

過塩素酸・硫酸加熱分解による耕地土壌中のマンガン、鉄、亜鉛及び銅の迅速定量

中 島 秀 治

(東北農業試験場)

Rapid Method of Determination Mn, Fe, Zn and Cu in the Farm Soil by $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ Digestion

Hideharu NAKAJIMA

(Tohoku National 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、耕地土壌中の酸加熱分解性マンガン、鉄、亜鉛及び銅の迅速で簡便な定量法の確立が要請されている。

過塩素酸・硫酸分解によるマンガン、鉄、亜鉛及び銅の迅速定量(本法)について検討したので報告する。

2 試験方法

(1)供試土壌 検討に用いた耕地土壌は、表中に示した。

(2)装置 日立170-50型原子吸光測光装置、島津ED-200型電子天秤、市販熱板及び自作フローセル(図1)。

(3)試薬液の調製

1)標準液 原子吸光測光法用標準液を試料液の濃度に合せて採り、標準液100mlに付き濃硫酸(H_2SO_4)約6mlの割合で添加し、正確に希釈して用いた。

2)塩化ランタン液 1l ビーカーに塩化ランタン($\text{LaCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 10.7g 及び水を取り溶解し、水を加えてメスシリンダーを用いて1lとして用いた。

3)その他の試薬液 水は純水を用いた。

(4)試料液の調製

予め重量測定した50ml三角フラスコに風乾土(2mm全通) 0.50g あるいは、湿潤土(約5mm全通) 1.0g を採り、水 0.5~1ml 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。過塩素酸(HClO_4) 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分間加熱分解する。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、過塩素酸を再度滴下し加熱した。全加熱時間が約60分以内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、漏斗を洗浄して取り除く。電子天秤を用い試料液量を正確に50.0g とした。良く混合し上澄液を試料液とした。

(5)定量

原子吸光測光装置の取扱説明書に従い各元素を測定した。

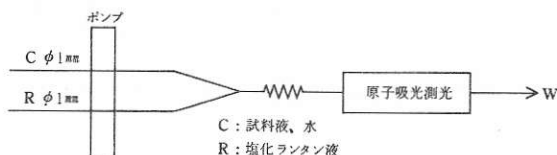


図1 フローセル装置略図

また、マンガン測定は、図1に示したように、細管をY字型に接続し、蠕動ポンプを用い一方の細管に塩化ランタン液を注入し、他方の細管に試料液と水を交互に注入し、細管中にて試料液と試薬液を混合し、原子吸光測光装置へ導入した。標準液から検量線を作製し各元素を定量した。

比較検討に用いた定量法は、環境庁の再生有機物資材を農地に使用する場合の管理基準(1984年11月)に指定された方法を用いた(環境庁法)。

3 試験結果

(1)各種土壌

各地で採取した各種土壌9点を本法で定量し、その酸分解残渣を炭酸ナトリウム融解²⁾し、分画定量を行った。また、環境庁法で各元素を定量し、それらをまとめて表1に示した。各元素とも、酸分解性部分と残渣部分には相関は認められない。また、本法と環境庁法との相関は、各元素とも相関係数は $r=0.9^{**}$ 以上となった。

(2)分析精度

東北農業試験場(厨川)の人工圃場土壌中の各元素を定

表1 各種土壌

		(乾土)							
供試土壌		Mn(μg/100g)		Fe(%)		Zn(μg/100g)		Cu(μg/100g)	
No.	土 壌 採 土	A	B	A	B	A	B	A	B
1.	暗赤色土 作土	179	17.8	169	4.90	0.68	5.67	15.1	1.88
2.	赤色土 下層	34.0	10.7	36.4	6.71	1.1	6.35	9.21	1.03
3.	黄色土 下層	17.4	1.1	15.0	3.07	0.14	3.19	7.09	2.98
4.	灰色低地土 下層	140	1.79	138	4.16	0.06	4.00	12.3	2.49
5.	黒ボク土 表層	150	27.2	124	6.44	1.60	6.24	9.95	4.59
6.	" 215	9.11	187	8.56	1.05	8.45	15.7	2.82	12.7
7.	下層	134	21.3	121	5.68	3.33	5.63	12.8	4.33
8.	砂丘未熟土 表層	12.1	31.1	16.3	1.97	1.08	1.15	4.78	3.85
9.	泥炭土 下層	37.3	3.07	35.9	1.88	0.09	1.94	4.74	1.74

注. 試料液調製: A: $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (酸) $\rightarrow \text{NaCO}_3$ 融解(残渣)
B: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{HClO}_4$ (酸). 環境庁・再生有機物資材を農地に使用する場合の管理基準(1984年11月)。
採土地. No.1: 2: 沖根県石垣市. No.3: 愛知県豊橋市. No.4: 埼玉県川越市. No.5: 茨城県つくば市. 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: 宮城県岩手市。

表2 分析精度

土壌 No.	試料液 調製	Mn(μg/100g)			Fe(%)			Zn(μg/100g)			Cu(μg/100g)		
		̄x	Sx	CV	̄x	Sx	CV	̄x	Sx	CV	̄x	Sx	CV
1	A	126	3.3	2.6	4.53	0.10	2.2	8.78	0.20	2.3	4.32	0.09	2.1
	B	121	2.5	2.1	4.27	0.08	1.9	7.70	0.42	5.5	4.19	0.10	3.4
2	A	131	4.1	3.1	3.56	0.16	4.5	11.5	0.14	1.2	3.22	0.22	6.8
	B	125	2.2	1.8	4.27	0.03	0.70	10.4	0.66	6.4	3.18	0.18	5.7
3	A	123	7.5	6.1	5.43	0.17	3.1	11.6	0.92	7.9	2.16	0.26	12
	B	119	10	8.4	5.20	0.13	2.5	10.3	0.31	3.0	1.69	0.18	11
4	A	104	1.6	1.5	3.83	0.17	4.4	10.3	0.13	1.3	3.67	0.05	1.4
	B	97.7	2.5	2.6	3.84	0.10	2.6	8.46	0.37	4.4	3.72	0.06	1.6

注. 供試土壌, Na1: 多腐植質黒ボク土(中性火山灰),
Na2: 多腐植質黒ボク土(酸性火山灰),
Na3: 褐色森林土(花崗岩質),
Na4: 褐色低地土(沖積), 厨川人工圃場土壌.
試料液調製, A: $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, B: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{HClO}_4$,
̄x: 平均値, Sx: 母数を(n-1)とした時の標準偏差,
CV: 変動係数%, 試料採取点数: 5点

表3 土壌型と厩肥連用試験区

土壌処理 No. (10a当り)		Mn(mg/100g)		Fe(%)		Zn(mg/100g)		Cu(mg/100g)	
		A	B	A	B	A	B	A	B
1	裸地	121	121	4.73	4.44	9.85	10.1	5.26	5.18
	0t	68.6	117	3.33	4.42	9.05	9.49	3.47	5.01
	4	83.4	128	3.40	4.68	9.32	10.7	3.59	5.11
	8	117	119	4.29	4.33	9.25	10.1	5.13	5.64
	16	172	125	3.01	4.36	12.6	11.0	4.10	6.03
2	裸地	122	134	4.57	4.45	12.8	10.2	4.17	4.01
	0t	131	128	3.35	4.30	13.2	9.91	3.95	3.83
	4	129	124	3.95	4.29	14.2	11.6	4.05	4.09
	8	134	129	4.01	4.28	14.1	11.2	4.11	3.94
	16	129	125	3.32	4.25	14.8	11.5	4.22	4.20
3	裸地	128	119	5.49	5.17	13.4	10.6	2.28	1.88
	0t	123	128	5.71	5.15	13.0	10.9	2.33	1.91
	4	121	109	5.52	5.07	13.0	12.3	2.29	1.96
	8	118	104	5.27	4.90	12.9	10.4	2.47	2.45
	16	106	112	4.39	4.60	12.1	11.0	2.34	3.50
4	裸地	99.3	97.3	3.63	3.85	11.1	9.29	3.70	3.51
	0t	106	94.0	3.41	3.80	11.0	8.98	3.66	3.47
	4	99.1	97.2	3.47	3.79	12.0	9.45	3.76	3.36
	8	100	93.5	2.81	3.73	11.8	9.13	3.61	3.71
	16	102	101	2.69	3.74	12.4	10.8	3.99	3.72

注. 供試土壌, Na1: 多腐植質黒ボク土(中性火山灰),
Na2: 多腐植質黒ボク土(酸性火山灰),
Na3: 褐色森林土(花崗岩質),
Na4: 褐色低地土(沖積),
経年数: 約8年, 厨川人工圃場土壌
A: $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, B: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{HClO}_4$

量し分析精度を求め表2に示した。各元素とも本法の分析精度はCV10%以下であった。

(3)圃場調査への応用

多腐植質黒ボク土(中性及び酸性火山灰), 褐色森林土(花崗岩質)及び褐色低地土(沖積)の人工粋圃場における厩肥連用試験区土壌中の各元素を定量し, 表3に示した。本法は環境庁法に比較して, 酸分解強度が弱い相関は認められる。しかし, 中性火山灰では環境庁法に比べ本法は

表4 厩肥連用試験区土壌における相関 (乾土)

元素	範囲	相関	回帰係数	回帰定数
	R	r	a	b
Mn	100~140 μg/100g	0.662	0.693	35.8 μg/100g
Fe	3~6 %	0.636	0.858	0.10 %
Zn	6~11 μg/100g	0.718	1.22	0.21 μg/100g
Cu	2.5~4.8 "	0.822	0.706	1.23 "

注. 供試土壌: 多腐植質黒ボク土, n=32, 経年: 12年
処理: 厩肥 0, 2.8, 32 t/10a × 化学肥料(有無) × 4層
(10cmずつ, 0~40cm)
 $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 = a \times \text{HNO}_3 \cdot \text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + b$

低く値を示す傾向があり, 厩肥を連用すると, 環境庁法の定量値との差が他の土壌より大きく, この原因として本法の酸分解強度の影響が考えられる。

更に, 中性火山灰に厩肥を連用した試験区土壌を, 本法と環境庁法で各元素を定量し, 表4に示した。処理8, 層位10cm刻みで40cmまでの32点を定量した。各元素の定量法間の相関は $r=0.6\sim0.8^{**}$ であった。厩肥連用による各元素の変動(最高÷最低)は, Fe2.0, Zn1.8, Cu1.9, 及びMn1.4であった。

4 ま と め

検討した分析操作は, 予め重量を求めた三角フラスコに供試土壌を採り, 水, 硫酸及び過塩素酸を添加し, 市販熱板上で約60分間の加熱分解を行い, 重量法で定容とした後, 上澄液を原子吸光測光法で各元素を求める手法(本法)である。また, マンガン定量時の塩化ランタン添加はフロー法で行った。本法による各元素の逐次定量の所要時間は約100点の試料を約3日間(1日6時間)で処理でき, フローインジェクション分析法を用いれば, 同分解液で全窒素¹⁾などの元素等も逐次定量できる。

本法は, 農業生産現場実験室において十分活用できる。しかし, 農耕地保全のため環境庁の再生有機物資材を農地に使用する場合の管理基準に接触する定量結果となった場合は, 環境庁法によって正確に定量する必要がある。

引 用 文 献

- 1) 中島秀治, 市来秀夫. 1986. 過塩素酸・硫酸分解, フローインジェクション分析法による畑土壌中の全窒素の迅速定量. 東北農業研究 39: 143-144.
- 2) ———, ———. 1986. 草地及び畑地土壌の全加里の迅速定量. 東北農業研究 39: 147-148.