

過塩素酸・硫酸分解による米中カルシウム、ナトリウム及びマンガンの迅速定量

中島 秀治・高橋健太郎*

(東北農業試験場・*岩手県花泉町農業開発センター)

Rapid Determination of Total Calcium, Sodium and
Manganese in Milld Rice by $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ Degradation
Hideharu NAKAJIMA and Kentaroh TAKAHASHI*

(Tohoku National Agricultural Experiment Station *Hanaizumi)
Town Agricultural Technical Development Center

1 はじめに

農業改良普及所や農業協同組合等の実験室における米中無機成分の簡便・迅速な分析手法の確立のため、硝酸・過塩素酸分解法を中心に¹⁾、1 M塩素酸抽出法²⁾及び乾式灰化法¹⁾について従来の分析手法に一部改変を加え、それぞれの試料液調製法による比較定量分析を行ったので、分析手法と結果を報告する。

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%)を粉碎し0.5mmメッシュ篩を通した。

(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型分析電子天秤, 日立170-50型原子吸光測光装置, 市販熱板(250℃まで昇温可能), 池田MFP-400N型マッフル炉, ヤマト科学DZ-2電気定温器及び池田SS20-D型水平往復振とう機

(3) 試薬液の調製

1) 塩化ランタン液 1 ℓ三角フラスコに塩化ランタン($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 53.5gを採り, 水を加えて溶解しメスシリンダーで1 ℓとして用いた。

2) 塩酸・塩化ランタン液 1 ℓ三角フラスコに塩化ランタン($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 53.5gを採り水を加えて溶解し, これに塩酸(HCL) 870mlをメスシリンダーで採り加え, さらに水を加えてメスシリンダーで10 ℓとして用いた。

3) 分解液 1 ℓ栓付きガラスビンに硝酸(HNO_3) 800ml及び過塩素酸(HClO_4) 200mlをメスシリンダーで採り, 注意しながら混合して用いた。(長期保存にはたえないので使用しない時は, 必ずガラスに栓をしてガスを実験室内に出さないこと)。

4) 標準液 予め重量を求めた三角フラスコにカルシウム, ナトリウム及びマンガンの原子吸光測光法用標準液(1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$)をホールピペットで10mlずつ正確に採り, 電子天秤を用いて水を加え, 正確に100gとして標準原液を調製した。次に, 予め重量を求めたそれぞれ100ml三角フラスコに, 標準原液をホールピペットで0, 1, 5, 10

及び15mlずつ正確に採り, これに塩化ランタン液10 mlと塩酸(HCL) 8 mlずつ添加し, 電子天秤を用い水を加えて正確に100gとして標準液を調製した(0~15 $\mu\text{g}/\text{ml}$)。

5) その他 水は純水を用いた。

定量分析に用いた容器は, 塩酸1 mlに対し水10mlの比率に希釈した40~60℃希塩酸で良く洗浄して用いた。

(4) 試料液の調製

1) 硝酸・過塩素酸分解 予め重量を求めた100ml三角フラスコに, 試料1.000gを分析電子天秤で正確に採った。分解液5 mlを分注器等で添加し, しばらく簡易ドラフト(ヒュームボックス)中に放置(一夜静置)した。次に熱板上にて, 80~100℃で加熱し, 白煙が発生開始時に直径3 cm濾斗を三角フラスコの口にのせて, 150~180℃で更に加熱を続け, 完全に白煙が発生したら, 約200℃で約15分加熱し, 放冷して分解を終了した(沸点を無視して高温加熱すると突沸する。硝酸の沸点120℃, 過塩素酸の沸点203℃)。三角フラスコ内壁に突沸物が付着している場合は少量の水で水洗いして三角フラスコの底に落とし, または分解液が着色している場合は再度硝酸1~2 mlを駒込ピペットで添加して, 再度加熱を繰り返す。加熱分解時間は1~2時間となるよう加熱温度及び硝酸添加量の微調製を行った(硝酸が試料液中に残っていると塩化ランタンを添加した時に白濁沈澱が生じ, 分析値に影響が出るので注意すること)。三角フラスコの濾斗を洗ビンを用いて水洗いして取り外し, 三角フラスコは熱板を用い更に約100℃10分間程度加熱した後放冷した。塩化ランタン液1 mlを分注器等で添加し, 電子天秤を用い液量が約10gになるまで水を加え試料液とした。再度電子天秤を用い液量を正確に求め希釈係数を算出した。

2) 塩酸抽出 栓付き約50ml容器に試料2.50gを分析天秤で正確に採った。塩化ランタン液を22.50mlを分注器で正確に添加し, 栓をし1分間70~80回往復水平振とう機で約1時間振り混ぜ, 一昼夜放置した後, 上澄液を乾燥濾紙で濾過して試料液とした。

3) 乾式灰化 家庭用アルミ箔を6.5×26cmに切断し直径1.9×13cm型試験管を用い試験管の形に成形し, このアルミ箔試験管の重量を求め, 試料1~2 gを採り手製針金

製試験管立てに立てた。電気定温器に入れ105℃で、夕方から朝まで(10~18時間位)乾燥した。約10分間放冷し、重量を正確に求めた。次に電気マッフル炉へ入れ徐々に昇温して500~550℃5時間加熱した後、放冷した。約30ml 広口ビン等に灰分(灰色)を薬匙や刷毛を用い移し、塩酸塩化ランタン液10mlを分注器等で添加し、栓をして1時間水平往復振とう機で振り混ぜ、一昼夜放置した後、乾燥濾紙で濾過して試料液とした。

(5) 定量 原子吸光測光装置等々の調整は、日立170-50型原子吸光測光装置の取扱い説明書に従い予備試験を行い最適条件を求めて、試料液及び標準液を導入し各元素を測定した。なお、ナトリウムの測定波長は589nmを用いた。

3 結果

(1) カルシウム 硝酸・過塩素酸分解、1 M塩酸抽出、乾式灰化による分析結果を表1に示した。分析精度は、1 M塩酸抽出が良好で乾式灰化は悪い。しかし、測定値は1 M塩酸抽出の玄米試料の場合に低く、玄米中の一部カルシウム化合物は、1 M塩酸抽出で出されないことが考えられる。また、カルシウム濃度は玄米が白米の約2倍であった。

表1 カルシウム

試 料	(乾物 Ca mg/100 g)								
	NH ₄ NO ₃ HClO ₄			IM HCl			乾式灰化		
	$\bar{X}$	Sx	CV	$\bar{X}$	Sx	CV	$\bar{X}$	Sx	CV
コシヒカリ 玄米	9.03	0.42	4.7	5.17	0.07	1.4	7.44	0.27	3.6
白米	5.54	0.30	5.4	6.89	0.05	0.7	4.81	0.30	6.2
ササニシキ 玄米	7.86	0.42	5.3	4.55	0.12	2.6	6.94	0.42	6.1
白米	4.99	0.29	5.8	5.73	0.08	1.4	3.86	0.24	6.2
アキタコマチ 玄米	8.63	0.44	5.1	3.81	0.13	3.4	6.87	0.17	2.5
白米	4.76	0.22	4.6	5.57	0.06	1.1	3.99	0.26	6.5
オオセト 玄米	12.7	0.53	4.2	6.98	0.09	1.3	10.7	0.60	5.6
白米	7.20	0.32	4.4	8.08	0.20	2.5	5.47	0.65	12
ヒメノモチ 玄米	11.8	0.51	4.3	4.41	0.12	2.7	9.21	0.30	3.3
白米	7.24	0.38	5.3	7.87	0.38	4.8	4.58	0.27	5.9

注. n=5, $\bar{X}$: 平均値, Sx: 母数(n-1)とした時の標準偏差値
CV=変動係数(%)

(2) ナトリウム 硝酸・過塩素酸分解、1 M塩酸抽出及び乾式灰化による分析結果を表2に示した。分析精度は、硝酸・過塩素酸分解が比較的良好で、乾式灰化が悪い。分析値は各方法間に差が認められない。ナトリウム濃度は、玄米が白米よりやや高い。

(3) マンガン 硝酸・過塩素酸分解、1 M塩酸抽出及び乾式灰化による分析精度は1 M塩酸抽出が良好で乾式灰化が悪い。分析値は、各方法とも良好であった。また、マン

表2 ナトリウム

(乾物 Na mg/100 g)

試 料	(乾物 Na mg/100 g)								
	NH ₄ NO ₃ HClO ₄			IM HCl			乾式灰化		
	$\bar{X}$	Sx	CV	$\bar{X}$	Sx	CV	$\bar{X}$	Sx	CV
コシヒカリ 玄米	2.86	0.14	4.9	2.49	0.11	4.4	2.55	0.26	10.
白米	2.29	0.12	5.2	1.86	0.10	5.4	1.96	0.16	8.2
ササニシキ 玄米	4.00	0.10	5.2	3.68	0.30	8.2	3.74	0.37	9.9
白米	2.53	0.09	3.7	2.38	0.15	6.3	2.14	0.17	7.9
アキタコマチ 玄米	3.53	0.20	5.7	2.78	0.25	9.0	2.64	0.31	12
白米	2.12	0.11	5.2	1.97	0.15	7.6	2.23	0.20	9.0
オオセト 玄米	2.99	0.10	3.3	2.78	0.19	6.8	2.44	0.25	10
白米	2.23	0.05	2.2	1.95	0.06	3.1	2.00	0.06	3.0
ヒメノモチ 玄米	2.48	0.07	2.8	2.58	0.25	9.7	2.94	0.33	11
白米	2.06	0.10	4.9	2.28	0.12	5.3	2.04	0.13	6.4

注. n=5, CV: 変動係数 %

表3 マンガン

(乾物 Mn mg/100 g)

試 料	(乾物 Mn mg/100 g)								
	NH ₄ NO ₃ HClO ₄			IM HCl			乾式灰化		
	$\bar{X}$	Sx	CV	$\bar{X}$	Sx	CV	$\bar{X}$	Sx	CV
コシヒカリ 玄米	1.95	0.08	4.1	2.04	0.04	2.0	2.09	0.09	3.2
白米	0.71	0.03	4.2	0.80	0.01	1.3	0.79	0.05	6.3
ササニシキ 玄米	4.26	0.10	2.3	3.92	0.01	0.3	4.11	0.07	1.7
白米	1.24	0.05	4.0	1.49	0.02	1.3	1.40	0.05	3.6
アキタコマチ 玄米	4.25	0.11	2.6	4.07	0.04	1.0	4.11	0.24	5.8
白米	1.24	0.05	4.0	1.41	0.03	2.1	1.37	0.09	6.6
オオセト 玄米	2.86	0.09	3.1	2.44	0.03	1.2	2.56	0.08	3.1
白米	0.78	0.04	5.1	0.88	0.03	3.4	0.83	0.05	6.0
ヒメノモチ 玄米	1.80	0.08	4.4	2.05	0.02	1.0	2.28	0.14	6.1
白米	1.11	0.05	4.5	1.18	0.05	4.2	0.95	0.11	12

ガン濃度は玄米が白米の約2倍であった。

4 まとめ

硝酸・過塩素酸分解法が分析法として優れていた。1 M塩酸抽出は、迅速さ及び分析精度が良好であったがカルシウムの定量に問題が残った。ただ硝酸・過塩素酸分解は簡便でも、ドラフトを必要とする。従って、農業生産現場に近い実験室においては、目的と実験室の整備条件によって塩酸抽出法や乾式灰化法を採用してもよい。

引用文献

- 1) 後藤重義. 1990. 灰化法, 植物栄養実験法. 博友社. p. 125-128.
- 2) 農林水産省農蚕園芸局農産課編. 1968. カルシウム, マンガン, 土壌環境基準調査における土壌, 水質及び作物体分析法. p. 169-170, p. 173-174.