

4.3 加里

4.3.1 加里全量

4.3.1.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法

(1) 概要

この試験法は有機物を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.3.1.a-2021 又は T-K.a-2 とする。

分析試料を灰化－塩酸煮沸又は王水分解で前処理し、加里全量をカリウムイオンにし、干渉抑制剤溶液を加えた後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、カリウムによる原子吸光を波長 766.5 nm 又は 769.9 nm で測定して加里全量を定量する。又は、フレームにおいて生じる波長 766.5 nm 又は 769.9 nm の輝線の強度を測定し、分析試料中の加里全量(T-K₂O)を求める。なお、この試験法の性能は備考 8 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) **硝酸**: JIS K 8541 に規定する特級(HNO₃ 60%(質量分率))又は同等の品質の試薬。
- c) **干渉抑制剤溶液**: JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウム 12.5 g を 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加え、塩酸 105 mL を徐々に加え、少時加熱する。冷却した後、水を加えて 1000 mL とする。
- d) **カリウム標準液(K₂O 1 mg/mL)⁽¹⁾**: JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 g をひょう量皿にはかりとり。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。
- e) **検量線用カリウム標準液(K₂O 5 µg/mL～50 µg/mL)⁽²⁾**: カリウム標準液(K₂O 1 mg/mL)の 2.5 mL～25 mL を 500 mL 全量フラスコに段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え⁽³⁾、標線まで水を加える。
- f) **検量線用空試験液⁽¹⁾**: 干渉抑制剤溶液約 50 mL を 500 mL 全量フラスコにとり⁽³⁾、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 波長 769.9 nm の場合における調製の一例であり、実情に合わせて必要に応じた量を調製する。

(3) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

備考 1. (2)のカリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カリウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用カリウム標準液の濃度(K)又は(4.2)で得られた測定値(K)に換算係数(1.2046)を乗じて分析試料中の加里全量(T-K₂O)を算出する。

備考 2. (4.1.2)h)の操作で得られた試料溶液をカドミウム、ニッケル、クロム又は鉛の測定に供する場合、(2)の塩酸及び硝酸は有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬を用いる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **分析機器**: 次の原子吸光分析装置又はフレーム光度計。
- aa) **フレーム原子吸光分析装置**: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置。
 - 1) **光源部**: カリウム中空陰極ランプ
 - 2) **ガス**: フレーム加熱用ガス

- ① 燃料ガス：アセチレン
- ② 助燃ガス：粉じん及び水分を十分に除去した空気

ab) フレーム光度計：

1) ガス： フレーム加熱用ガス

- ① 燃料ガス：アセチレン
- ② 助燃ガス：粉じん及び水分を十分に除去した空気

b) 電気炉： 450 °C±5 °C 又は 550 °C±5 °C に調節できるもの。

c) ホットプレート又は砂浴： ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 灰化－塩酸煮沸

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽⁴⁾。
- c) 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる⁽⁴⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、塩酸約 10 mL を徐々に加え、更に水を加えて約 20 mL とする。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱し、約 5 分間煮沸する。
- f) 放冷後、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる。
- g) 標線まで水を加える。
- h) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(4) 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 550 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

備考 3. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1.1) b)～c) の操作を実施しない。

備考 4. (4.1.1) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.2) 灰化－王水分解

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽⁵⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる⁽⁵⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽⁶⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL～50 mL⁽⁷⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、水で 100 mL～200 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

- 注(5)** 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。
- (6) 時計皿を外してもかまわない。
- (7) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、**h)**の操作で 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 5. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1.2)**b)～c)**の操作を実施しない。

備考 6. (4.1.2)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する原子吸光分析装置又はフレーム光度計の操作方法による。

a) 原子吸光分析装置又はフレーム光度計の測定条件 原子吸光分析装置又はフレーム光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：766.5 nm 又は 769.9 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液をフレーム中に噴霧し、波長 766.5 nm 又は 769.9 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液のカリウム濃度と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(K₂Oとして 0.5 mg～5 mg 相当量)を 100 mL 全量フラスコにとる。
- 2) 干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え⁽³⁾、標線まで水を加える。
- 3) **b)1)**と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からカリウム量を求め、分析試料中の加里全量(T-K₂O)を算出する。

備考 7. 分析線波長を低感度の 404.4 nm に設定することができる。404.4 nm では近接線分離のため、スリット幅を狭める必要があり、機器に規定されている場合はそのスリット幅に設定する。404.4 nm における検量線用標準液の調製例は K₂O として 3 µg/mL～90 µg/mL であり、定量下限は測定溶液中で、3 µg/mL 程度と推定された。ただし、使用する機器に対して事前に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製すること。

備考 8. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、加里全量(T-K₂O)として 10%(質量分率)～20%(質量分率)及び 1%(質量分率)～5%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 97.8%～100.1%及び 100.9%～103.1%であった。

精度の評価のため、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。また、肥料認証標準物質値付けのための共同試験成績について 3 段枝分かれ分散分析を用いて解析し、室間再現精度、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.08%(質量分率)及び液状肥料で 0.03%(質量分率)程度と推定された。

表1 加里全量試験法の妥当性確認のための共同試験¹⁾成績の解析結果

| 試料名 | 試験 室数 ²⁾ | 平均値 ³⁾ (%) ⁴⁾ | s_r ⁵⁾ (%) ⁴⁾ | RSD_r ⁶⁾ (%) | s_R ⁷⁾ (%) ⁴⁾ | RSD_R ⁸⁾ (%) |
|--------------|------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|------------------------------|
| 化成肥料A | 9(1) | 25.11 | 0.19 | 0.8 | 0.33 | 1.3 |
| 化成肥料B | 9(1) | 14.05 | 0.12 | 0.8 | 0.25 | 1.8 |
| 化成肥料C | 10(0) | 9.00 | 0.11 | 1.2 | 0.24 | 2.6 |
| 乾燥菌体肥料 | 10(0) | 2.66 | 0.03 | 1.3 | 0.04 | 1.5 |
| ひまし油かす及びその粉末 | 9(1) | 1.82 | 0.02 | 1.0 | 0.03 | 1.5 |

- | | |
|------------------------------|---------------|
| 1) 測定波長766.5 nm又は769.9 nmを使用 | 5) 併行標準偏差 |
| 2) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数) | 6) 併行相対標準偏差 |
| 3) 平均値(n =有効試験室数×試料数(2)) | 7) 室間再現標準偏差 |
| 4) 質量分率 | 8) 室間再現相対標準偏差 |

表2 肥料認証標準物質の加里全量の値付けのための共同試験¹⁾成績の解析結果

| 肥料認証標準 物質の名称 | 試験 室数 ²⁾ | 平均値 ³⁾ (%) ⁴⁾ | s_r ⁵⁾ (%) ⁴⁾ | RSD_r ⁶⁾ (%) | $s_{I(T)}$ ⁷⁾ (%) ⁴⁾ | $RSD_{I(T)}$ ⁸⁾ (%) | s_R ⁹⁾ (%) ⁴⁾ | RSD_R ¹⁰⁾ (%) |
|-----------------|------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------|
| FAMIC-C-12 | 11(1) | 0.584 | 0.005 | 0.9 | 0.011 | 1.9 | 0.038 | 6.5 |

- | | |
|---------------------------------|----------------|
| 1) 測定波長766.5 nm又は769.9 nmを使用 | 6) 併行相対標準偏差 |
| 2) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数) | 7) 中間標準偏差 |
| 3) 平均値(有効試験室数×試験日数(2)×併行試験数(3)) | 8) 中間相対標準偏差 |
| 4) 質量分率 | 9) 室間再現標準偏差 |
| 5) 併行標準偏差 | 10) 室間再現相対標準偏差 |

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.132~138, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 加藤公栄, 義本将之, 白井裕治: 汚泥肥料, たい肥及び有機質肥料中の主要な成分等の試験法の系統化, 肥料研究報告, **3**, 107~116 (2010)
- 3) 木村康晴, 顯谷久典: 加里試験法の性能調査 —原子吸光光度法—, 肥料研究報告, **5**, 190~200 (2012)
- 4) 顯谷久典, 加藤公栄: 加里試験法の性能調査 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **12**, 109~122 (2019)

(5) 加里全量試験法フローシート 肥料中の加里全量試験法のフローシートを次に示す。

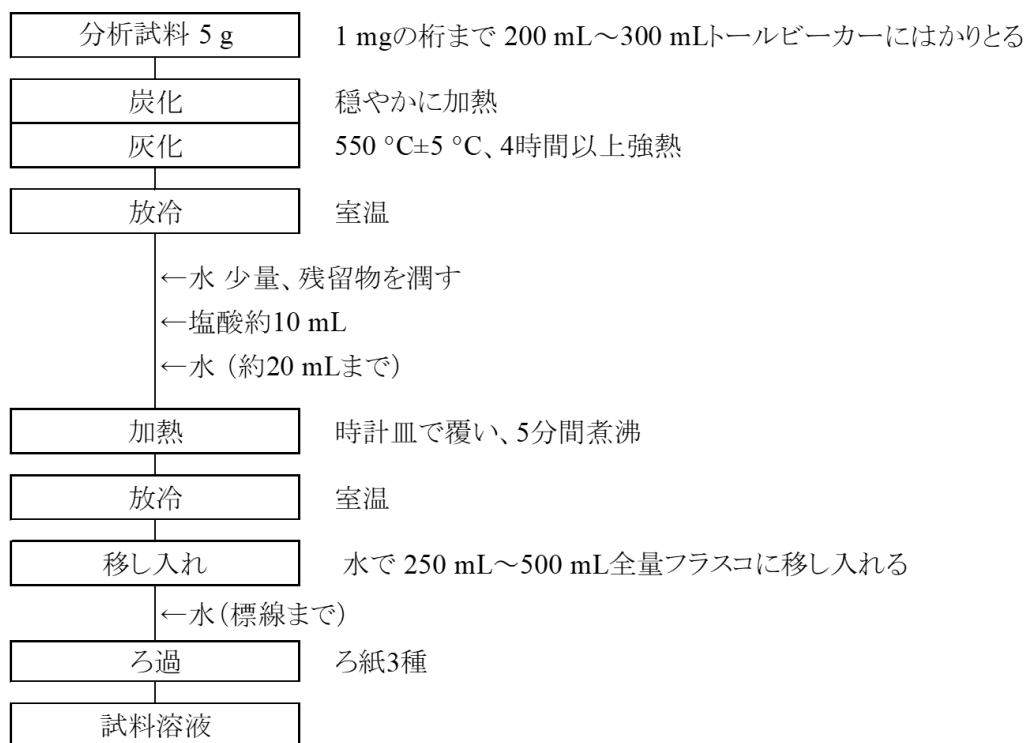


図1-1 肥料中の加里全量試験法フローシート(灰化-塩酸煮沸操作(4.1.1))

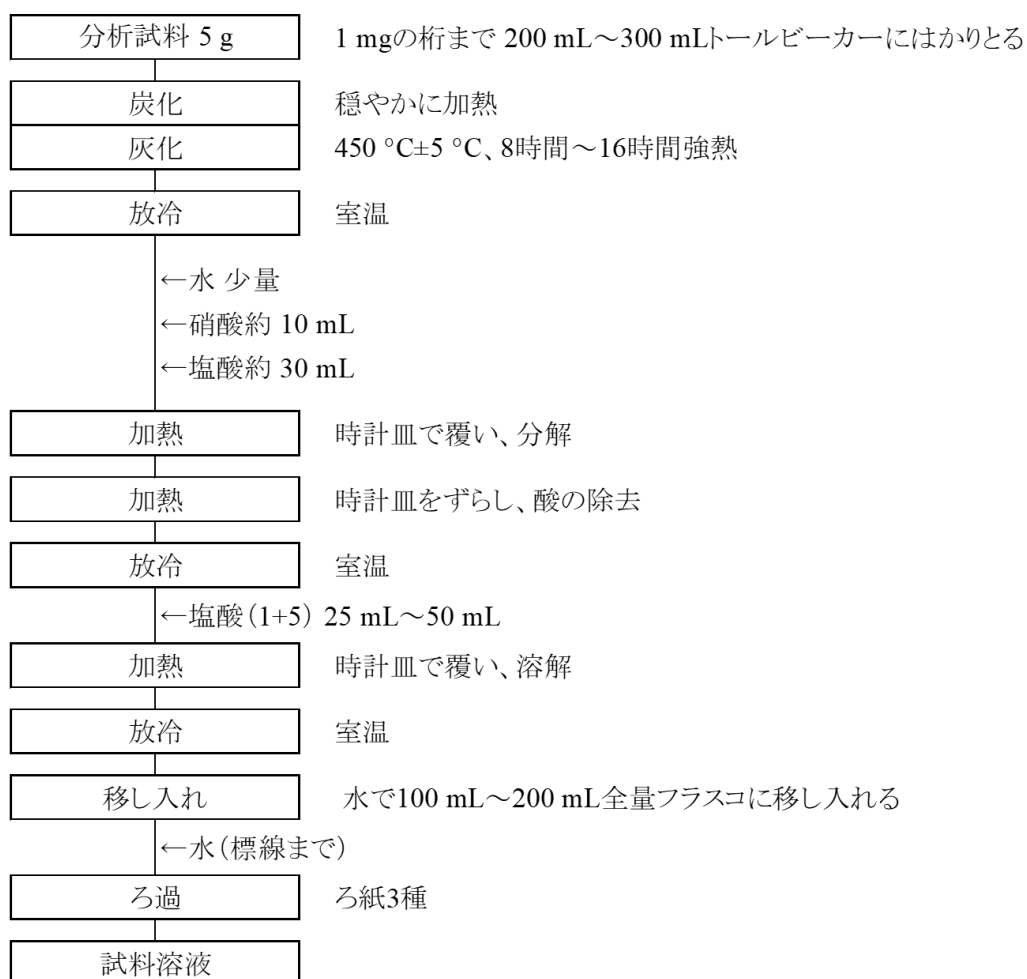


図1-2 肥料中の加里全量試験法フローシート(灰化—王水分解操作(4.1.2))

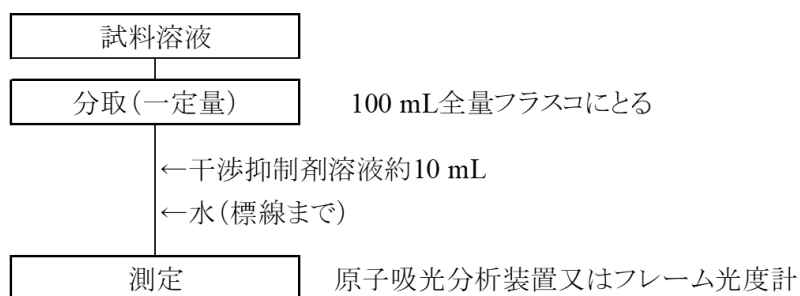


図2 肥料中の加里全量試験法フローシート(測定操作)

4.3.1.b テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法

(1) 概要

この試験法は有機物を含む肥料に適用する。比較的カリウム含有量の高い肥料に適する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.3.1.b-2017 又は T-K.b-1 とする。

分析試料を灰化及び塩酸で前処理し、加里全量をカリウムイオンにし、共存するアンモニウム及びその他の塩類をホルムアルデヒド及びエチレンジアミン四酢酸塩でマスキングし、テトラフェニルほう酸と反応して生ずるテトラフェニルほう酸カリウムの質量を測定し、分析試料中の加里全量(T-K₂O)を求める。なお、この試験法の性能は備考 2 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) **ホルムアルデヒド液**: JIS K 8872 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) **水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)⁽¹⁾**: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 200 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- d) **塩化アルミニウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8114 に規定する塩化アルミニウム(Ⅲ)六水和物 12 g を水に溶かして 100 mL とする。
- e) **テトラフェニルほう酸塩溶液⁽¹⁾**: JIS K 9521 に規定するテトラフェニルほう酸ナトリウム 6.1 g を 250 mL 全量フラスコにとり、水約 200 mL を加えて溶かし、塩化アルミニウム溶液 10 mL を加える。メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)を指示薬として加え、水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)で溶液の色が黄色になるまで中和した後、標線まで水を加える。ろ紙 3 種でろ過し、ろ液の全量に水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)0.5 mL を加える。使用時にろ紙 3 種でろ過する。
- f) **テトラフェニルほう酸塩洗浄溶液⁽¹⁾**: テトラフェニルほう酸塩溶液 40 mL を水で希釈して 1000 mL とする。
- g) **エチレンジアミン四酢酸塩-水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 10 g 及び JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 8 g を水適量に溶かし、放冷後不純物として混在するカリウム量に応じて、テトラフェニルほう酸塩溶液 6 mL~10 mL をかき混ぜながら加え、水を加えて 100 mL とする。ときどき混合しながら約 30 分間放置した後、ろ紙 3 種でろ過する。
- h) **メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **電気炉**: 550 °C±5 °C に調節できるもの。
- b) **乾燥器**: 120 °C±2 °C に調節できるもの。
- c) **るつぼ形ガラスろ過器**: JIS R 3503 に規定するるつぼ形ガラスろ過器 1G4。予め 120 °C±2 °C の乾燥器で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。
- d) **ホットプレート又は砂浴**: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料約 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽²⁾。
- c) 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる⁽²⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、塩酸約 10 mL を徐々に加え、更に水を加えて 20 mL とする。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱し、約 5 分間煮沸する。
- f) 放冷後、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる。
- g) 標線まで水を加える。
- h) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(2) 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 550 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

備考 1. (4.1) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.2) **測定** 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(K₂O として 15 mg～30 mg 相当量)を 100 mL トールビーカーにとる。
- b) 水を e) の操作が終わった時点での容量が 50 mL になるように加える。
- c) 塩酸が 0.2 mL 相当量となるように塩酸(1+9)を加える。
- d) ホルムアルデヒド液 5 mL を加え、次にエチレンジアミン四酢酸塩一水酸化ナトリウム溶液 5 mL を加える。
- e) テトラフェニルほう酸塩溶液の必要量⁽³⁾を毎秒 1～2 滴ずつかき混ぜながら加え、更に同溶液 4 mL を同様に加える。
- f) 時々かき混ぜながら約 30 分間放置し、テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿を生成させる。
- g) 上澄み液をろつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、トールビーカーをテトラフェニルほう酸塩洗浄溶液 5 mL で 5 回洗浄して沈殿を全てるろつぼ形ガラスろ過器中に移し入れ、更に水 2 mL で 2 回洗浄する。
- h) 沈殿をろつぼ形ガラスろ過器とともに乾燥器に入れ、120 °C±2 °C で 1 時間加熱する。
- i) 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。
- j) 放冷後、ろつぼ形ガラスろ過器をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。
- k) 次の式によって分析試料中の加里全量(T-K₂O)を算出する。

分析試料中の加里全量(T-K₂O) (% (質量分率))

$$= A \times 0.1314 \times (V_1/V_2) / W \times 100$$

A: 沈殿の質量(g)

V₁: (4.1) g)における試料溶液の定容量(mL)

V₂: (4.2) a)における試料溶液の分取量(mL)

W: 分析試料の質量(g)

注(3) テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿生成には、K₂O 10 mg につきテトラフェニルほう酸塩溶液約 3 mL を必要とする。

備考 2. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、加里全量(T-K₂O)として25%(質量分率)～30%(質量分率)及び10%(質量分率)～20%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ99.5%～100.8%及び99.5%～100.6%であった。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で0.3%(質量分率)程度と推定された。

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.122～128，養賢堂，東京（1988）
- 2) 八木啓二，矢野愛子，添田英雄：加里試験法の性能調査－テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法－，肥料研究報告，5，201～211（2012）

(5) **加里全量試験法フローシート** 肥料中の加里全量試験法のフローシートを次に示す。

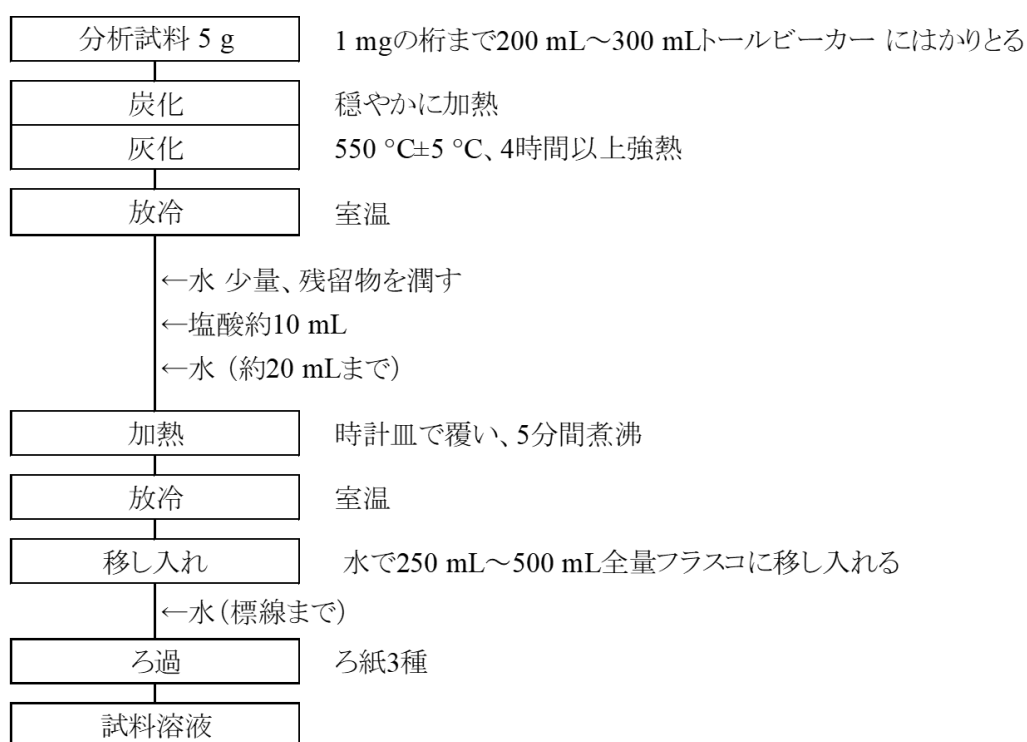


図1 肥料中の加里全量試験法フローシート（抽出操作）

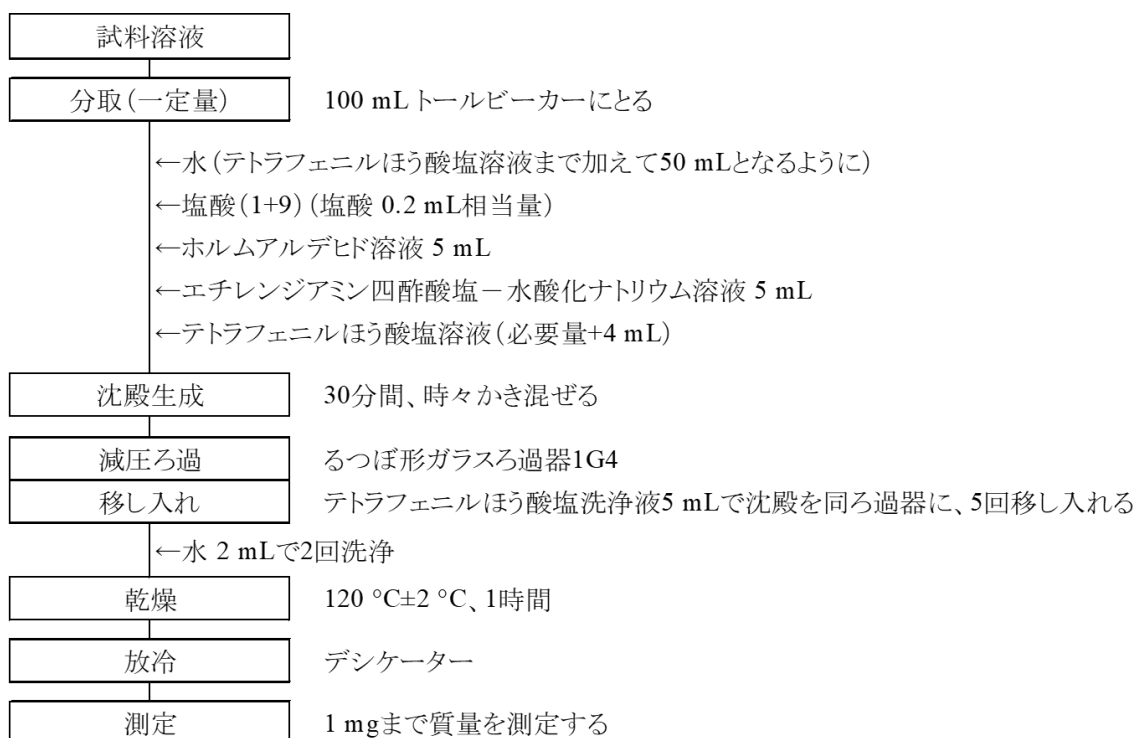


図2 肥料中の加里全量試験法フローシート(測定操作)

4.3.1.c ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.3.1.c-2022 又は T-K.c-1 とする。

分析試料を灰化-王水分解で前処理し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、カリウム(766.490 nm 又は 769.896 nm)及び内標準(リチウム(670.784 nm))のそれぞれの波長における指示値を測定し、カリウムの指示値と内標準の指示値との比を求め、分析試料中のカリウム濃度(K)を求め、加里全量(T-K₂O)を算出する。なお、りん酸全量を同時に分析する場合は**備考 1**を参照すること。この試験法の性能は**備考 8**に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A4 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) 干渉抑制剤溶液: 塩化セシウム 12.668 g を 1000 mL ビーカーにはかりとり、塩酸(1+23) 1000 mL を加えて溶かす。
- e) リチウム標準液(Li 1000 mg/L): 国家計量標準にトレーサブルなリチウム標準液(Li 1000 mg/L)。
- f) リチウム標準液(Li 50 mg/L)⁽¹⁾: リチウム標準液(Li 1000 mg/L)の 5 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、干渉抑制剤溶液 10 mL を加え⁽²⁾、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- g) カリウム標準液(K 1000 mg/L): 国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 1000 mg/L)。
- h) カリウム標準液(K 50 mg/mL)⁽¹⁾: カリウム標準液(K 1000 mg/L)を塩酸(1+23)で希釈し、カリウム標準液(K 50 mg/L)を調製する。
- i) 検量線用カリウム標準液(K 20 mg/L~200 mg/L)⁽¹⁾: カリウム標準液(K 1000 mg/L)の 2 mL~20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、干渉抑制剤溶液 10 mL を加え⁽²⁾、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- j) 検量線用カリウム標準液(K 1 mg/L~10 mg/L)⁽¹⁾: カリウム標準液(K 50 mg/L)の 2 mL~20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、干渉抑制剤溶液 10 mL を加え⁽²⁾、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- k) 検量線用空試験液⁽¹⁾: 100 mL 全量フラスコに干渉抑制剤溶液 10 mL を入れ⁽²⁾、標線まで塩酸(1+23)を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

備考 1. りん酸全量を同時に分析する場合には、検量線用標準液の調製において、りん標準液を段階的に加え、りん及びカリウムの検量線用混合標準液を調製し、内標準溶液の調製において、ベリウム及びリチウムの混合標準液を調製すること。なお、混合標準液を調製する場合、目的成分以外の成分を含有する化合物を原料とした標準液(りん酸二水素カリウムを原料としたりん標準液等)は使用できない。

備考 2. (2)のリチウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなリチウム標準液(Li 10 000 mg/L)を用いて内標準用リチウム標準液を調製することもできる。

備考 3. (2)のカリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 10 000 mg/L)を用いて検量線用カリウム標準液を調製することもできる。

備考 4. ICP-OES の測定において試料溶液又は検量線用標準液と内標準液を同時に導入しない場合は、

i)、j)及びk)の操作において各溶液を調製する際、その溶液の容量の1/10容量のリチウム標準液(Li 50 mg/L)を加える。

備考 5. ICP-OES は任意の波長において得られる指示値が、光の観測方式(横方向及び軸方向)や分光器によって変動するため、使用する機器に適した検量線の濃度範囲が異なる。よって事前に使用する機器に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製するとよい。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

a) **ICP 発光分光分析装置:** JIS K 0116 に規定する ICP 発光分光分析装置。

1) **ガス:** JIS K 1105 に規定する純度 99.5%(体積分率)以上のアルゴンガス

b) 電気炉: 450 °C±5 °C に調節できるもの。

c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

(4) **試験操作**

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL~300 mL トールビーカーに入れる。

b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽³⁾。

c) 450 °C±5 °C で 8 時間~16 時間強熱して灰化させる⁽³⁾。

d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。

f) 時計皿をずらし⁽⁴⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮⁽⁵⁾する。

g) 放冷後、塩酸(1+5) 50 mL⁽⁶⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h) 放冷後、水で 200 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(3) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間~1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間~2 時間で昇温する。

(4) 時計皿を外してもかまわない。

(5) 乾固させると g) の操作でりん酸が溶解しきれずに低値となることがある。

(6) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、h) の操作で 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 6. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1) b)~c) の操作を実施しない。

備考 7. (4.1.) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0116 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 発光分光分析装置の操作方法による。

a) **ICP 発光分光分析装置の測定条件** ICP 発光分光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

観測方向: 横方向又は軸方向

K 分析線波長: 766.490 nm 又は 769.896 nm

Li 分析線波長: 670.784 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液を内標準液と共に誘導結合プラズマ中に噴霧し⁽⁷⁾、カリウムとリチウムのそれぞれの分析線波長における指示値の比を読み取る。
- 2) 測定対象元素(K)の濃度と指示値の比で検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 4 mL 以下⁽⁸⁾を 100 mL 全量フラスコにとり、干渉抑制剤溶液 10 mL を加え、塩酸(1+23)となるように塩酸を加え、標線まで水を加える。
- 2) b) 1)と同様に操作して指示値の比を読み取る。
- 3) 検量線からカリウム濃度を求め、分析試料中のカリウム濃度(K)を算出する。
- 4) 次の式によって加里全量(T-K₂O)を算出する。

分析試料中の加里全量(T-K₂O) (%(質量分率))

$$=A \times (MW_1 / (2 \times MW_2))$$

$$=A \times 1.2046$$

A: 分析試料中のカリウム(K) (%(質量分率))

MW₁: 加里(K₂O)の式量

MW₂: カリウム(K)の原子量

注(7) 検量線用標準液または検量線用空試験液の容量の 1/9 容量の内標準液を同時に導入する。

(8) 試料溶液の希釈倍率が 25 倍以上となる採取量とする。なお、試料溶液中のカリウム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、試料溶液の採取量を小さくする。

備考 8. 真度評価のため、3 濃度の調製試料を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、加里全量(T-K₂O)として 3.16 %～31.59 %の濃度レベルでの平均回収率は 98.7 %～101.6 %であった。

下水汚泥肥料(2 点)、し尿汚泥肥料(3 点)、工業汚泥肥料(1 点)、汚泥発酵肥料(4 点)、ひまし油かす及びその粉末(1 点)、副産植物質肥料(1 点)、化成肥料(15 点)、混合堆肥複合肥料(1 点)、成形複合肥料(1 点)、液状複合肥料(2 点)を用いて本法の分析値(y_i : 0.12 %～24.85 %)とフレーム原子吸光法の分析値(x_i)を比較した結果、その相関係数(r)は 0.999 であった。

汚泥発酵肥料及び化成肥料を用いた日を変えての繰り返し分析の結果について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を推定した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 横方向で 0.2 %(質量分率)程度、軸方向で 0.005 %(質量分率)程度と推定された。

表1 併行精度及び中間精度の推定結果

| 波長 (nm) | 観測方向 | 試料名 | 反復 日数 $T^{1)}$ | 平均値 ²⁾ (%) ³⁾ | 併行精度 | | 中間精度 | |
|------------|------|--------|----------------------|----------------------------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| | | | | | $s_r^{4)}$ (%) ³⁾ | $RSD_r^{5)}$ (%) | $s_{I(T)}^{6)}$ (%) ³⁾ | $RSD_{I(T)}^{7)}$ (%) |
| 766.490 | 軸 | 化成肥料 | 5 | 20.02 | 0.1 | 0.6 | 0.2 | 1.2 |
| | | 汚泥発酵肥料 | 5 | 0.14 | 0.004 | 2.7 | 0.004 | 2.7 |
| | 横 | 化成肥料 | 5 | 20.04 | 0.09 | 0.4 | 0.2 | 1.0 |
| | | 汚泥発酵肥料 | 5 | 0.13 | 0.004 | 2.9 | 0.006 | 4.3 |
| 769.896 | 軸 | 化成肥料 | 5 | 20.04 | 0.1 | 0.5 | 0.3 | 1.3 |
| | | 汚泥発酵肥料 | 5 | 0.13 | 0.003 | 2.3 | 0.003 | 2.3 |
| | 横 | 化成肥料 | 5 | 20.03 | 0.09 | 0.5 | 0.2 | 1.0 |
| | | 汚泥発酵肥料 | 5 | 0.13 | 0.003 | 2.3 | 0.005 | 3.9 |

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(反復日数(T)×併行数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 青山恵介: ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による液状肥料中の水溶性主成分の測定, 肥料研究報告, **8**, 1~9 (2015)
- 2) 松尾信吾: ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による固形肥料中の水溶性主成分の測定, 肥料研究報告, **11**, 14~28 (2018)
- 3) 船木紀夫: ICP-OES 法による固形肥料中の水溶性主成分の測定法の開発, 肥料研究報告, **12**, 28~51 (2019)
- 4) (公社)日本分析化学会関東支部:ICP 発光分析・ICP 質量分析の基礎と実際, オーム社, 57 (2014)

(5) 加里全量試験法フローシート 肥料中の加里全量試験法のフローシートを次に示す。

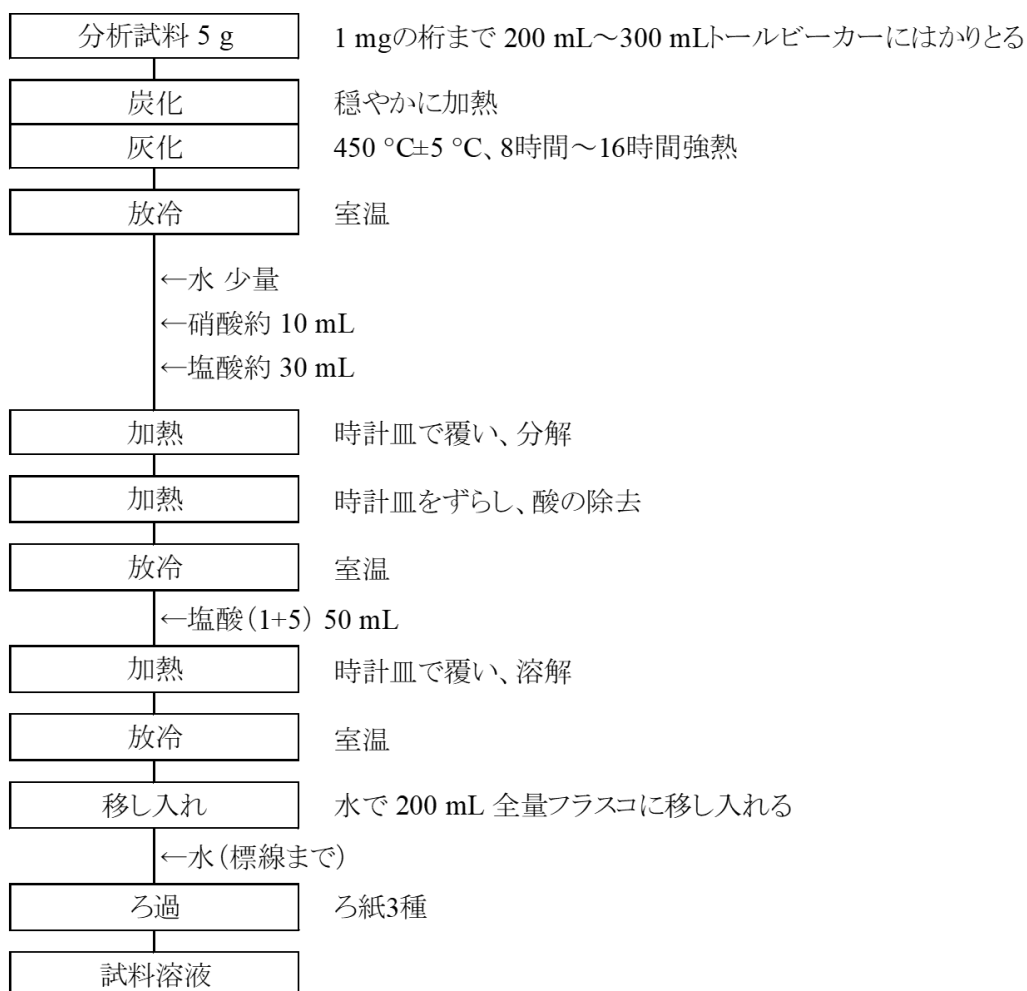


図1 肥料中の加里全量試験法のフローシート(抽出操作)

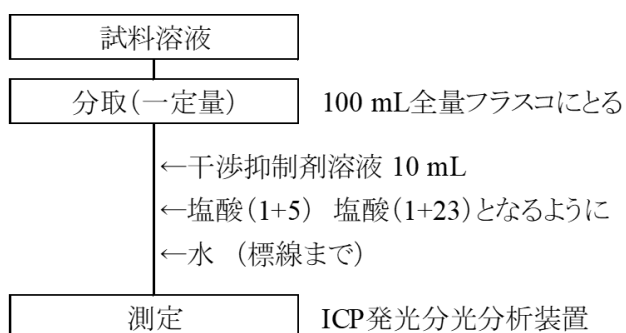


図2 肥料中の加里全量試験法のフローシート(測定操作)

4.3.2 く溶性加里

4.3.2.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法

(1) 概要

この試験法はけい酸加里肥料等を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.3.2.a-2021 又は C-K.a-3 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、干渉抑制剤溶液を加えた後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、カリウムによる原子吸光を波長 766.5 nm 又は 769.9 nm で測定してくえん酸溶液(20 g/L)可溶性加里(く溶性加里(C-K₂O))を定量する。又は、フレームにおいて生じる波長 766.5 nm 又は 769.9 nm の輝線の強度を測定し、分析試料中のく溶性加里(C-K₂O)を定量する。なお、この試験法の性能は備考 6 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) くえん酸溶液⁽¹⁾: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- c) 干渉抑制剤溶液⁽¹⁾: JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウム 12.5 g を 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加え、塩酸 105 mL を徐々に加え、少時加熱する。放冷後、水を加えて 1000 mL とする。
- d) カリウム標準液(K₂O 1 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。
- e) 検量線用カリウム標準液(K₂O 5 µg/mL～50 µg/mL)⁽²⁾: カリウム標準液(K₂O 1 mg/mL)の 2.5 mL～25 mL を 500 mL 全量フラスコに段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え⁽³⁾、標線まで水を加える。
- f) 検量線用空試験液⁽¹⁾: 干渉抑制剤溶液約 50 mL を 500 mL 全量フラスコにとり⁽³⁾、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

- (2) 波長 769.9 nm の場合における調製の一例であり、実情に合わせて必要に応じた量を調製する。
- (3) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

備考 1. (2)のカリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カリウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用カリウム標準液の濃度(K)又は(4.2)で得られた測定値(K)に換算係数(1.2046)を乗じて分析試料中のく溶性加里(C-K₂O)を算出する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 抽出機器: 次の恒温上下転倒式回転振り混ぜ機又は水平往復振とう恒温水槽。
 - aa) 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機: 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内に設置された 250 mL 全量フラスコを 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
 - ab) 水平往復振とう恒温水槽: 30 °C±1 °C に調節でき、振とうラック等を用いて 250 mL 全量フラスコを水面に対して垂直に入れた状態で 160 往復/分、振幅 25 mm～40 mm で水平往復振り混ぜさせられるもの。
- b) 分析機器: 次の原子吸光分析装置又はフレーム光度計。
 - ba) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置。

- 1) **光源部**: カリウム中空陰極ランプ
- 2) **ガス**: フレーム加熱用ガス
 - ① 燃料ガス: アセチレン
 - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気

bb) フレーム光度計:

- 1) **ガス**: フレーム加熱用ガス
 - ① 燃料ガス: アセチレン
 - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機を用いる場合

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え⁽⁴⁾、30~40 回転/分 (30 °C±1 °C) で 1 時間振り混ぜる。
- c) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(4) 全量フラスコを緩やかに振り混ぜ、分析試料をくえん酸溶液に分散させる。

備考 2. (4.1.1)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.2) 水平往復振とう恒温水槽を用いる場合

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコ⁽⁵⁾に入れる。
- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え⁽⁴⁾、160 往復/分、振幅 25 mm~40 mm (30 °C±1 °C) で 1 時間振り混ぜる。
- c) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(5) 振り混ぜ状態を安定させるため、平らな底の 250 mL 全量フラスコを用いること。

備考 3. (4.1.2)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

備考 4. 分析試料が 250 mL 全量フラスコの底部に固結していると測定値に影響するおそれがあることから、(4.1.1)b)及び(4.1.2)b)の操作後の不溶解物の状態を確認する。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する原子吸光分析装置又はフレーム光度計の操作方法による。

- a) **原子吸光分析装置又はフレーム光度計の測定条件** 原子吸光分析装置又はフレーム光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長: 766.5 nm 又は 769.9 nm

- b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液をフレーム中に噴霧し、波長 766.5 nm 又は 769.9 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液のカリウム濃度と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量 (K_2O として 0.5 mg～5 mg 相当量) を 100 mL 全量フラスコにとる。
- 2) 干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え⁽³⁾、標線まで水を加える。
- 3) b) 1) と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からカリウム量を求め、分析試料中のく溶性加里 ($C-K_2O$) を算出する。

備考 5. 分析線波長を低感度の 404.4 nm に設定することができる。404.4 nm では近接線分離のため、他の波長よりもスリット幅を狭める必要があり、機器に規定されている場合はそのスリット幅に設定する。404.4 nm における検量線用標準液の調製例は K_2O として 3 $\mu\text{g/mL}$ ～90 $\mu\text{g/mL}$ であり、定量下限は測定溶液中で、3 $\mu\text{g/mL}$ 程度と推定された。ただし、使用する機器に対して事前に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製すること。

備考 6 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、く溶性加里 ($C-K_2O$) として 10 % (質量分率)～20 % (質量分率) 及び 1 % (質量分率)～5 % (質量分率) の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.2 %～101.7 % 及び 100.4 %～101.8 % であった。

精度の評価のため、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.05 % (質量分率) 及び液状肥料で 0.06 % (質量分率) 程度と推定された。

表1 く溶性加里試験法の妥当性確認のための共同試験¹⁾成績の解析結果

| 試料名 | 試験室数 ²⁾ | 平均値 ³⁾ (%) ⁴⁾ | s_r ⁵⁾ (%) ⁴⁾ | RSD_r ⁶⁾ (%) | s_R ⁷⁾ (%) ⁴⁾ | RSD_R ⁸⁾ (%) |
|-----------|--------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|------------------------------|
| 副産複合肥料 | 10(0) | 37.98 | 0.77 | 2.0 | 1.00 | 2.6 |
| けい酸加里肥料 | 10(0) | 20.32 | 0.12 | 0.6 | 0.32 | 1.6 |
| 化成肥料A | 10(0) | 10.59 | 0.16 | 1.5 | 0.28 | 2.6 |
| 化成肥料B | 10(0) | 4.79 | 0.02 | 0.4 | 0.12 | 2.5 |
| 家庭園芸用複合肥料 | 9(1) | 1.95 | 0.01 | 0.6 | 0.03 | 1.7 |

- | | |
|----------------------------------|---------------|
| 1) 測定波長 766.5 nm 又は 769.9 nm を使用 | 5) 併行標準偏差 |
| 2) 有効試験室数 (外れ値を報告した試験室数) | 6) 併行相対標準偏差 |
| 3) 平均値 (n = 有効試験室数 × 試料数 (2)) | 7) 室間再現標準偏差 |
| 4) 質量分率 | 8) 室間再現相対標準偏差 |

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.136～138，養賢堂，東京（1988）
- 2) 木村康晴，顯谷久典：加里試験法の性能調査 — 原子吸光光度法 —，肥料研究報告，**5**，190～200（2012）
- 3) 杉村 靖：汎用的な機器を用いた肥料中のく溶性主成分の抽出方法，肥料研究報告，**11**，1～13（2018）
- 4) 顯谷久典，加藤公栄：加里試験法の性能調査 — 共同試験成績 —，肥料研究報告，**12**，109～122

(2019)

(5) く溶性加里試験法フローシート 肥料中のく溶性加里試験法のフローシートを次に示す。

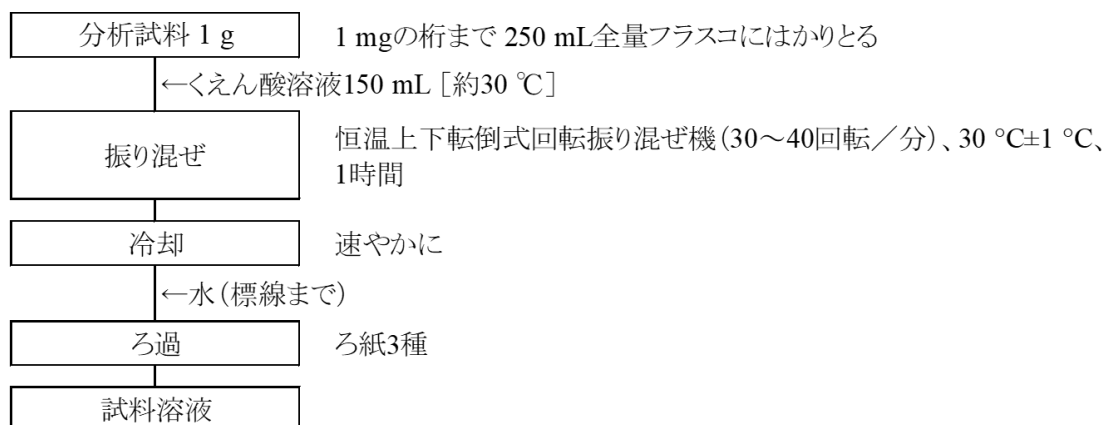


図1-1 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(抽出操作4.1.1)

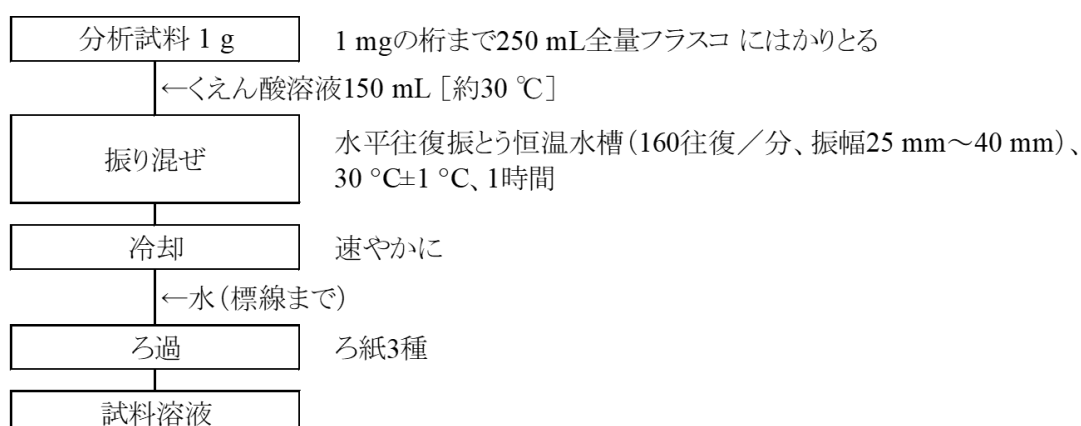


図1-2 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(抽出操作4.1.2)

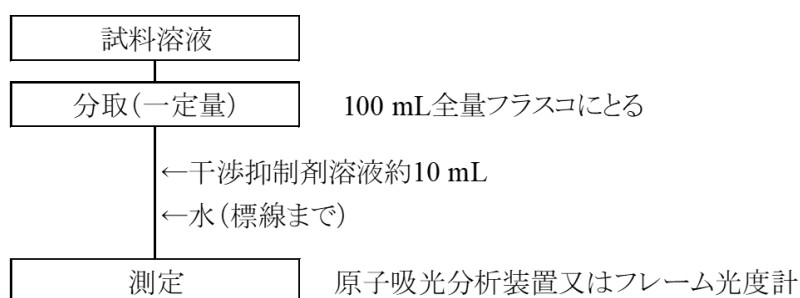


図2 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(測定操作)

4.3.2.b テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法

(1) 概要

この試験法はけい酸加里肥料等を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.3.2.b-2017 又は C-K.b-1 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、共存するアンモニウム及びその他の塩類をホルムアルデヒド及びエチレンジアミン四酢酸塩でマスキングし、くえん酸溶液(20 g/L)可溶性加里(く溶性加里(C-K₂O))とテトラフェニルほう酸と反応して生ずるテトラフェニルほう酸カリウムの質量を測定し、分析試料中のく溶性加里(C-K₂O)を求める。なお、この試験法の性能は備考 3 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **くえん酸溶液**⁽¹⁾: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- b) **ホルムアルデヒド液**: JIS K 8872 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) **水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)**⁽¹⁾: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 200 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- d) **塩化アルミニウム溶液**⁽¹⁾: JIS K 8114 に規定する塩化アルミニウム(Ⅲ)六水和物 12 g を水に溶かして 100 mL とする。
- e) **テトラフェニルほう酸塩溶液**⁽¹⁾: JIS K 9521 に規定するテトラフェニルほう酸ナトリウム 6.1 g を 250 mL 全量フラスコにとり、水約 200 mL を加えて溶かし、塩化アルミニウム溶液 10 mL を加える。メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)を指示薬として加え、水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)で溶液の色が黄色になるまで中和した後、標線まで水を加える。ろ紙 3 種でろ過し、ろ液の全量に水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)0.5 mL を加える。使用時にろ紙 3 種でろ過する。
- f) **テトラフェニルほう酸塩洗浄溶液**⁽¹⁾: テトラフェニルほう酸塩溶液 40 mL を水で希釈して 1000 mL とする。
- g) **エチレンジアミン四酢酸塩-水酸化ナトリウム溶液**⁽¹⁾: JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 10 g 及び JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 8 g を水適量に溶かし、放冷後不純物として混在するカリウム量に応じて、テトラフェニルほう酸塩溶液 6 mL~10 mL をかき混ぜながら加え、水を加えて 100 mL とする。ときどき混合しながら約 30 分間放置した後、ろ紙 3 種でろ過する。
- h) **メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **恒温上下転倒式回転振り混ぜ機**: 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内に設置された 250 mL 全量フラスコを 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) **乾燥器**: 120 °C±2 °C に調節できるもの。
- c) **るつぼ形ガラスろ過器**: JIS R 3503 に規定するるつぼ形ガラスろ過器 1G4。予め 120 °C±2 °C の乾燥器で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え⁽²⁾、30~40 回転/分(30 °C±1 °C)で 1 時間振り混ぜる。
- c) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(2) 全量フラスコを緩やかに振り混ぜ、分析試料をくえん酸溶液に分散させる。

備考 1. (4.1)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

備考 2. 分析試料が 250 mL 全量フラスコの底部に固結していると測定値に影響するおそれがあることから、(4.1)b)の操作後の不溶解物の状態を確認する。

(4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液 20 mL を 100 mL トールビーカーにとる。
- b) 水を d)の操作が終わった時点での容量が 50 mL になるように加える。
- c) ホルムアルデヒド溶液 5 mL を加え、次にエチレンジアミン四酢酸塩一水酸化ナトリウム溶液 5 mL を加える。
- d) テトラフェニルほう酸塩溶液の必要量⁽³⁾を毎秒 1~2 滴ずつかき混ぜながら加え、更に同溶液 4 mL を同様に加える。
- e) 時々かき混ぜながら約 30 分間放置し、テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿を生成させる。
- f) 上澄み液をろつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、容器をテトラフェニルほう酸塩洗浄溶液 5 mL で 5 回洗浄して沈殿を全てもろ過器中に移し入れ、更に水 2 mL で 2 回洗浄する。
- g) 沈殿をろ過器とともに乾燥器に入れ、120 °C±2 °C で 1 時間加熱する。
- h) 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。
- i) 放冷後、ろ過器をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。
- j) 次の式によって分析試料中のく溶性加里(C-K₂O)を算出する。

分析試料中のく溶性加里(C-K₂O)(%(質量分率))

$$=A \times 0.1314 \times (V_1/V_2)/W \times 100$$

A: 沈殿の質量(g)

V₁: (4.1)c)における試料溶液の定容量(mL)

V₂: (4.2)a)における試料溶液の分取量(mL)

W: 分析試料の質量(g)

注(3) テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿生成には、K₂O 10 mg につきテトラフェニルほう酸塩溶液約 3 mL を必要とする。

備考 3. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、く溶性加里(C-K₂O)として 25 % (質量分率)~30 % (質量分率)及び 10 % (質量分率)~20 % (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 98.6 %~100.6 %及び 100.6 %~100.7 %であった。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で0.6%(質量分率)程度と推定された。

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.122~128, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 八木啓二, 矢野愛子, 添田英雄：加里試験法の性能調査ーテトラフェニルほう酸ナトリウム重量法ー, 肥料研究報告, 5, 201~211 (2012)

(5) **試験法フローシート** 肥料中のく溶性加里試験法のフローシートを次に示す。

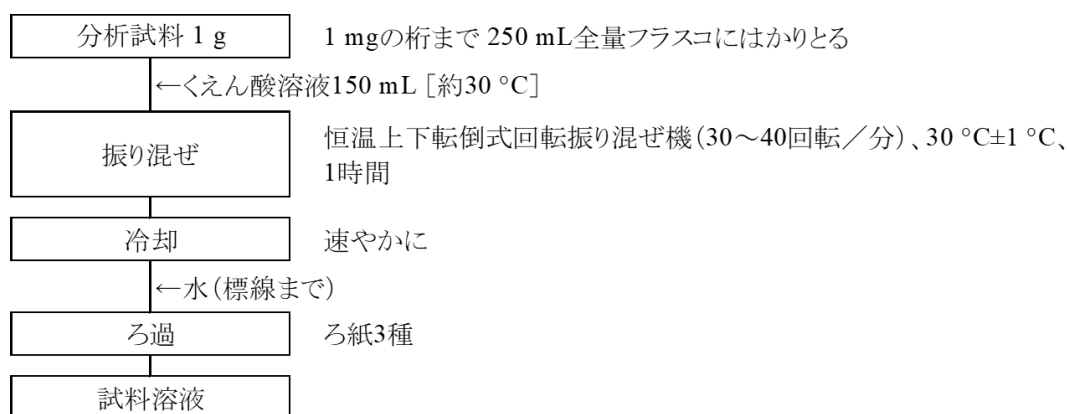


図1 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(抽出操作)

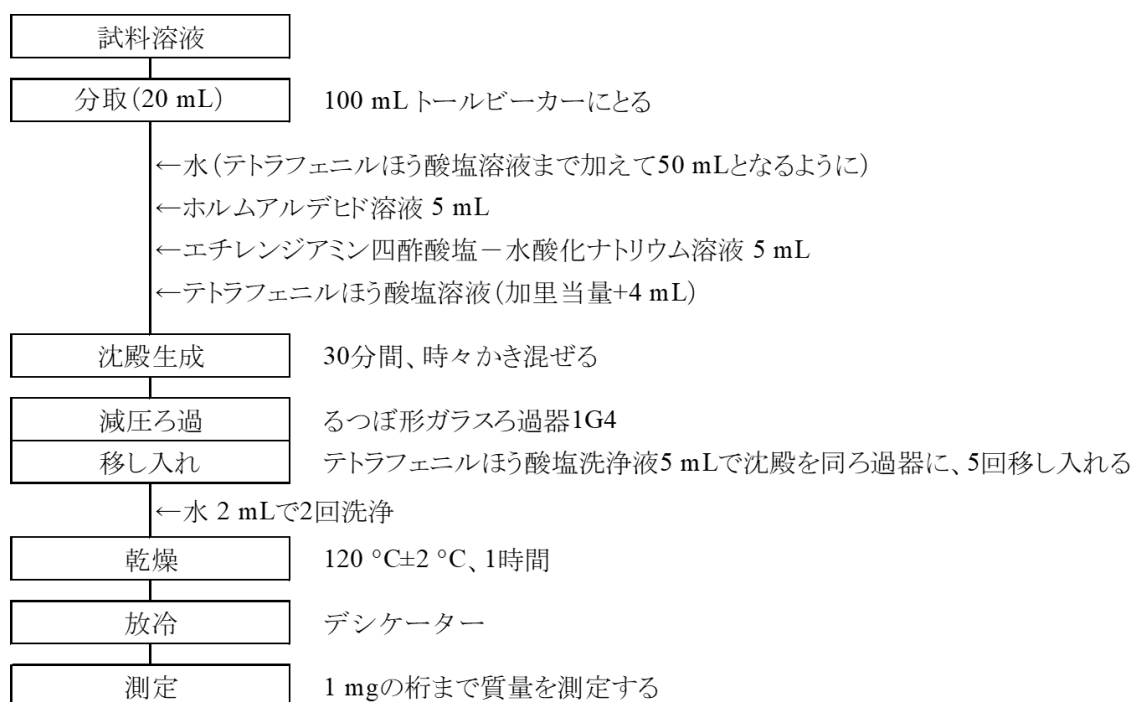


図2 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(測定操作)

4.3.2.c テトラフェニルほう酸ナトリウム容量法

(1) 概要

この試験法はけい酸加里肥料等を含み有機物を含まない肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.3.2.c-2017 又は C-K.c-1 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、共存するアンモニウムその他塩類をホルムアルデヒドでマスクングし、カリウムイオンとテトラフェニルほう酸とを反応させる。沈殿滴定によって消費されなかったテトラフェニルほう酸を測定し、分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性加里(可溶性性加里(C-K₂O))を求める。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **くえん酸溶液**⁽¹⁾: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- b) **ホルムアルデヒド液**: JIS K 8872 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) **水酸化ナトリウム溶液(120 g/L)**⁽¹⁾: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 30 g を水に溶かして 250 mL とする。
- d) **テトラフェニルほう酸塩溶液**⁽¹⁾: JIS K 9521 に規定するテトラフェニルほう酸ナトリウム 12.2 g を 1000 mL 全量フラスコにとり、水約 800 mL を加えて溶かし、ろ液の全量に水酸化ナトリウム溶液(120 g/L)約 3 mL を加え、更に標線まで水を加える。使用時にろ紙 3 種でろ過する。
- e) **塩化ベンザルコニウム溶液(3.3 g/500 mL)**⁽¹⁾: 塩化ベンザルコニウム 3.3 g を水 500 mL に溶かす。
- f) **メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。
- g) **チタンエロー溶液(0.04 g/100 mL)**: 使用時にチタンエロー 0.04 g を水 100 mL に溶かす。
- h) **カリウム標準液(K₂O 2 mg/mL)**⁽¹⁾: JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、3.166 g をひょう量皿にはかりとり。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **恒温上下転倒式回転振り混ぜ機**: 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内に設置された 250 mL 全量フラスコを 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え⁽²⁾、30~40 回転/分(30 °C±1 °C)で 1 時間振り混ぜる。
- c) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(2) 全量フラスコを緩やかに振り混ぜ、分析試料にくえん酸溶液に分散させる。

備考 1. (4.1)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

備考 2. 分析試料が 250 mL 全量フラスコの底部に固結していると測定値に影響するおそれがあることから、(4.1)b)の操作後の不溶解物の状態を確認する。

(4.2) **沈殿生成** 沈殿生成は、次のとおり行う。

- a) 抽出液 5 mL～15 mL (K_2O として 30 mg 相当量以下)を 100 mL 全量フラスコにとる。
- b) 水を加えて液量を約 30 mL とする。
- c) ホルムアルデヒド液約 5 mL を加え、水酸化ナトリウム溶液(120 g/L) 5 mL を加える。
- d) テトラフェニルほう酸塩溶液 25 mL を毎秒 1～2 滴ずつ振り混ぜながら加える。
- e) 標線まで水を加えた後、約 10 分間放置する。
- f) ろ紙 3 種でろ過して試料溶液とする。

(4.3) **測定** 測定は、次のとおり行う。

a) 検量線の作成

- 1) カリウム標準液(K_2O 2 mg/mL) 1 mL～15 mL を段階的に 100 mL 全量フラスコにとる。
- 2) (4.2)b)～f)と同様の操作を行って K_2O 2 mg/100 mL～30 mg/100 mL の検量線用カリウム標準液とする。
- 3) 別の 100 mL 全量フラスコについて、2)と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。
- 4) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液 40 mL をそれぞれ 100 mL 三角フラスコにとる。
- 5) チタンエロー溶液数滴を加える。
- 6) 塩化ベンザルコニウム溶液(3.3 g/500 mL)で薄い紅色となるまで滴定する⁽²⁾。
- 7) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液のカリウム濃度と滴定に要した塩化ベンザルコニウム溶液(3.3 g/500 mL)の容量との検量線を作成する。

b) 試料の測定

- 1) (4.2)f)の試料溶液 40 mL を 100 mL 三角フラスコにとる。
- 2) a)5)～6)と同様に操作を行って滴定に要した塩化ベンザルコニウム溶液(3.3 g/500 mL)の容量を求める。
- 3) 検量線からカリウム量を求め、分析試料中のく溶性加里(C- K_2O)を算出する。

注(2) 液温が 20 °C 以下では反応が進まないことがあるので、溶液を 30 °C 程度に加温するとよい。

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.128~132, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) く溶性加里試験法フローシート 肥料中のく溶性加里試験法のフローシートを次に示す。

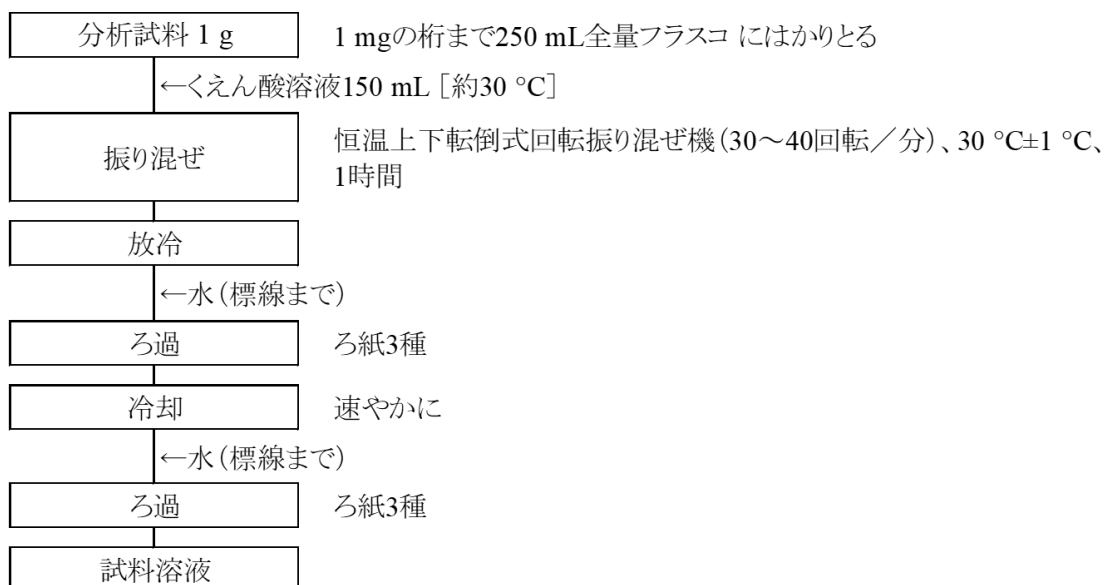


図1 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(抽出操作)

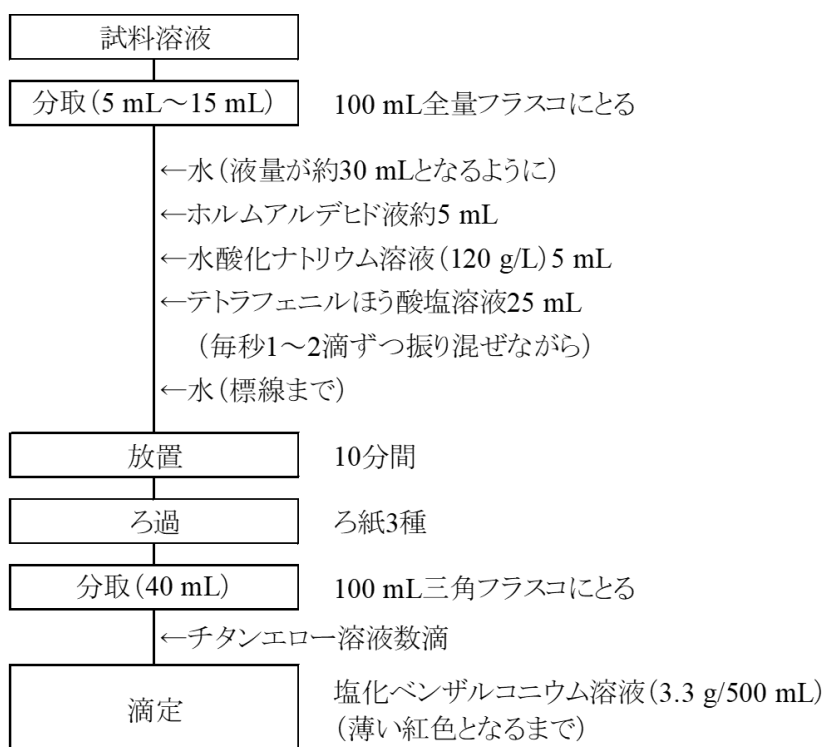


図2 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(測定操作)

4.3.2.d ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.3.2.d-2018 又は C-K.d-1 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、カリウムを波長 766.490 nm で測定して分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性加里(く溶性加里(C-K₂O))を求める。なお、この試験法の性能は備考 8 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) くえん酸溶液⁽¹⁾: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- d) カリウム標準液(K₂O 1 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。
- e) 検量線用カリウム標準液(K₂O 20 µg/mL～0.16 mg/mL)⁽¹⁾: カリウム標準液(K₂O 1 mg/mL)の 2 mL～16 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、塩酸(1+5)25 mL を加え、標線まで水を加える。
- f) 検量線用カリウム標準液(K₂O 2 µg/mL～20 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用カリウム標準液(K₂O 0.1 mg/mL)の 2 mL～20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- g) 検量線用空試験液⁽¹⁾: e) 及び f) の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2) のカリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カリウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用カリウム標準液の濃度(K)又は(4.2)で得られた測定値(K)に換算係数(1.2046)を乗じて分析試料中のく溶性加里(C-K₂O)を算出する。

備考 2. ICP-OES の発光部からの光の観測方式には、横方向観測方式及び軸方向観測方式があるが、カリウムは軸方向観測方式では干渉が著しいため採用しない。

備考 3. ICP-OES は任意の波長において得られる指示値が、光の観測方式(横方向及び軸方向)や分光器の種類によって変動するため、使用する機器に適した検量線の濃度範囲が異なる。よって事前に使用する機器に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製するとよい。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
 - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.5 % (体積分率) 以上のアルゴンガス
- b) 抽出機器: 次の恒温上下転倒式回転振り混ぜ機又は水平往復振とう恒温水槽。
- ba) 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機: 250 mL 全量フラスコを 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内で 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- bb) 水平往復振とう恒温水槽: 30 °C±1 °C に調節でき、振とうラック等を用いて 250 mL 全量フラスコを水面

に対して垂直に入れた状態で 160 往復/分、振幅 25 mm~40 mm で水平往復振り混ぜさせられるもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機を用いる場合

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え⁽²⁾、30~40 回転/分(30 °C±1 °C)で 1 時間振り混ぜる。
- c) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(2) 全量フラスコを緩やかに振り混ぜ、分析試料をくえん酸溶液に分散させる。

備考 4. (4.1.1)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.2) 水平往復振とう恒温水槽を用いる場合

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコ⁽³⁾に入れる。
- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え⁽²⁾、160 往復/分、振幅 25 mm~40 mm(30 °C±1 °C)で 1 時間振り混ぜる。
- c) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(3) 振り混ぜ状態を安定させるため、平らな底の 250 mL 全量フラスコを用いること。

備考 5. (4.1.2)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

備考 6. 分析試料が 250 mL 全量フラスコの底部に固結していると測定値に影響するおそれがあることから、(4.1.1)b)及び(4.1.2)b)の操作後の不溶解物の状態を確認する。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0116 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 発光分光分析装置の操作方法による。

a) **ICP 発光分光分析装置の測定条件** ICP 発光分光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長: 766.490 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、波長 766.490 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液のカリウム濃度と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(K₂O として 0.2 mg~16 mg 相当量)を 100 mL 全量フラスコにとる。
- 2) 塩酸(1+5)25 mL を加え、標線まで水を加える。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。

4) 検量線からカリウム量を求め、分析試料中のく溶性加里(C-K₂O)を算出する。

備考 7. ICP 発光分光分析法では多元素同時測定が可能である。その場合は、附属書 C1 表 1 の測定条件を参考に検量線用標準液を調製し、(4.2) b)～c)と同様に操作し、得られた各元素濃度の測定値に換算係数を乗じて分析試料中の各主成分量を算出する。

備考 8. 真度の評価のため、化成肥料(9 点)、混合堆肥複合肥料(2 点)、指定配合肥料(1 点)、配合肥料(4 点)、及び副産複合肥料(1 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 3.57 % (質量分率)～34.24 % (質量分率))及びフレイム原子吸光法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.0058 + 1.0027x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。また、調製試料を用いて添加回収試験を実施した結果、0.329 % (質量分率)～63.18 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率は 98.0 %～100.3 %であった。

精度の評価のため、化成肥料及び配合肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.09 % (質量分率)程度と推定された。

表1 く溶性加里の日を変えての反復試験成績の解析結果

| 試料名 | 反復試験 | 平均値 ²⁾ | s_r ⁴⁾ | RSD_r ⁵⁾ | $s_{I(T)}$ ⁶⁾ | $RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ |
|------|-------------------------|-------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------|----------------------------|
| | 日数(T) ¹⁾ | (%) ³⁾ | (%) ³⁾ | (%) | (%) ³⁾ | (%) |
| 化成肥料 | 7 | 16.17 | 0.13 | 0.8 | 0.15 | 1.0 |
| 配合肥料 | 7 | 4.42 | 0.04 | 1.0 | 0.04 | 1.6 |

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 杉村 靖: 汎用的な機器を用いた肥料中のく溶性主成分の抽出方法, 肥料研究報告, **11**, 1~13 (2018)
- 2) 松尾信吾: ICP 発光分光分析(ICP-OES)法によるく溶性主成分の測定, 肥料研究報告, **11**, 14~28 (2018)

(5) く溶性加里試験法フローシート 肥料中のく溶性加里試験法のフローシートを次に示す。

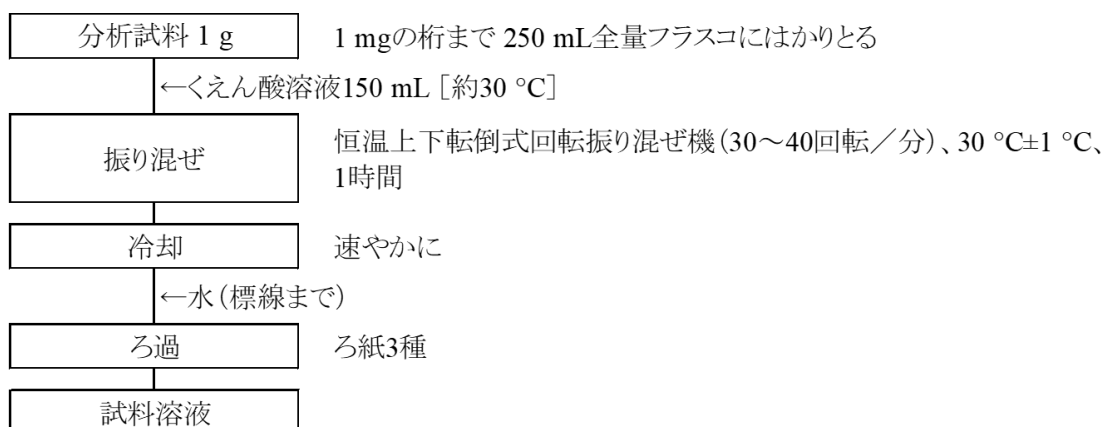


図1-1 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(抽出操作4.1.1)

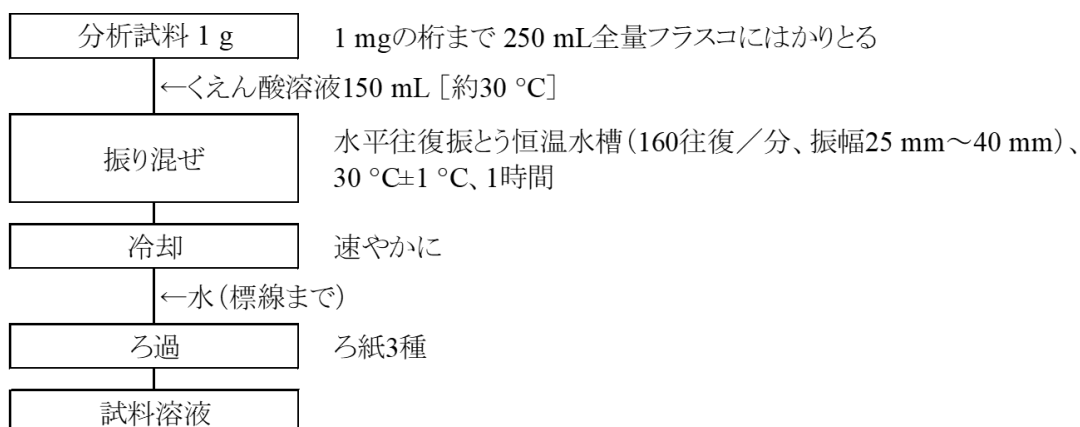


図1-2 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(抽出操作4.1.2)

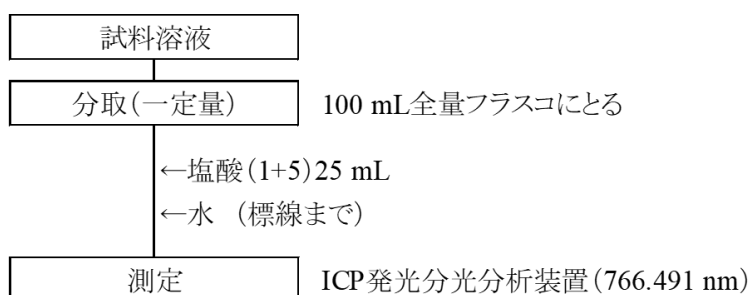


図2 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(測定操作)

4.3.3 水溶性加里

4.3.3.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法

(1) 概要

この試験法はカリウム塩類を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.3.3.a-2021 又は W-K.a-2 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、干渉抑制剤溶液を加えた後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、カリウムによる原子吸光を波長 766.5 nm 又は 769.9 nm で測定して水溶性加里(W-K₂O)を定量する。又は、フレームにおいて生じる波長 766.5 nm 又は 769.9 nm の輝線の強度を測定し、分析試料中の水溶性加里(W-K₂O)を定量する。なお、この試験法の性能は備考 9 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) 干渉抑制剤溶液: JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウム 12.5 g を 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加え、塩酸 105 mL を徐々に加え、少時加熱する。冷却した後、水を加えて 1000 mL とする。
- c) カリウム標準液(K₂O 1 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 g をひょう量皿にはかりとり。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。
- d) 検量線用カリウム標準液(K₂O 5 µg/mL～50 µg/mL)⁽²⁾: カリウム標準液(K₂O 1 mg/mL)の 2.5 mL～25 mL を 500 mL 全量フラスコに段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え⁽³⁾、標線まで水を加える。
- e) 検量線用空試験液⁽¹⁾: 干渉抑制剤溶液約 50 mL を 500 mL 全量フラスコにとり⁽³⁾、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 波長 769.9 nm の場合における調製の一例であり、実情に合わせて必要に応じた量を調製する。

(3) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

備考 1. (2)のカリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カリウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用カリウム標準液の濃度(K)又は(4.2)で得られた測定値(K)に換算係数(1.2046)を乗じて分析試料中の水溶性加里(W-K₂O)を算出する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 抽出機器: 次の上下転倒式回転振り混ぜ機又は垂直往復振とう機。
- aa) 上下転倒式回転振り混ぜ機: 500 mL 全量フラスコを 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- ab) 垂直往復振とう機: フラスコ用アダプターを用いて 250 mL 全量フラスコを 300 往復/分(振幅 40 mm)で垂直往復振り混ぜさせられるもの。
- b) 分析機器: 次の原子吸光分析装置又はフレーム光度計。
- ba) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置。
- 1) 光源部: カリウム中空陰極ランプ

2) **ガス**: フレーム加熱用ガス

- ① 燃料ガス: アセチレン
- ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気

bb) **フレーム光度計**:1) **ガス**: フレーム加熱用ガス

- ① 燃料ガス: アセチレン
- ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気

c) **ホットプレート**: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。(4) **試験操作**(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。(4.1.1) **カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含む複合肥料**

- a) 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、300 mL トールビーカーに入れる。
- b) 水約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレートで加熱して約 15 分間煮沸する。
- c) 速やかに冷却した後、水で 250 mL 全量フラスコに移し入れる。
- d) 標線まで水を加える。
- e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 2. a) の操作で 300 mL トールビーカーに代えて 250 mL 全量フラスコを用いることができる。ただし、使用する全量フラスコは、抽出用フラスコとして区別し、他の用途に用いないようにする。なお、b) の操作の「時計皿で覆い」を「漏斗をのせ」に変え、また、c) の操作の「水で 250 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

備考 3. (4.1.1) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.2) **硫酸加里苦土を含まない複合肥料**(4.1.2.1) **上下転倒式回転振り混ぜ機を用いる場合**

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、500 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 水約 400 mL を加え、30~40 回転/分で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 4. (4.1.2.1) a) の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコに入れても良い。その場合は b) の操作で水約 200 mL を加える。

備考 5. (4.1.2.1) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.2.2) **垂直往復振とう機を用いる場合**

- a) 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 水約 200 mL を加え、300 往復/分(振幅 40 mm) で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 6. (4.1.2.2)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.3) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g⁽⁴⁾を 1 mg の桁まではかりとり、100 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(4) 家庭園芸用肥料などで加里含有量が低い場合は、分析試料の採取量を 10 g とする。

備考 7. (4.1.3)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する原子吸光分析装置又はフレイム光度計の操作方法による。

- a) **原子吸光分析装置又はフレイム光度計の測定条件** 原子吸光分析装置又はフレイム光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：766.5 nm 又は 769.9 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液をフレイム中に噴霧し、波長 766.5 nm 又は 769.9 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液のカリウム濃度と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(K₂Oとして0.5 mg～5 mg 相当量)を 100 mL 全量フラスコにとる。
- 2) 干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え⁽³⁾、標線まで水を加える。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からカリウム量を求め、分析試料中の水溶性加里(W-K₂O)を算出する。

備考 8. 分析線波長を低感度の 404.4 nm に設定することができる。404.4 nm では近接線分離のため、スリット幅を狭める必要があり、機器に規定されている場合はそのスリット幅に設定する。404.4 nm における検量線用標準液の調製例は K₂O として 3 µg/mL ～90 µg/mL であり、定量下限は測定溶液中で、3 µg/mL 程度と推定された。ただし、使用する機器に対して事前に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製すること。

備考 9. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、水溶性加里(W-K₂O)として 10 % (質量分率)～20 % (質量分率)及び 1 % (質量分率)～5 % (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 97.9 %～100.2 %及び 97.3 %～100.6 %であった。固形肥料の抽出の真度の評価のため、肥料(12 点)を用いて垂直往復振とう機による抽出の測定値(y_i : 2.69 % (質量分率)～26.64 % (質量分率))及び上下転倒式回転振り混ぜ機による抽出の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=0.022+1.001x$ であり、その相関係数(r)は 1.000 であった。液状肥料の抽出の真度の評価のため、肥料(12 点)を用いて垂直往復振とう機による抽出の測定値(y_i : 2.69 % (質量分率)～26.64 % (質量分率))及び上下転倒式回転

振り混ぜ機による抽出の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=0.022+1.001x$ であり、その相関係数(r)は 1.000 であった。

精度の評価のため、化成肥料、指定配合肥料及び液状複合肥料(2点)を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1-1 及び表 1-2 に示す。試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。また、肥料認証標準物質値付けのための共同試験成績について 3 段枝分かれ分散分析を用いて解析し、室間再現精度、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 3 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.04 %(質量分率)及び液状肥料で 0.007 %(質量分率)程度と推定された。

表1-1 水溶性加里の日を変えての反復試験¹⁾成績の解析結果(固形肥料)

| 試料名 | 反復試験 日数(T) ²⁾ | 平均値 ³⁾ (%) ⁴⁾ | s_r ⁵⁾ (%) ⁴⁾ | RSD_r ⁶⁾ (%) | $s_{I(T)}$ ⁷⁾ (%) ⁴⁾ | $RSD_{I(T)}$ ⁸⁾ (%) |
|--------|---------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------|
| 化成肥料 | 7 | 19.67 | 0.09 | 0.5 | 0.15 | 0.7 |
| 指定配合肥料 | 7 | 6.50 | 0.07 | 1.1 | 0.07 | 1.1 |

- | | |
|------------------------------|-------------|
| 1) 測定波長766.5 nmを使用 | 5) 併行標準偏差 |
| 2) 2点併行試験を実施した試験日数 | 6) 併行相対標準偏差 |
| 3) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2)) | 7) 中間標準偏差 |
| 4) 質量分率 | 8) 中間相対標準偏差 |

表1-2 水溶性加里の日を変えての反復試験¹⁾成績の解析結果(液状肥料)

| 試料名 | 反復試験 日数(T) ²⁾ | 平均値 ³⁾ (%) ⁴⁾ | s_r ⁵⁾ (%) ⁴⁾ | RSD_r ⁶⁾ (%) | $s_{I(T)}$ ⁷⁾ (%) ⁴⁾ | $RSD_{I(T)}$ ⁸⁾ (%) |
|---------|---------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------|
| 液状複合肥料1 | 7 | 9.96 | 0.02 | 0.2 | 0.07 | 0.7 |
| 液状複合肥料2 | 7 | 2.44 | 0.01 | 0.4 | 0.02 | 0.8 |

脚注は表1-1参照

表2-1 水溶性加里試験法の妥当性確認のための共同試験¹⁾成績の解析結果
(カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含む複合肥料)

| 試料名 | 試験 室数 ²⁾ | 平均値 ³⁾ (%) ⁴⁾ | s_r ⁵⁾ (%) ⁴⁾ | RSD_r ⁶⁾ (%) | s_R ⁷⁾ (%) ⁴⁾ | RSD_R ⁸⁾ (%) |
|------------|------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|------------------------------|
| 硫酸加里 | 10(0) | 51.19 | 0.24 | 0.5 | 0.63 | 1.2 |
| 副産複合肥料 | 10(0) | 36.22 | 0.20 | 0.6 | 0.57 | 1.6 |
| 硫酸加里苦土 | 10(0) | 22.37 | 0.27 | 1.2 | 0.54 | 2.4 |
| 化成肥料1 | 10(0) | 3.47 | 0.01 | 0.4 | 0.05 | 1.4 |
| 家庭園芸用複合肥料1 | 10(0) | 1.73 | 0.02 | 1.1 | 0.03 | 1.8 |

- | | |
|------------------------------|---------------|
| 1) 測定波長766.5 nm又は769.9 nmを使用 | 5) 併行標準偏差 |
| 2) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数) | 6) 併行相対標準偏差 |
| 3) 平均値(n =有効試験室数×試料数(2)) | 7) 室間再現標準偏差 |
| 4) 質量分率 | 8) 室間再現相対標準偏差 |

表2-2 水溶性加里試験法の妥当性確認のための共同試験¹⁾成績の解析結果
(硫酸加里苦土を含まない複合肥料)

| 試料名 | 試験 室数 ²⁾ | 平均値 ³⁾ (%) ⁴⁾ | s_r ⁵⁾ (%) ⁴⁾ | RSD_r ⁶⁾ (%) | s_R ⁷⁾ (%) ⁴⁾ | RSD_R ⁸⁾ (%) |
|-----------|------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|------------------------------|
| 化成肥料1 | 10(0) | 26.72 | 0.15 | 0.6 | 0.25 | 0.9 |
| 化成肥料2 | 10(0) | 20.79 | 0.14 | 0.7 | 0.27 | 1.3 |
| 化成肥料3 | 10(0) | 15.25 | 0.11 | 0.7 | 0.27 | 1.8 |
| 化成肥料4 | 10(0) | 4.47 | 0.04 | 0.8 | 0.09 | 2.1 |
| 家庭園芸用複合肥料 | 10(0) | 1.71 | 0.01 | 0.7 | 0.03 | 1.9 |

脚注は表2-1参照

表3 肥料認証標準物質の水溶性加里の値付けのための共同試験¹⁾成績の解析結果

| 肥料認証標準 物質の名称 | 試験 室数 ²⁾ | 平均値 ³⁾ (%) ⁴⁾ | s_r ⁵⁾ (%) ⁴⁾ | RSD_r ⁶⁾ (%) | $s_{I(T)}$ ⁷⁾ (%) ⁴⁾ | $RSD_{I(T)}$ ⁸⁾ (%) | s_R ⁹⁾ (%) ⁴⁾ | RSD_R ¹⁰⁾ (%) |
|-----------------|------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------|
| FAMIC-A-10 | 11(1) | 13.59 | 0.08 | 0.6 | 0.09 | 0.6 | 0.16 | 1.2 |
| FAMIC-A-13 | 10(0) | 13.07 | 0.08 | 0.6 | 0.11 | 0.8 | 0.16 | 1.2 |
| FAMIC-B-10 | 9(1) | 8.85 | 0.04 | 0.4 | 0.07 | 0.7 | 0.12 | 1.4 |
| FAMIC-B-14 | 14(2) | 8.32 | 0.03 | 0.4 | 0.07 | 0.8 | 0.13 | 1.6 |

1) 測定波長766.5 nm又は769.9 nmを使用

2) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)

3) 平均値(有効試験室数×試験日数(2)×併行試験数(3))

4) 質量分率

5) 併行標準偏差

6) 併行相対標準偏差

7) 中間標準偏差

8) 中間相対標準偏差

9) 室間再現標準偏差

10) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.136~138, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 木村康晴, 顯谷久典: 加里試験法の性能調査 —原子吸光光度法—, 肥料研究報告, **5**, 190~200 (2012)
- 3) 川口伸司: 液状肥料中の水溶性成分の簡易抽出方法, 肥料研究報告, **9**, 10~20 (2016)
- 4) 川口伸司: 汎用的な機器を用いた固形肥料中の水溶性主成分の抽出方法, 肥料研究報告, **10**, 1~8 (2017)
- 4) 顯谷久典, 加藤公栄: 加里試験法の性能調査 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **12**, 109~122 (2019)

(5) 水溶性加里試験法フローシート 肥料中の水溶性加里試験法のフローシートを次に示す。

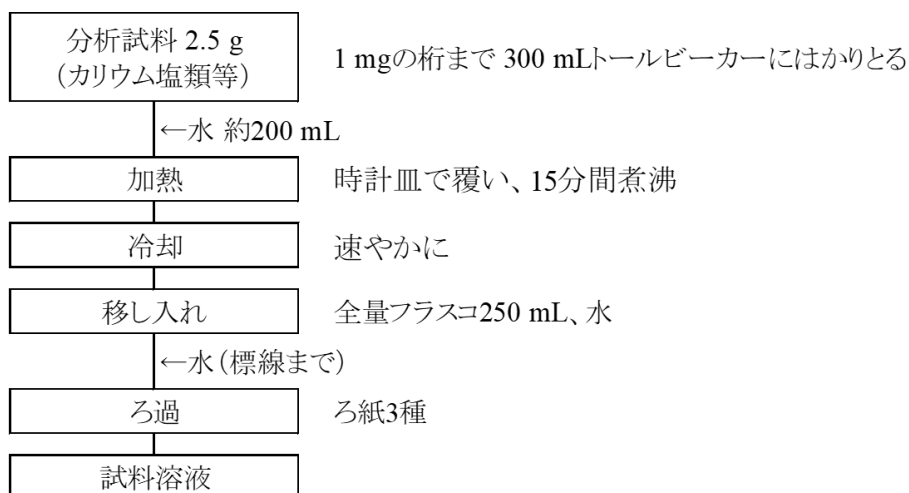


図1-1 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

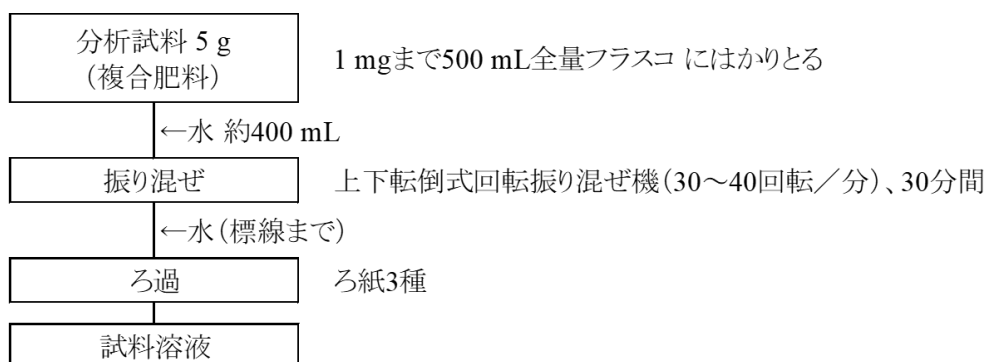


図1-2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.2.1))

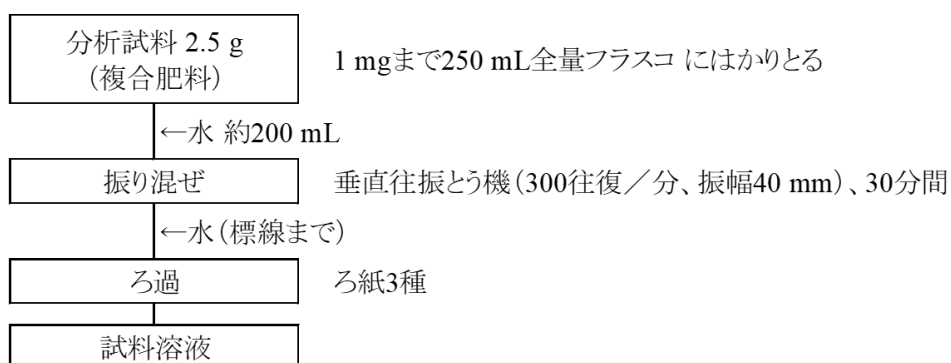


図1-3 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.2.2))

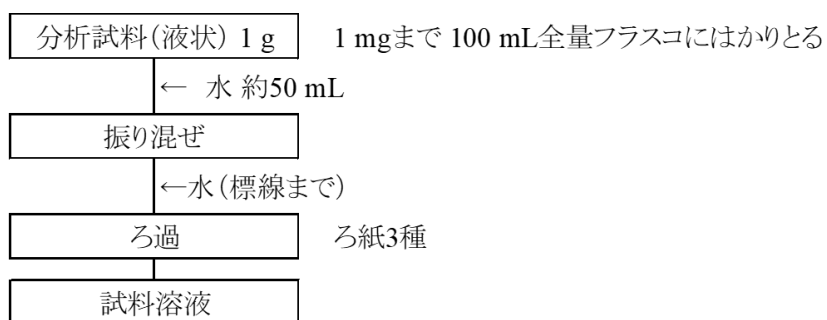


図1-4 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(抽出操作(4.1.3))

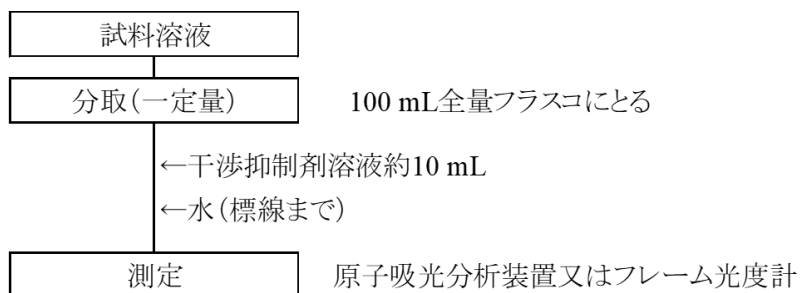


図2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(測定操作)

4.3.3.b テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法

(1) 概要

この試験法はカリウム塩類を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.3.3.b-2017 又は W-K.b-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、共存するアンモニウムその他塩類をホルムアルデヒド及びエチレンジアミン四酢酸塩でマスキングし、テトラフェニルほう酸と反応して生ずるテトラフェニルほう酸カリウムの質量を測定し、分析試料中の水溶性加里(W-K₂O)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) ホルムアルデヒド液: JIS K 8872 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) 水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)⁽¹⁾: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 200 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- d) 塩化アルミニウム溶液⁽¹⁾: JIS K 8114 に規定する塩化アルミニウム(Ⅲ)六水和物 12 g を水に溶かして 100 mL とする。
- e) テトラフェニルほう酸塩溶液⁽¹⁾: JIS K 9521 に規定するテトラフェニルほう酸ナトリウム 6.1 g を 250 mL 全量フラスコにとり、水約 200 mL を加えて溶かし、塩化アルミニウム溶液 10 mL を加える。メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)を指示薬として加え、水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)で溶液の色が黄色になるまで中和した後、標線まで水を加える。ろ紙 3 種でろ過し、ろ液の全量に水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)0.5 mL を加える。使用時にろ紙 3 種でろ過する。
- f) テトラフェニルほう酸塩洗浄溶液⁽¹⁾: テトラフェニルほう酸塩溶液 40 mL を水で希釈して 1000 mL とする。
- g) エチレンジアミン四酢酸塩-水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾: JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 10 g 及び JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 8 g を水適量に溶かし、放冷後不純物として混在するカリウム量に応じて、テトラフェニルほう酸塩溶液 6 mL~10 mL をかき混ぜながら加え、水を加えて 100 mL とする。ときどき混合しながら約 30 分間放置した後、ろ紙 3 種でろ過する。
- h) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 上下転倒式回転振り混ぜ機: 500 mL 全量フラスコを 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) 乾燥器: 120 °C±2 °C に調節できるもの。
- c) るつぼ形ガラスろ過器: JIS R 3503 に規定するるつぼ形ガラスろ過器 1G4。予め 120 °C±2 °C の乾燥器で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。
- d) ホットプレート: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含む複合肥料

- a) 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、300 mL トールビーカーに入れる。
- b) 水約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱して約 15 分間煮沸する。
- c) 速やかに冷却した後、水で 250 mL 全量フラスコに移し入れる。
- d) 標線まで水を加える。
- e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 1. a) の操作で 300 mL トールビーカーに代えて 250 mL 全量フラスコを用いることができる。ただし、使用する全量フラスコは、抽出用フラスコとして区別し、他の用途に用いないようにする。なお、b) の操作の「時計皿で覆い」を「漏斗をのせ」に変え、また、c) の操作の「水で 250 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

備考 2. (4.1.1) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.2) 硫酸加里苦土を含まない複合肥料

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、500 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 水約 400 mL を加え、30～40 回転/分で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 3. a) の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコに入れても良い。その場合は b) の操作で水約 200 mL を加える。

備考 4. (4.1.2) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量 (K_2O として 15 mg～30 mg 相当量) を 100 mL トールビーカーにとる。
- b) 水を e) の操作が終わった時点での容量が 50 mL になるように加える。
- c) 塩酸(1+9) 2 mL を加える。
- d) ホルムアルデヒド液 5 mL を加え、次にエチレンジアミン四酢酸塩一水酸化ナトリウム溶液 5 mL を加える。
- e) テトラフェニルほう酸塩溶液の必要量⁽²⁾を毎秒 1～2 滴ずつかき混ぜながら加え、更に同溶液 4 mL を同様に加える。
- f) 時々かき混ぜながら約 30 分間放置し、テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿を生成させる。
- g) 上澄み液をろつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、容器をテトラフェニルほう酸塩洗浄溶液 5 mL で 5 回洗浄して沈殿を全ろ過器中に移し入れ、更に水 2 mL で 2 回洗浄する。
- h) 沈殿をろ過器ともに 120 °C±2 °C に調節した乾燥器に入れ、1 時間加熱する。
- i) 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。
- j) 放冷後、共栓はかり瓶をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。
- k) 次の式によって分析試料中の水溶性加里 ($W-K_2O$) を算出する。

分析試料中の水溶性加里 ($W-K_2O$) (%(質量分率))

$$= A \times 0.1314 \times (V_1/V_2) / W \times 100$$

- A: 沈殿の質量(g)
 V₁: (4.1.1 d)又は(4.1.2 c)における試料溶液の定容量(mL)
 V₂: (4.2 a)における試料溶液の分取量(mL)
 W: 分析試料の質量(g)

注(2) テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿生成には、K₂O 10 mgにつきテトラフェニルほう酸塩溶液約 3 mLを必要とする。

備考 5. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、水溶性加里(W-K₂O)として 30 % (質量分率)～50 % (質量分率)及び 10 % (質量分率)～20 % (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.2 %～100.8 %及び 99.3 %～102.2 %であった。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.7 % (質量分率)程度と推定された。

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.122~128, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 八木啓二, 矢野愛子, 添田英雄：加里試験法の性能調査 ―テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法―, 肥料研究報告, 5, 201~211 (2012)

(5) **水溶性加里試験法フローシート** 肥料中の水溶性加里試験法のフローシートを次に示す。

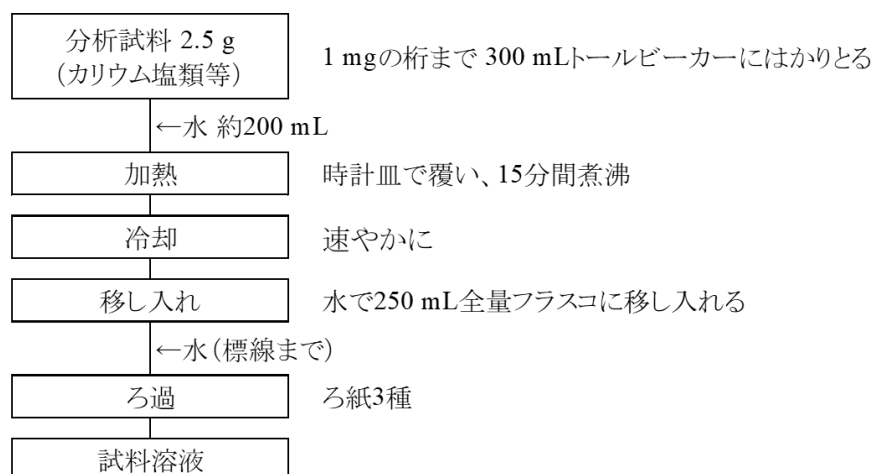


図1-1 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

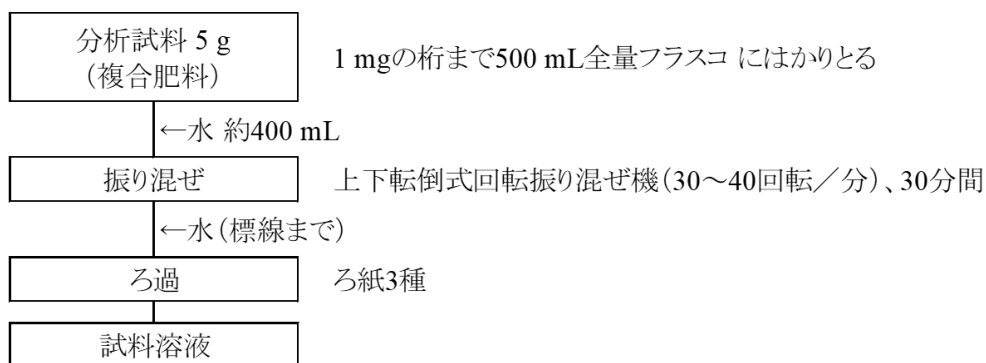


図1-2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

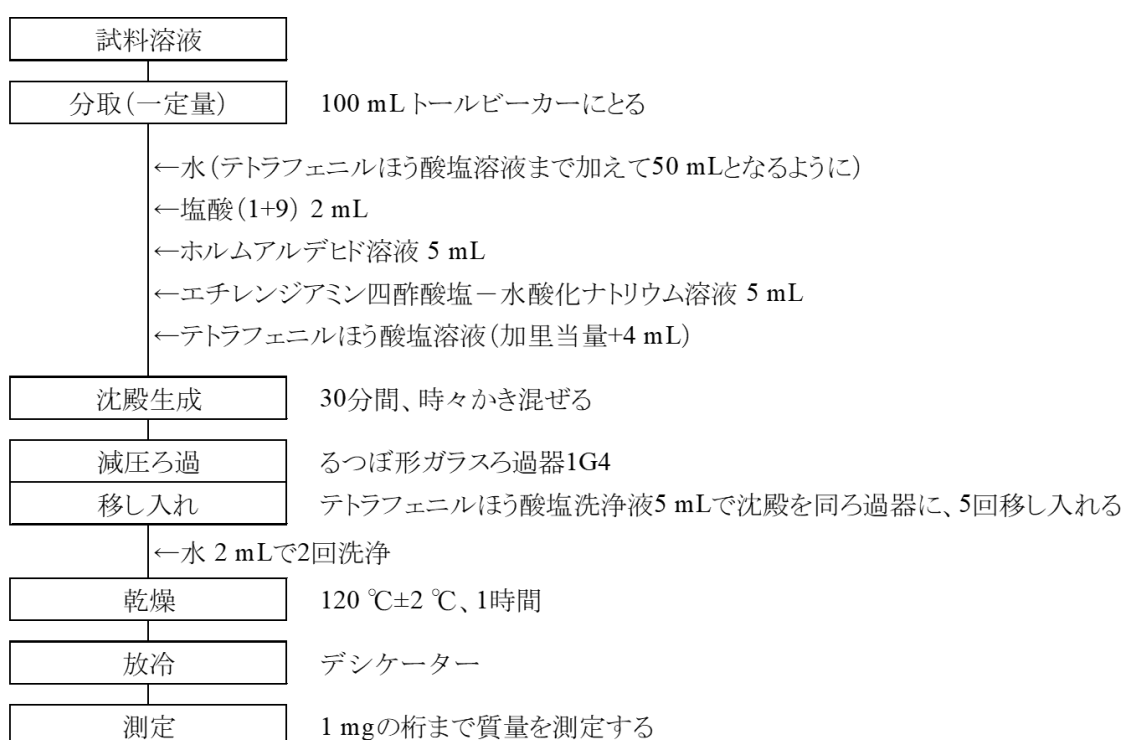


図2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(測定操作)

4.3.3.c テトラフェニルほう酸ナトリウム容量法

(1) 概要

この試験法はカリウム塩類を含み有機物を含まない肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.3.3.c-2017 又は W-K.c-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、共存するアンモニウムその他塩類をホルムアルデヒドでマスキングし、カリウムイオンとテトラフェニルほう酸とを反応させる。沈殿滴定によって消費されなかったテトラフェニルほう酸を測定し、分析試料中の水溶性加里(W-K₂O)を求める。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **ホルムアルデヒド液**: JIS K 8872 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) **水酸化ナトリウム溶液(120 g/L)**⁽¹⁾: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 30 g を水に溶かして 250 mL とする。
- c) **テトラフェニルほう酸塩溶液**⁽¹⁾: JIS K 9521 に規定するテトラフェニルほう酸ナトリウム 12.2 g を 1000 mL 全量フラスコにとり、水約 800 mL を加えて溶かし、ろ液の全量に水酸化ナトリウム溶液(120 g/L)約 3 mL を加え、更に標線まで水を加える。使用時にろ紙 3 種でろ過する。
- d) **塩化ベンザルコニウム溶液(3.3 g/500 mL)**⁽¹⁾: 塩化ベンザルコニウム 3.3 g を水 500 mL に溶かす。
- e) **メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- f) **チタンエロー溶液(0.04 g/100 mL)**: 使用時にチタンエロー 0.04 g を水 100 mL に溶かす。
- g) **カリウム標準液(K₂O 2 mg/mL)**⁽¹⁾: JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、3.166 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **上下転倒式回転振り混ぜ機**: 500 mL 全量フラスコを 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) **ホットプレート**: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含む複合肥料

- a) 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、300 mL トールビーカーに入れる。
- b) 水約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱して約 15 分間煮沸する。
- c) 速やかに冷却した後、水で 250 mL 全量フラスコに移し入れる。
- d) 標線まで水を加える。
- e) ろ紙 3 種でろ過し、抽出液とする。

備考 1. a) の操作で 300 mL トールビーカーに代えて 250 mL 全量フラスコを用いることができる。ただし、使

用する全量フラスコは、抽出用フラスコとして区別し、他の用途に用いないようにする。なお、**b)**の操作の「時計皿で覆い」を「漏斗をのせ」に変え、また、**c)**の操作の「水で 250 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

備考 2. (4.1.1)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.2) 硫酸加里苦土を含まない複合肥料

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、500 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 水約 400 mL を加え、30～40 回転/分で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、抽出液とする。

備考 3. a)の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコに入れても良い。その場合は b)の操作で水約 200 mL を加える。

備考 4. (4.1.2)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.2) 沈殿生成 沈殿生成は、次のとおり行う。

- a) 抽出液 5 mL～15 mL (K_2O として 30 mg 相当量以下)を 100 mL 全量フラスコにとる。
- b) 水を加えて液量を約 30 mL とする。
- c) ホルムアルデヒド液約 5 mL を加え、水酸化ナトリウム溶液(120 g/L) 5 mL を加える。
- d) テトラフェニルほう酸塩溶液 25 mL を毎秒 1～2 滴ずつ振り混ぜながら加える。
- e) 標線まで水を加えた後、約 10 分間放置する。
- f) ろ紙 3 種でろ過して試料溶液とする。

(4.3) 測定 測定は、次のとおり行う。

a) 検量線の作成

- 1) カリウム標準液(K_2O 2 mg/mL) 1 mL～15 mL を段階的に 100 mL 全量フラスコにとる。
- 2) (4.2)b)～f)と同様の操作を行って K_2O 2 mg/100 mL～30 mg/100 mL の検量線用カリウム標準液とする。
- 3) 別の 100 mL 全量フラスコについて、2)と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。
- 4) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液 40 mL をそれぞれ 100 mL 三角フラスコにとる。
- 5) チタンエロー溶液数滴を加える。
- 6) 塩化ベンザルコニウム溶液(3.3 g/500 mL)で薄い紅色となるまで滴定する⁽²⁾。
- 7) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液のカリウム濃度と滴定に要した塩化ベンザルコニウム溶液(3.3 g/500 mL)の容量との検量線を作成する。

b) 試料の測定

- 1) (4.2)f)の試料溶液 40 mL を 100 mL 三角フラスコにとる。
- 2) a)5)～6)と同様に操作を行って滴定に要した塩化ベンザルコニウム溶液(3.3 g/500 mL)の容量を求める。
- 3) 検量線からカリウム量を求め、分析試料中の水溶性加里(W- K_2O)を算出する。

注(2) 液温が 20 °C 以下では反応が進まないことがあるので、溶液を 30 °C 程度に加温するとよい。

参考文献

1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.128~132, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) **水溶性加里試験法フローシート** 肥料中の水溶性加里試験法のフローシートを次に示す。

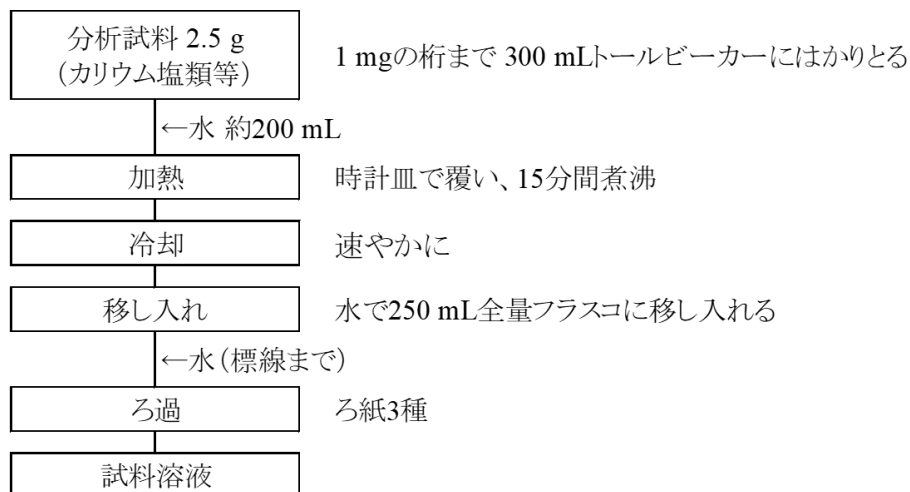


図1-1 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

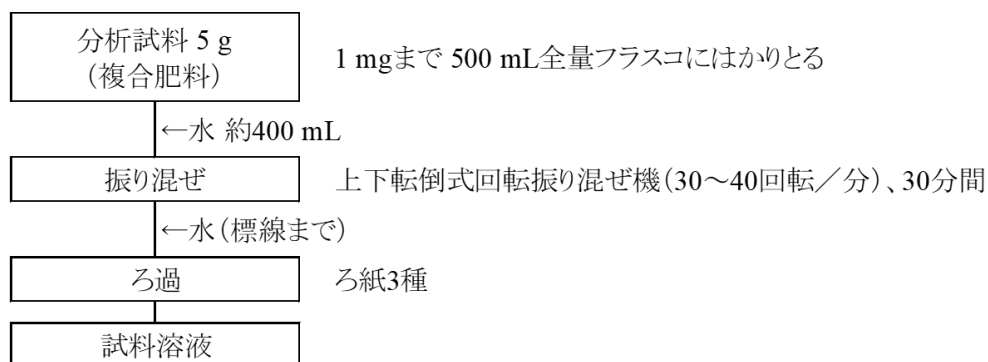


図1-2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

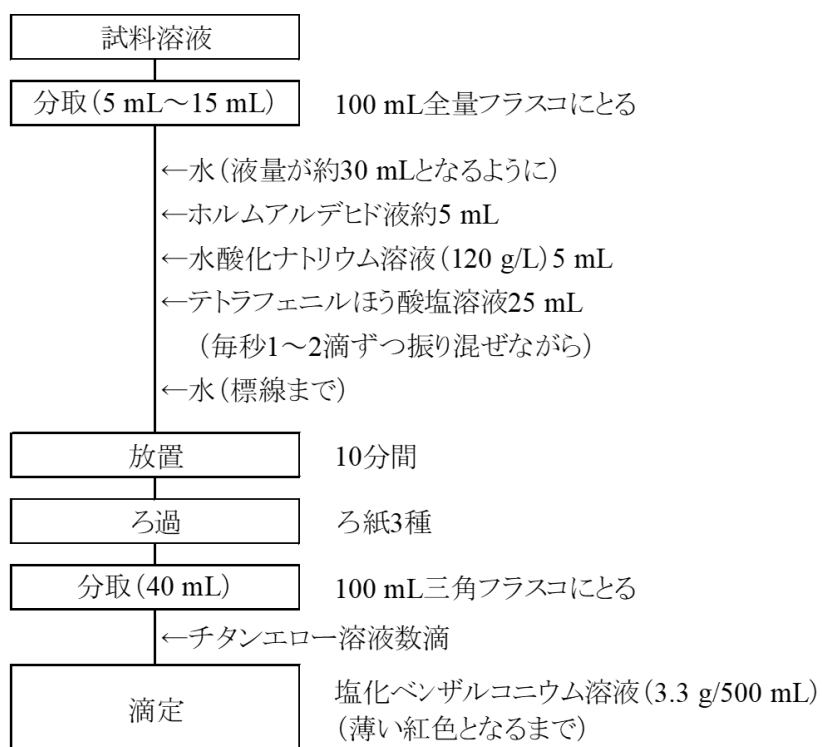


図2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (沈殿生成及び測定操作)

4.3.3.d ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は、固形肥料では Type D であり、液状肥料では Type B である。その記号は 4.3.3.d-2019 又は W-K.d-2 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、カリウムを波長 766.490 nm 等で測定し、分析試料中の水溶性加里(W-K₂O)を求める。なお、この試験法の性能は備考 11 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) カリウム標準液(K₂O 1 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。
- d) 検量線用カリウム標準液(K₂O 20 µg/mL～0.16 mg/mL)⁽¹⁾: カリウム標準液(K₂O 1 mg/mL)の 2 mL～16 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、塩酸(1+5)25 mL を加え、標線まで水を加える。
- e) 検量線用カリウム標準液(K₂O 2 µg/mL～20 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用カリウム標準液(K₂O 0.1 mg/mL)の 2 mL～20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用空試験液⁽¹⁾: e) の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2) のカリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カリウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用カリウム標準液の濃度(K)又は(4.2)で得られた測定値(K)に換算係数(1.2046)を乗じて分析試料中の水溶性加里(W-K₂O)を算出する。

備考 2. ICP-OES の発光部からの光の観測方式には、横方向観測方式及び軸方向観測方式があるが、カリウムは軸方向観測方式では干渉が著しいため採用しない。

備考 3. ICP-OES は任意の波長において得られる指示値が、光の観測方式(横方向及び軸方向)や分光器の種類によって変動するため、使用する機器に適した検量線の濃度範囲が異なる。よって事前に使用する機器に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製するとよい。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 抽出機器: 次の上下転倒式回転振り混ぜ機又は垂直往復振とう機。
 - aa) ホットプレート: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。
 - ab) 上下転倒式回転振り混ぜ機: 500 mL 全量フラスコを 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
 - ac) 垂直往復振とう機: フラスコ用アダプターを用いて 250 mL 全量フラスコを 300 往復/分(振幅 40 mm)で垂直往復振り混ぜさせられるもの。
- b) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
 - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.5 % (体積分率) 以上のアルゴンガス

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状分析用試料(カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含む固形複合肥料)

- a) 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、300 mL トールビーカーに入れる。
- b) 水約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレートで加熱して約 15 分間煮沸する。
- c) 速やかに冷却した後、水で 250 mL 全量フラスコに移し入れる。
- d) 標線まで水を加える。
- e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 4. a) の操作で 300 mL トールビーカーに代えて 250 mL 全量フラスコを用いることができる。ただし、使用する全量フラスコは、抽出用フラスコとして区別し、他の用途に用いないようにする。なお、b) の操作の「時計皿で覆い」を「漏斗をのせ」に変え、また、c) の操作の「水で 250 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

備考 5. (4.1.1) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.2) 粉状分析用試料(カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含まない固形複合肥料)**(4.1.2.1) 上下転倒式回転振り混ぜ機を用いる場合**

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、500 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 水約 400 mL を加え、30～40 回転/分で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 6. (4.1.2.1) a) の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコに入れても良い。その場合は b) の操作で水約 200 mL を加える。

備考 7. (4.1.2.1) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.2.2) 垂直往復振とう機を用いる場合

- a) 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 水約 200 mL を加え、300 往復/分(振幅 40 mm)で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 8. (4.1.2.2) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.3) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g⁽²⁾ を 1 mg の桁まではかりとり、100 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜ、標線まで水を加える。
- c) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(2) 家庭園芸用肥料などで加里含有量が低い場合は、分析試料の採取量を 10 g とする。

備考 9. (4.1.3)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0116 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 発光分光分析装置の操作方法による。

a) **ICP 発光分光分析装置の測定条件** ICP 発光分光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：766.490 nm 又は 769.896 nm⁽³⁾

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、分析線波長の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液のカリウム濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液の一定量(K₂Oとして0.2 mg～16 mg 相当量)を 100 mL 全量フラスコにとる。
- 2) 塩酸(1+5)25 mLを加え、標線まで水を加える。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からカリウム量を求め、分析試料中の水溶性加里(W-K₂O)を算出する。

注(3) 769.896 nm を用いることもできる。ただし、766.490 nm とは得られる発光強度が異なるため、事前に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製すること。

備考 10. ICP 発光分光分析法では多元素同時測定が可能である。その場合は、附属書 C1 表 1 の測定条件を参考に検量線用標準液を調製し、(4.2)b)～c)と同様に操作し、得られた各元素濃度の測定値に換算係数を乗じて分析試料中の各主成分量を算出する。

備考 11. 真度の評価のため、粉状分析用肥料(25 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 3.30 % (質量分率)～35.22 % (質量分率))及びフレイム原子吸光法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.233 + 1.018x$ であり、その相関係数(r)は 0.997 であった。液状肥料(12 点)を用いて同様に測定値(y_i : 0.641 % (質量分率)～7.23 % (質量分率))及び測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.021 + 0.969x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。また、調製肥料 7 点を用いて添加回収試験を実施した結果、1.09 % (質量分率)～63.18 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率は 98.4 %～102.4 %であった。液状複合肥料 1 銘柄及び家庭園芸用複合肥料 1 銘柄を用いて添加回収試験を実施した結果は、5 % (質量分率)及び 0.4 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 102.3 %及び 104.0 %であった。

精度の評価のため、硫酸加里、重炭酸加里、家庭園芸用複合肥料(固形)、配合肥料、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料(液状)を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1-1 及び表 1-2 に示す。また、試験法の妥当性確認のために実施した共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.08 % (質量分率)程度であり、液状肥料で 0.05 % (質量分率)程度と推定された。

表1-1 水溶性加里の日を変えての反復試験成績の解析結果(固形肥料)

| 試料名 | 反復試験 | 平均値 ²⁾ | s_r ⁴⁾ | RSD_r ⁵⁾ | $s_{I(T)}$ ⁶⁾ | $RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ |
|---------------|-------------------------|-------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------|----------------------------|
| | 日数(T) ¹⁾ | (%) ³⁾ | (%) ³⁾ | (%) | (%) ³⁾ | (%) |
| 硫酸加里 | 5 | 50.57 | 0.42 | 0.8 | 1.43 | 2.8 |
| 重炭酸加里 | 5 | 45.03 | 0.18 | 0.4 | 0.69 | 1.5 |
| 家庭園芸用複合肥料(固形) | 5 | 20.52 | 0.43 | 2.1 | 0.43 | 2.1 |
| 配合肥料 | 5 | 7.15 | 0.18 | 2.5 | 0.21 | 2.9 |

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

表1-2 水溶性加里の日を変えての反復試験成績の解析結果(液状肥料)

| 試料名 | 反復試験 | 平均値 ²⁾ | s_r ⁴⁾ | RSD_r ⁵⁾ | $s_{I(T)}$ ⁶⁾ | $RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ |
|---------------|-------------------------|-------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------|----------------------------|
| | 日数(T) ¹⁾ | (%) ³⁾ | (%) ³⁾ | (%) | (%) ³⁾ | (%) |
| 液状複合肥料 | 7 | 5.69 | 0.02 | 0.4 | 0.06 | 1.1 |
| 家庭園芸用複合肥料(液状) | 7 | 2.29 | 0.02 | 0.8 | 0.04 | 1.6 |

脚注は表1-1参照

表2 水溶性加里試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

| 分析線波長 (nm) | 試料名 | 試験 | 平均値 ²⁾ | s_r ⁴⁾ | RSD_r ⁵⁾ | s_R ⁶⁾ | RSD_R ⁷⁾ |
|---------------|-----------|------------------|-------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| | | 室数 ¹⁾ | (%) ³⁾ | (%) ³⁾ | (%) | (%) ³⁾ | (%) |
| 766.491 | 調製試料(液状)1 | 11(0) | 2.20 | 0.03 | 1.3 | 0.08 | 3.8 |
| | 調製試料(液状)2 | 9(2) | 10.24 | 0.11 | 1.0 | 0.31 | 3.0 |
| | 調製試料(液状)3 | 10(1) | 5.03 | 0.07 | 1.4 | 0.35 | 7.0 |
| | 調製試料(液状)4 | 10(1) | 1.04 | 0.01 | 1.2 | 0.04 | 3.7 |
| | 調製試料(液状)5 | 11(0) | 0.505 | 0.006 | 1.2 | 0.041 | 8.1 |
| 769.896 | 調製試料(液状)1 | 8(2) | 2.18 | 0.03 | 1.2 | 0.13 | 6.1 |
| | 調製試料(液状)2 | 10(0) | 10.41 | 0.18 | 1.7 | 0.58 | 5.5 |
| | 調製試料(液状)3 | 9(1) | 5.13 | 0.06 | 1.2 | 0.33 | 6.5 |
| | 調製試料(液状)4 | 9(1) | 1.07 | 0.01 | 1.4 | 0.07 | 6.9 |
| | 調製試料(液状)5 | 10(0) | 0.514 | 0.005 | 1.0 | 0.045 | 8.8 |

1) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)

2) 平均値(n =有効試験室数×試料数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

参考文献

1) 青山恵介: ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による液状肥料中の水溶性主成分の測定, 肥料研究報告,

8, 1~9 (2015)

- 2) 船木紀夫: ICP-OES 法による固形肥料中の水溶性主成分の測定の開発, 肥料研究報告, **12**, 28~51 (2019)
- 3) 山西正将, 加藤まどか, 白井 裕治: ICP-OES 法による液状肥料中の有効成分の測定法の性能評価—室間共同試験成績—, 肥料研究報告, **13**, 123~145 (2020)

(5) **試験法フローシート** 液状肥料中の水溶性加里試験法のフローシートを次に示す。

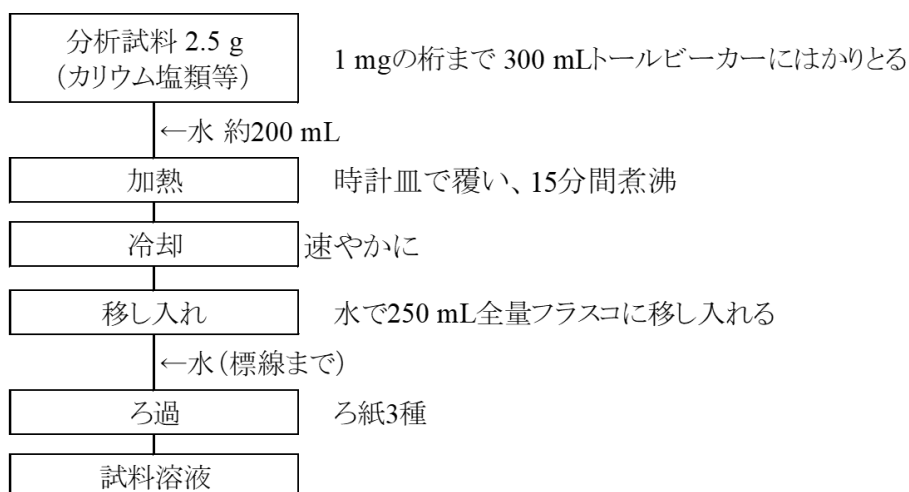


図1-1 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

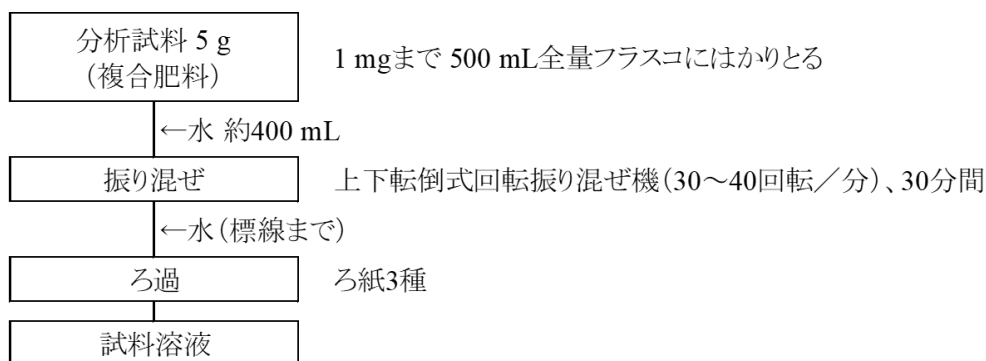


図1-2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.2.1))

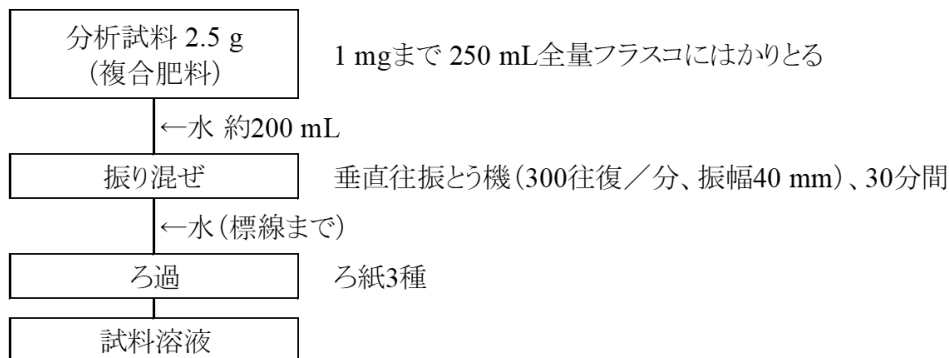


図1-3 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.2.2))

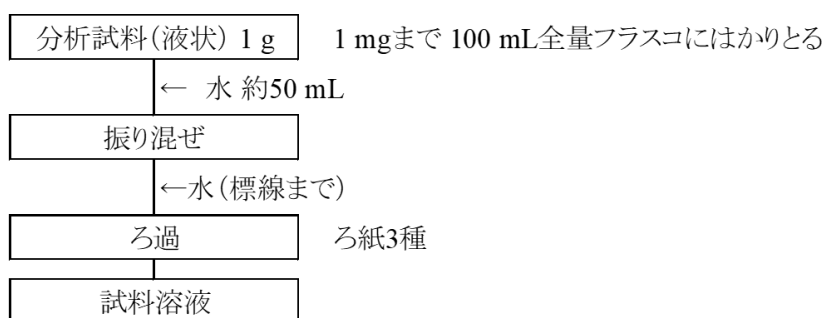


図1-4 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(抽出操作(4.1.3))

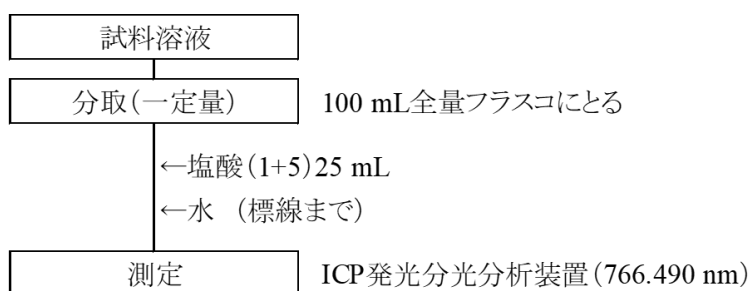


図2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(測定操作)