

5.7 スルファミン酸(アミド硫酸)

5.7.a イオンクロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法は硫酸アンモニウムに適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.7.a-2017 又は AS-acid.a-1 とする。

分析試料に水を加えてスルファミン酸を抽出し、イオンクロマトグラフ(IC)又は高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、イオン交換カラムで分離し、電気伝導度検出器で測定し、分析試料中のスルファミン酸(アミド硫酸)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

この方法によって、スルファミン酸及び硫青酸化物(チオシアン酸アンモニウム)が同時定量できる(備考 4 参照)。

(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) フタル酸: 純度 98 % (質量分率) 以上の試薬。
- c) *p*-ヒドロキシ安息香酸: 純度 95 % (質量分率) 以上の試薬。
- d) 1-オクタンスルホン酸ナトリウム: 純度 98 % (質量分率) 以上の試薬。
- e) 1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム: 純度 98 % (質量分率) 以上の試薬。
- f) ほう酸: JIS K 8863 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- g) 溶離液⁽¹⁾⁽²⁾: フタル酸 0.083 g、*p*-ヒドロキシ安息香酸 0.552 g、1-オクタンスルホン酸ナトリウム 0.195 g、1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム 0.376 g、ほう酸 6.183 g を 1000 mL 全量フラスコにはかりとり、水約 500 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過する。
- h) スルファミン酸標準液(1000 mg/L)⁽¹⁾: 容量分析用標準物質 アミド硫酸(HOSO₂NH₂: シリカゲルデシケーター中で 48 時間乾燥したもの) 0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。
- i) スルファミン酸標準液(10 mg/L)⁽¹⁾: 使用時に、スルファミン酸標準液(1000 mg/L) 2.5 mL を 250 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。
- j) 検量線用スルファミン酸標準液(0.3 mg/L~3 mg/L): 使用時にスルファミン酸標準液(10 mg/L)の 3 mL ~30 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、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) 調製した溶液の濃度は、フタル酸 0.5 mmol/L、*p*-ヒドロキシ安息香酸 4.0 mmol/L、1-オクタンスルホン酸ナトリウム 0.9 mmol/L、1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム 2.0 mmol/L、ほう酸 100 mmol/L となる。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) イオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフ: JIS K 0127 に規定するイオンクロマトグラフ又は JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。
 - 1) カラム: 内径 4 mm、長さ 100 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 μm の第 4 級アンモニウム基を結合した親水性メタクリレート系ゲルを充てんしたもの⁽³⁾。
 - 2) カラム槽: カラム槽温度を 55 °C~60 °C で調節できるもの。

- 3) **検出部**: 電気伝導度検出器。
- b) **メンブレンフィルター**: 孔径 0.5 μm 以下、親水性 PTFE 製

注(3) Shodex IC NI-424 等の名称で市販されている。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、100 mL 全量フラスコに入れる。
- 水約 50 mL を加え、振り混ぜて溶かし、更に標線まで水を加える。
- 溶解液の一定量を取り、水で正確に 12.5 倍希釈する。
- メンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、試料溶液とする。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0127 又は JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用するイオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a) **イオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフの測定条件**: 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

- カラム**: 第 4 級アンモニウム基を結合した親水性メタクリレート系ゲルカラム(内径 4 mm、長さ 100 mm、粒径 5 μm)
- カラム槽温度**: 58 $^{\circ}\text{C}$
- 溶離液**: (2)g)により調製したもの。
- 流量**: 1 mL/min
- 注入量**: 20 μL
- 検出器**: 電気伝導度検出器

b) 検量線の作成

- 各検量線用標準液 20 μL をイオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフに注入し、電気伝導度のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。
- 各検量線用標準液の濃度と電気伝導度のピーク面積との検量線を作成する。
検量線の作成は、試料の測定時に行う。

備考 1. 試料溶液の測定において、マトリックスの影響によりピーク高さでの濃度算出では回収率が低下する可能性がある。このため、ピーク面積を用いて検量線を作成すること。

c) 試料の測定

- 試料溶液 20 μL を b)1)と同様に操作する。
- ピーク面積から検量線よりスルファミン酸量を求め、分析試料中のスルファミン酸(アミド硫酸)を算出する。

備考 2. 検量線の作成と同様に、試料溶液中のマトリックスの影響を防止するため、ピーク面積から濃度を算出すること。

備考 3. 溶離液にイオンペア試薬を使用しているため、ベースライン安定化のために時間を要するので注意

すること。測定開始前に、約 120 分程度の安定化時間をとるとよい。

備考 4. 本試験法ではスルファミン酸及び硫青酸化物(チオシアン酸アンモニウム)の同時測定が可能である。その場合は、スルファミン酸標準液(1000 mg/L)、チオシアン酸アンモニウム標準液(1000 mg/L)の一定量を混合し、水で希釈して混合標準液(10 mg/L)を調製し、(2)i)のスルファミン酸標準液(10 mg/L)に変えて使用する。以下、(4.2)b)と同様に操作し、分析試料中の各測定対象物質濃度を算出する。

備考 5. 硫酸アンモニア(3 銘柄)の回収試験の結果は、0.25%(質量分率)及び 0.075%(質量分率)の添加レベルで平均回収率が 99.4%~103.5%及び 94.4%~100.8%であった。

なお、この試験法の定量下限は 0.04%(質量分率)程度と推定された。

参考文献

- 1) 廣井利明, 白井裕治: イオンクロマトグラフ法による硫酸アンモニア中の硫青酸化物及びスルファミン酸同時測定, 肥料研究報告, 5, 1~23 (2012)

(5) **試験法フローシート** 硫酸アンモニア中のスルファミン酸試験法のフローシートを次に示す。

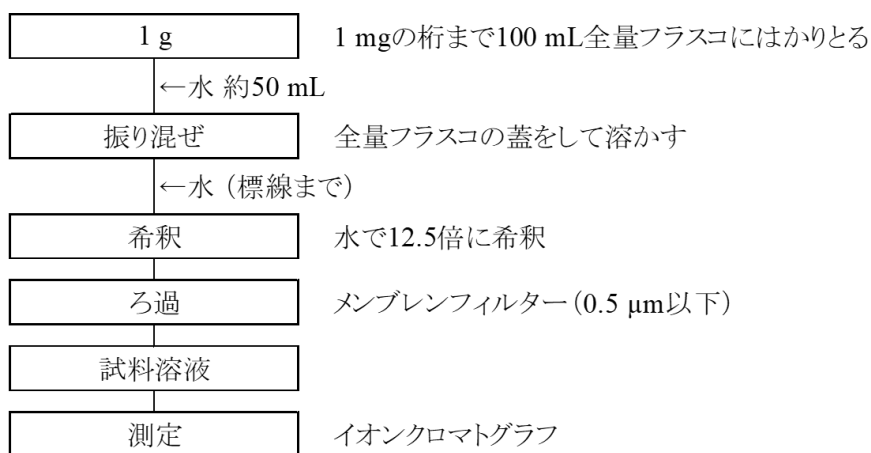
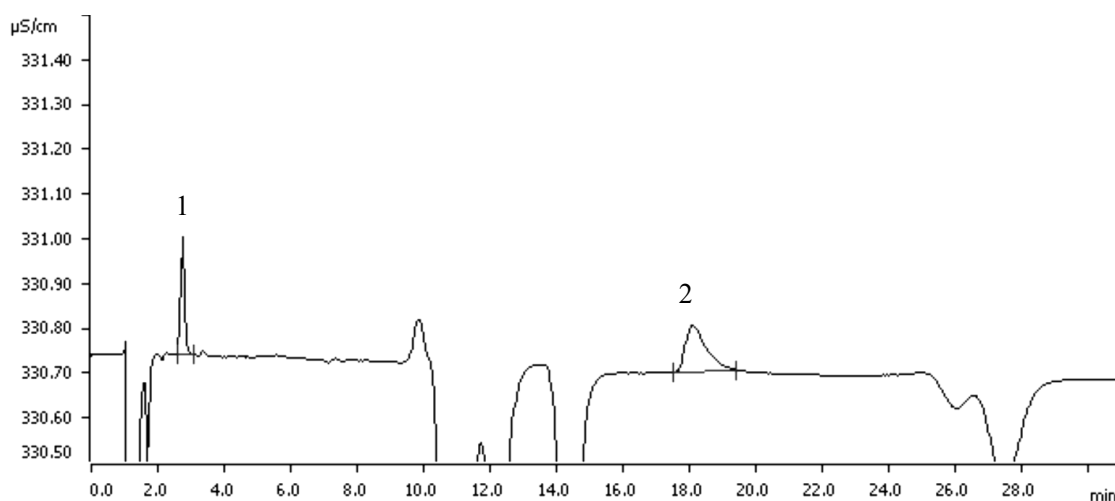
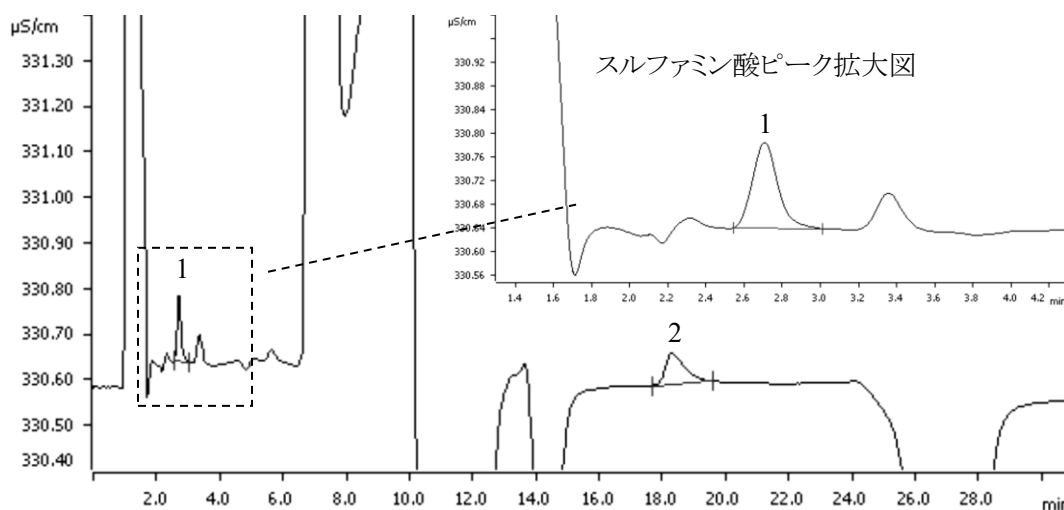


図 硫酸アンモニア中のスルファミン酸試験法フローシート

参考 検量線用標準液及び試料溶液(硫酸アンモニア)のスルファミン酸及びチオシアン酸の IC クロマトグラム例を次に示す。



(A) 混合標準液(スルファミン酸、チオシアン酸アンモニウムとして各 60 ng 相当量(3 mg/L, 20 μL))



(B) 試料溶液(硫酸アンモニア中にスルファミン酸、チオシアン酸アンモニウムとして各 0.25 % (質量分率) (2500 μg/g) 相当量添加)

参考図 スルファミン酸及びチオシアン酸の IC クロマトグラム
(ピーク: 1.スルファミン酸、2.チオシアン酸アンモニウム)

IC の測定条件

カラム: Shodex IC NI-424(内径 4.6 mm,長さ 100 mm, 粒径 5μm)

その他の条件は(4.2 a)の測定条件の例示のとおり

5.7.b 高速液体クロマトグラフ質量分析法

(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 B であり、その記号は 5.7.b-2017 又は AS-acid.b-1 とする。

分析試料に水を加えてスルファミン酸を抽出し、高速液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS)に導入して架橋型ジオールを化学結合したシリカゲルカラムで分離し、選択イオン検出(SIM)法で測定し、分析試料中のスルファミン酸(アミド硫酸)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

- a) **水**: JIS K 0557 に規定する A3 の水。ただし、LC-MS に導入する溶離液については A4 の水又は同等の品質のものを使用する。
- b) **アセトニトリル**: LC-MS 用試薬又は同等の品質のもの。
- c) **ぎ酸**: LC-MS 用試薬又は同等の品質のもの。
- d) **ぎ酸アンモニウム緩衝液(pH 3.2)**: 純度 95 % (質量分率) 以上のぎ酸アンモニウム 3.153 g を水に溶かして 500 mL とし、ぎ酸で pH 3.2 に調整する。
- e) **スルファミン酸標準液(1 mg/mL)**: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質アミド硫酸 0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。
- f) **スルファミン酸標準液(10 µg/mL)⁽¹⁾**: 使用時に、標準液(1 mg/mL) 2.5 mL を 250 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。
- g) **スルファミン酸標準液(200 ng/mL)⁽¹⁾**: 使用時に、標準液(10 µg/mL) 5 mL を 250 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。
- h) **検量線用スルファミン酸標準液(10 ng/mL~600 ng/mL)**: 使用時にスルファミン酸標準液(10 µg/mL)を 2.5 mL~6 mL を 100mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで水を加える。同様に、スルファミン酸標準液(200 ng/mL)の 5 mL~50 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、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) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **高速液体クロマトグラフ質量分析計**: JIS K 0136 に規定する高速液体クロマトグラフ質量分析計で次の要件を満たすもの。
 - 1) 高速液体クロマトグラフ:
 - ① カラム槽: カラム槽温度を 30 °C~45 °C で調節できるもの。
 - ② カラム: 内径 2 mm~3 mm、長さ 100 mm~150 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 µm の架橋型ジオールを化学結合したシリカゲル又はポリヒドロキシメタクリレートを充てんしたもの。質量分析計仕様のもの。
 - 2) 質量分析計:
 - ① イオン化法: エレクトロスプレーイオン化(ESI)法
 - ② イオン検出方式: 選択イオン検出(SIM)法
- b) **マグネチックスターラー**

- c) **遠心分離機**: $1700 \times g$ で遠心分離可能なもの。
- d) **高速遠心分離機**: $8000 \times g \sim 10\,000 \times g$ で遠心分離可能なもの。

備考 1. LC-MS に代えて高速液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS/MS)を用いることができる。この場合、(4.3)a)高速液体クロマトグラフ質量分析計の測定条件(シングルマスモード)を参考にして設定し、b)の操作により検量線を作成できることを事前に確認すること。

備考 2. カラムは LUNA HILIC、Shodex ODP2 HP-2D 等の名称で市販されている。

(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

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。
- b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液を 50 mL 共栓遠心沈殿管にとる。
- d) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離⁽²⁾、上澄み液を抽出液とする。

注 (2) 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700 \times g$ 程度となる。

備考 3. (4.1.1)c) 及び d) の操作に代えて、ろ紙 3 種を用いてろ過し、ろ液を抽出液としてもよい。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g 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、抽出液とする。

(4.2) **希釈** 抽出液の希釈は、次のとおり行う。

- a) 抽出液 2 mL を 200 mL 全量フラスコにとる。
- b) 標線まで水を加え、1.5 mL 共栓遠心沈殿管⁽³⁾にとる。
- c) 遠心力 $8000 \times g \sim 10\,000 \times g$ で約 5 分間遠心分離⁽⁴⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注 (3) ポリプロピレン製の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

(4) 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 $8100 \times g \sim 10\,000 \times g$ 程度となる。

備考 4. (4.2)b) 及び c) の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

(4.3) **測定** 測定は、JIS K 0136 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフ質量分析計の操作方法による。

- a) **高速液体クロマトグラフ質量分析計の測定条件**: 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1) 高速液体クロマトグラフ:

- ① カラム: 架橋型ジオールを化学結合したシリカゲルカラム又はポリヒドロキシメタクリレート(内径 2 mm ~3 mm、長さ 100 mm~150 mm、粒径 5 μ m)
- ② 流量: 0.2 mL/min
- ③ 溶離液: ぎ酸アンモニウム緩衝液-アセトニトリル(1+9)
- ④ カラム恒温槽: 40 $^{\circ}$ C
- ⑤ 注入量: 1 μ L
- ⑥ 測定時間: 20 分

2) 質量分析計:

- ① イオン化法: エレクトロスプレーイオン(ESI)法
- ② モード: ネガティブ
- ③ モニターイオン: m/z 95.9

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用標準液 1 μ L を高速液体クロマトグラフ質量分析計に注入し、モニターイオン(m/z)のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。
- 2) 各検量線用標準液のスルファミン酸濃度とモニターイオンのピーク面積との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 1 μ L を **b) 1)**と同様に操作する。
- 2) 検量線からスルファミン酸量を求め、分析試料中のスルファミン酸(アミド硫酸)を算出する。

備考 5. 硫酸アンモニア 1 銘柄、副産窒素肥料 1 銘柄、副産複合肥料 1 銘柄、化成肥料 1 銘柄、液状複合肥料 1 銘柄に含有許容量の 1/5~4 倍相当量のスルファミン酸を添加した試料を用いて回収試験を行った結果は、0.1 % (質量分率)、0.025 % (質量分率) 及び 0.005 % (質量分率) の添加レベルで平均回収率が 97.6 %~104.2 %、95.2 %~107.0 % 及び 96.4 %~111.2 % あった。

精度の評価のため、硫酸アンモニア、副産窒素肥料及び化成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。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。なお、スルファミン酸濃度 0.0116 % (質量分率) では満足する室間再現精度が得られなかったが、スルファミン酸濃度 0.0386 % (質量分率)~0.401 % (質量分率) の範囲で十分な室間再現精度が得られた。

表1 スルファミン酸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 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
硫酸アンモニア	5	0.0974	0.0011	1.1	0.0027	2.7
副産窒素肥料	5	0.0656	0.0014	2.1	0.0017	2.6
化成肥料	5	0.005 10	0.000 12	2.4	0.000 29	5.8

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2 スルファミン酸試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
硫酸アンモニア	9(0)	0.203	0.021	10.4	0.024	11.9
副産窒素肥料	9(0)	0.401	0.030	7.5	0.035	8.8
化成肥料	7(2)	0.0957	0.0043	4.5	0.0043	4.5
副産複合肥料	9(0)	0.0166	0.0028	16.8	0.0048	29.1
液状複合肥料1	9(0)	0.0381	0.0022	5.8	0.0049	12.8
液状複合肥料2	9(0)	0.243	0.011	4.5	0.018	7.6

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) 伊藤浩平, 藤田真理子, 橋本良美, 白井裕治: 液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS)による肥料中のスルファミン酸の測定, 肥料研究報告, **8**, 38~49 (2015)
- 2) 野崎友春: 液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS)法による肥料中のスルファミン酸の測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **9**, 69~76 (2016)
- 3) 小塚健志, 伊藤浩平, 中村信仁, 白井裕治: 液体クロマトグラフ質量分析(LC-MS)法による肥料中のスルファミン酸の測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **11**, 47~53 (2018)

(5) 試験法フローシート 肥料中のスルファミン酸試験法のフローシートを次に示す。

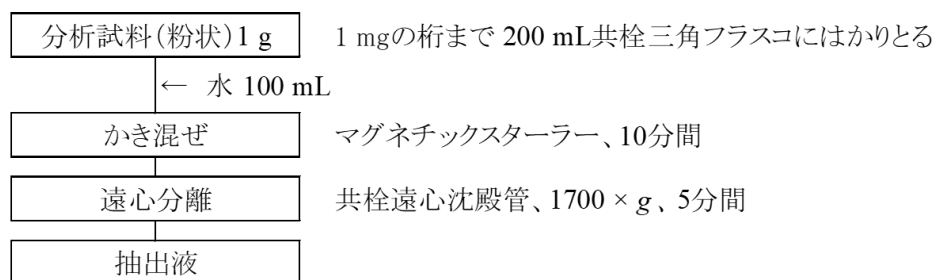


図1-1 肥料中のスルファミン酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

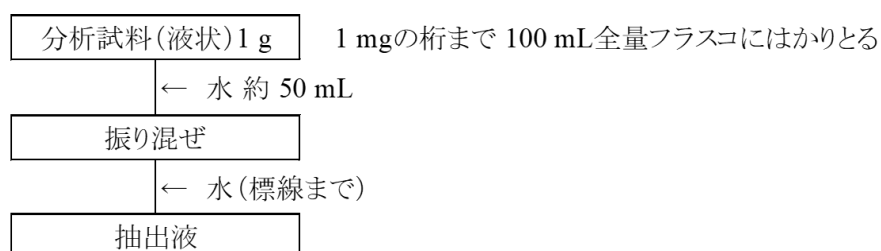


図1-2 肥料中のスルファミン酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

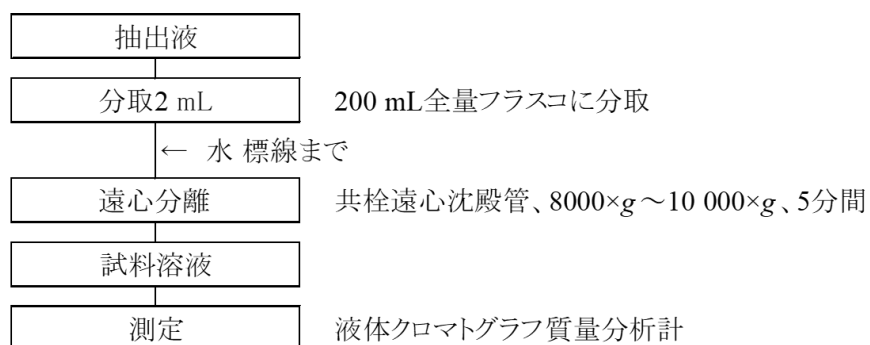
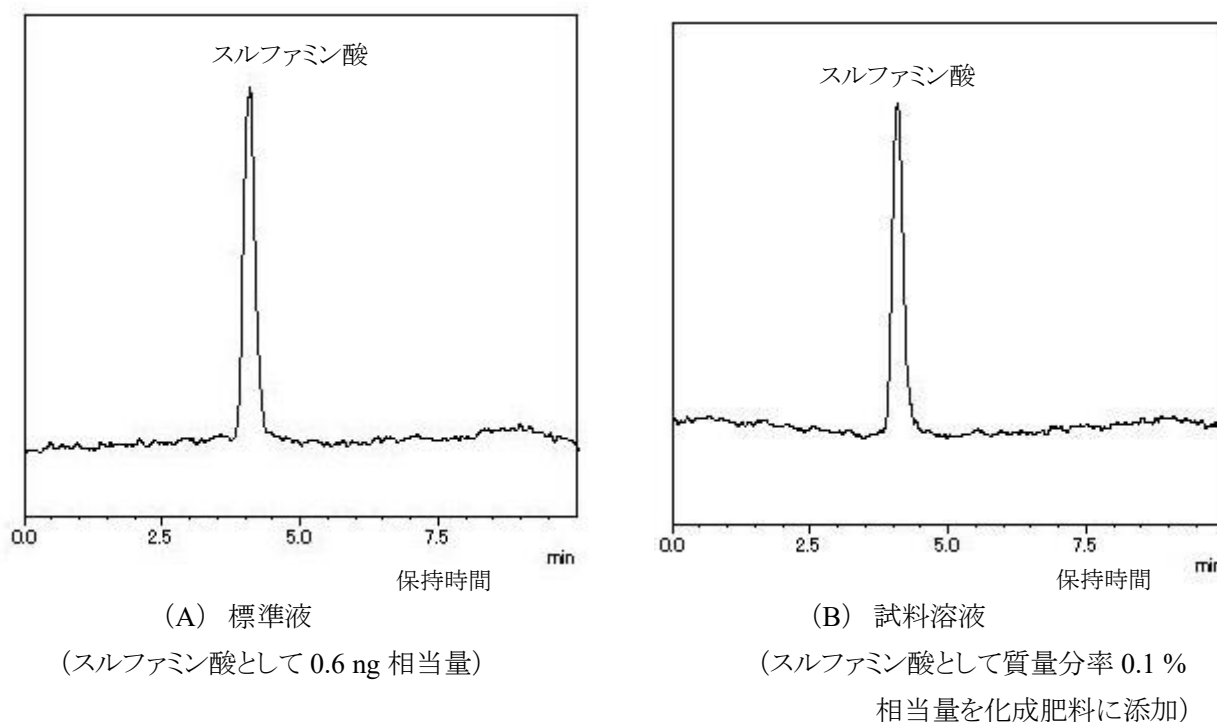


図2 肥料中のスルファミン酸試験法フローシート(希釈及び測定操作)

参考 スルファミン酸の検量線用標準液のクロマトグラム例を次に示す。



参考図 スルファミン酸のクロマトグラム

LC-MS の測定条件

カラム: LUNA HILIC (内径 2.0 mm、長さ 100 mm、粒径 5 μm)

キャピラリー電圧: -3.5 kv

イオン源温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

ネブライザガス流量: 1.5 L/min

デソルベーション温度: 250 $^{\circ}\text{C}$

その他の条件は(4.3 a) LC-MS 測定条件の例示のとおり

5.8 チオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)

5.8.a イオンクロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法は硫酸アンモニウムに適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.8.a-2017 又は SCN.a-1 とする。

分析試料に水を加えてチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)を抽出し、イオンクロマトグラフ(IC)又は高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、イオン交換カラムで分離し、チオシアン酸を電気伝導度検出器で測定し、分析試料中のチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

この方法によって、スルファミン酸及びチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)が同時定量できる(備考 4 参照)。

(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) フタル酸: 純度 98 % (質量分率) 以上の試薬。
- c) *p*-ヒドロキシ安息香酸: 純度 95 % (質量分率) 以上の試薬。
- d) 1-オクタンスルホン酸ナトリウム: 純度 98 % (質量分率) 以上の試薬。
- e) 1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム: 純度 98 % (質量分率) 以上の試薬。
- f) ほう酸: JIS K 8863 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- g) 溶離液⁽¹⁾⁽²⁾: フタル酸 0.083 g、*p*-ヒドロキシ安息香酸 0.552 g、1-オクタンスルホン酸ナトリウム 0.195 g、1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム 0.376 g、ほう酸 6.183 g を全量フラスコ 1000 mL にはかりとり、水約 500 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 µm 以下)でろ過する。
- h) チオシアン酸アンモニウム標準液(1000 mg/L)⁽¹⁾: JIS K 9000 に規定するチオシアン酸アンモニウム⁽³⁾ 0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。
- i) チオシアン酸アンモニウム標準液(10 mg/L)⁽¹⁾: 使用時に、チオシアン酸アンモニウム標準液(1000 mg/L) 2.5 mL を 250 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。
- j) 検量線用チオシアン酸アンモニウム標準液(0.3 mg/L~3 mg/L): 使用時にチオシアン酸アンモニウム標準液(10 mg/L)の 3 mL~30 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、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) 調製した溶液の濃度は、フタル酸 0.5 mmol/L、*p*-ヒドロキシ安息香酸 4.0 mmol/L、1-オクタンスルホン酸ナトリウム 0.9 mmol/L、1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム 2.0 mmol/L、ほう酸 100 mmol/L となる。

(3) 潮解性があるのでデシケーター中で保存することを推奨する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) イオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフ: JIS K 0127 に規定するイオンクロマトグラフ又は JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。
 - 1) カラム: 内径 4 mm、長さ 100 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 µm の第 4 級アンモニウム基を結合した親水性メタクリレート系ゲルを充てんしたもの⁽⁴⁾。

- 2) **カラム槽**: カラム槽温度を 55 °C~60 °C で調節できるもの。
- 3) **検出部**: 電気伝導度検出器。
- b) **メンブレンフィルター**: 孔径 0.5 μm 以下、親水性 PTFE 製

注(4) Shodex IC NI-424 等の名称で市販されている。

(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、100 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜて溶かし、更に標線まで水を加える。
- c) 溶解液の一定量を取り、水で正確に 12.5 倍希釈する。
- d) メンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、試料溶液とする。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0127 又は JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用するイオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a) **イオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフの測定条件**: 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

- 1) **カラム**: 第 4 級アンモニウム基を結合した親水性メタクリレート系ゲルカラム(内径 4 mm、長さ 100 mm、粒径 5 μm)
- 2) **カラム槽温度**: 58 °C
- 3) **溶離液**: (2)g)により調製したもの。
- 4) **流量**: 1 mL/min
- 5) **注入量**: 20 μL
- 6) **検出器**: 電気伝導度検出器

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用標準液 20 μL をイオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフに注入し、電気伝導度のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。
- 2) 各検量線用標準液の濃度と電気伝導度のピーク面積との検量線を作成する。
検量線の作成は、試料の測定時に行う。

備考 1. 試料溶液の測定において、マトリックスの影響によりピーク高さでの濃度算出では回収率が低下する可能性がある。このため、ピーク面積を用いて検量線を作成すること。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 20 μL を b) 1)と同様に操作する。
- 2) ピーク面積から検量線よりチオシアン酸アンモニウム量を求め、分析試料中のチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)を算出する。

備考 2. 検量線の作成と同様に、試料溶液中のマトリックスの影響を防止するため、ピーク面積から濃度を算

出すること。

備考 3. 溶離液にイオンペア試薬を使用しているため、ベースライン安定化のために時間を要するので注意すること。測定開始前に、約 120 分程度の安定化時間をとるとよい。

備考 4. 本試験法ではチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)及びスルファミン酸の同時測定が可能である。その場合は、スルファミン酸標準液(1000 mg/L)、チオシアン酸アンモニウム標準液(1000 mg/L)の一定量を混合し、水で希釈して混合標準液(10 mg/L)⁽¹⁾を調製し、(2) i)のチオシアン酸アンモニウム標準液(10 mg/L)に変えて使用する。以下、(4.2) b)と同様に操作し、分析試料中のチオシアン酸アンモニウム濃度を算出する。

備考 5. 硫酸アンモニア(3 銘柄)の回収試験の結果は、0.25 % (質量分率)及び 0.075 % (質量分率)の添加レベルで平均回収率が 101.8 %～103.7 %及び 93.9 %～97.4 %であった。

なお、この試験法の定量下限は 0.04 % (質量分率)程度と推定された。

参考文献

- 1) 廣井利明, 白井裕治: イオンクロマトグラフ法による硫酸アンモニア中の硫青酸化物及びスルファミン酸同時測定, 肥料研究報告, 5, 1~23 (2012)

- (5) **試験法フローシート** 硫酸アンモニア中のチオシアン酸アンモニウム試験法のフローシートを次に示す。

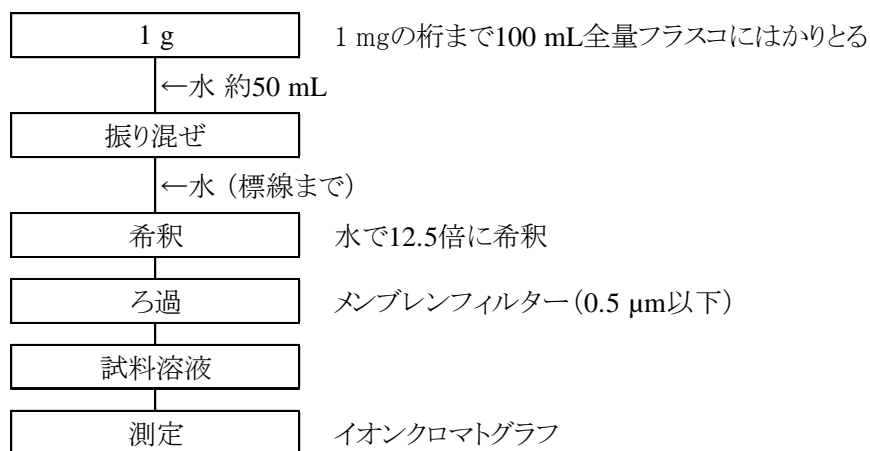
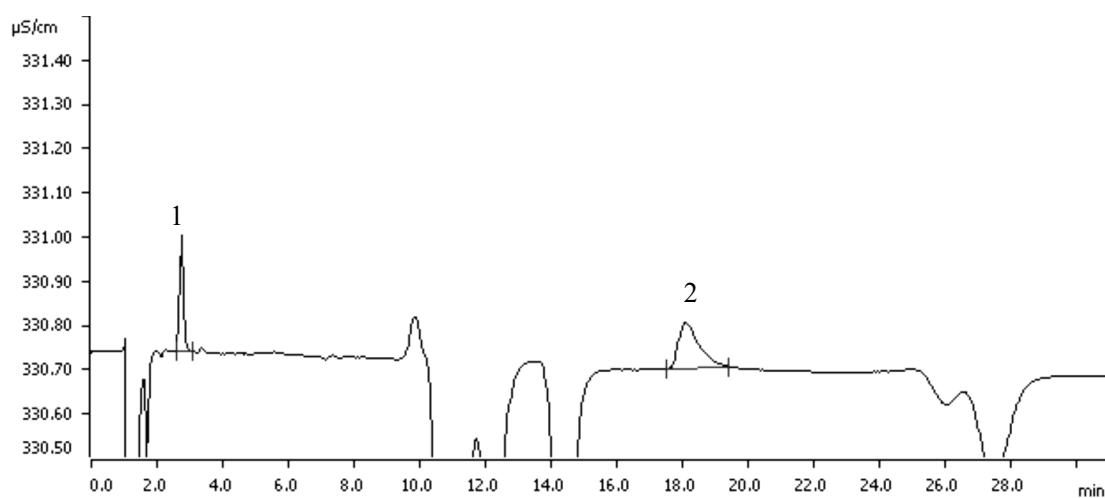
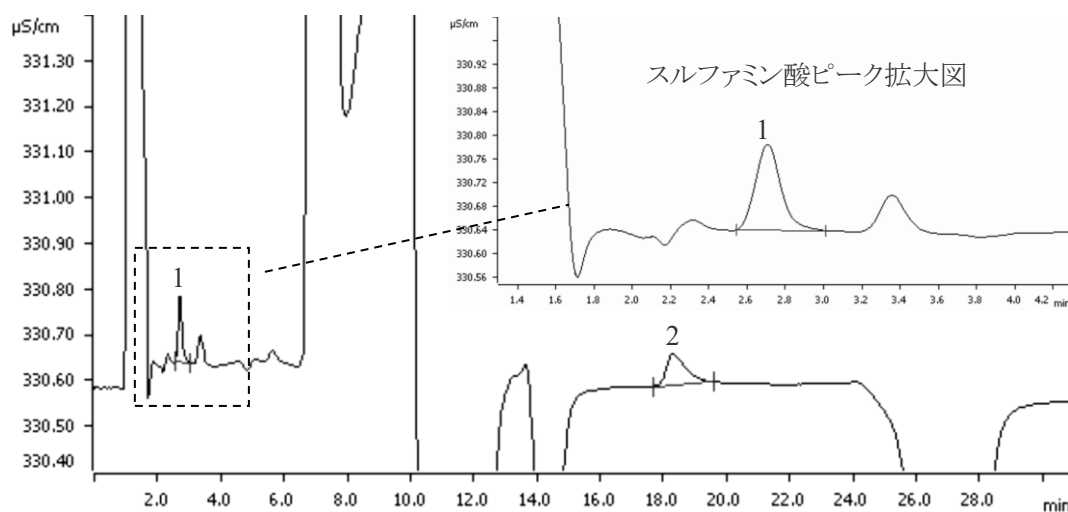


図 硫酸アンモニア中のチオシアン酸アンモニウム試験法フローシート

参考 検量線用標準液及び試料溶液(硫酸アンモニウム)のスルファミン酸及びチオシアン酸の IC クロマトグラム例を次に示す。



(A) 混合標準液(スルファミン酸、チオシアン酸アンモニウムとして各 60 ng 相当量(3 mg/L, 20 μL))



(B) 試料溶液(硫酸アンモニウム中にスルファミン酸、チオシアン酸アンモニウムとして各 0.25 % (質量分率) (2.5 mg/g) 相当量添加)

参考図 スルファミン酸及びチオシアン酸の IC クロマトグラム
(ピーク: 1.スルファミン酸、2.チオシアン酸)

IC の測定条件

カラム: Shodex IC NI-424(内径 4.6 mm,長さ 100 mm, 粒径 5μm)

その他の条件は(4.2 a)の測定条件の例示のとおり

5.8.b 高速液体クロマトグラフ法

(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 B であり、その記号は 5.8.b-2017 又は SCN.b-1 とする。

分析試料に水を加えてチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)を抽出し、必要に応じて pH を調整し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、アミノ基を化学結合したビニルアルコールポリマーカラム又はアミノ基を化学結合したシリカゲルカラムで分離し、波長 210 nm で測定し、分析試料中のチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

この方法によって、亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)が同時定量できる(備考 4 参照)。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 水酸化ナトリウム: JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) リン酸水素二ナトリウム・12 水和物: JIS K 9019 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- d) リン酸二水素ナトリウム二水和物: JIS K 9009 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) 過塩素酸ナトリウム一水和物: JIS K 8227 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- f) チオシアン酸アンモニウム標準液(1 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 9000 に規定するチオシアン酸アンモニウム 0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。
- g) チオシアン酸アンモニウム標準液(100 µg/mL)⁽¹⁾: 使用時に、チオシアン酸アンモニウム標準液(1 mg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。
- h) 検量線用チオシアン酸アンモニウム標準液(1 µg/mL~20 µg/mL): 使用時にチオシアン酸アンモニウム標準液(100 µg/mL)の 1 mL~20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、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) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 高速液体クロマトグラフ: JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。
 - 1) カラム: 内径 4 mm~6 mm、長さ 150 mm~250 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 µm のアミノ基を化学結合したポリビニルアルコール又はアミノ基を化学結合したシリカゲル⁽²⁾を充てんしたもの。
 - 2) カラム槽: カラム槽温度を 30 °C~45 °C で調節できるもの。
 - 3) 検出部: 吸光光度検出器で波長 210 nm 付近で測定できるもの。
- b) マグネチックスターラー
- c) 遠心分離機: 1700×g で遠心分離可能なもの。
- d) 高速遠心分離機: 8000×g~10 000×g で遠心分離可能なもの。
- e) pH 試験紙: 指示薬を紙に染み込ませ、乾燥させたもので、pH 1~pH 11 の範囲を測定でき、pH 1 間隔の変色表が添付されているもの。

注 (2) シリカゲルの残存シラノール基はイオンの測定に影響を及ぼすことがあるので、そのシラノール基を処理してチオシアン酸ナトリウムの測定に影響しないカラムを使用すること。処理例として、シリコーン

ポリマーの均一な薄膜によるシリカゲルの完全な被覆等がある。

備考 1. カラムは Asahipak NH2P-50 4E、CAPCELL PAK NH2 UG80 等の名称で市販されている。

備考 2. pH 試験紙は UNIV 試験紙等の名称で市販されている。

(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

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。
- b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液を 50 mL 共栓遠心沈殿管にとる。
- d) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽³⁾、上澄み液を抽出液とする。

注 (3) 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700 \times g$ 程度となる。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g 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、抽出液とする。

(4.2) pH 調整 抽出液の pH 調整は、次のとおり行う。

- a) 抽出液の一部(少量)をとり、pH 試験紙を用いて pH を確認する。
- b) a) で抽出液の pH が pH 5 以上の場合は、抽出液を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管⁽⁴⁾にとり、f) の操作を実施し、試料溶液を調製する。
- c) a) で抽出液の pH が pH 4 以下の場合は、抽出液 40 mL を 100 mL ビーカーにとる。
- d) pH 計を用いて水酸化ナトリウム溶液(5 mg/mL)を加えて pH 5~pH 7 に調整し、水で 50 mL 全量フラスコに移し入れる。
- e) 標線まで水を加え、1.5 mL 共栓遠心沈殿管⁽⁴⁾にとる。
- f) 遠心力 $8000 \times g \sim 10\,000 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁵⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注 (4) ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

(5) 回転半径 7.2 cm~8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 $8100 \times g \sim 10\,000 \times g$ 程度となる。

備考 3. (4.2)b) 及び e)~f) の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

(4.3) 測定 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a) **高速液体クロマトグラフの測定条件:** 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

- 1) **カラム:** アミノ基を化学結合したビニルアルコールポリマーカラム(内径 4 mm~6 mm、長さ 150 mm~

250 mm、粒径 5 μm) 又はアミノ基を化学結合したシリカゲルカラム(内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm、粒径 5 μm)

- 2) **カラム槽温度**: 30 °C～40 °C
- 3) **溶離液**⁽¹⁾: リン酸水素二ナトリウム・12 水和物 1.79 g、リン酸二水素ナトリウム二水和物 0.78 g 及び過塩素酸ナトリウム一水和物 14.04 g を水に溶かして 1000 mL とする。親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過する。
- 4) **流量**: 0.9 mL/min～1.0 mL/min
- 5) **注入量**: 10 μL
- 6) **検出器**: 吸光光度検出器、測定波長 210 nm

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 210 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。
- 2) 各検量線用標準液の濃度と波長 210 nm のピーク面積との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 10 μL を **b) 1)** と同様に操作する。
- 2) ピーク面積から検量線よりチオシアン酸アンモニウム量を求め、分析試料中のチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)を算出する。

備考 4. 本試験法ではチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)及び亜硝酸の同時測定が可能である。その場合は、亜硝酸標準液(1 mg/mL)、チオシアン酸アンモニウム標準液(1 mg/mL)の一定量を混合し、水で希釈して混合標準液(100 μg/mL)⁽¹⁾を調製し、**(2)g)**のチオシアン酸アンモニウム標準液(100 μg/mL)に変えて使用する。以下、**(4.3)b)**と同様に操作し、分析試料中の各測定対象物質濃度を算出する。

備考 5. 硫酸アンモニア 1 銘柄、被覆窒素肥料 1 銘柄、配合肥料 2 銘柄、化成肥料 1 銘柄、液状複合肥料 1 銘柄に含有許容量の 1/2～5 倍相当量のチオシアン酸アンモニウムを添加した試料を用いて回収試験を行った結果は、0.025 % (質量分率)、0.01 % (質量分率)、0.005 % (質量分率) 及び 0.0025 % (質量分率) の添加レベルで平均回収率が 95.4 %～100.5 %、94.7 %～103.8 %、83.3 %～109.0 % 及び 87.2 %～103.3 %であった。

また、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。チオシアン酸アンモニウムは 0.004 76 % (質量分率)～0.204 % (質量分率)の範囲で十分な室間再現精度を有していた。

なお、この試験法の定量下限は 0.002 % (質量分率)程度と推定された。

表1 チオシアン酸アンモニウム試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
家庭園芸用複合肥料1	10(1)	0.004 76	0.000 19	4.1	0.000 60	12.7
家庭園芸用複合肥料2	9(2)	0.009 76	0.000 29	2.9	0.000 50	4.7
家庭園芸用複合肥料3	9(2)	0.0506	0.0019	3.7	0.0022	4.3
化成肥料1	10(1)	0.101	0.002	2.3	0.003	2.6
化成肥料2	11(0)	0.204	0.006	2.7	0.008	3.7
化成肥料3	9(2)	0.009 89	0.000 37	3.8	0.000 60	6.5

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

参考文献

- 1) 伊藤浩平, 木村康晴, 長谷川正憲, 白井裕治: 高速液体クロマトグラフ法を用いた肥料中の亜硝酸およびチオシアン酸塩の同時測定, 日本土壤肥料学雑誌, **87**(2), 120~124 (2016)
- 2) 長谷川正憲, 木村康晴: 高速液体クロマトグラフ(HPLC)法による肥料中の亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)の測定 - 共同試験成績 -, 肥料研究報告, **8**, 70~78 (2015)

(5) **試験法フローシート** 肥料中のチオシアン酸アンモニウム試験法のフローシートを次に示す。

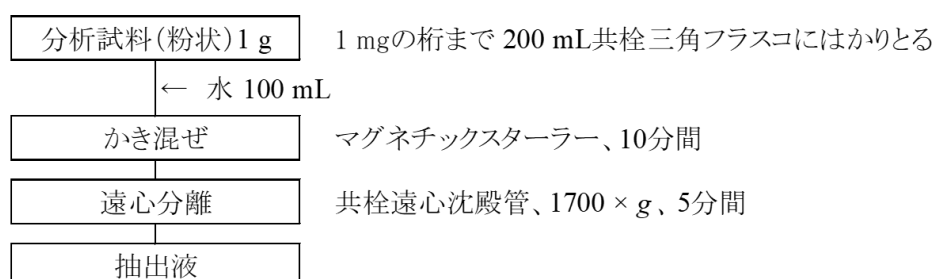


図1-1 肥料中のチオシアン酸アンモニウム試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

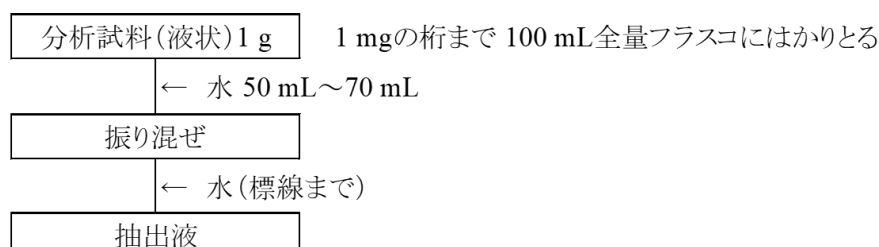


図1-2 肥料中のチオシアン酸アンモニウム試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

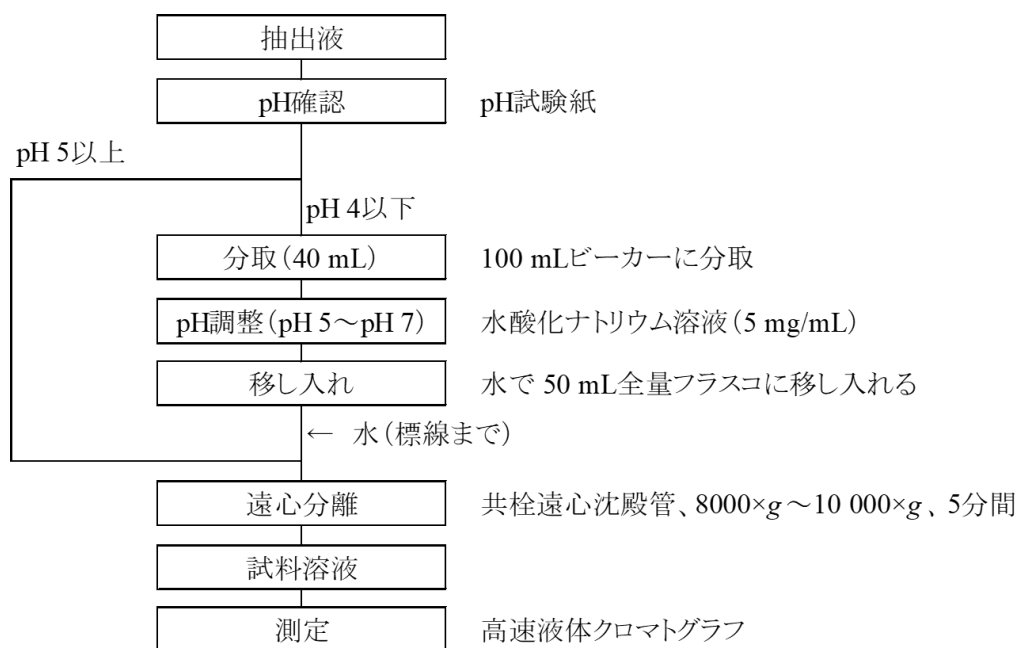
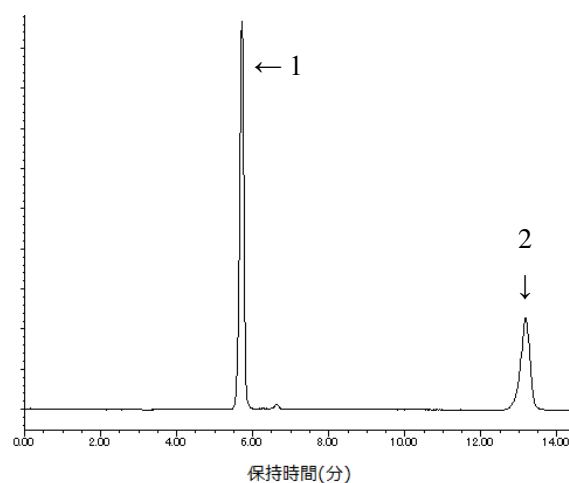


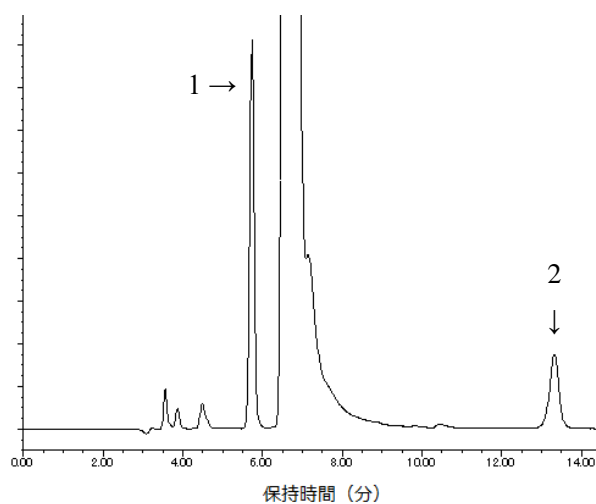
図2 肥料中のチオシアン酸アンモニウム試験法フローシート (pH調整及び測定操作)

参考 亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウムの HPLC クロマトグラム例を次に示す。



(A) 混合標準液

(亜硝酸、チオシアン酸アンモニウムとして各 100 ng 相当量(10 µg/mL、10 µL))



(B) 試料溶液

(亜硝酸、チオシアン酸アンモニウムとして各質量分率 0.1 %相当量を配合肥料に添加)

参考図 亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウムの HPLC クロマトグラム
(ピーク: 1.亜硝酸、2.チオシアン酸)

HPLC の測定条件

カラム: CAPCELL PAK NH2 UG80(内径 4.6 mm、長さ 250 mm、粒径 5 µm)
その他の条件は(4.3 a) HPLC 測定条件の例示のとおり

5.9 亜硝酸

5.9.a 高速液体クロマトグラフ法

(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 B であり、その記号は 5.9.a-2017 又は NO2.a-1 とする。

分析試料に水を加えて亜硝酸を抽出し、必要に応じて pH を調整し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、アミノ基を化学結合したビニルアルコールポリマーカラム又はアミノ基を化学結合したシリカゲルカラムで分離し、波長 210 nm で測定し、分析試料中の亜硝酸を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

この方法によって、亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)が同時定量できる(備考 4 参照)。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 水酸化ナトリウム: JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) リン酸水素二ナトリウム・12 水和物: JIS K 9019 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- d) リン酸二水素ナトリウム二水和物: JIS K 9009 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) 過塩素酸ナトリウム一水和物: JIS K 8227 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- f) 亜硝酸標準液(1 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 8019 に規定する亜硝酸ナトリウム 0.147 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。
- g) 亜硝酸標準液(100 µg/mL)⁽¹⁾: 使用時に、亜硝酸標準液(1 mg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。
- h) 検量線用亜硝酸標準液(1 µg/mL~20 µg/mL): 使用時に亜硝酸標準液(100 µg/mL)の 1 mL~20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、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) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 高速液体クロマトグラフ: JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。
 - 1) カラム: 内径 4 mm~6 mm、長さ 150 mm~250 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 µm のアミノ基を化学結合したポリビニルアルコール又はアミノ基を化学結合したシリカゲル⁽²⁾を充てんしたもの。
 - 2) カラム槽: カラム槽温度を 30 °C~45 °C で調節できるもの。
 - 3) 検出部: 吸光光度検出器で波長 210 nm 付近で測定できるもの。
- b) マグネチックスターラー
- c) 遠心分離機: 1700×g で遠心分離可能なもの。
- d) 高速遠心分離機: 8000×g~10 000×g で遠心分離可能なもの。
- e) pH 試験紙: 指示薬を紙に染み込ませ、乾燥させたもので、pH 1~pH 11 の範囲を測定でき、pH 1 間隔の変色表が添付されているもの。

注 (2) シリカゲルの残存シラノール基はイオンの測定に影響を及ぼすことがあるので、そのシラノール基を処理して亜硝酸の測定に影響しないカラムを使用すること。処理例として、シリコーンポリマーの均一

な薄膜によるシリカゲルの完全な被覆等がある。

備考 1. カラムは Asahipak NH2P-50 4E、CAPCELL PAK NH2 UG80 等の名称で市販されている。

備考 2. pH 試験紙は UNIV 試験紙等の名称で市販されている。

(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

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。
- b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液を 50 mL 共栓遠心沈殿管にとる。
- d) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽³⁾、上澄み液を抽出液とする。

注 (3) 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700 \times g$ 程度となる。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g 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、抽出液とする。

(4.2) pH 調整 抽出液の pH 調整は、次のとおり行う。

- a) 抽出液の一部(少量)をとり、pH 試験紙を用いて pH を確認する。
- b) a) で抽出液の pH が pH 5 以上の場合は、抽出液を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管⁽⁴⁾にとり、f) の操作を実施し、試料溶液を調製する。
- c) a) で抽出液の pH が pH 4 以下の場合は、抽出液 40 mL を 100 mL ビーカーにとる。
- d) pH 計を用いて水酸化ナトリウム溶液(5 mg/mL)を加えて pH 5~pH 7 に調整し、水で 50 mL 全量フラスコに移し入れる。
- e) 標線まで水を加え、1.5 mL 共栓遠心沈殿管⁽⁴⁾にとる。
- f) 遠心力 $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁵⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注 (4) ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

(5) 回転半径 7.2 cm~8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 $8100 \times g \sim 10000 \times g$ 程度となる。

備考 3. (4.2)b) 及び e)~f) の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

(4.3) 測定 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a) **高速液体クロマトグラフの測定条件:** 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

- 1) **カラム:** アミノ基を化学結合したビニルアルコールポリマーカラム(内径 4 mm~6 mm、長さ 150 mm~

250 mm、粒径 5 μm) 又はアミノ基を化学結合したシリカゲルカラム(内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm、粒径 5 μm)

- 2) **カラム槽温度**: 30 $^{\circ}\text{C}$ ～40 $^{\circ}\text{C}$
- 3) **溶離液**⁽¹⁾: リン酸水素二ナトリウム・12 水和物 1.79 g、リン酸二水素ナトリウム二水和物 0.78 g 及び過塩素酸ナトリウム一水和物 14.04 g を水に溶かして 1000 mL とする。親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過する。
- 4) **流量**: 0.9 mL/min～1.0 mL/min
- 5) **注入量**: 10 μL
- 6) **検出器**: 吸光光度検出器、測定波長 210 nm

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 210 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。
- 2) 各検量線用標準液の濃度と波長 210 nm のピーク面積との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 10 μL を **b) 1)** と同様に操作する。
- 2) ピーク面積から検量線より亜硝酸量を求め、分析試料中の亜硝酸を算出する。

備考 4. 本試験法ではチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)及び亜硝酸の同時測定が可能である。その場合は、亜硝酸標準液(1 mg/mL)、チオシアン酸アンモニウム標準液(1 mg/mL)の一定量を混合し、水で希釈して混合標準液(100 $\mu\text{g/mL}$)⁽¹⁾を調製し、**(2) g)**の亜硝酸標準液(100 $\mu\text{g/mL}$)に変えて使用する。以下、**(4.3) b)**と同様に操作し、分析試料中の各測定対象物質濃度を算出する。

備考 5. 硫酸アンモニア 1 銘柄、被覆窒素肥料 1 銘柄、配合肥料 2 銘柄、化成肥料 1 銘柄、液状複合肥料 1 銘柄に含有許容量の 1/2～5 倍相当量の亜硝酸を添加した試料を用いて回収試験を行った結果は、0.1 % (質量分率)、0.04 % (質量分率)、0.02 % (質量分率)及び 0.01 % (質量分率)の添加レベルで平均回収率が 99.0 %～100.8 %、100.4 %～102.0 %、103.1 %～106.6 %及び 101.2 %～105.9 %あった。

また、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。亜硝酸は 0.0255 % (質量分率)～0.291 % (質量分率)の範囲で十分な室間再現精度を有していた。

なお、この試験法の定量下限は 0.0003 % (質量分率)程度と推定された。

表1 亜硝酸試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
家庭園芸用複合肥料1	10(1)	0.0502	0.0005	1.1	0.0009	1.7
家庭園芸用複合肥料2	11(0)	0.0255	0.0007	2.6	0.0009	3.5
家庭園芸用複合肥料3	10(1)	0.150	0.004	2.9	0.005	3.6
化成肥料1	10(1)	0.202	0.004	1.9	0.004	2.2
化成肥料2	10(1)	0.291	0.004	1.3	0.005	1.7
化成肥料3	10(1)	0.0498	0.0007	1.4	0.0010	2.0

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

参考文献

- 伊藤浩平, 木村康晴, 長谷川正憲, 白井裕治: 高速液体クロマトグラフ法を用いた肥料中の亜硝酸およびチオシアン酸塩の同時測定, 日本土壤肥料学雑誌, **87**(2), 120~124 (2016)
- 長谷川正憲, 木村康晴: 高速液体クロマトグラフ(HPLC)法による肥料中の亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)の測定 -共同試験成績-, 肥料研究報告, **8**, 70~78 (2015)

(5) 試験法フローシート 肥料中の亜硝酸試験法のフローシートを次に示す。

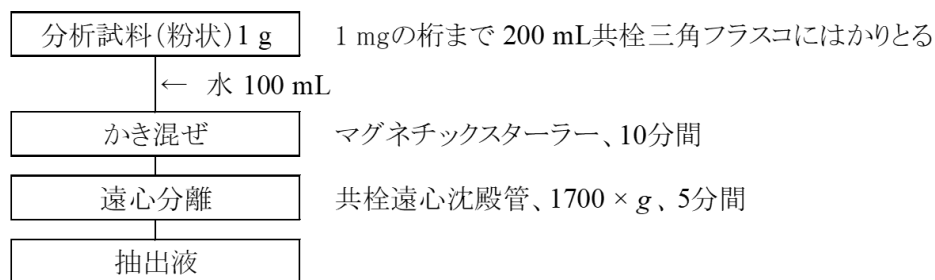


図1-1 肥料中の亜硝酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

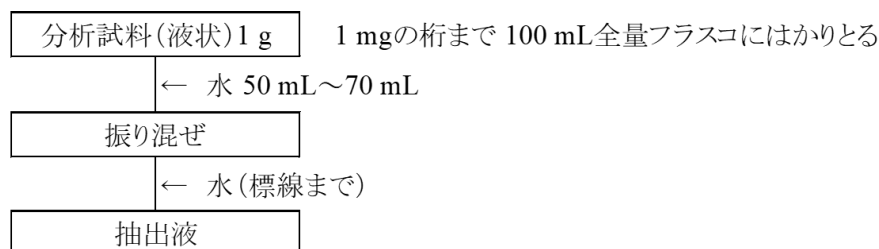


図1-2 肥料中の亜硝酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

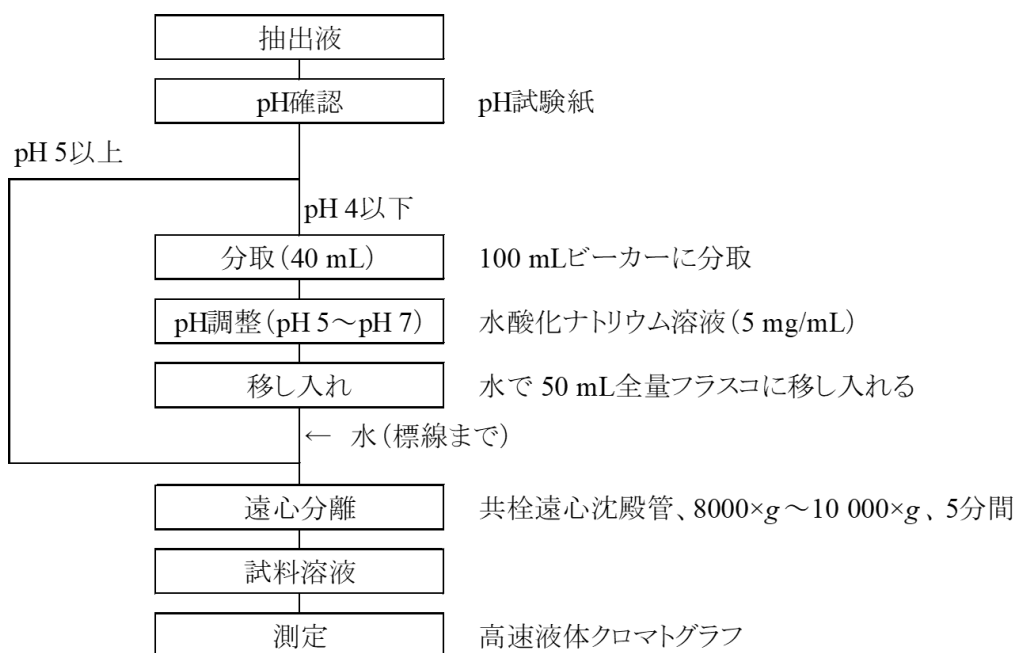
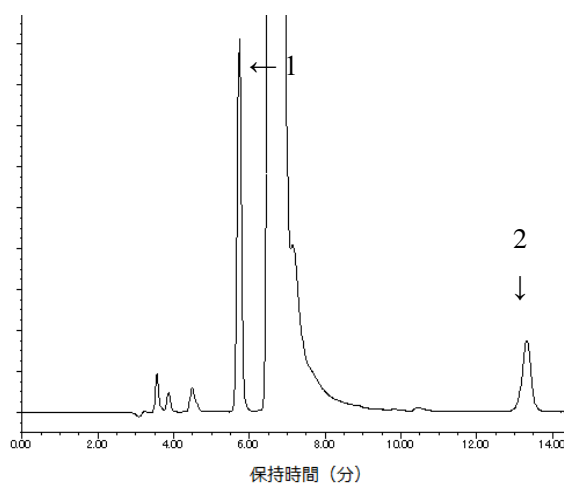


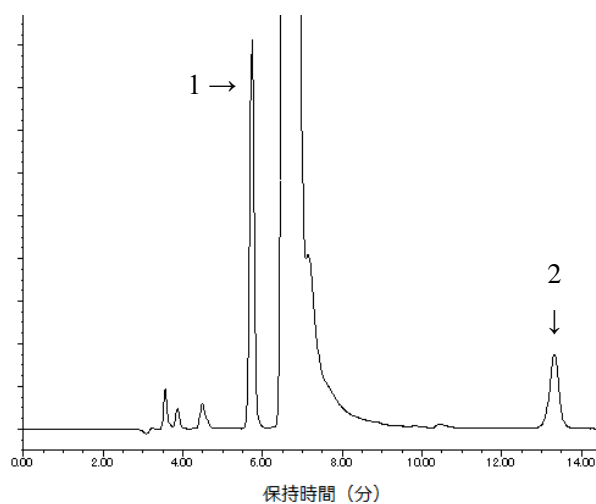
図2 肥料中の亜硝酸試験法フローシート (pH調整及び測定操作)

参考 亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウムの HPLC クロマトグラム例を次に示す。



(A) 混合標準液

(亜硝酸、チオシアン酸アンモニウムとして各 100 ng 相当量(10 µg/mL、10 µL))



(B) 試料溶液

(亜硝酸、チオシアン酸アンモニウムとして各質量分率 0.1 %相当量を配合肥料に添加)

参考図 亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウムの HPLC クロマトグラム

HPLC の測定条件

カラム: CAPCELL PAK NH2 UG80(内径 4.6 mm、長さ 250 mm、粒径 5 µm)

その他の条件は(4.3 a)HPLC 測定条件の例示のとおり

5.10 ビウレット性窒素

5.10.a 高速液体クロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法は石灰窒素及びそれを含有しない肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.10.a-2017 又は B-N.a-1 とする。

分析試料に水を加えてビウレットを抽出し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、弱酸性イオン交換カラムで分離し、波長 190 nm で測定し、分析試料中のビウレット性窒素(B-N)を求める。この方法の性能は備考 6 に示す。

この方法によって、ジシアンジアミド性窒素(Dd-N)、尿素性窒素(U-N)、グアニジン性窒素(Gd-N)及びグアニル尿素性窒素(GU-N)が同時に測定できる(備考 5 参照)。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) リン酸二水素カリウム: JIS K 9007 に規定する特級又は同等の品質のもの。
- c) リン酸: JIS K 9005 に規定する特級又は同等の品質のもの。
- d) ビウレット性窒素標準液(B-N 2 mg/mL)⁽¹⁾: ビウレット[C₂H₅N₃O₂]⁽²⁾0.491 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて、100 mL 全量フラスコに移し入れ、50 °C に加温して溶かし、放冷⁽³⁾後標線まで水を加える⁽³⁾。
- e) ビウレット性窒素標準液(B-N 200 µg/mL): ビウレット性窒素標準液(B-N 2 mg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。
- f) ビウレット性窒素標準液(B-N 50 µg/mL~100 µg/mL): ビウレット性窒素標準液(B-N 200 µg/mL) 25 mL~50 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。
- g) 検量線用ビウレット性窒素標準液(B-N 1 µg/mL~50 µg/mL): 使用時にビウレット性窒素標準液(B-N 100 µg/mL) を 1 mL~50 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、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) ビウレットとして 97 % (質量分率)以上の純度の試薬が市販されている。

(3) ビウレット性窒素標準液(B-N 2 mg/mL)を冷蔵庫で保存すると析出物が現れることがあるので、常温での保存を推奨する。また、急激な冷却は避けた方がよい。

備考 1. ビウレットは富士フィルム和光純薬、関東化学及び東京化成工業より市販されている。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 高速液体クロマトグラフ: JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。
 - 1) カラム: 内径 7.5 mm、長さ 100 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 µm~10 µm の弱酸性イオン交換樹脂を充てんしたもの。
 - 2) カラム槽: カラム槽温度を 30 °C~45 °C で調節できるもの。
 - 3) 検出器: 吸光光度検出器で波長 190 nm 付近で測定できるもの。
- b) マグネチックスターラー
- c) 高速遠心分離機: 8000×g~10 000×g で遠心分離可能なもの。

備考 2. カラムは Asahipak ES-502C 7C 等の名称で市販されている。

(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

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。
- b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液⁽⁴⁾を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管⁽⁵⁾にとる。
- d) 遠心力 $8000 \times g \sim 10\,000 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁶⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注 (4) 試料溶液中のビウレット性窒素 (B-N) 濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、上澄み液の一定量を水で希釈する。

(5) ポリプロピレン製の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

(6) 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 $8100 \times g \sim 10\,000 \times g$ 程度となる。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g 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 を加えて、振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加え⁽⁷⁾、1.5 mL 共栓遠心沈殿管⁽⁵⁾にとる。
- d) 遠心力 $8000 \times g \sim 10\,000 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁶⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注 (7) 試料溶液中のビウレット性窒素 (B-N) 濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、定容した溶液の一定量を水で希釈する。

備考 3. (4.1.1)c)～d) 又は (4.1.2)c)～d) の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a) **高速液体クロマトグラフの測定条件:** 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

- 1) **カラム:** 弱酸性イオン交換樹脂カラム(内径 4.0 mm～7.5 mm、長さ 100 mm～150 mm、粒径 5 μm ～10 μm)
- 2) **カラム槽温度:** 40 $^{\circ}\text{C}$
- 3) **溶離液⁽¹⁾:** りん酸二水素カリウム 3.92 g 及びりん酸 0.12 g を水に溶かして 1000 mL とする。親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過する。
- 4) **流量:** 0.6 mL/min
- 5) **注入量:** 10 μL
- 6) **検出器:** 吸光光度検出器、測定波長 190 nm

備考 4. 溶離液は、りん酸二水素カリウム 19.6 g 及びりん酸 0.584 g を水に溶かして 500 mL とし、冷蔵保存し、使用時にその一定量を 10 倍に希釈し、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過して調製してもよい。

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 190 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク高さを求める。
- 2) 各検量線用標準液のビウレット性窒素(B-N)濃度と波長 190 nm のピーク高さとの検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 10 μL を **b) 1)**と同様に操作する。
- 2) ピーク高さから検量線よりビウレット性窒素(B-N)量を求め、分析試料中のビウレット性窒素(B-N)を算出する。

備考 5. この試験法ではビウレット性窒素(B-N)、ジシアンジアミド性窒素(Dd-N)、尿素性窒素(U-N)、グアニジン性窒素(Gd-N)及びグアニル尿素性窒素標準液(GU-N)の同時測定が可能である。その場合は、ビウレット性窒素標準液(B-N 1 mg/mL)、尿素性窒素標準液(U-N 2 mg/mL)、ジシアンジアミド性窒素標準液(Dd-N 2 mg/mL)、グアニジン性窒素標準液(Gd-N 2 mg/mL)及びグアニル尿素性窒素標準液(GU-N 2 mg/mL)の一定量を混合し、水で希釈して混合標準液(200 $\mu\text{g/mL}$)⁽¹⁾を調製し、**(2) e)**のビウレット性窒素標準液(B-N 200 $\mu\text{g/mL}$)に変えて使用する。以下、**(4.2) b)**と同様に操作し、分析試料中の各測定対象物質濃度を算出する。

備考 6. 真度の評価のため、アセトアルデヒド縮合尿素肥料、化成肥料、配合肥料、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料各 1 銘柄を用いて添加回収試験を実施した結果、0.2 % (質量分率)、0.1 % (質量分率)及び 0.02 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 87.0 %~95.1 %、90.6 %~101.1 %及び 91.2 %~105.5 %であった。

精度の評価のため、配合肥料、化成肥料及び家庭園芸用複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。また、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。

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

備考 7. 石灰窒素にはビウレット性窒素(B-N)の測定に影響する成分があるので、留意すること。

表1 ビウレット性窒素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 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
配合肥料	5	0.204	0.0006	0.3	0.0017	0.9
化成肥料	5	0.0969	0.0006	0.6	0.0016	1.6
家庭園芸用複合肥料	5	0.0103	0.0001	0.9	0.0001	0.9

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

表2 ビウレット性窒素試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
化成肥料1	9(2)	0.009 63	0.000 30	3.1	0.000 29	3.1
化成肥料2	10(2)	0.0201	0.0003	1.6	0.0007	3.4
化成肥料3	12(0)	0.114	0.013	11.7	0.017	15.3
化成肥料4	11(1)	0.212	0.017	7.8	0.026	12.4
尿素	12(0)	0.832	0.050	6.0	0.086	10.3

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

参考文献

- 1) 恵智正宏, 木村康晴, 白井裕治: 高速液体クロマトグラフ(HPLC)法による肥料中の尿素性窒素, ビウレット性窒素等の測定 —単一試験室の妥当性確認—, 肥料研究報告, **10**, 72~85 (2017)
- 2) 船木紀夫, 木村康晴: 高速液体クロマトグラフ(HPLC)法による肥料中の尿素性窒素, ビウレット性窒素等の測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **10**, 86~100 (2017)

(5) 試験法フローシート 肥料中のビウレット性窒素試験法のフローシートを次に示す。

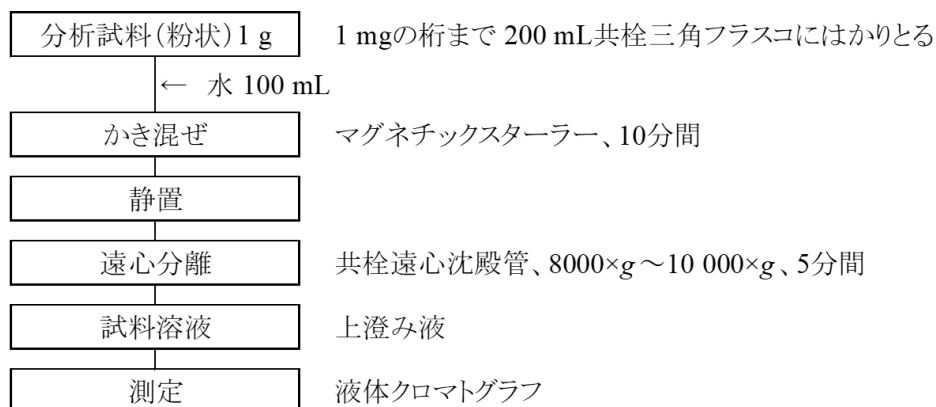


図1 肥料中のビウレット性窒素試験法のフローシート (抽出操作(4.1.1)及び測定)

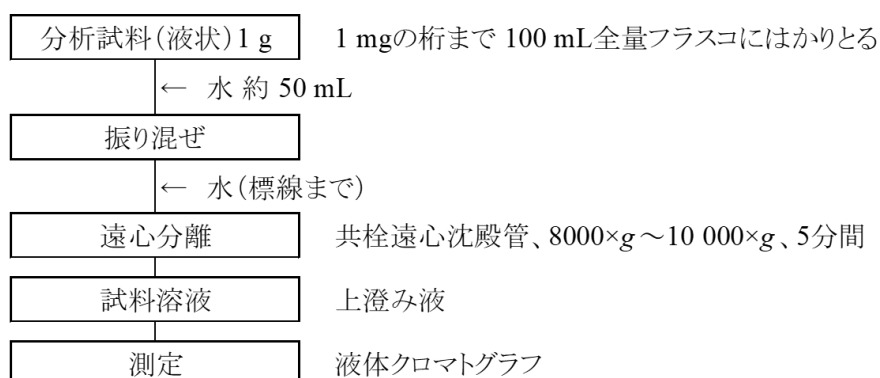
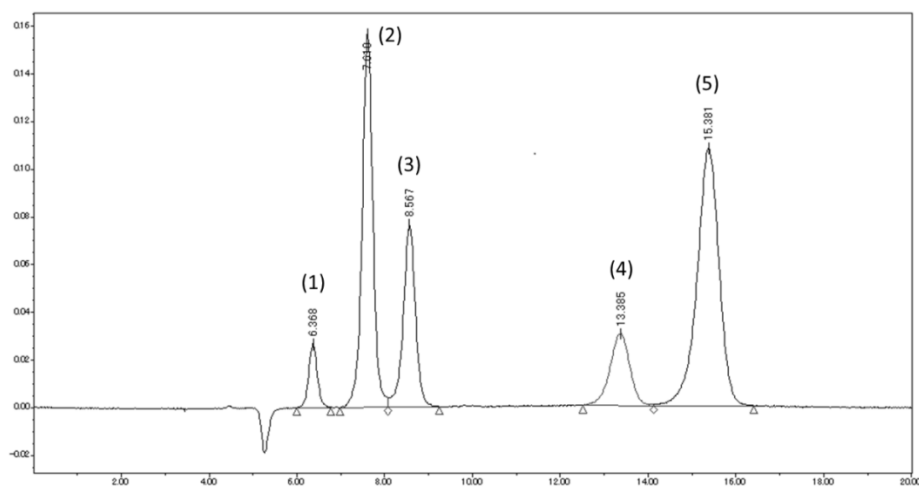


図2 肥料中のビウレット性窒素試験法のフローシート (抽出操作(4.1.2)及び測定)

参考 ビウレット性窒素の検量線用標準液のクロマトグラム例を次に示す。



参考図 検量線用混合標準液(各 10 mg/L)の HPLC クロマトグラム

ピーク名

- (1)尿素性窒素 (2)ビウレット性窒素 (3)ジシアンジアミド性窒素
 (4)グアニジン性窒素 (5)グアニル尿素性窒素

HPLC の測定条件

カラム: Asahipak ES-502C 7C(内径 7.5 mm、長さ 100 mm、粒径 9 μm)

その他の条件は(4.2) a) HPLC 測定条件の例示のとおり

5.11 チタン

5.11.a ICP 発光分光分析法(1)

(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 5.11.a-2017 又は Ti.a-1 とする。

分析試料を硝酸－硫酸－過塩素酸で前処理した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、チタンを波長 334.941 nm で測定して分析試料中のチタン(Ti)を求める。なお、この試験法の性能は備考 4 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) 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) 硫酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) 過塩素酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- e) 塩酸: JIS K 8180 に規定する有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- f) チタン標準液(Ti 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなチタン標準液(Ti 1 mg/mL)。
- g) チタン標準液(Ti 0.1 mg/mL)⁽¹⁾: チタン標準液(Ti 1 mg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- h) 検量線用チタン標準液(Ti 0.1 µg/mL～20 µg/mL)⁽¹⁾: チタン標準液(Ti 0.1 mg/mL)の 0.1 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。
- i) 検量線用空試験液⁽¹⁾: g) 及び h) 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. 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) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 350 °C まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 300 °C 以上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 1 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) 硝酸約 10 mL 及び硫酸約 5 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、一夜放置する。
- c) 170 °C～220 °C のホットプレート又は砂浴上で穏やかに 30 分間以上加熱し、泡が生じなくなった後、ホットプレート又は砂浴の温度を 300 °C 以上にして窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まるまで加熱する⁽²⁾。
- d) 放冷後、過塩素酸約 5 mL を加える。

- e) トールビーカーを時計皿で覆い、300 °C 以上のホットプレート又は砂浴上で 2～3 時間加熱して分解する⁽³⁾。
- 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液量が 2 mL 以下になるまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+10)約 5 mL 及び水約 20 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、穏やかに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、水で 100 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。
- i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて b)～h)の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(2) 過塩素酸による有機物の酸化反応は極めて急激で爆発的に進行する。このため、危険のないように硝酸による有機物の分解を十分に行ってから過塩素酸を添加する。

(3) 過塩素酸白煙が発生したとき、溶液に黒褐色、褐色等の着色が認められる場合は直ちに加熱を止め、放冷後、硝酸を加え、再び加熱して残存する有機物を分解する。

(4) 時計皿を外してもかまわない。

備考 2. (4.1)b)の操作において分析試料が固結する場合は、必要に応じて予め少量の水で分析試料を潤す。

備考 3. (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。

分析線波長：334.941 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用チタン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 334.941 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用チタン標準液及び検量線用空試験液のチタン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(チタンとして 0.01 mg～2 mg 相当量)を 100 mL 全量フラスコにとる。
- 2) 標線まで塩酸(1+23)を加える。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からチタン量を求め、分析試料中のチタン(Ti)を算出する。

備考 4. 真度の評価のため、軽量気泡コンクリート粉末肥料、混合りん酸肥料、化成肥料、鉍さいマンガン肥料、成形複合肥料、液状複合肥料、混合堆肥複合肥料及び配合肥料を用いて、添加回収試験を行った結果、0.01 % (質量分率)～0.5 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率は 92.9 %～99.5 %であった。

精度の評価のため、混合りん酸肥料及び化成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 0.001 % (質量分率)程度と推定された。

表1 チタン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 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
混合りん酸肥料	7	0.950	0.013	1.7	0.031	4.3
化成肥料	7	0.130	0.002	1.4	0.006	3.2

- 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) \times 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) 青山恵介: ICP 発光分光分析法によるチタンの測定, 肥料研究報告, **10**, 29~40 (2017)

(5) 試験法フローシート 肥料中のチタン試験法のフローシートを次に示す。

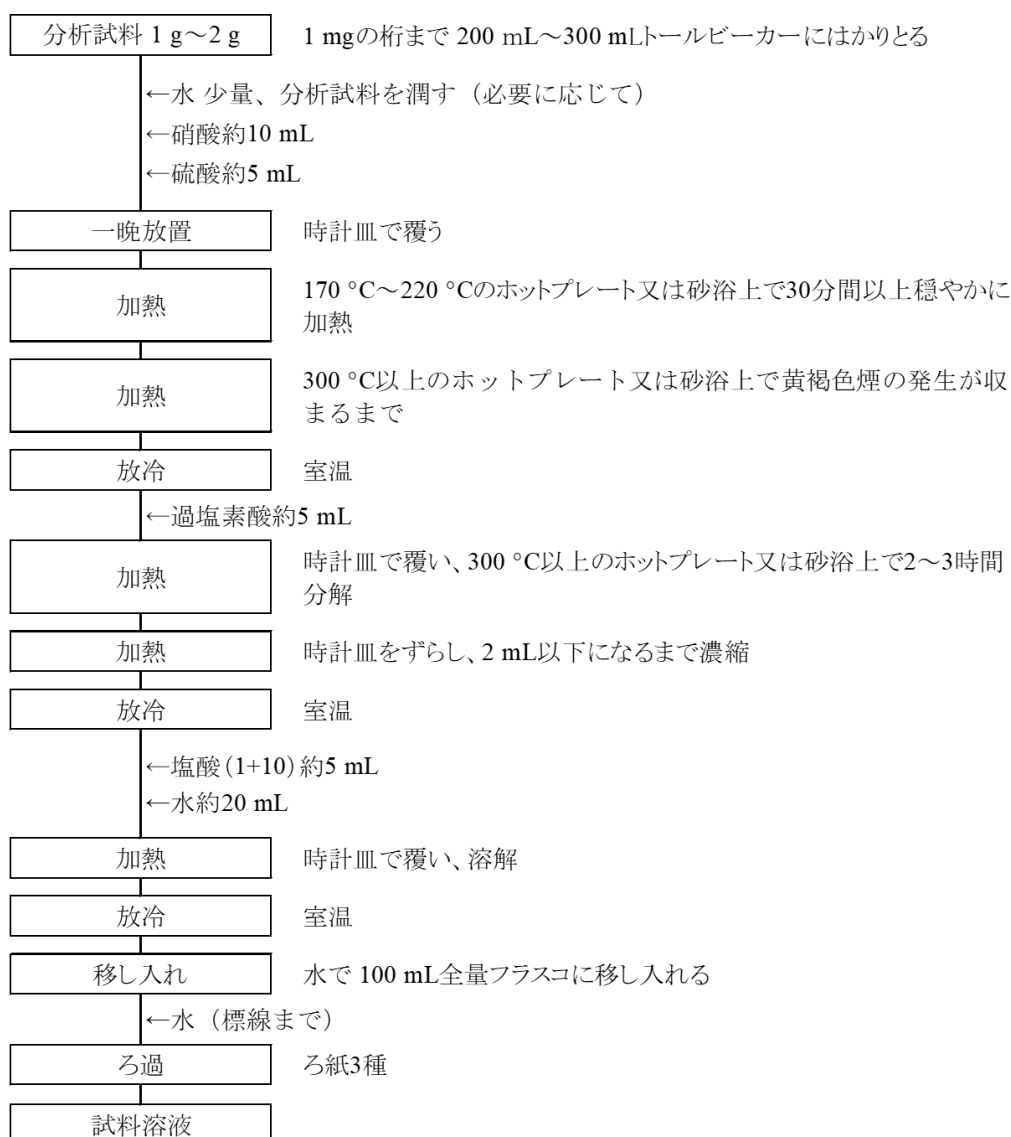


図1 肥料中のチタン試験法フローシート (抽出操作)

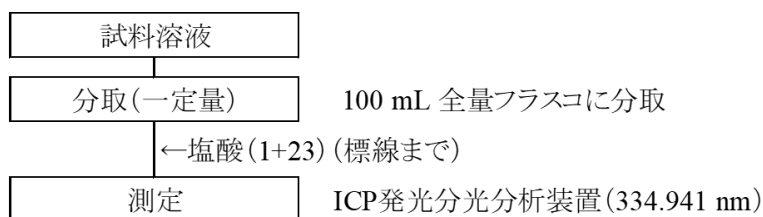


図2 肥料中のチタン試験法フローシート (測定操作)

5.11.b ICP 発光分光分析法(2)

(1) 概要

この試験法は鉍さいけい酸質肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.11.b-2017 又は Ti.b-1 とする。

分析試料を硫酸水素アンモニウムで融解した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、チタンを波長 334.941 nm で測定して分析試料中のチタン(Ti)を求める。なお、この試験法の性能は備考 2 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) 硫酸水素アンモニウム: 純度 98 % (質量分率) 以上
- c) 塩酸: JIS K 8180 に規定する有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) チタン標準液(Ti 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなチタン標準液(Ti 1 mg/mL)。
- e) チタン標準液(Ti 0.1 mg/mL)⁽¹⁾: チタン標準液(Ti 1 mg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用チタン標準液(Ti 0.1 µg/mL~20 µg/mL)⁽¹⁾: チタン標準液(Ti 1 mg/mL) の 0.1 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. 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) ホットプレート: ホットプレートは表面温度 400 °C まで調節可能なもの。

(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、200 mL トールビーカーに入れる。
- b) 硫酸水素アンモニウム約 10 g を加える⁽²⁾。
- c) 350 °C 以上のホットプレートで加熱し、融解した硫酸水素アンモニウムと分析試料を完全に接触させる⁽³⁾。
- d) 時計皿で覆い、350 °C 以上で 1 時間加熱する。
- e) 放冷後、塩酸(1+5) 約 25 mL 加え、トールビーカーを時計皿で覆い、穏やかに加熱して溶かす。
- f) 放冷後、水で 100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過する。
- g) ろ液の 10 mL を別の 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで塩酸(1+23)を加えて試料溶液とする。
- h) 空試験として、別のトールビーカーを用いて b) ~ f) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(2) 硫酸水素アンモニウムは腐食性があるため、樹脂製の葉さじを用いること。

(3) 硫酸水素アンモニウムが融解した後、トールビーカーを傾る等の操作を実施して分析試料と接触させる。

(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：334.941 nm

b) 検量線の作成

1) 検量線用チタン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 334.941 nm の指示値を読み取る。

2) 検量線用チタン標準液及び検量線用空試験液のチタン濃度と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

1) 試料溶液を b) 1) と同様に操作して指示値を読み取る。

2) 検量線からチタン量を求め、分析試料中のチタン(Ti)を算出する。

備考 2. 真度の評価のため、鉍さいけい酸質肥料 2 点を用いて、添加回収試験を行った結果、0.1 % (質量分率) ~ 0.2 % (質量分率) の添加レベルでの平均回収率は 95.1 % ~ 98.2 % であった。

精度の評価のため、鉍さいけい酸質肥料 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 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.02 % (質量分率) 程度と推定された。

表1 チタン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 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
鉍さいけい酸質肥料1	7	0.525	0.005	1.0	0.005	1.0
鉍さいけい酸質肥料2	7	0.112	0.002	1.6	0.003	2.4

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) 青山恵介：ICP 発光分光分析法によるチタンの測定，肥料研究報告，10，29~40 (2017)

(5) 試験法フローシート 肥料中のチタン試験法のフローシートを次に示す。

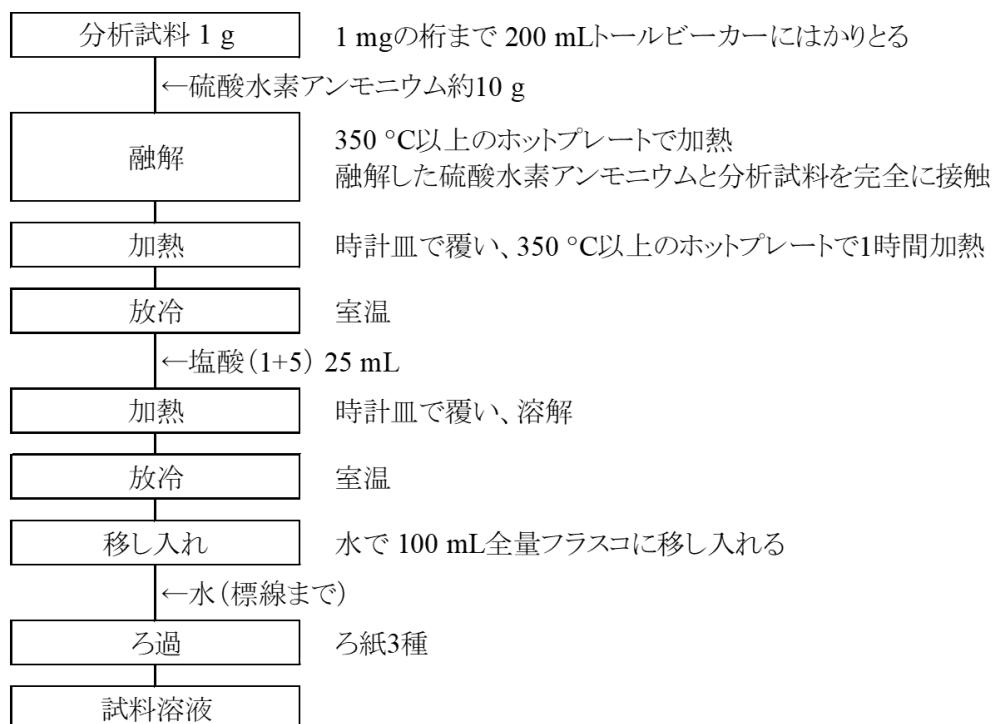


図1 肥料中のチタン試験法フローシート(抽出操作)

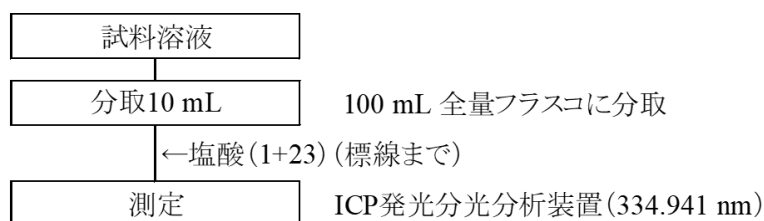


図2 肥料中のチタン試験法フローシート(測定操作)

5.12 亜硫酸

5.12.a 肥料分析法(1992年版)の5.3 亜硫酸の分析法による。

参考文献

- 1) 農林水産省農業環境技術研究所：肥料分析法(1992年版), p.78~79, 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 2) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.196~197, 養賢堂, 東京(1988)