

過塩素酸・硫酸分解による米中マグネシウム及びカリウムの迅速定量

中 島 秀 治・高 橋 健太朗*

(東北農業試験場・*岩手県経済連土壌診断センター)

Rapid Determination of Total Magnesium and Potassium
in Rice by $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ Digestion

Hideharu NAKAJIMA and Kentarou TAKAHASHI*

(Tohoku National Agricultural Experiment Station・*Iwate Prefectural
Economic Federation-Agricultural Co-Operatives)

1 は じ め に

農業改良普及所や、農業協同組合などの実験室における米中マグネシウム及びカリウムの迅速で簡便な定量法の確立が要請されている。そこで次ぎの方法について、検討を行った。予め重量を求めた三角フラスコに試料を秤量し、過塩素酸・硫酸分解を熱板上にて行い重量法により定容とした後、化学干渉抑制液を流れ分析手法により細管中にて加え、原子吸光測光法で各元素を測定した。また、本法と硝酸・過塩素酸分解³⁾、希塩酸²⁾抽出及び希硫酸抽出を用いて定量する従来の方法との比較を行った。本法の検討結果を報告する。

2 試 験 方 法

(1) 試料 著者が収集した農家自家用飯米の玄米及び白米(搗精歩合90~95%) 67点を用いた。

(2) 装置 Tecator 製サイクロテック微粉碎装置 (0.5 mm), Mettler AE260型電子天秤, Sartorius A200S 型電子天秤, 日立170-50型原子吸光測光装置, 試作フローセル装置(図1) 及び市販熱板 (250°Cまで昇温可能)。

(3) 試薬液の調整

1) 塩化ランタン液 (R) 1 l ビーカーに特級塩化ランタン ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 10.7 g を採り、水を加えて溶解しメスシリンダーで1 l とした。

2) マグネシウム標準液 予め重量を求めたそれぞれの100ml三角フラスコに原子吸光測定法用標準液 ($\text{Mg} 1000 \mu\text{g/ml}$) を、玄米用標準液として、1.2, 1.4, 1.6, 1.8mlずつ、白米用標準液としては、0.2, 0.3, 0.4, 0.5 g ずつ、それぞれマイクロピペットを用いて採った。マイクロピペットの精度にはしばしば問題があるので、再び100ml三角フラスコの重量を正確に求めた。次に10~20mlの水を加え、濃硫酸 (H_2SO_4) 6 mlをメスピペット等で加えゆるやかに攪拌し放冷した。液量が100 g になるように水を加えた後、再度100ml三角フラスコの総重量を求め、標準液の補正値を算出した。このようにして玄米用標準液 $\text{Mg} 12, 14, 16, 18 \mu\text{g/ml}$ 、白米用標準液 $2, 3, 4, 5 \mu\text{g/ml}$ を調製してよく振り混ぜて用いた。

3) カリウム標準液 予め重量を求めたそれぞれの100ml三角フラスコに原子吸光測光用標準液 ($\text{K} 1000 \mu\text{g/ml}$) を、玄米用標準液は、2, 2.5, 3, 3.5, 4 mlずつ、白米用標準液は、0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6mlずつそれぞれマ

イクロピペットを用いて採り、再び100ml三角フラスコの重量を求めた。次に10~20mlの水を加え濃硫酸 6 mlをメスピペット等で加えゆるやかに攪拌し放冷した。電子天秤を用いて液量が100.0 g になるまで水を加えた後、再度100ml三角フラスコの総重量を求め標準液の補正値を算出した。このようにして玄米用標準液 $\text{K} 20, 25, 30, 35, 40 \mu\text{g/ml}$ 、白米用標準液 $8, 10, 12, 14, 16 \mu\text{g/ml}$ を調整して、よく振り混ぜて用いた(マグネシウム及びカリウムの混合標準液調整が実用的であると考えられるが、希釈率や元素測定時に事故を起こしやすいので注意が必要であるので、ここでは別々に調製した)

4) その他の試薬 水は純水を用いた。

(4) 試料液の調製 予め重量を求めた100ml三角フラスコに粉碎試料0.500 g を正確に採り、水 1~2 mlを添加し数分間放置し、分注器等で濃硫酸約 3 mlを加え 5~30分間放置した。過塩素酸0.5~1 mlを添加し直径 3 cm漏斗で蓋い熱板上にて約130°Cで 5~10分間加熱、白煙が発生した温度を約200°Cに上げ40~50分間加熱した。液が無色となれば分解終了とした。なお、有機物の着色が強く、過塩素酸の白煙が出ない場合には、過塩素酸を再び滴下し加熱した。全加熱時間が1~2時間となるよう加熱温度及び過塩素酸添加量を調整した。放冷後突沸に注意しながら漏斗上から水を加え漏斗を洗浄して取り除き、試料液量が約50 g となるように分注器等で水を加え、電子天秤で試料液の重さを正確に求めた。次に三角フラスコに栓をして良く混合し放置して上澄液を試料とした。

(5) 定量 使用したフローセル装置略図を図1に示した。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、標準液を注入し、細管中にて混合して原子吸光測光装置へ導入した(回分法では、試験管に標定済マイクロピペットで試料液及び標準液 5 mlと塩化ランタン液 5 mlずつ採り、よく混合した後、原子吸光測定装置へ導入した)。試料液及び標準液の導入順序はまず 1, 2, 3……nと測定し、2回目は、n……3, 2, 1と逆順序に測定した。測定値は平均値を用い、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としては、硝酸・過塩素酸分解の場合は肥料分析法³⁾に、1%塩酸抽出の場合は食品分析法²⁾に従い、0.5M硫酸抽出では、1%塩酸抽出に準じて行った。

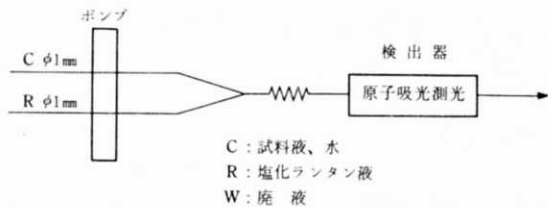


図1 フローセル装置略図

3 試験結果

(1) 分析精度

1) マグネシウム 定量結果は表1に示した。本法ではCV0.6~4%であった。本法と硝酸・過塩素酸分解による分析結果はよく一致したが、塩酸及び硫酸抽出とは若干の差が認められ、希酸抽出でやや低い測定結果となった。

表1 分析精度

		(乾物 Mg mg/100 g)											
試料	料	HClO ₄ H ₂ SO ₄			1% HCl			0.5 MH ₂ SO ₄			HNO ₃ HClO ₄		
		$\bar{x}$	Sx	CV	$\bar{x}$	Sx	CV	$\bar{x}$	Sx	CV	$\bar{x}$	Sx	CV
コシヒカリ	玄米	154	5.9	3.8	145	1.7	1.2	152	2.4	1.6	154		
	白米	51.2	1.2	2.3	44.3	0.5	1.1	45.4	1.0	2.2	49.7		
ササニシキ	玄米	154	5.9	3.8	146	1.0	0.7	154	1.3	0.8	151		
	白米	37.2	0.8	2.2	32.4	1.0	3.1	33.5	1.4	4.2	33.7		
アキタコマチ	玄米	163	1.8	1.1	161	1.9	1.2	166	1.8	1.1	161		
	白米	35.0	0.9	2.6	30.2	0.5	1.7	31.8	0.8	2.5	30.2		
オオセト	玄米	144	2.8	1.9	141	1.2	0.9	146	1.3	0.9	144		
	白米	39.7	0.7	1.8	35.9	0.6	1.7	37.8	1.7	4.5	37.0		
ヒメノモチ	玄米	151	0.9	0.6	148	0.6	0.4	153	2.9	1.9	152		
	白米	39.0	1.0	2.6	35.1	0.7	2.0	37.5	0.9	2.4	35.5		

注: 繰返し: 試料秤量から n=50 $\bar{x}$: 平均値, Sx: 母数を(n-1)とした時の標準偏差値, CV=変動係数%

表3 各抽出法間の相関

抽出法	試料	点数 n	Mg				K			
			範囲*	相関係数 r	回帰係数 a	帰定数 b	範囲*	相関係数 r	回帰係数 a	帰定数 b
X HClO ₄ ・H ₂ SO ₄	玄米	50	123 - 172				288 - 376			
	白米	17	27 - 59				95 - 43			
Y HNO ₃ ・HClO ₄	玄米	50	122 - 176	0.903	0.863	21.9	271 - 386	0.920	1.11	-30.4
	白米	17	28 - 59	0.977	1.004	-2.7	91 - 147	0.960	0.999	-2.09
Y 1% HCl	玄米	50	124 - 169	0.886	0.814	26.5	247 - 318	0.921	0.779	23.9
	白米	17	29 - 59	0.969	0.941	-0.94	85 - 120	0.982	0.694	20.5
Y 0.5 MH ₂ SO ₄	玄米	50	127 - 176	0.877	0.875	22.9	235 - 289	0.875	0.588	65.0
	白米	17	28 - 64	0.912	0.929	0.69	84 - 117	0.985	0.640	24.5
X HNO ₃ ・HClO ₄	玄米	50	124 - 169	0.922	0.887	14.3	247 - 318	0.901	0.600	80.3
	白米	17	29 - 59	0.977	0.934	1.66	85 - 120	0.968	0.658	24.0
Y 0.5 MH ₂ SO ₄	玄米	50	127 - 176	0.925	0.966	7.92	235 - 289	0.868	0.459	105.
	白米	17	28 - 64	0.926	0.918	3.49	84 - 117	0.950	0.594	31.2
X 1% HCl	玄米	50	127 - 176	0.929	1.009	4.16	235 - 289	0.908	0.722	56.2
	白米	17	28 - 64	0.948	0.984	1.83	84 - 117	0.987	0.908	7.12

注: *: mg/100 g

す。本法と硝酸・過塩素酸分解とでは分析結果が玄米・白米いずれの場合にも比較的良好一致し両法とも実際の分析に活用できるものと考えられる。

(3) 玄米と白米 農家自家用飯米の玄米と白米中のマグネシウム及びカリウム含有量の間には、検体16点で、両元素とも全く相関は認められなかった。

4 まとめ

農業生産現場に近い農協の実験室において、米試料を過塩素酸・硫酸分解し、マグネシウム及びカリウムは、流れ分析・原子吸光測定法で、窒素及びリンは、フローイン

2) カリウム 定量結果は表2に示した。本法ではCV1~4%であった。本法と硝酸・過塩素酸分解の値はよく一致したが、塩酸及び硫酸抽出液を使った場合の定量値はマグネシウムの場合と同様やや低い定量値が得られた。

表2 分析精度(カリウム)

		(乾物 Mg mg/100 g)											
試料	料	HClO ₄ H ₂ SO ₄			1% HCl			0.5 MH ₂ SO ₄			HNO ₃ HClO ₄		
		$\bar{x}$	Sx	CV	$\bar{x}$	Sx	CV	$\bar{x}$	Sx	CV	$\bar{x}$	Sx	CV
コシヒカリ	玄米	297	5.4	1.8	247	5.7	2.3	234	1.5	0.6	297		
	白米	94.6	2.8	3.0	85.0	0.9	1.1	83.7	1.2	1.4	93.3		
ササニシキ	玄米	326	9.9	3.0	280	2.9	1.0	257	2.2	0.9	324		
	白米	97.5	3.9	4.0	87.7	1.2	1.4	87.4	2.2	2.5	94.9		
アキタコマチ	玄米	352	10.2	2.9	305	6.7	2.2	274	4.3	1.6	356		
	白米	96.5	2.0	2.1	87.0	1.4	1.6	88.6	4.9	5.5	90.5		
オオセト	玄米	353	4.5	1.3	301	4.8	1.6	272	3.1	1.1	356		
	白米	109	1.5	1.4	97.9	1.7	1.7	95.4	3.9	4.1	104		
ヒメノモチ	玄米	376	5.9	1.6	312	4.3	1.4	383	4.3	1.1	372		
	白米	128	3.4	2.7	112	0.6	0.5	109	1.8	1.7	120		

(2) 各方法間の相関 玄米50点、白米17点を、本法、硝酸・過塩素酸分解、1%塩酸抽出及び0.5M硫酸抽出法で、試料液を調製し、相互の定量値の相関を求め表3に示した。玄米でのマグネシウムの定量範囲はMg120~180mg/100g乾物であり、白米では27~64mgであった。いずれの相関係数も0.9近辺にあり、白米では抽出法間での一致度が高かったが、玄米では白米に比較して若干劣った。

カリウムは、玄米での定量範囲は、K240~390mg/100g乾物であり、白米では80~140mgであった。各方法間の相関は約 $r=0.9^{**}$ であった。マグネシウムの場合より抽出法による測定値は玄米及び白米において低いカタヨリを示

ジェクション分析法¹⁾で、それぞれ効率的に逐次迅速定量が可能と考えられ、十分活用が期待できる。

引用文献

- 1) 中島秀治, 高橋健太郎. 1990. 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米中窒素及びリンの迅速定量 東北農業研究 43: 99-100.
- 2) 日本食品工業学会, 食品分析法編集委員会編. 1982. 無機成分[1] 金属元素 食品分析法. 光琳. p. 257-278.
- 3) 農林水産省農業技術研究所. 1982. カリウム, マグネシウム. 肥料分析法 (1982年版). p. 31-39, 49-53.