

DAHLGREN のリン酸定量法の土壌分析への応用 — I

リン酸吸収力測定法

新 名 謹 之 助⁽¹⁾

1. 序 言

土壌のリン酸吸収力は、わが国ではかなり以前からひんぱんに測定され、実験書にはたいいてい、その測定法が記載されている。リン酸の給源によって測定法を分類すると、(a) リン酸アンモニウムを用いる方法（いわゆる本邦土性調査における方法、略して $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 法¹⁾³⁾⁹⁾、(b) リン酸ナトリウムを用いる方法（略して Na_2HPO_4 法¹⁾⁹⁾、および (c) リン酸を用いる方法（略して H_3PO_4 法⁹⁾）の3種になる。外国では必要性があまりないためか、報文中にこの種の測定値があまりみられないし、実験書にも測定法の記載があるのはまれで、筆者のみたのは、つぎの2種だけである：(d) HOSKING 法²⁰⁾、および (e) BASS-SIELING 法³⁾。

(a)、(b) および (c) の3種の方法は、分析操作上は同一のもので、風乾細土に一定量のリン酸塩またはリン酸の溶液を加え、ときどき振盪しては一定時間放置したのち、乾燥濾過し、濾液の一定量についてリン酸の残量を定量するのである。(d) は、つぎのようにしてリン酸吸収力を測定し、その測定結果を土壌の anion exchange capacity として表現しようとする提案である：土壌を $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液で飽和してから濾過し、アルコールで洗って過剰のリン酸塩を除去し、最後にリン酸塩飽和土壌を NaOH 溶液と煮沸してリン酸塩を溶出し、定容とした溶液の一定分量についてリン酸を定量する。また (e) は、酸性土壌の phosphate-fixing capacity を表現する一手段として考案された方法で、つぎのような間接的経過をとっている¹⁰⁾：土壌をクエン酸溶液と加温してリン酸吸収に関与する Fe と Al を抽出し、土壌を濾別・洗浄したのち、定容とした抽出液の一定分量について Fe と Al の含量をリン酸塩として定量する。すなわち、有機物を分解したのち、pH 3.4~3.5 において KH_2PO_4 溶液で Fe と Al をリン酸塩として沈殿させ、沈殿を濾過・洗浄後 HClO_4 にとかし、定容とした溶液の一定分量中でリン酸を定量するのである。

上記5種の方法のとっているリン酸の定量法について、つぎに略記する：(a) と (b) は、実験書¹⁾³⁾⁹⁾の当該頁に定量操作をまったく指示していないか、してあっても単に別項の容量法によれという程度である。(c) は、容量法による定量操作を詳しく指示している⁹⁾。(d) は、HCl 酸性における SnCl_2 還元による青色のモリブド・リン酸の比色法²⁰⁾；また (e) は、SHERMAN 法、すなわち、 HClO_4 酸性における 1, 2, 4-アミノ・ナフトール・スルホン酸還元による青色のモリブド・リン酸の比色法、を指定している。

この種の分析の試料溶液のリン酸含量は一般にかなり大であるから、従来わが国で大多数の人がおこなってきたように、 P_2O_5 として数 mg ないしは数十 mg のスケールでリン酸の定量をする、いいかえると、

(1) 土壌調査部土壌調査科分析研究室長

容量法ないしは重量法による、のが妥当であると筆者は思う。aliquot factor がきわめて大になり、したがって種々な誤差の代数的な和が拡大される結果、正確さがある程度ぎせいになってもなお、迅速さを重視して比色法によろうとするなら、最近小坂らがこころみたように²¹⁾、黄色のパナド・モリブド・リン酸法によるのが、もっとも安全であると思う。この方法は、リン酸の比色法中もっとも感度がひくく、したがってもっとも多量のリン酸を定量しうるからである。すなわち、それは、最高約 20 ppm P (発色液 50 ml 定容中 P_2O_5 として約 1.1 mg) まで測定可能であって、SHERMAN 法の約 2 倍、HCl 酸性-SnCl₂ 還元法の約 10 倍を測定しうる。

ところで、従来の黄色のモリブド・リン酸アンモニウムという沈殿形を利用する容量法ないしは重量法は、(1・1) に述べる理由の意味で不満足な定量法である。これにあきたらない人によって、モリブド・リン酸キノリニウムという沈殿形を利用する容量法や重量法が、まず肥料関係の分析のために、近年案出され、操作上の 2, 3 の改良をうけてほぼ完成された。この沈殿形は、モリブド・リン酸アンモニウムとことなり、変動しない一定の化学組成をもち、水に対する溶解度が皆無に近いので、容量法ばかりでなく重量法も簡単におこなえる、という理想的なものである。従来法があまりにも古くから普及しているため、この新法は一部の人々によってその優秀性が言及されるだけで、一般にはまだその存在すら注意されていないようにみうけられる。筆者は、従来法にかわるべきものとしてこれを土壤分析に導入したく思い、2, 3 の簡単な補足実験をしたのち、つぎの 2 群の分析法への応用をこころみた：(1) わが国でおこなわれている、(a) $(NH_4)_2HPO_4$ 法、(b) Na_2HPO_4 法、あるいは (c) H_3PO_4 法による土壤のリン酸吸収力測定法；および (2) 本質的には (1) と同様な意味をもつが、表現のことなる (d) HOSKING 法と (e) BASS-SIELING 法。

以下、新法に対比するため従来法の概要をまず記述し、つぎに新法を紹介してから、実験の部にはいる。記述の都合上、HOSKING 法と BASS-SIELING 法の応用は、第 II 報にゆずることにする。

1・1 モリブド・リン酸アンモニウムという沈殿形を利用するリン酸の定量法

1800年代から現在にいたるまで、 P_2O_5 として数 mg から数百 mg のオルト・リン酸を、他のかなり多くの種類の陰陽両イオンから定量的に分離するためには、モリブド・リン酸アンモニウムの黄色沈殿という沈殿形が有効に用いられている。試料溶液中で形成された黄色沈殿の理想的な化学組成は、 $(NH_4)_3[P(Mo_8C_{11})_4] \cdot xHNO_3 \cdot yH_2O$ である。この沈殿形成を阻害するか、または沈殿に混入するおそれのある物質は、 $H_2SO_4 \cdot HCl$ または HF、これらの酸のとくに NH_4 塩、As・V・Se・Te・W・Si・Ti・Zr およびいくつかの有機の化合物である。

この黄色沈殿を間接的あるいは直接的に利用するリン酸の定量法には、つぎの 3 種がある：

(1) 黄色沈殿をさらに NH_4OH にとかし、マグネシア混液法でリン酸マグネシウム・アンモニウムに変換し、ピロ・リン酸マグネシウムとして秤量する重量法²⁰⁾…本法は、 P_2O_5 として 50 mg 前後までのリン酸のもっとも正確な定量法であると従来一般にいわれ、公定法によく採用されているものである。けれども、リン酸マグネシウム・アンモニウムの沈殿形成反応は、単純でなくて副反応をとめないがちであり、沈殿の熟成に長時間を要し、正確には再沈を必要とするうえに、ピロ・リン酸マグネシウム中のリン酸の含量が比較的高い ($P_2O_5/Mg_2P_2O_7=0.6377$) から、本法はいたずらに長時間を要するわりにきわめて正確であるというほどでもない、という人もあって²²⁾、筆者も同感である。

(2) 黄色沈殿を乾燥²¹⁾¹⁸⁾ または灼熱¹⁴⁾して秤量する重量法…秤量形の理想的組成は、乾燥すると

き $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$, 灼熱するとき $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$ である。(1)においては、リン酸がのりなく分離されさえすれば、黄色沈殿の組成がどうであろうと少しもかまわなかったのに対し、(2)においては、秤量形の組成が理想式にできるだけ接近してはいてはならない。この黄色沈殿の本質上、実際の組成は、沈殿形成・洗浄および乾燥あるいは灼熱のしかたに支配され、理想的組成から数%ずれてくる。どちらかという、灼熱法のほうが乾燥法よりも正確度が高い。いずれにしても、秤量形中のリン酸の含量がきわめて低いため $(\text{P}_2\text{O}_5/(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4])=0.03782$, $\text{P}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3=0.03947$, この欠点がかかり相殺されるのはさいわいで、本法は P_2O_5 として 50 mg 前後までのリン酸の定量に有用である。多数の試料を連続的に分析するには、つぎの容量法が適しているが、ごく少数の定量をたまにおこなうなら、この重量法を用いると便利である。

(3) 黄色沈殿を一定過剰の NaOH 標準溶液にとかし、NaOH の過剰を酸標準溶液で逆滴定する容量法¹⁷⁾… 沈殿形成および沈殿の濾過・洗浄までの操作過程は、(2)の重量法と同様であるが、最後の定量を容量法でおこなうため、多数の試料の連続的分析には(2)の重量法よりも便利であるので、本法は各方面で広く用いられている。土壌分析においても、従来もっぱら本法が採用されてきたようであるから、以下にやや詳細に本法の内蔵する問題点を論議しておきたい。

この容量法がリン酸の定量法として正確であるためには、つぎの3つの条件が満足されなければならない：(i) 試料溶液中で形成される沈殿は、理想的組成 $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{HNO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ にできるだけ接近した組成をもつ黄色沈殿だけからなり、他の黄色や白色の Mo 化合物を共沈していないこと；

(ii) 中性の洗液で洗浄することによって分子中から HNO_3 をできるだけおだし、洗浄後の黄色沈殿の組成を、理想的組成 $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ にできるだけ接近させること；(iii) 黄色沈殿のアルカリ溶液を酸で逆滴定するとき、できるだけ適正な中和点を認知すること。

条件(i)の成否を決定するおもな要因は、試料溶液中における沈殿剤(モリブデン酸アンモニウム・硝酸および硝酸アンモニウム)の濃度、沈殿形成ならびに熟成のさいの液温、およびリン酸以外の共存陰陽イオンの影響である。これら要因の内容はほぼ完全に解明された³⁷⁾¹²⁾¹⁵⁾から、これらの点に関して厳格な規定をしている操作法にしたがいさえすれば、条件(i)はほぼ満足される。

(ii)の中性洗液としては、黄色沈殿に対する溶解度が比較的小さいという理由から、 KNO_3 溶液が普通用いられている。けれども、この洗液によっては、 HNO_3 の洗だしが多少とも不完全であるし、また沈殿に吸着されているおそれのあるモリブデン酸の除去が困難である²³⁾。洗液の酸度を試験紙や指示薬で検査することにより、洗浄の進行状況を判断するのが普通であるが、洗液の反応が中性となっても、沈殿が HNO_3 を完全に含まなくなったとは断定できない⁴⁾。単なる沈殿の洗浄ではなく、沈殿形の変換をおこなっているからである。このように、条件(ii)はやや満足されない。

(iii)の中和指示薬としては、フェノールフタレイン(pH9.8 赤色→8.0 無色)が普通用いられているが、終点はあまり鮮鋭ではない。pH8の辺では、モリブデン酸塩はすべて Na_2MoO_4 となり、またリン酸塩の大部分は Na_2HPO_4 となるが、遊離された NH_4OH がこの指示薬に十分影響するほどの塩基であるため、終点があいまいになるのである。遊離の NH_4OH をことごとくアンモニウム塩にまで中和するには、指示薬としてメチル・レッド(pH6.2 黄色→4.2赤色)を用いるべきであるが、フェノールフタレインの脱色点をこえてなお酸を加入してゆくと、pH がゆっくりと減少しながら、モリブデン酸塩の大部分が数種の酸性モリブデン酸錯塩に変形してゆく。したがって、やはりフェノールフタレインを用いざる

をえない。アンモニアの量はモリブデン酸塩の量にくらべて小であるから、導入される誤差はごくわずかである¹⁶⁾。このように、条件(iii)はかろうじて満足されている。

モリブド・リン酸アンモニウムという沈殿形を利用するリン酸定量法についての、筆者の総合的批判は、結局つぎのようである：(a)重量法(1)は、普通いわれているように正確であって信頼度も高いであろうが、かなりの時間とてまを要するから、routine workにはきわめて用いにくい。(b)容量法(3)は、重量法(2)と大差ない精度をもちながら、定量を滴定によっているので、routine workに適している。ただし、古来多くの人の努力によって解明された沈殿形成条件を厳守することによってのみ、黄色沈殿の組成を理想的組成に接近させることが可能となったが、それでもいぜんとして接近にすぎず、しかも沈殿のこの本質的欠陥が、上記条件(ii)の不十分な満足の原因となっていることに留意を要する。現在の最良の操作法でも、最後のリン酸含量の算出に、反応式からもとめられる理想的な係数を用いなくて、実験値からもとめられる経験的な係数を用いることをすすめている¹⁷⁾のは、そのためである。このように標準的な分析法として満足でない条件をそなえているにもかかわらず、黄色沈殿中のリン酸含量がきわめて小であるために(理想的な値でしめすと、 $P_2O_5/(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4] = 0.03782$, $0.1N NaOH \cdot 1ml \equiv 0.3089 mg P_2O_5$)、 P_2O_5 として数mgないし十数mgのリン酸を定量する場合には、操作が簡単なわりには近似的に正確な方法として、この容量法を用いることができる。(c)この種の定量法は改良の余地がもうほとんどなさそうであるから、不満足なら思いきってそれを放棄し、別の形式の定量法にきりかえるほうがよい。

1.2 モリブド・リン酸キノリニウムという沈殿形を利用するリン酸の定量法

1951年に H.N. WILSON²⁴⁾は、アンモニウムのかわりにキノリニウムを導入した、モリブド・リン酸キノリニウムという沈殿形を利用する、あたらしいリン酸の容量法を創案して発表した。この黄色沈殿は、水に対する溶解度が無視しうるほど小であって、濾過してから水で洗浄すると $(C_9H_7N)_3H_3[P(Mo_3O_{10})_4] \cdot H_2O$ 、これを $150 \sim 300^\circ C$ で 20 分間乾燥すると $(C_9H_7N)_3H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ なる組成を正確にもつようになる²⁵⁾。WILSON は、 $150^\circ C$ に達しない温度で乾燥したため、重量法に成功しなかった。従来法と同様、黄色沈殿を一定過剰量の $0.5 N NaOH$ にとかし、過剰の $NaOH$ を $0.5 N HCl$ で滴定した。指示薬としては、チモール・ブルーとフェノールフタレインの混合指示薬を用い、pale green から pale yellow に急変する点を終点とする (pH 約 8.5)。遊離したキノリンは終点を妨害しないほど十分に弱い塩基であるから、終点はきわめて鮮鋭である。WILSON 法では、試料溶液中の NH_4^+ の存在許容量がかなり小で、 NH_4^+ は妨害イオンであるといえるほどであるから、Mo 試薬としてはモリブデン酸ナトリウムを用い、試料溶液中の NH_4^+ はあらかじめ Br_2 水を用いて分解しておく。1954年に WILSON²⁵⁾はさらに、ガラス器や試薬に由来する可溶性のシリカの影響をなくすためと、 NH_4 塩がある程度まで存在してもかまわないようにするため、Mo 試薬にクエン酸を混入することにより、前法を改良した。Mo 試薬としてこんどは、モリブデン酸ナトリウムのかわりに無水モリブデン酸 MoO_3 を $NaOH$ 溶液にとかしたものをを用いた。

1958年に C.H. PERRIN¹⁹⁾は、肥料・animal feeds および food stuffs 中の全リン酸を定量するために、1954年の WILSON 法²⁵⁾を重量法に改変した。濾過坩堝として Gouch 坩堝とグラス・ファイバー製濾紙のくみあわせを用い、 $250^\circ C$ で 30分間乾燥してから秤量するのである。

1962年に S.E. DAHLGREN¹¹⁾は、WILSON と PERRIN の沈殿形成法が、試料溶液に Mo 試薬を加え

て煮沸したのち、キノリン試薬を滴下してゆく2液法であったのを、Mo 試薬とキノリン試薬の混合物を用いる1液法に改変して簡易化し、そのうえなお、試料溶液中の NH_4 塩の存在許容量を著しく増大するために、クエン酸とキノリンのはいった Mo 試薬にアセトンをも混入し、Quimociac 試薬とよんだ。定量法としては、WILSON 法の系統の容量法と PERRIN 法の系統の重量法の、両法をしめした。重量法では、濾過坩堝として磁製濾過坩堝を用い、坩堝加熱用の恒温アルミ・ブロックを考案して用いている。

1・3 リン酸定量法の選定

筆者は、まず PERRIN 法を追試してみて、モリブド・リン酸キノリニウムの場合は、モリブド・リン酸アンモニウムの場合とことなり、つぎのいくつかの事由から、簡易・迅速・正確の点で容量法より重量法のほうがすぐれていると思った：(1)沈殿の濾過・洗浄がきわめて簡単である。すなわち、沈殿は、器壁やガラス棒にほとんど固着しないから、洗瓶からの水流だけで坩堝へのうつし入れができ、ポリース・マンを使用する必要はほとんどない。また洗浄は、水による単なる洗浄で、沈殿形の変換をとまわらない。(2)沈殿の濾過・洗浄までの操作は、重量法も容量法も大差ない。(3)PERRIN の用いた Gooch 坩堝とガラス・ファイバー製濾紙のくみあわせは、恒量性が白金坩堝のそれに近いほどよい(2・1参照)。(4)重量法では、乾燥後放冷して秤量するだけで定量がおわり、容量法におけるように、沈殿のアルカリ溶液を空気中でとりあつかうことにもとづく誤差と、滴定に関するすべての誤差とから開放される。

つぎに DAHLGREN 法を追試してみて、(1)沈殿形成が1液法なので、PERRIN 法より簡便であること；(2)試料溶液中の NH_4^+ の存在許容量が PERRIN 法よりずっと大きいので、分析上応用範囲が広いこと；(3)PERRIN 法よりかすかに大きな定量値を与えること(2・2参照)；(4)磁製濾過坩堝は、筆者の用いた国産品では、洗浄にしにくく、また恒量性があまりよくないので、用いないことにし、PERRIN の Gooch 坩堝を用いざるをえなかったこと；および(5)坩堝加熱用アルミ・ブロックをわざわざ用意する必要はなく、PERRIN 法のように電気恒温乾燥器で十分であること、をみとめた。

以上の結果筆者は、試料溶液が NH_4^+ をまったく含まないか、ごく少量しか含まないことがわかっている場合は、PERRIN 法のほうがより正確であると思うけれども、土壌分析へ応用するのに、 NH_4^+ の存在量を顧慮することなく、一法を選定するとするなら、DAHLGREN 法をとるほうが便利であると思った。

2. 補 足 実 験

2・1 PERRIN の Gooch 坩堝の恒量性

PERRIN¹⁹⁾ は Coors No. 4 の Gooch 坩堝と Reeve Angel & Co. 製ガラス・ファイバー濾紙(径 2.4cm)を用いているが、筆者は C.C. 印 Gooch 坩堝 No. 3 と径 2.1~2.2cm の円形にきった W. & R. Balston Ltd. 製の Whatman Glass Paper (GF/A)を用いた。つぎのようにして、その恒量性を検査してみた：Gooch 坩堝中に濾紙をおき、水でしめしてその位置をさだめてから、数十 ml の水を吸引濾過したのち、坩堝の外側をぬぐい、磁製平皿にのせる。250°C の電気恒温乾燥器中に平皿をいれ、250°C に達してから20分後に皿ごととりだし、アルミナ・デシケイター中で放冷してから秤量する (W_1 , g)。同様に、もう1回水を吸引濾過してから乾燥し、放冷後秤量する (W_2 , g)。一例を表示すると、

坩 埚 番 号	W ₁ , g	W ₂ , g	W ₁ -W ₂ , mg
6	14.8417	14.8415	0.2
21	14.9697	14.9697	0
23	17.4019	17.4017	0.2
34	15.2825	15.2826	-0.1
37	15.2993	15.2995	-0.2
63	15.9135	15.9132	0.3
65	14.7696	14.7694	0.2
68	15.6131	15.6133	-0.2
74	14.8352	14.8350	0.2

この結果は、この乾燥温度で使用するとき、PERRIN の Gooch 坩埚が、灼熱された白金坩埚にかなり近い程度の、良好な恒量性をもつことをしめしている。筆者は、DAHLGREN 法においても、この濾過器を用いることにした。

2・2 PERRIN 法と DAHLGREN 法の比較

2種の 0.035M リン酸塩溶液について、両法を比較してみた。KH₂PO₄ 標準溶液は、リン酸一カリウム（和光純薬特級，min. assay : 99.5%）を磨砕し、130~140°C で 2 時間乾燥したものを 4.7997 g を水にとかし、1 l メス・フラスコ（20°C において 1000.2 ml 容）中で水でうすめ、7.6°C において定容としてつくった。(NH₄)₂HPO₄ 標準溶液は、リン酸二アンモニウム（和光純薬特級，min. assay : 97.0%）を乾燥することなく 4.6557 g とり、同じメス・フラスコを用い、7.2°C において定容としてつくった。各リン酸塩溶液 20-ml aliquots をわけとって試料溶液とした。PERRIN 法のときは、水 180ml でうすめ、クエン酸のはいった Mo 試薬 100ml を加え、しずかに 3 分間煮沸したのち、ただちにビュレットからキノリン溶液 50ml を加える。よく攪拌しながら、最初の数 ml は滴々加入し、それからゆっくりと stream をなして加える。ときどき攪拌しながら 5 分間放置したのち、室温になるまで水冷し、沈殿を濾過洗浄する。また DAHLGREN 法のときは、水 80ml でうすめ、Quimociac 試薬 100ml を加えてから (3・3・3) に記述するように操作し、沈殿を形成・濾過・洗浄する。どちらの方法においても、坩埚は 250°C において 20 分間乾燥した。別に、PERRIN 法では水 200ml・DAHLGREN 法では水 100ml について、リン酸塩溶液の場合とまったく同様に操作し、それぞれの試薬ブランク値を測定する。どちらの方法においても、両リン酸塩溶液および水について 3 回ずつ分析をおこない、それぞれ前者の算術平均値から後者の算術平均値をさしひいた値をもとめ、P₂O₅ の mg 数に換算した。ブランク値は、特にキノリンの品質の影響をもっとも多くうけるようで、筆者の場合は、PERRIN 法で平均 1.1mg、DAHLGREN 法で 0mg あった。結果を表示すると、

	KH ₂ PO ₄	(NH ₄) ₂ HPO ₄
	P ₂ O ₅ 含量, mg	
計 算 値	50.03 ₃	50.06 ₄
PERRIN 法	49.99 ₉	49.93 ₁
DAHLGREN 法	50.08 ₆	49.99 ₆

上表で計算値というのは、原試薬が 100% 純粋であると仮定して、秤取量から算出した値である。測定値のほうが正確であるとして、原試薬の % 純度を逆算すると、

	KH ₂ PO ₄	(NH ₄) ₂ HPO ₄
	%純度	
PERRIN 法	99.93	99.73
DAHLGREN 法	100.1	99.86

PERRIN 法のほうが妥当な値を与えているように思われるから、PERRIN 法を基準とすると、DAHLGREN 法はK塩および NH₄ 塩についてそれぞれ 0.1%および 0.1%大きな定量値を与えた。

2・3 HClO₄ 処理および Fe³⁺ や Al³⁺ の共存の影響

土壌抽出液中の腐植を分解すると同時に、ケイ酸を不溶性にするため、HNO₃-HClO₄ 処理をおこないたいから、HClO₄ 処理の影響をしらべた。HClO₄ が発煙しだせば、HNO₃ はほとんどあるいはまったく無くなるから、この検査には HNO₃ は共用しなかった。また、ここで対象とする土壌抽出液中にはたいてい、腐植と結合した形で溶出したり、直接溶出したりして、多少の Fe³⁺ や Al³⁺ が存在している。従来のモリブド・リン酸アンモニウムと同様、モリブド・リン酸キノリニウムの沈殿形成も、かなり多量の Fe³⁺ や Al³⁺ が共存しても、その妨害をあまりうけないことが知られているけれども、HClO₄ 処理とくみあわせて共存の影響の程度を再確認したいと思った。

試料溶液に 60% HClO₄ 3ml を加え、ホット・プレート上で蒸発し、重い濃密な白煙がでてきたらすぐ、ガラス三角架を除去して時計皿でピーカーをおおい、約 6 分間発煙しつづける。放冷したのち、水約 20ml を加えて煮沸するまで加熱する。これまでの操作を HClO₄ 処理ということにする。黄色沈殿形成にさいし水 80ml を加え、以後 (2・2) に記述した DAHLGREN 法の操作にしたがう。試料溶液としては、つぎの 4 種を用いた：1) と 2) …水 20 ml, 3) と 4) …0.035 M KH₂PO₄ の 20-ml aliquots, 5) 0.035M KH₂PO₄ の 20-ml aliquots+0.1M Fe(NO₃)₃ の 50ml, および 6) 0.035M KH₂PO₄ の 20-ml aliquots + 0.1M Al(NO₃)₃ の 50ml。Fe(NO₃)₃ は、JIS 特級の硝酸第二鉄がもとめられないので、鉄アラム溶液から NH₄OH で再沈した含水酸化鉄を HNO₃ にとかしてつくった。5) と 6) の試料溶液の場合には、塩の量が多いので、HClO₄ との発煙のさい残査が乾涸しそうになったから、HClO₄ を 2ml 追加し、合計 5ml を用いた。3 回の分析の平均値の一例をしめすと、

添 加 物	HClO ₄ 処理の有無	P ₂ O ₅ 定量値 mg	3) を基準にした 回収率, %
1) —	無	0	
2) —	有	0	
3) —	無	50.61 ₇	100.0
4) —	有	50.64 ₃	100.0 ₅
5) 5m mol Fe ³⁺	有	50.66 ₆	100.1 ₀
6) 5m mol Al ³⁺	有	50.64 ₀	100.0 ₄

HClO₄ 処理と添加物は、定量値をきわめて少し高くするという影響を与えるが、われわれの目的のためには、その程度は無視されるほど小さいと思われる。なお Fe³⁺ や Al³⁺ の共存の影響については、別に 5m mol 以下の段階的量の添加による影響もしらべてみたが、P₂O₅ の定量値は、Fe³⁺ のときは添加量の増すとともに漸増し、Al³⁺ のときは 1m mol 辺まで添加量の増すとともに漸増し、そののち漸減する傾向のあることをみとめた。

3. リン酸吸収力測定法

以上の補足実験の結果についての考察と、数回の試行実験についての経験とから、リン酸吸収力の測定における、土壌抽出液中のリン酸の定量に、DAHLGREN法を応用する操作法を確立したので、以下にそれを記述する。わが国でおこなわれている3種の方法、すなわち、(a) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 法・(b) Na_2HPO_4 法および(c) H_3PO_4 法を、測定例がもっとも多いと思われる $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 法で代表し、それについての操作法を記述するが、他の2種の土壌抽出液の場合も、 HClO_4 処理からあとは、まったく同様に操作しようである。

3・1 試薬

試薬は特にことわらないかぎり JIS 特級品を用い、水は蒸留水または脱イオン水を用いるものとする。

(1) 2.5% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, pH 7 …リン酸二アンモニウム 25g を水約 700ml にとかし(筆者の用いた和光純薬製品では pH 約 8.2 となった)、ガラス電極 pH 計とリン酸を用いて pH を 7.0 に調節する(筆者の場合、2ml 前後のリン酸を要した)。1l メス・フラスコ中へうつし入れ、水で大体標線までうすめたのち、ポリエチレン瓶中に保存する。使用のさいは、標準溶液と同様に取り扱い、 P_2O_5 含量は、調製のつど、(3・3) に述べるようにして測定する。

(2) HNO_3 (比重 1.40 または 1.38) …特にことわらないで濃硝酸を購入すると、比重 1.38 のものを納入されるのが普通のようなのである。Quimociac 試薬の処方中の HNO_3 の量は、原報では比重 1.40 の硝酸についてしめされているので、筆者は比重 1.38 の硝酸に換算した値をも併記しておいた。端数があるて厄介だと思ふ人は、特に比重 1.40 の硝酸を購入して用いるとよい。

(3) HClO_4 (60%)

(4) キノリン…筆者は和光純薬製特級品を用いたが、(2・2) に既述のように、本品は DAHLGREN 法においてはほとんど 0 のブランク値を与えた。やや高価であるが(昭和 39 年なかば現在で、500g 約 7,000円)、本法におけるもっとも重要な試薬であるので、本品を用いることをすすめる。

(5) アセトン…1級品を 14kg 缶でもとめ、前処理なしで1回蒸溜しなおしたものをを用いる。

(6) Quimociac 試薬…i) モリブデン酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 140g に水 250ml を加え、ビーカーに時計皿のふたをし、ときどき攪拌しながら、アスベスト付き金網上で小炎で加熱する。かすかに白濁はしているが、白色の沈析物がなくなったとき、溶解したとみなす。ii) クエン酸 $\text{HO}_2\text{C}(\text{HO})\text{C}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 120g を 2l フラスコにいれ、水 200ml を加えて加熱溶解し、 HNO_3 (比重 1.40) 470ml (比重 1.38 の硝酸なら 508ml) を加える。iii) 水 150ml に HNO_3 (比重 1.40) 70ml (比重 1.38 の硝酸なら 76ml) を加えてから、キノリン 10ml を加える。溶液 i) を溶液 ii) 中へ swirlしながら注入し、それからこの混合液中へ溶液 iii) を加入する。2l フラスコに 100ml ビーカーの蓋をし、たとえば実験台下の戸棚内のようなところに、1夜放置する。それから東洋濾紙 No. 6, 15cm で濾過し、濾液は 2l メス・フラスコにうける。やや長時間を要するが、全量濾過しおわったら、濾紙を洗うことなく漏斗を除去し、アセトン 560ml を加え、swirl してまぜてから水で標線までうすめる。アセトンの混入により、液全体が少し混濁することがあるが、時間がたてば透明となる。2l 褐色ポリエチレン瓶中に保存し、調製後1週間以内に使用してしまう。試薬それ自身は安定であるが、ポリエチレンがこ

アセトンやこい硝酸にはおさされるから、本試薬中ではどちらも約4倍にうすめられているとはいえ、本試薬をその容器中に長時間放置するのは、瓶が破裂するおそれがある、望ましくない。室温の高いときは、なおさらである。したがって、最高室温が30°Cをこえる日の連続する盛夏時や、1週間以上も放置しておく場合は、褐色ガラス共栓瓶を用いるほうが機械的に安全である。ただし、ガラス瓶を用いると、本試薬に対してリン酸と同様に行動する、ケイ酸が溶出するおそれは十分にあり得る。Quimociac 試薬の試薬ブランク値は、時計皿でふたをした少なくとも2個の300-ml コニカル・ピーカー中で、 HClO_4 3ml ずつを約6分間発煙したのち、水を加えて100mlとした溶液にこの試薬100ml ずつを加え、試料溶液や標準用溶液とまったく同様に、(3・3・3)にしたがって操作して平均値をもとめる。試薬溶液を調製するごとに、この測定をおこなうのが当然であるけれども、筆者の用いた試薬の場合は、水だけのときも、 HClO_4 + 水のときも、毎回ほとんど0であったので(2・2と2・3参照)、ときどきcheckする程度でよいと思っただけである。ただし、特にキノリンやモリブデン酸ナトリウムのあたらしい瓶の封をきって用いるときは、ブランク値をもとめなおすほうが安全である。各人自己の用いる試薬について、最初によく検査する必要がある。

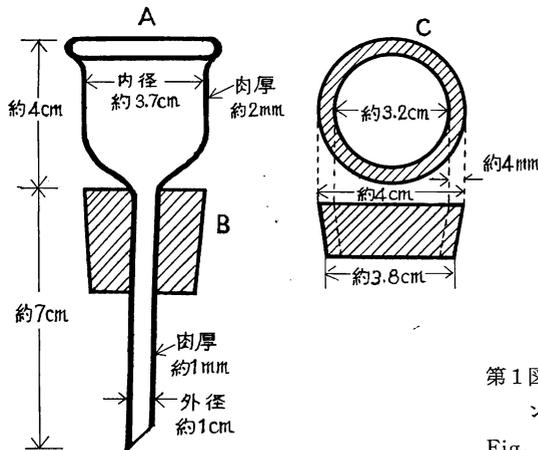
(7) 活性アルミナ…住友化学製 DT-6。デシケイター用の錠剤型乾燥剤で、500g 包装瓶中に青色の湿度指示薬を含むもの数粒を混じている。再生温度は250°Cである。すなわち、デシケイター中で青色がうすれたりみえなくなってきたら、平底蒸発皿にうつし、250°Cの電気定温乾燥器内で青色が回復するまで乾燥し、平皿を別のデシケイター中で放冷したのち、もとのデシケイター中につめもどす。

3・2 装置と器具

(1) PERRIN の Gooch 坩堝…(2・1) 参照。Gooch 坩堝には、篩板はいらない。Whatman Glass Paper は、径7cm または 5.5cm のものをもとめて、径 2.1~2.2cm の円形をなるべく経済的にきりぬいて用いた(日本代理店離合社が輸入・販売していて、昭和39年なかば現在で、径 5.5cm のもの 100枚で約 3,000 円)。風袋のもとめかたは、(2・1) の W_1 の秤量法と同様。定量に使用したのち、坩堝を洗うには、つぎのようにする：沈殿と濾紙を除去し、ガーゼかヘチマの切片にクレンザーをつけ、ていねいに坩堝の内外をこする。水洗してみてもきれいになっていたら、蒸留水で洗ってから伏せてかわかす。水洗してみても、沈殿がなお固着しているときは(特に底板のへりに注意)、(1:1) NH_4OH 中にしばらく浸しておく、沈殿はきれいに溶解する。このときは、やや大量の水で洗ってから、同様にしてかわかす。

(2) アルミナ・デシケイター…中板の径 18cm の普通のデシケイター中に、乾燥剤として活性アルミナ(3・1の(7))をいれたもの。多数の試料について測定をおこなうには、坩堝10個ずつを組にしたもの2, 3組を用意し、各組を径 16cm の平皿蒸発皿にのせ、皿ごと、電気定温乾燥器中で加熱したのち、このデシケイター内で放冷するとよい。加熱中は、皿に径 15cm または 18cm の時計皿をかぶせ、坩堝中にゴミのはいるのをふせぐ。

(3) 吸引濾過装置…第1図参照。ゴム栓Bを介して500-ml 吸引瓶(濾過瓶)に、ガラス製坩堝ホルダーAをつける。坩堝の底部が約5mmつきでるように、坩堝をゴム・リングCにはめてから、リングをホルダーの口にはめこむ。Cは、ゴム栓(ハナキ13番)の上部を厚さ約1.5cmにきり、径2cmのコルク・ローラーで孔をあけたのち、ヤスリで肉厚約4mmのリングに仕上げたものである。このような吸引濾過装置を真空用厚肉ゴム管で水流ポンプへつないで、吸引濾過をおこなう。



- A ガラス製ホルダー (Glass holder or Gooch funnel)
- B ゴム栓 (Rubber stopper to be attached to 500-ml suction flask)
- C ゴム・リング (Rubber ring to hold Gooch crucible having filtering mat of glass fiber filter paper instead of asbestos and perforated porcelain plate)

第 1 図 Gooch 坩堝のホルダーと ゴム・リング

Fig. 1 Filtering assembly.

(4) 電気定温乾燥器…最高温度 300°C まで加熱しうる、バイメタル自動温度調節器つきの市販品。

3.3 操作法

3.3.1 土壌のリン酸吸収処理

200-ml 三角フラスコ中に、風乾細土 25g を秤取する。秤取のしかたは、i) 三角フラスコの風乾風袋をはかってから、上皿天秤で細土約 25g を秤取してフラスコ中へうつし入れ、全量をはかる、または、ii) 薬包紙+細土を秤量し、注意して細土を三角フラスコにうつし入れ、薬包紙+痕跡の試料を秤量する、のどちらによってもよい。直示天秤による秤取量の値を、計算のさい、四捨五入して 1 mg の位にまらめる。試料 1 点について、少なくとも 2 個ずつ秤取する。三角フラスコに 2.5% (NH₄)₂HPO₄, pH 7 の 50 ml をピペットで加入し、ゴム栓をし、ときどき swirl して 24 時間放置する。それから、東洋濾紙 No. 6, 12.5cm または 15cm で“乾燥濾過”し、P₂O₅ として 50mg 前後を含むが、70 mg 以上は含まない(モリブド・リン酸キノリニウムとしては、それぞれ約 1.56 g と 2.18 g)、濾液の一定分量を 200-ml ビーカー中にピペットでとりわける。同時に標定のため、200ml ビーカー 3 個中に、2.5%(NH₄)₂HPO₄, pH 7 の 4 ml ずつを、オストワルドの短型ピペットでとりわける。標定はもちろん、(NH₄)₂HPO₄ 標準溶液を新調したときにだけおこなえばよい。

3.3.2 土壌抽出液の HClO₄ 処理

200-ml ビーカー中の試料溶液に 60% HClO₄ 3ml を駒込ピペットで加え、ガラス三角架を挿入して時計皿のふたをもちあげ、ビーカーをドラフト内またはフード下のホット・プレート上で加熱する。HClO₄ の重い白煙がではじめたら、ただちに三角架を除去してビーカーを時計皿で直接おおい、HNO₃ 4 ml を駒込ピペットでビーカーの口ばしから加入する。ピペットの先端は、口ばしにわずかにふれるだけとし、ビーカー中に深く挿入してはいけない。加熱しつづけると、腐植の質と量のいかんにより程度の差はあるが、HNO₃ との激しい発泡反応がおこる。発泡が大体しずまったとき、液が褐色味をほとんどおびない橙赤色ないし橙色になっていけばよいが、なお褐色味をおびているときは、HNO₃ を 2 ml ずつ追加しては加熱しつづける。HNO₃ 処理が大体おわったビーカーは、加熱をつよめると、液がやがて淡黄色になり、HClO₄ の重い濃密な白煙がビーカー内にたちこめるようになる。このようになってから、なお約 6 分間加熱・発煙しつづけると、液は一般にきわめてうすい黄色をおびるようになるが、ときに無色に近く

なることもある。ホット・プレートからおろして放冷する。ホット・プレート上の加熱は、ホット・プレートに温度調節スイッチが2、3個ついているなら、一端を HClO_4 の発煙温度 170°C 辺に、他端を 120°C 辺に調節しておき、水分と HNO_3 の蒸発は低温のほうでおこない、漸次高温のほうにビーカーを移動してゆくようにするとよい。

ひきつづき、放冷したビーカーに水約 20ml を加え、アスベスト金網上で加熱して煮沸する。東洋濾紙 No. 5A, 5.5cm で濾過し、洗瓶からの熱湯でビーカーを濾紙中へ洗いこみ、濾液と洗液は 300-ml コニカル・ビーカーにうける。もとのビーカー中のゼリー状の沈殿(シリカ)は、よく洗いさえすれば、定量的に濾紙中へうつしいれるにおよばない。 300-ml コニカル・ビーカーには約 100ml 容のところに標線をつけておき、濾液と洗液の全容は標線をこえないようにする。目安目盛はあまりあてにならないから、ビーカーに実際水をいれてみて、標線をつけなおさなければいけない。

HClO_4 処理と同日に溶解・濾過をおこなえないときは、他日溶解・濾過する直前に、時計皿のふたをしたままビーカーをホット・プレート上で加熱し、1、2分間発煙しなおしてシリカの脱水を完全にする。

標定用にとりわけた 4ml の $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 洗液も、試料溶液とまったく同様に $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 処理をおこなうが、腐植を含まないから、処理ははやくおわり、発煙するときの液は無色で NH_4ClO_4 の無色針状結晶を含む。

3・3・3 DAHLGREN 法によるリン酸の定量

ドラフト内またはフード下のホット・プレート上にアスベスト金網をならべ、金網上で $80^\circ\sim 100^\circ\text{C}$ になるよう、電熱を調節しておく。 300-ml コニカル・ビーカー中の溶液を水で標線までうすめて全容約 100ml とし、Quimociac 試薬 100ml をメス・シリンダーからしずかに入し、攪拌または振盪することなく時計皿でふたをする。多数の定量をおこなうには、一度にとりあつかうビーカーの数を10個ずつにすると、操作上便利である。ビーカーをなるべくしずかに金網上にのせ、液が simmer する、すなわち、ブツブツとしずかに発泡するまであため (75°C 辺)、この温度に約30分間たもつ。リン酸を含む溶液に試薬を加入したては、黄白色に乳濁するだけであるが、金網上で熱せられると沈殿が凝結しはじめ、液が simmer するようになると沈殿は大部分沈析してしまい、上液が透明になってくる。電熱を最低に調節してもなお温度が高くなりすぎ、発泡が少しはげしくなるようであったら、電源を適宜断続するとよい。30分間たったら、ビーカーをホット・プレートからおろして放冷し、手でもてるようになったら、冷却中3、4回ビーカーを swirl する。

(3・2)の(1)と(2)に記述したようにして、沈殿形成の前日に Gooch 坩堝の風袋をもとめておく。(3・2)の(3)に記述したようにして、坩堝を吸引濾過装置につけて吸引濾過の用意ができれば、ガラス棒をつかってコニカル・ビーカー中の上液を濾過し、沈殿の主部はビーカー中にのこす。毎回約 30ml の水を用い、傾瀉法により沈殿を6回洗う。沈殿を坩堝外にとばさないよう注意しながら、ビーカー中の沈殿を洗瓶からの水の jet で坩堝中へうつしいれる。洗瓶からの水でビーカーと棒を洗いこんだのち、坩堝の内壁を洗いおとしながら沈殿を4回洗い、毎回沈殿を suck dry する。ポリース・マンをつかわなくても水流だけで、ビーカーと棒から沈殿がきれいに除去されるはずであるが、念のため、光にすかして点検する。坩堝10個中に沈殿を濾過しおわったら、もとの順序どおり坩堝を平皿中に配置し、大きな時計皿でおおって、 250°C に調節してある電気定温乾燥器の網棚上にのせ、 250°C に回復するのをまてから、20分間加熱・乾燥する。時計皿を除去してから、平皿ごとアルミナ・デンケイター中にいれ、天秤

第1表 黒色土壌のり

Table 1. Measurement of phosphate absorbing capacity of

土 壌 試 料 Soil sample		黄色沈殿の 乾 燥 重 Dried ppt. in a Gooch crucible, w_2 g	黄色沈殿中 の P_2O_5 P_2O_5 in the dried ppt., mg	乾燥濾液のわ けとりの割合 Aliquot factor, v ml / 50 ml	吸収されなかつ たリン酸の P_2O_5 としての全量 Total phosphate as P_2O_5 not absorbed by soil, B mg
番号 No.	採 取 地 Location				
1	河 西 Kasai, Hokkaido	1.4395	46.16 ₉	15/50	153.9 ₀
		1.4294	45.84 ₅		152.8 ₂
2	美 利 別 Miribetsu, Hokkaido	1.3508	43.32 ₄	15/50	144.4 ₁
		1.3301	42.66 ₀		142.2 ₀
3	岩 手 山 Iwateyama, Iwate prefecture	1.1793	37.82 ₃	5/50	378.2 ₃
		1.1758	37.71 ₂		377.1 ₂
4	鷹 ノ 巢 Takanosu, Akita prefecture	1.9786	63.46 ₀	15/50	211.5 ₃
		1.9861	63.70 ₀		212.3 ₄
5	野 辺 地 Noheji, Aomori prefecture	1.9852	63.67 ₁	15/50	212.2 ₄
		1.9795	63.48 ₉		211.6 ₃
6	今 市 Imaichi, Tochigi prefecture	0.7947	25.48 ₈	15/50	84.96 ₂
		0.7816	25.06 ₈		83.56 ₀
7	塩 野 Shiono, Nagano prefecture	1.5009	48.13 ₈	10/50	240.6 ₉
		1.5016	48.16 ₀		240.8 ₀
8	本 栖 Motosu, Yamanashi prefecture	0.3951	12.67 ₂	10/50**	63.36 ₀
		0.3994	12.81 ₀		64.05 ₀
9	御 代 田 Miyota, Nagano prefecture	1.5495	49.69 ₇	10/50	248.4 ₈
		1.5439	49.51 ₈		247.5 ₉
10	野 辺 山 Nobeyama, Nagano prefecture	1.1357	36.42 ₆	15/50	121.4 ₂
		1.1302	36.24 ₉		120.8 ₃
11	阿 蘇 Aso, Kumamoto prefecture	1.2550	40.25 ₁	15/50	134.1 ₇
		1.2480	40.02 ₆		133.4 ₂
12	久 住 Kujū, Ōita prefecture	1.2152	38.97 ₅	20/50	97.43 ₈
		1.2125	38.88 ₈		97.22 ₀

* 802.9₈ mg は w_1 の 2.0029, 2.0029 および 2.0030 の平均 2.0029 mg ; 803.0₂ mg は w_1 の 2.0060 の平均 2.0060 mg から, (3・3・4) の (2) 式によってそれぞれ算出した。

** 乾燥濾液の 10-ml aliquot がかりうじてとれた。

リン酸吸収力測定例

some black soils in Japan by the proposed method.

標定値 P ₂ O ₅ content of 50-ml aliq. of 2.5% Amm. phosphate soln. at pH 7, Amg*	吸収されたリン酸の P ₂ O ₅ としての量 Phosphate as P ₂ O ₅ absorbed by soil, (A-B) mg	風乾細土秤取量 Weight of air-dried soil (<2mm), W g	リン酸吸収係数 Phosphate absorption coefficient, mg P ₂ O ₅ per 100g air-dried soil	リン酸吸収力 Phosphate absorbing capacity, m mol P ₂ O ₅ per 100g air-dried soil	測定時の含水率 Hygroscopic water at the time of the measurement, %
803.0 ₂	649.1 ₂	25.026	2594	18.2 ₇	14.33
	650.2 ₀	25.041	2597	18.2 ₉	
//	658.6 ₁	25.048	2629	18.5 ₂	18.16
	660.8 ₂	25.102	2633	18.5 ₅	
802.9 ₈	424.7 ₅	25.104	1692	11.9 ₂	6.38 ₆
	425.8 ₆	25.147	1694	11.9 ₃	
803.0 ₂	591.4 ₉	25.115	2355	16.5 ₉	12.14
	590.6 ₈	25.105	2353	16.5 ₇	
//	590.7 ₈	25.059	2358	16.6 ₁	13.26
	591.3 ₉	25.054	2360	16.6 ₃	
//	718.0 ₆	24.980	2875	20.2 ₅	32.70
	719.4 ₆	24.999	2878	20.2 ₇	
804.2 ₃	563.5 ₄	25.000	2254	15.8 ₈	12.20
	563.4 ₃	24.997	2254	15.8 ₃	
//	740.8 ₇	25.040	2959	20.8 ₄	18.73
	740.1 ₇	25.039	2956	20.8 ₂	
803.0 ₂	554.5 ₄	25.118	2208	15.5 ₅	10.69
	555.4 ₃	25.141	2209	15.5 ₆	
802.9 ₈	681.5 ₆	25.015	2725	19.1 ₉	27.15
	682.1 ₅	25.039	2724	19.1 ₉	
804.2 ₃	670.0 ₆	25.017	2678	18.8 ₇	15.29
	670.8 ₁	25.023	2681	18.8 ₃	
803.0 ₂	705.5 ₈	25.007	2822	19.8 ₈	33.94
	705.8 ₀	25.012	2822	19.8 ₈	

2.0031, 2.0028 および 2.0030 の平均 2.0030 mg ; 804.2₃ mg は w₁ の 2.0060, 2.0061 および

室内で 50 分間前後放冷する。放冷時間は、デンケイターの大きさ・放冷する坩堝の数などが一定なら、室温によって変化するのが当然であるが、ある期間中は一定にする。坩堝の秤量は、つねに風袋をはかったときの順序どおりにおこなう。直示天秤による 0.1mg の位までの秤量値から、風袋の秤量値と試薬ブランク値の和を差し引いた値を、沈殿の量とする。標定用溶液についてのその値を w_1 g とし、試料溶液についてのその値を w_2 g とする。

3・3・4 計 算

(1) P_2O_5 としての換算係数：

$$1/2 P_2O_5 / (C_9H_7N)_3H_3[P(Mo_8O_{10})_4] = 70.975 / 2212.9 = 0.032073$$

(2) 2.5%(NH_4) $_2$ HPO $_4$, pH 7 の 50-ml aliquot 中の P_2O_5 の量 (標定値), A mg :

$$A \text{ (mg)} = w_1 \text{ (g)} \times 1000 \times 0.032073 \times \frac{50 \text{ (ml)}}{4 \text{ (ml)}}$$

$$\log \left(32.073 \times \frac{50}{4} \right) = 2.60305$$

(3) 土壤に吸収されなかったリン酸の P_2O_5 としての全量, B mg :

$$B \text{ (mg)} = w_2 \text{ (g)} \times 1000 \times 0.032073 \times \frac{50 \text{ (ml)}}{v \text{ (ml)}}$$

v …乾燥濾液の分取量

$$\log (32.073 \times 50) = 3.20511$$

(4) 結果の表示法：

i) リン酸吸収係数 (mg P_2O_5 /風乾土 100g) = $(A - B) \times \frac{100}{W}$

W …秤取した風乾細土の量 (約 25 g を精秤し, 値を 1 mg の位にまるめたもの)

ii) リン酸吸収力 (m mol P_2O_5 /100g 風乾土) = $\frac{A - B}{141.95} \times \frac{100}{W}$ …筆者提案

$$\log (100 \div 141.95) = 2 - 2.15214 = \bar{1}.84786$$

乾燥濾過をおこなう分析法であるから、風乾土について結果を表示するのが合理的であると思われるが、たとえば文献21)におけるように、(4) i) 式の W のかわりに、別に測定した乾燥係数 (=乾燥重/風乾重) を W にかけて値を用い、形式的に乾燥土について表示する人もある。結果の表示法と表示された値の評価については、分析化学の見地からであるが、考察の項で論議することにする (5・2 参照)。

4. リン酸吸収力測定例

土壤試料は、松井光瑠技官 (現・東北支場育林部長) が収集した黒色土壤 12 種である。これら土壤は、ポット試験の栽培用土にするため、表層 10cm ほどを除去して採取した、主として A $_2$ 層からなるもので、大量をナマ土として保存してある。本実験のため数百 g ずつをわけ、風乾細土を調製して分析試料とした。

(3・3・1)~(3・3・3) の操作法にしたがってこれら試料を分析し、(3・3・4) にしたがってリン酸吸収力を算出した。結果を第 1 表にしめす。

5. 考 察

序言と補足実験の項に肝要なことはすでに述べてあるので、補足的な事項だけを以下に記述する。

5.1 乾燥濾液の分取量について

DAHLGREN のリン酸定量法 (3.3.3) は、試料溶液中の P_2O_5 含量が約 50mg (黄色沈殿として約 1.56g) ある場合を想定してくみだてられたもので、リン酸含量の上限だけ P_2O_5 として 70 mg (黄色沈殿として約 2.18g) を決してこえないことという制限をつけている。(NH₄)₂HPO₄ 標準溶液の 4-ml aliquot についての定量値は、大体黄色沈殿として 2.000~2.010g の間にあるはずであるから、この限度内に十分おさまる。下限には特に制限をもうけていないが、筆者としては、なるべくなら黄色沈殿として 1g (P_2O_5 として約 32 mg) 以上になるほうがよいと思う。結局、黄色沈殿として 1g 以上 2g 以下になるよう、乾燥濾液の一定分量をわけとりたい。リン酸吸収力の大きそうな試料のときは大容を、吸収力の小さそうな試料のときは小容をとればよい、ということは自明であるけれども、(5.2) に述べるように、吸収力の数値には試料の含水率も大なり小なり関係するので、吸収力がいくらくらいなら分取量何 ml という基準も明示しにくい。第 1 表中の v の値は、幾分の参考となろう。まったく見当がつかないときは、たとえば、吸収力が大きそうなら 10ml、吸収力があまり大きくなさそうなら 5ml、をとりわけるといようにして試行するほかない。濾液が所望量に達しないときは、漏斗内の土壌の表面をゴム栓の平面でピタピタ叩くようにすると、液が土粒の間からしみだしてきて、濾過量が少しなすことが多い。土粒が濾紙をもれたり、濾紙がやぶれたりするほど、強く土塊を押してはいけない。あるいは、風乾細土 50g に (NH₄)₂HPO₄ 溶液 100ml をピペットで加えるというように、倍量にして濾液が多くなるようにしてもよい。この場合は、(3.3.4) の (3) 式中の v には、実際にとりわけた ml 数を挿入し、(4) 式中の W には、実際に秤取した量の $1/2$ (25 g 前後) の値を挿入する。5ml 以下のとりわけには、オストワルドの短型ピペットを用いるとよい。このピペットのときは、最後の滴は吹いて押しだす。

5.2 分析結果の表示法と値の評価について

固体試料一定量 (W g) に対し、一定容 (V ml) の試薬溶液を加え、反応をおこさせたのち、いわゆる乾燥濾過をおこない、濾液の一定分量 (v ml) をとりわけ、目的とする成分について分析することは、風乾細土の化学分析で往々とられる手法である。濾過直前の“固体と共存する液体の全容は、いぜんとして V ml である”という仮定のもとに、分析値に V/v をかけた値を分析した成分の V ml 中の含量とし (リン酸吸収力測定の場合は、これが吸収されなかったリン酸の全量であるから、標定値からこの値を差し引いた値を吸収されたリン酸の全量とする)、それを W g と関係づけて分析結果を表示する。以上のことから自明のように、乾燥濾過をともなう分析においては、固体の含水率が低いかぎりには、上記の仮定が近似的になりたつので、結果の表示値もそれ相当に近似的に正確であるけれども、固体の含水率が高くなるにつれて、仮定からの離反の度も大きくなり、濾液中の成分の定量そのものがいかに正確であっても、表示値はそれ相当に正確さを欠いてくる。そこで、(3.3.4) の (4) の i) 式中の W のかわりに、別に測定した乾燥係数 f (=乾燥重/風乾重、あるいは (100-含水率)/100) をかけた fW を用い、計算式のうえだけから、“乾燥土 100g についての mg P_2O_5 ” として表示する人もでてくる。これは一見合理的な補正法のようなものであるが、風乾細土の含水量を反応系内からまったく無視する点で不合理であると思う。含水率が大きいかも吸収力が大である場合、たとえば第 1 表の試料 No. 6 (今市) では、測定当時の含水率が 32.70% (乾燥係数 0.6720) であったから、このような形式上だけの oven-dry basis に換算すると、リン酸吸収係数の平均値 2877 が 4273 となって、著しく過大に表現されるようである。このような補正のしかたが合理的であるのは、置換容量の測定や置換性陽イオンの定量のときのように、風乾

細土を十分ではあるが不定の量の（実際には概量は定めているが）試薬溶液で処理する場合だけである。

もう一つの問題としてあげておきたいのは、本法におけるように、リン酸の定量そのものを正確におこなうことができるようになって、上述のように、風乾細土の含水率の多少が結果の表示値を多少あいまいにするので、従来の規定どおりリン酸吸収力を P_2O_5 の mg 単位でしめすと、表示値として数字の桁数が多すぎ、評価にあたって、多少ともあいまいになっている後半の数値の差異をとかく比較しがちになる、ということである。この点を改良するため、筆者は、第II報で述べる phosphate-fixing capacity を表現するのに BASS and SIELING が採用した、“土壌 100g についての P_2O_5 の millimol 数” という表示のしかたに共鳴して、わが国のリン酸吸収力測定法の結果の表示にも、この単位を用いることを提案したいと思う。これは従来のリン酸吸収係数の値を P_2O_5 の式量 141.95 でわった数値で、第1表ではリン酸吸収係数の欄のとなり併記してある。

以上のことから、わが国の測定法によるときは、どちらの単位でリン酸吸収力を表示するにしても、風乾ベースの値に測定当時の土壌試料の含水率をかならず付記するようにするのがよいと思う。そして表示値の評価ないし解釈にあたっては、つぎのことを念頭におく必要があろうと思う：(1) 含水率が数%以下の土壌では、表示値は近似的に正確であり、値相互の比較も可能である；(2) 含水率がひどく異なる土壌間の表示値の比較は、困難なことが多いであろう；(3) 含水率が数%以上でも、同じ order の含水率をもつ土壌間では、表示値の比較はかなり可能である；(4) 含水率のきわめて高い土壌では、表示値は実際よりかなり低くでているであろう。

6. 結 言

リン酸をモリブド・リン酸キノリウムとして重量分析する DAHLGREN のリン酸定量法を、わが国における土壌のリン酸吸収力測定法に応用する、分析操作法をしめた。また、従来の mg P_2O_5 /100g 風乾土のかわりに、m mol P_2O_5 /100g 風乾土の単位で、リン酸吸収力測定の結果を表示することを提案した。

文 献

- 1) 船引真吾・青峰重範：新撰土壌実験法，養賢堂，p. 125 および p. 126 (1953).
- 2) 今井次郎・三幣正己・山添文雄・吉田信雄・越野正義：詳解肥料分析法，養賢堂，pp. 63~72 (1962).
- 3) 石橋雅義：定量分析実験法・普通編，富山房，pp. 146~151 (1950).
- 4) 石橋雅義：同上書，pp. 341~345.
- 5) 京大農学部農芸化学教室：農芸化学実験書・1，産業図書，p. 244 (1957).
- 6) 同上書，pp. 101~102.
- 7) 同上書，pp. 102~103.
- 8) 農林省農業技術研究所化学部：土壌分析法，p. 74 (1953).
- 9) 東大農学部農芸化学教室：実験農芸化学・上，朝倉書店，p. 62 (1961).
- 10) BASS, G.B. and D.H. SIELING: Method for determining relative phosphate-fixing capacity of acid soils. Soil Sci., 69, pp. 269~280, (1950).
- 11) DAHLGREN, Sven-Eric: Simplification of the quinolinium phosphomolybdate method using acetone-bearing reagent solution. With reference to the analysis of fertilizers. Z. anal.

- Chem., **189**, pp. 243~256, (1962).
- 12) HILLEBRAND, W.F., G.E.F. LUNDELL and H.A. BRIGHT : Applied Inorganic Analysis. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2nd ed., pp. 699~702, (1953).
 - 13) JACKSON, M.L. : Soil Chemical Analysis. Prentice-Hall, Inc., pp. 178~181, (1958).
 - 14) KOLTHOFF, I.M. and E.B. SANDELL : Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. The Macmillan Co., New York, 3rd ed., p. 382, (1952).
 - 15) KOLTHOFF, I.M. and E.B. SANDELL : Ibid., pp. 278~380.
 - 16) KOLTHOFF, I.M. and E.B. SANDELL : Ibid., p. 685.
 - 17) LORENZ, N.V. : Phosphorsäurebestimmung in Dünger, Boden und Asche durch direkte Wägung des Ammonium-Phosphormolybdates. Landwirtsch. Vers.-Sta., **55**, 183~220, (1901).
 - 18) METSON, A.J. : Method of Chemical Analysis for Soil Survey Samples. Soil Bureau, Bull. 12, New Zealand Dept. of Sci. and Ind. Research, pp. 40~42, (1956). (A modification of the Lorenz gravimetric method.)
 - 19) PERRIN, C.H. : A gravimetric modification of the Wilson method for the determination of phosphorus. J.A.O.A.C., **41**, pp. 758~762, (1958).
 - 20) PIPER, C.S. : Soil and Plant Analysis. Univ. of Adelaide, pp. 192~195, (1950).
 - 21) Volcanic Ash Soils in Japan. Ministry of Agriculture and Forestry, Japanese Government, p. 107, (1964).
 - 22) WILSON, H.N. : The accurate determination of "phosphoric anhydride" by means of quinoline phosphomolybdate. Analyst, **76**, p. 65, (1951).
 - 23) WILSON, H.N. : Ibid., p. 66.
 - 24) WILSON, H.N. : Ibid., pp. 65~76.
 - 25) WILSON, H.N. : The determination of phosphate in the presence of soluble silicates. Application to the analysis of basic slag and fertilisers. Analyst, **79**, 535~546, (1954).
 - 26) WENDLANDT, W.W. and W.M. HOFFMAN : Thermal properties of quinolinium phosphomolybdate. Anal. Chem., **22**, 1011~1012, (1960).

**Application of the DAHLGREN Method for the Determination
of Phosphate to Soil Analysis-I
Measurement of phosphate absorbing capacity of soils.**

Kinnosuke NIINA

(Résumé)

In Japan the phosphate absorbing capacity of soils has been measured as follows : 100-m^l aliquot of 2.5% (NH₄)₂HPO₄ solution, the pH of the solution being adjusted at 7.0 with H₃PO₄, is added to a 50-g sample of soil (air-dried and <2 mm, i. e. fine earth) and the sample is allowed to stand for 24 hours at room temperature with intermittent swirling. The suspension is then filtered through a dry (i.e. not wetted with water) filter paper, the first small portion of the filtrate is discarded and an aliquot of the filtrate is taken. After the decomposition of soil organic matter in it the amount of residual phosphate is determined mostly by the alkali-metric ammonium molybdophosphate method. The amount of phosphate absorbed by 100 g of air-dried soil, expressed in milligrams of P₂O₅, is called the phosphate absorption coefficient

of the soil.

The alkalimetric ammonium molybdophosphate method has been widely used for rapid, routine determination of phosphorus, but it has several conditions that have to be governed carefully and can give good results only in experienced hands. H. N. WILSON criticized it and found that there is no room for further improvement. He²⁴⁾²⁵⁾ proposed a new alkalimetric method using quinolinium molybdophosphate instead of ammonium molybdophosphate. C. H. PERRIN¹⁹⁾ modified the WILSON method gravimetrically. S. E. DAHLGREN¹¹⁾ simplified the WILSON-PERRIN method by using a mixed solution of citric acid, molybdate and quinoline and moreover extended the limits of permissible amount of co-existing ammonium ions by mixing acetone in the solution. He showed both volumetric modification and gravimetric one.

In contrast with ammonium molybdophosphate the precipitate of quinolinium molybdophosphate can be washed simply with water and has a definite composition of $(C_9H_7N)_3H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ when dried at 150~300°C for 20 minutes. Therefore, gravimetric determination becomes very easy and much simpler than the volumetric one if only adequate filter crucibles for weighing can be obtained. PERRIN used Gooch crucibles having a filtering mat of glass fiber filter paper instead of asbestos and a perforated porcelain plate. DAHLGREN used porcelain filter crucibles. As good porcelain filter crucibles are not yet available in his country, the author used PERRIN's Gooch crucibles also in the DAHLGREN method and found that their weight constancy is very good.

The author examined both the gravimetric methods and found that the DAHLGREN method always gives very slightly higher values than the PERRIN method. But he preferred the DAHLGREN method for routine work, because precipitation can be carried out at the same time in ten beakers or so on a hot plate.

The author proposes to apply the gravimetric method of DAHLGREN to the measurement of phosphate absorbing capacity of soils as follows.

PROPOSED PROCEDURE

A. Preparation of a sample solution :

Add 50-ml aliquot of 2.5% $(NH_4)_2HPO_4$ solution, pH 7 to a 25-g sample of air-dried soil (<2 mm) in a 200-ml Erlenmeyer flask. Allow the stoppered flask to stand for 24 hours at room temperature with intermittent swirling. Then filter the suspension through a fine paper not wetted with water, discard the first small portion of the filtrate and take an aliquot of the filtrate containing about 35~65 mg (not more than 70 mg) of P_2O_5 in a 200-ml beaker.

Add 3 ml of 60% $HClO_4$ to the beaker and heat it covered with a glass triangle and a watch glass on a hot plate under hood. As soon as $HClO_4$ fumes appear, remove the glass triangle and cover the beaker with the watch glass directly. Add 4 ml of HNO_3 from the spout of the beaker and continue to heat. If the solution has yet a brownish color when the first violent reaction calms down, repeat the HNO_3 treatment using 2-ml portions of the acid. When the solution turns orange or reddish orange, strengthen the heat until the solution becomes yellow and the beaker is filled with dense white fumes. Keep the fuming for about 6 minutes and then allow the beaker to cool, when the solution becomes pale yellow or colorless.

Add 20ml of water to the cooled beaker and heat the solution to boiling. Filter it through a coarse paper and wash the precipitate (gelatinous silica) with hot water. Catch the filtrate in a 300-ml conical beaker.

B. Phosphate determination in the sample solution by the Dahlgren method :

Dilute the solution in the conical beaker to 100 ml with water and add 100 ml of DAHLGR-

EN's Quimociac reagent gently to it along the wall of the beaker. Heat the beaker on squares of wire gauze put on a hot plate under hood at 80~100°C. Do not disturb the contents during heating. When the liquid begins to simmer, keep it at the temperature (about 75°C) for about 30 minutes. Then allow the beaker to cool at room temperature. Swirl it three or four times during cooling.

Place a PERRIN's Gooch crucible which has been dried at 250°C for 20 minutes and weighed in a holder attached to a suction flask. Pour as much as possible of the supernatant liquid into the crucible under suction using a stirring rod and wash the precipitate by decantation several times using about 30-ml portions of water. Then transfer all the precipitate to the crucible with a jet stream of water from the wash bottle and wash the whole interior of the beaker and the stirring rod. The beaker and the stirring rod should finally be held up to the light and carefully examined for specks of precipitate. The use of a policeman is scarcely necessary. Wash down the inner wall of the crucible three or four times and each time suck dry. Remove the crucible from the holder and wipe its outer wall.

Place 6~10 crucibles containing the washed yellow precipitates on a flat-bottomed porcelain dish (about 16 cm in diameter) and cover with a large watch glass to keep out dust. Place the dish in an electrically heated drying oven adjusted to 250°C. Dry the crucibles for 20 minutes after the temperature has come up to 250°C again. Then allow the dish to cool to room temperature in a desiccator containing active alumina tablets as desiccant and weigh the crucibles. Obtain the weight of each dried yellow precipitate (w_2 g) by deducting the tare of each crucible and the reagent blank (cf. D).

C. Standardization of 2.5% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ solution, pH 7 :

Take three 4-ml aliquots of 2.5% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ solution, pH 7 in 200-ml beakers. After the HNO_3 - HClO_4 treatment, determine their phosphate contents in the same way as described above on a sample solution. Take the average of the figures obtained (w_1 g). Standardization should be carried out whenever a new solution is prepared.

D. Determination of the Quimociac reagent blank :

Take at least two 3-ml portions of 60% HClO_4 in 200-ml beakers. Fume the acid for about 6 minutes in each covered beaker and then dissolve it in 100 ml of water. Add 100 ml of Quimociac reagent to it and proceed as with a sample solution thereafter. Take the average of the figures obtained. (In the case of reagents used by the author he found it always nearly zero.)

CALCULATION

$$\text{Phosphate absorption coefficient, mg P}_2\text{O}_5 \text{ per 100 g of air-dried soil} = \frac{\text{Standardization value, } A}{\text{Phosphate not absorbed by soil, } B} \times \frac{\text{Weight of air-dried soil taken, } W \text{ (g)}}{100}$$

$$A \text{ (mg P}_2\text{O}_5) = w_1 \text{ (g)} \times 1000 \times 0.032073 \times \frac{50 \text{ (ml)}}{4 \text{ (ml)}}$$

$$B \text{ (mg P}_2\text{O}_5) = w_2 \text{ (g)} \times 1000 \times 0.032073 \times \frac{50 \text{ (ml)}}{v \text{ (ml)}}$$

$$0.032073 : \frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5 / (\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_3\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] = 70.975/2212.9$$

v : Aliquot of the filtrate taken for phosphate determination.

In the next report will be described the application of the DAHLGREN method to phosphate determinations in the methods of HOSKING²⁰⁾ and BASS-SIELING.¹⁰⁾