 R	相関 係数 r	回帰 係数 a	回帰 定数 b		
小麦 大豆	原粒	A	31	800~1300	0.994	1.057	-42.6	
	葉	B	12	440~560	0.963	0.977	15.4	
		C	"	"	0.958	1.032	2.13	
	茎	B	"	340~480	0.945	1.027	4.97	
ソルガム	葉	C	"	"	0.948	0.951	29.6	
	茎	B	20	370~640	0.930	1.022	28.6	
		C	"	"	0.926	0.914	41.8	

注. Y = ax + b

A, Y = HClO₄・H₂SO₄分解, メタバナジン酸・FIA

X = HNO₃・HClO₄分解, メタバナジン酸・回分法

B, Y = HClO₄・H₂SO₄分解, メタバナジン酸・FIA

X = HClO₄・H₂SO₄分解, アスコルビン酸・回分法

C, Y = HClO₄・H₂SO₄分解, アスコルビン酸・FIA

X = HClO₄・H₂SO₄分解, アスコルビン酸・回分法

試料: 粉体

2) 小麦粉 小麦6品種中の磷酸分析精度を求め表3に示した。分析精度はCV5%以下であり、各方法間の相関は、 $r = 0.999^{**}$ となった。

(3) 本法と回分法との相関

小麦粉(原粒)、大豆及びソルガムをそれぞれの定量法で定量し相関を求め、表4に示した。それぞれの定量法間の相関係数は $r = 0.9^{**}$ 以上となり、回帰係数は約1であった。

4 ま と め

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)で全磷酸を定量する手法である。本法は、単純迅速となり、検体100点の試料秤量から定量迄での分析所要時間は約2.5日間で、試薬及びガラス器具類は手動方式に比較して半減し、また、同分解液で全窒素²⁾などの成分も逐次定量できる。

本法は、農業生産現場実験室における定量法として十分活用できる。有機質肥料等で黄色の着色がある試料液は、アスコルビン酸還元・FIA法の利用が望ましい。

引 用 文 献

- 1) 中島秀治, 市来秀夫 1986. 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. 第5報 各種全磷酸定量法による定量値の比較. 東北農業研究 39: 145-146.
- 2) 中島秀治, 川島 寛. 1989. 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. 東北農業研究 42: 169-170.
- 3) 農林水産省農業技術研究所. 1982. リン. 肥料分析法(1982年版). p. 7-31.
- 4) 渡部幸一郎, 中島秀治. 1987. ケルダール及び過塩素酸分解による汎用水田土壌と作物体中の全磷酸定量. 東北農業研究 40: 93-94.