

過塩素酸・硫酸分解による米中亜鉛、銅及び鉄の迅速定量

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 Zinc, Copper and Iron in

Milled Rice by HClO_4 ・ H_2SO_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など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¹⁾を中心に、1 M塩酸抽出法²⁾及び乾式灰化法¹⁾について従来の分析手法を一部改良し、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0.5mmメッシュの篩を通して試料とした。

(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)及び池田SS20-D型水平往復振とう機。

(3) 試薬液の調製 1)塩酸抽出液 1ℓ三角フラスコに水5ℓ及び塩酸870mlをメスシリンダーで採り、水を加えて10ℓとして用いた(前報²⁾の塩酸・塩化ランタン抽出液を用いても、分析精度及び正確さには差は認められなかった)。2)分解液 1ℓ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。使用しない時は必ずガラスビンに栓をしてガスを実験室内に出さないこと)。3)標準液 予め重量を求めた100 ml三角フラスコに亜鉛、銅及び鉄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それぞれ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の100ml三角フラスコに、標準原液を0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0mlを検定済みマイクロピペットで正確に採り、塩酸(HCl)を8mlずつ添加し、電子天秤を用いて水を加え、正確に100gとして標準液を調製した(0~5 $\mu\text{g}/\text{ml}$)。4)その他 水は純水を用いた。

定量分析に用いた容器は、濃塩酸1ml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分間加熱し、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整を行った。三角フラスコの濾斗を洗ビンを用いて水洗して取り外し、三角フラスコの熱板を用いて更に約100℃10分間程度加熱した後放冷した。電子天秤を用い液量を約10g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。塩酸抽出液を22.5mlを分注器で正確に添加し、栓を1分間70~80回往復水平振り混ぜ機で約1時間振り混ぜて、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 前報²⁾に従った。

(5) 定量 原子吸光測光装置等々の調製は、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、試料液及び標準液を導入し各元素を測定した。

3 結果

(1) 亜鉛 硫酸・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1に示した。分析精度は、硝酸・過塩素酸分解及び1 M塩酸抽出が良好でCV2~5%であった。分析値は各試料液調製方法間に大差が認められない。玄米と白米中亜鉛濃度を比較すると玄米がやや高かった。

(2) 銅 亜鉛と同様に分析結果を表2に示した。分析精度は、硝酸・過塩素酸分解及び1 M塩酸抽出が良好でCV2~8%であった。分析値は各試料液調製方法間に大差が

表1 亜鉛

(乾物 Zn mg/100 g)

試料	HNO ₃ ・HClO ₄			1M HCl			乾式灰化		
	$\bar{X}$	Sx	CV	$\bar{X}$	Sx	CV	$\bar{X}$	Sx	CV
コシヒカリ 玄米	3.04	0.11	3.6	2.69	0.05	1.9	2.36	0.11	4.7
	2.31	0.12	5.2	2.15	0.06	2.8	1.76	0.12	6.8
ササニシキ 玄米	2.18	0.11	5.0	2.19	0.07	3.2	1.88	0.07	3.7
	1.65	0.08	4.8	1.74	0.05	2.9	1.34	0.11	8.2
アキタコマチ 玄米	2.57	0.13	5.1	2.67	0.08	3.0	2.26	0.10	4.4
	1.96	0.09	4.6	2.13	0.08	3.8	1.73	0.18	10
オオセト 玄米	2.57	0.12	4.7	2.67	0.03	1.1	2.31	0.05	2.2
	1.92	0.08	4.2	1.96	0.05	2.6	1.42	0.10	7.0
ヒメノモチ 玄米	2.62	0.10	3.8	2.63	0.08	3.0	2.24	0.06	2.7
	2.21	0.09	4.1	2.05	0.11	5.4	1.37	0.26	19

注. n=5, $\bar{X}$: 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2 銅

(乾物 Cu mg/100 g)

試料	HNO ₃ ・HClO ₄			1M HCl			乾式灰化		
	$\bar{X}$	Sx	CV	$\bar{X}$	Sx	CV	$\bar{X}$	Sx	CV
コシヒカリ 玄米	0.53	0.02	3.8	0.60	0.03	5.0	0.48	0.03	6.3
	0.49	0.02	4.1	0.38	0.03	7.9	0.32	0.06	19
ササニシキ 玄米	0.72	0.03	4.2	0.71	0.06	8.5	0.64	0.02	3.1
	0.44	0.02	4.5	0.56	0.05	8.9	0.56	0.07	13
アキタコマチ 玄米	0.57	0.02	3.5	0.65	0.02	3.1	0.61	0.02	3.3
	0.40	0.02	5.0	0.53	0.03	5.7	0.41	0.02	4.9
オオセト 玄米	0.47	0.02	4.3	0.48	0.01	2.1	0.46	0.03	6.5
	0.25	0.02	8.0	0.30	0.01	3.3	0.25	0.02	8.0
ヒメノモチ 玄米	0.37	0.02	5.4	0.35	0.03	8.6	0.31	0.01	3.2
	0.23	0.02	8.7	0.27	0.02	7.4	0.16	0.01	6.3

表3 鉄

(乾物 Fe mg/100 g)

試料	HNO ₃ ・HClO ₄			1M HCl			乾式灰化		
	$\bar{X}$	Sx	CV	$\bar{X}$	Sx	CV	$\bar{X}$	Sx	CV
コシヒカリ 玄米	1.67	0.08	4.8	1.32	0.07	5.3	1.50	0.38	25
	1.20	0.05	5.0	0.54	0.05	9.3	0.86	0.11	13
ササニシキ 玄米	1.26	0.05	4.0	1.10	0.02	1.8	1.69	0.17	10
	0.59	0.02	3.4	0.46	0.03	6.5	0.76	0.05	6.6
アキタコマチ 玄米	1.47	0.07	4.8	1.28	0.05	3.9	1.53	0.15	9.8
	0.65	0.03	4.6	0.34	0.02	5.8	0.83	0.08	9.6
オオセト 玄米	1.36	0.06	4.4	1.05	0.04	3.8	1.37	0.07	5.1
	1.01	0.05	5.0	0.33	0.04	12	0.95	0.06	6.3
ヒメノモチ 玄米	1.22	0.06	4.9	1.16	0.05	4.3	1.54	0.20	13
	0.90	0.04	4.4	0.38	0.02	5.3	0.50	0.08	16

認められなかった。玄米と白米中銅を比較すると玄米が高かった。

(3) 鉄 亜鉛と同様に分析結果を表3に示した。分析精度は、硝酸・過塩素酸分解が良好でCV 3~5%であった。分析値は、硝酸・過塩素酸分解と乾式灰化法で一致したが、1M塩酸抽出ではやや低い定量値を示した。

(4) 産地と玄米中亜鉛、銅及び鉄 硝酸・過塩素酸分解液を用いて、16地点の玄米で定量分析を試み、結果を表4

表4 産地と玄米中亜鉛、銅および鉄

(乾物 mg/100 g)

No.	産地	集落	Zn	Cu	Fe
1	秋田県	A	2.18	0.72	1.26
2	山形県	A	2.84	0.56	1.66
3	福島県	A	2.30	0.50	1.69
4	岩手県	A	2.27	0.17	2.26
5		B	2.55	0.40	1.78
6		B	2.03	0.61	1.47
7		B	1.86	0.29	2.16
8		B	2.74	0.25	1.81
9		B	2.98	0.37	3.10
10		C	2.13	0.28	1.95
11		C	2.38	0.31	1.57
12		C	2.38	0.40	1.84
13		C	2.26	0.29	1.41
14		C	2.14	0.29	1.90
15		C	2.48	0.43	1.83
16		C	2.49	0.19	1.52
$\bar{X}$			2.38	0.38	1.83
Sx			0.30	0.15	0.43
CV %			13	39	24

注. 品種 ササニシキ

に示した。採取地点は、16で、定量範囲は亜鉛が1.9~2.8, 銅が0.2~0.7, 鉄が1.3~3.1mg/100g乾物であった。CVは銅が一番大きく39%となり、試料によって明らかに濃度に変化があると考えられる。

4 ま と め

硝酸・過塩素酸分解は分析法として安定した良好な分析値を示した。しかし、硝酸・過塩素酸分解は、簡易でもドラフトを必要とし、また、1M塩酸抽出は迅速さ及び分析精度が良好であるものの、玄米中亜鉛、鉄がやや低い定量値を示し、分析の正確さには疑問が残った。

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) 中島秀治, 高橋健太郎. 1991. 硝酸・過塩素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. 東北農業研究 44: 105-106.
- 3) 作物分析法委員会編. 1975. 鉄, 亜鉛, 栄養診断のための栽培植物分析測定法. 養賢堂. p. 98, p. 112.