

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

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 N and Total Phosphorus in Rice

by $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ Digestion-Flow Injection Analysis

Hideharu NAKAJIMA and Kentarou TAKAHASHI*

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

1 は じ め に

農業生産現場に近い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窒素及びリンの迅速で簡便な定量法の確立が要請されている。著者は、予め重量を求めた三角フラスコに米試料を採り、水、硫酸、過塩素酸を順次添加し熱板上にて加熱分解した後、フローインジェクション分析法で窒素及びリンを定量する本法を確立したので、その結果を報告する。

2 試 験 方 法

(1) 試料 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 FIA 5010型分析装置一式, Mettler AE260型電子天秤及び市販熱板(250°Cまで昇温可能)。

(3) 試薬液の調整

1) 空試験液(C) 1ℓビーカーに水約500mlを採り、濃硫酸(H_2SO_4) 60mlをメスシリンダーで採り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、水を加えて溶解しメスシリンダーで1ℓとした。

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 500-0295) 0.1g及びリン酸二水素ナトリウム($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 0.4gを採り水を加えて溶解し、メスシリンダーで1ℓとした。

4) 窒素標準液 1ℓ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、水を加え溶解し特級塩酸(HCl) 1~2滴添加した後、標線まで水を加え N mg/ml 標準原液を調製した。この標準液を、それぞれの100ml定容フラスコに、10, 15, 20mlずつ正確にホールピペットで採り、それぞれの標準液に濃硫酸6mlを駒込ピペットで添加、放冷した後、水を標線まで加え、 $\text{N}100, 150, 200 \mu\text{g/g}$ 標準液を調整した。

5) メタバナジン酸アンモニウム液(R_3) 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後、特級硝酸(HNO_3) 270mlを添加混合した。別に500mlビーカーに特級モリブデン酸アンモニウム[(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後、先のビーカーに流し込み攪拌し、メスシリンダーを用い1ℓとして褐色ビンに保存した。

6) リン標準液 1ℓ定容フラスコに特級リン酸二水素ナトリウム(KH_2PO_4) 1.916gを正確に採り、水を加え溶解し硝酸1~2滴を添加し、標線まで水を加え P_2O_5 1mg/ml標準原液を調製した。この標準原液を、それぞれの100ml定容フラスコに、玄米に対しては5, 7.5, 10ml, 白米に対しては、1, 2.5, 5mlずつ正確にホールピペットあるいは電子天秤で採り、さらに濃硫酸(H_2SO_4) 6mlずつを駒込ピペットで添加し攪拌し放冷した後、水を標線まで加えて、玄米(50, 75, 100 $\mu\text{g/g}$)及び白米(10, 25, 50 $\mu\text{g/g}$)標準液を調製した。

7) その他の試薬 水は純水を用いた。

(4) 試料液の調製 予め重量を測定した100ml三角フラスコに粉碎試料0.500gを正確に採り水1~2mlを添加し、数分間放置し、分注器等で、濃硫酸約3mlを加え5~30分間放置した。過塩素酸0.5~1ml添加し直径3cm漏斗で蓋い熱板上にて約130°C・5~10分間加熱、白煙が発生したら約200°C・40~50分間加熱し無色化した場合は分解終了とした。有機物の着色が強く、過塩素酸の白煙が出ない場合には、放冷後過塩素酸を再び滴下し加熱した。全加熱分解時間が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取り除いた。試料液量が約50gとなるよう分注器等で水を加え、電子天秤で試料液量を正確に求めた。次に三角フラスコに栓をし良く混合し放置して上澄液を試料液として用いた。

(5) 定量 使用したFIA流路系は、図1に示した。試料液採取量及び計器類の調整は、Tecator FIA装置の取り扱い説明書に従い、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、窒素及びリンを測定し、検量線より、窒素及びリンの定量を行った。

比較検討に用いた定量操作は前報¹⁻²⁾に従った。

3 試 験 結 果

(1) 分析精度 5品種の玄米と白米の分析精度を求め、表1に示した。窒素では、CV 1~2%, 標準偏差0.01~0.03% (乾物)で玄米及び白米の定量値の上2桁は、正確に再現できた。また、本法とケルダール法¹⁾の相関を求めると、範囲 $\text{N}1.1\sim1.7\%$, $r=0.98^{**}$, であった。

磷酸は、CV0.5~2.3%であり、標準偏差は、玄米で P_2O_5 5~12 mg/100 g (乾物)、白米で 5~7 mgであった。また、本法と回分法²⁾の相関を求めると、玄米で範囲 P_2O_5 840~870 mg/100 g $r=0.99^{**}$ 、白米では範囲 280~340, $r=0.99^{**}$ であった。

(2) 本法の正確さ 玄米50点、白米17点を用い、本法の正確さを求めるため、窒素はケルダール法、磷酸は回分法でそれぞれ定量し、結果を図2~5に示した。本法との相関は、 $r=0.95\sim0.99$ であり、回帰係数0.92~1.02、回帰定数は、窒素で約0.2、磷酸で約1であった。

(3) 玄米と白米 農家自家用飯米の玄米と白米中窒素含有量を比較すると、検体16点で、相関は $r=0.8^{**}$ 、回帰係数0.8、回帰定数0.1%乾物であるが、磷酸において、相

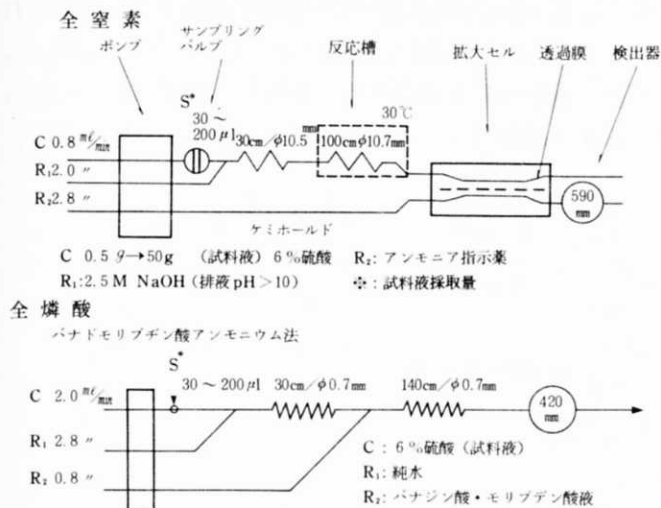


図1 FIA流路系図

表1 分析精度

		全 窒 素 (%)				全 磷 酸 (P ₂ O ₅ 部/100 g)			
試 料		HClO ₄ H ₂ SO ₄		CV	ケル ダール	HClO ₄ H ₂ SO ₄		CV	HNO ₃ * HClO ₄
		$\bar{x}$	S _x			$\bar{x}$	S _x		
コシヒカリ	玄米	1.30	0.02	1.7	1.39	856	4.6	0.5	843
	白米	1.13	0.02	1.8	1.17	342	4.7	1.4	343
ササニシキ	玄米	1.48	0.03	2.0	1.57	859	8.8	1.0	857
	白米	1.35	0.01	0.7	1.43	316	6.8	2.2	311
アキタコマチ	玄米	1.59	0.02	1.3	1.60	964	11.8	1.2	964
	白米	1.37	0.03	1.6	1.47	305	7.0	2.3	299
オ オ セ ト	玄米	1.49	0.03	2.0	1.60	860	5.7	0.7	863
	白米	1.41	0.02	1.4	1.50	320	5.5	1.7	318
ヒメノモチ	玄米	1.56	0.02	1.3	1.65	872	5.3	0.6	867
	白米	1.47	0.03	2.0	1.56	277	5.6	2.0	275

注: $\bar{x}$: 平均値 Sx: 母数を ($n-1$) とした時の標準偏差値, CV: 変動係数%, フローインジェクション分析法, * 回分法 (肥料分析法)

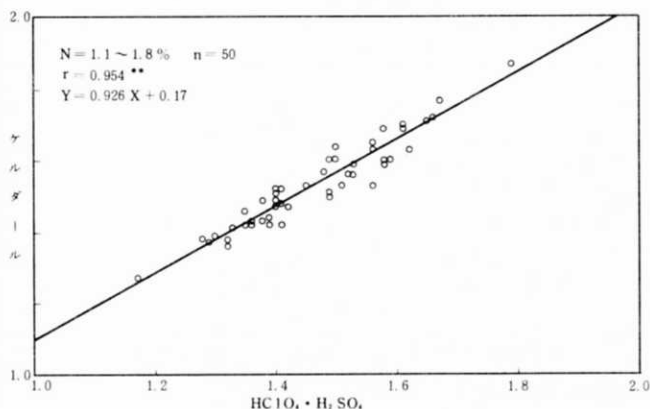


図2 窒素 (玄米)
注. 乾物 T-N%

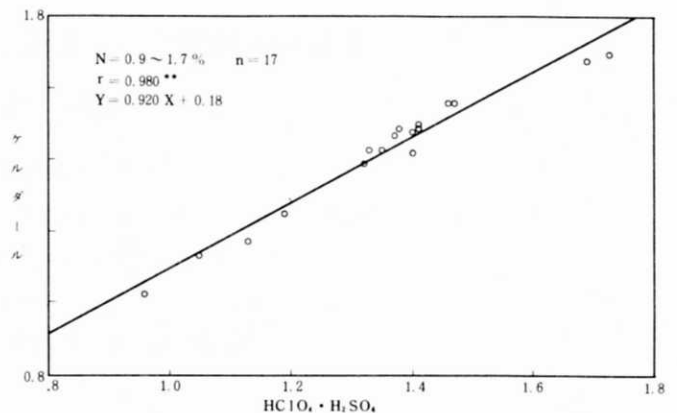


図3 窒素 (白米)
注. 乾物 T-N%

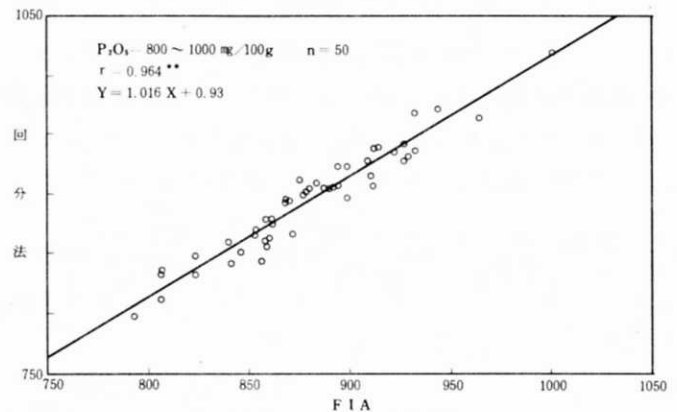


図4 磷酸 (玄米)
注. 乾物 T- P_2O_5 mg/100 g

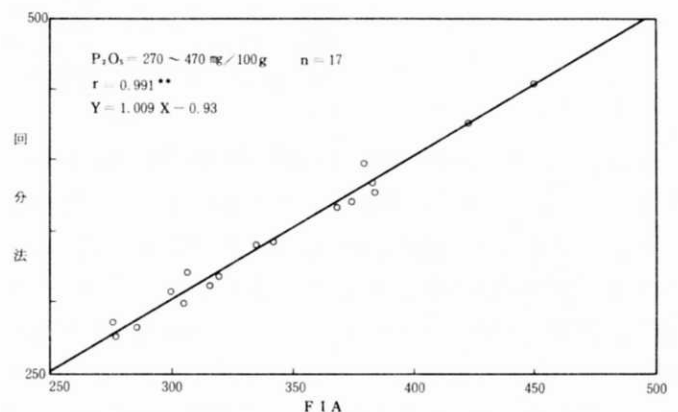


図5 磷酸 (白米)
注. 乾物 T- P_2O_5 mg/100 g

関は、全く認められなかった。

4 ま と め

本法の分析操作は、単純で迅速であり、検体100点の試料秤量から定量までの分析所要時間は、約3日間 (1日6時間) であり、分析操作に特別な熟練を必要としない。農業生産現場近い農協実験室での活用が十分期待できる。

引 用 文 献

- 1) 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.
- 2) 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.