

4. 主成分、保証成分等

4.1 窒素

4.1.1 窒素全量

4.1.1.a ケルダール法

(1) 概要

この試験法は硝酸性窒素を含まない肥料に適用する。この試験法の分類は Type C であり、その記号は 4.1.1.a-2017 又は T-N.a-1 とする。

分析試料に硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅(II)五水和物を加え、ケルダール法で前処理して窒素全量(T-N)をアンモニウムイオンにし、水酸化ナトリウム溶液を加えて水蒸気蒸留する。分離したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを 0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。この試験法は、肥料分析法(1992年版)の硫酸法に対応する。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) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4 日間～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 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。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える⁽¹⁾。この液一定量を三角フラスコ 200 mL～300 mL にとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$\begin{aligned} & \text{0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) \\ & = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1) \end{aligned}$$

W_1 : 採取したアミド硫酸の質量(g)

A : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1 : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2 : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

b) **硫酸**: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) **0.25 mol/L 硫酸⁽¹⁾⁽²⁾**: 硫酸約 14 mL をあらかじめ水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

標定: 0.25 mol/L 硫酸一定量⁽³⁾を三角フラスコ 200 mL～300 mL にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。

次の式(1)によって0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量を算出する。又は、次の式(2)によって0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

$$\begin{aligned} & \text{0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)} \\ & = V_4/V_5 \quad \dots\dots (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{0.25 mol/L 硫酸のファクター}(f_2) \\ & = (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2) \quad \dots\dots (2) \end{aligned}$$

V_4 : 滴定に要した0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_5 : 標定に供した0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

C_2 : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

- d) **ほう酸溶液(40 g/L)**: JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- e) **分解促進剤⁽⁵⁾**: JIS K 8962 に規定する硫酸カリウムと JIS K 8983 に規定する硫酸銅(II)五水和物⁽⁶⁾を 9 対 1 の割合で混合する。
- f) **水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)⁽¹⁾**: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g～250 g を水に溶かして 500 mL とする。
- g) **プロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8842 に規定するプロモチモールブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。
- 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 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。
- i) **メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8897 に規定するメチレンブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。
- j) **メチルレッドーメチレンブルー混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)1 容量を加える。
- k) **ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)**: JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。
- l) **メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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) 肥料分析法(1992年版)の標準硫酸液 0.5 M(1/2 硫酸)溶液に対応する。

(3) 5 mL～10 mL

(4) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

(5) 錠剤が市販されている。

(6) 必要に応じて粉末にする。

備考 1. (2)a)の0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の0.1 mol/L 水

酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. (2)c) の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(3) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) **水蒸気蒸留装置**

b) **分解フラスコ:** ケルダールフラスコ

c) **蒸留フラスコ:** 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

(4) **試験操作**

(4.1) **ケルダール分解** 分解は、次のとおり行う。

a) 分析試料 0.5 g~5 g を 1 mg の桁まではかりとり、300 mL~500 mL 分解フラスコに入れる。

b) 分解促進剤 5 g~10 g を加え、更に硫酸 20 mL~40 mL を加えて振り混ぜ⁽⁷⁾、穏やかに加熱する。

c) 泡が生じなくなってから硫酸の白煙が発生するまで加熱する。

d) 有機物が完全に分解するまで強熱する⁽⁸⁾。

e) 放冷後、少量の水を加えて良く振り混ぜ、水で 250 mL~500 mL 全量フラスコに移し入れ⁽⁹⁾、更に振り混ぜる。

f) 冷却した後、標線まで水を加え、分解液とする。

注(7) 一夜放置するとよい。

(8) 溶液の色が変化しなくなってから、更に 2 時間以上加熱する。

(9) 測定で試料溶液を全量使用する場合は、全量フラスコに移し入れる操作は必要ない。

備考 3. (4.1) の操作で得た分解溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

備考 4. 難分解性アミノ酸を含む魚粉等の場合は、分析試料 0.5 g~1 g、分解促進剤 10 g 及び硫酸 30 mL~40 mL とする。

備考 5. 石灰窒素の場合は、(4.1)b) の操作の前に、少量の水を入れて潤す。硫酸を加えた際、発泡するので注意する。

(4.2) **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

a) 0.25 mol/L 硫酸の一定量⁽¹⁰⁾を受器⁽¹¹⁾にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液(40 g/L)の一定量⁽¹⁰⁾を受器⁽¹¹⁾にとり、メチルレッドーブROMクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。

b) 分解液の一定量を 300 mL 蒸留フラスコにとり、水酸化ナトリウム溶液(200 g/L~500 g/L)適量⁽¹²⁾を加え、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に速やかに連結する。

c) 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min~7 mL/min で蒸留を行う。

d) 120 mL~160 mL が留出したら蒸留を止める。

e) 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

注(10) 5 mL~20 mL

- (11) 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液(40 g/L)に浸せる 200 mL~300 mL 三角フラスコ又はビーカーを用いる。
- (12) 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。青色が生ずる。

(4.3) 測定 測定は、次のとおり行う。

(4.3.1) (4.2)で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

- a) 留出液を 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中の窒素全量(T-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素全量(T-N) (\% (質量分率))} \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (14.007/W_3) \times (100/1000) \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (1.4007/W_3) \end{aligned}$$

B: 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V_6 : (4.2) a)において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

V_7 : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f_1 : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_8 : (4.1) f)における分解液の定容量(mL)

V_9 : (4.2) b)において蒸留に供した分解液の分取量(mL)

W_3 : 分析試料の質量(g)

(4.3.2) (4.2)でほう酸溶液(40 g/L)を用いた場合

- a) 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色⁽¹³⁾になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中の窒素全量(T-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素全量(T-N) (\% (質量分率))} \\ & = V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (14.007/W_2) \times (100/1000) \\ & = V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (2.8014/W_2) \end{aligned}$$

V_{10} : 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_2 : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

f_2 : 0.25 mol/L 硫酸のファクター

V_{11} : (4.1) f)における分解液の定容量(mL)

V_{12} : (4.2) b)において蒸留に供した分解液の分取量(mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

注(13) 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 6. 自動滴定装置を用いて(2) a) 標定、(2) c) 標定及び(4.3)の滴定操作を実施することができる。滴定

プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

備考 7. (4)の試験操作に代えて自動窒素測定装置(ケルダール分解方式)を用いて分析試料中の窒素量を測定することができる。装置のプログラム及びパラメーターの設定並びに容器等は、使用する自動窒素測定装置の仕様及び操作方法による。ただし、予め硝酸性窒素を含まない肥料を用いて(4)の試験操作との比較試験を行い、窒素全量の定量値に差がないことを確認する。

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、窒素全量(T-N)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98.5%~100.6%及び97.1%~99.2%であった。

肥料認証標準物質値付けのための共同試験成績(ケルダール法の報告値に限る)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1に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で0.2%(質量分率)及び液状肥料で0.02%(質量分率)程度と推定された。

表1 肥料認証標準物質の窒素全量の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準物質の名称	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)	s_R ⁸⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁹⁾ (%)
FAMIC-A-10	8(1)	14.68	0.07	0.5	0.07	0.5	0.13	0.9

1) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)

2) 平均値(有効試験室数×試験日数(2)×併行試験数(3))

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

8) 室間再現標準偏差

9) 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.27~31，養賢堂，東京（1988）
- 2) 飼料分析基準研究会：飼料分析法・解説 -2009- I，p.28~33，独立行政法人農林水産消費安全技術センター，埼玉（2009）
- 3) 久保田貴志，押田智子，矢内こずえ，井上 譲，松井精司，松本孝春，石黒瑛一，安井明美：ケルダール法における魚粉中の全窒素測定条件の検討及び燃焼法との比較，分析化学，**60**，67~74（2011）
- 4) 加藤公栄，千田正樹，渡部絵里菜：窒素全量試験法の性能調査 -ケルダール法-，肥料研究報告，**5**，156~166（2012）

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

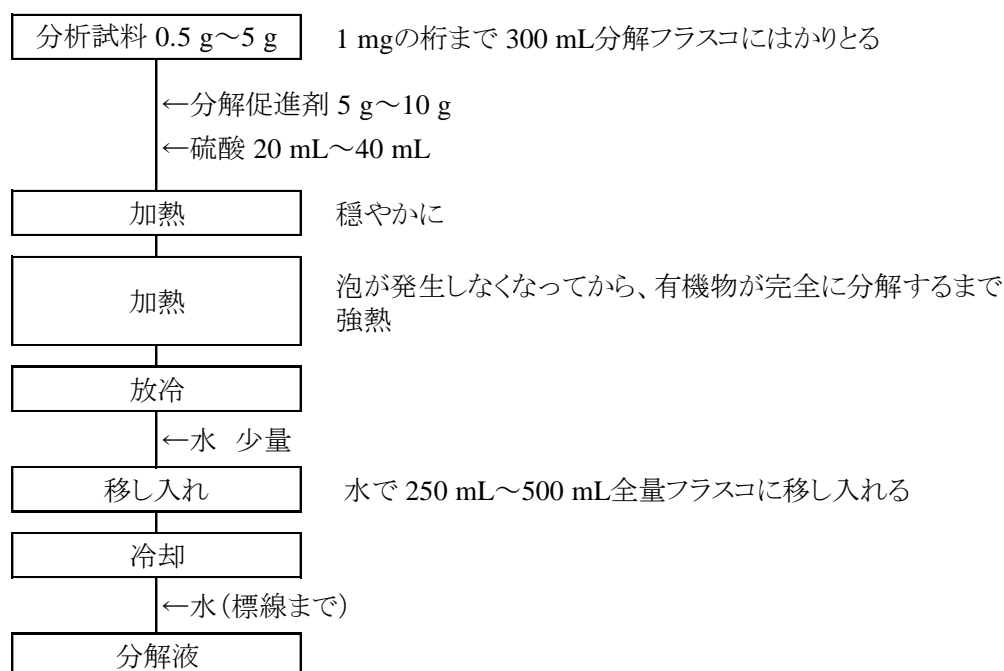


図1 肥料中の窒素全量試験法フローシート(ケルダール分解操作)

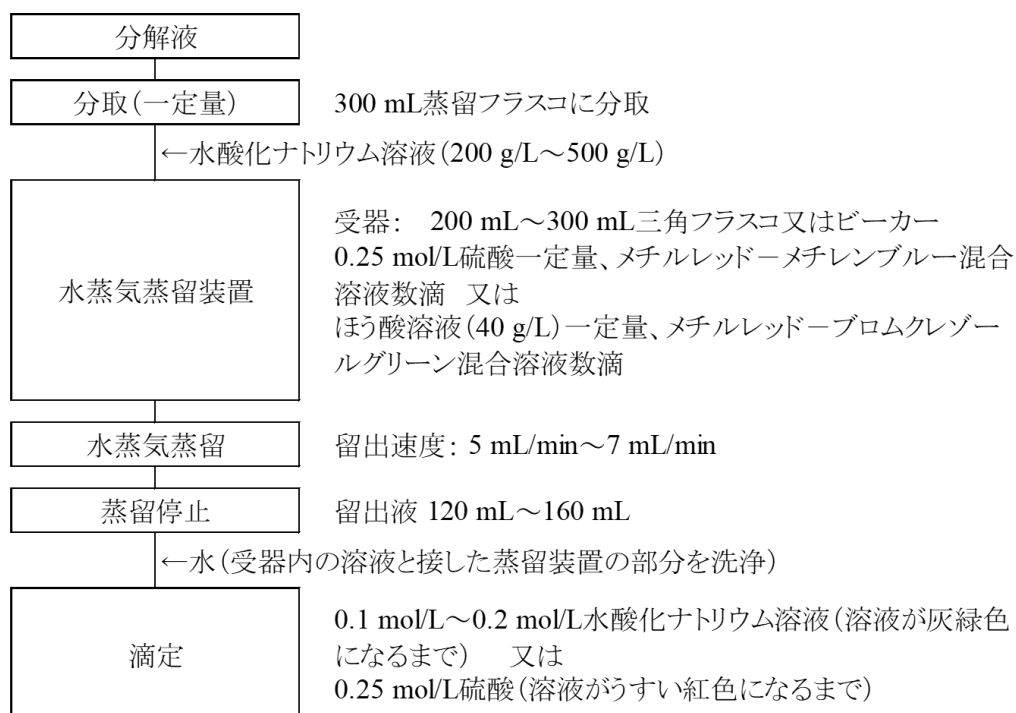


図2 肥料中の窒素全量試験法フローシート(蒸留及び測定操作)

4.1.1.b 燃焼法

(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 **4.1.1.b-2017** 又は **T-N.b-1** とする。

燃焼法全窒素測定装置を用いて分析試料中の窒素化合物を熱分解して窒素ガス及び窒素酸化物ガスを発生させ、窒素酸化物のガスを窒素に還元し、窒素ガスの含量を熱伝導度検出器で測定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。この試験法は、改良デュマ法とも呼ばれている。なお、この試験法の性能は**備考 4**に示す。

(2) **装置** 装置は、次のとおりとする。

a) **燃焼法全窒素測定装置**: 燃焼法(改良デュマ法)の原理に基づいて構成された全窒素測定装置。

1) 燃焼法全窒素測定装置を作動⁽¹⁾し、安定した指示値が得られるように調整する。

① 燃焼ガス: 純度 99.99 % (体積分率) 以上の酸素

② キャリヤーガス: 純度 99.99 % (体積分率) 以上の機器メーカーが推奨するガス(例としてヘリウム、アルゴン等)

(3) **測定** 測定は、次のとおり行う。ただし、予め分析試料を用いて **4.1.1.a**、**4.1.1.c**、**4.1.1.d** 又は **4.1.1.e** に従って求めた窒素全量の測定値との差がないことを確認する。

a) **燃焼法全窒素測定装置の測定条件** 全窒素測定装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

燃焼温度: 870 °C 以上

b) **検量線の作成**

1) 燃焼法全窒素測定装置を作動⁽¹⁾し、安定した指示値が得られるように調整する。

2) 検量線用標準品⁽²⁾の一定量を 0.1 mg の桁まで燃焼用容器にはかりとる。

3) 燃焼用容器を燃焼法全窒素測定装置に挿入し、指示値を読み取る。

4) 別の空試験用の燃焼用容器について、**3)**の操作を行い、指示値を読み取る。

5) 検量線用標準品及び検量線用空試験の窒素量と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

1) 分析試料の一定量⁽³⁾を 0.1 mg の桁まで燃焼用容器にはかりとる。

2) 分析試料の入った燃焼用容器を燃焼法全窒素測定装置に挿入し、指示値を読み取る。

3) 検量線から窒素量を求め、分析試料中の窒素全量を算出する。

注(1) 装置のプログラム及びパラメーターの設定は、使用する燃焼法全窒素測定装置の仕様及び操作方法による。

(2) 検量線用標準品: 使用する燃焼法全窒素測定装置で推奨する純度の試薬(例: DL-アスパラギン酸(純度 99 % (質量分率) 以上)、EDTA(純度 99 % (質量分率) 以上)、馬尿酸(純度 98 % (質量分率) 以上))

(3) 採取量は表 1 のとおりである。なお、分析用試料中の窒素全量の推定量及び燃焼法全窒素測定装置の窒素全量の測定範囲を考慮して分析試料の採取量をきめる。

備考 1. 分析試料は、**2.3.3 粉砕**の**(3.1)**の操作において目開き 500 µm のふるいを全量通過するまで粉砕機で粉砕して調製した分析用試料又は **2.3.3 粉砕**の**備考 1**により調製した分析用試料から採取する。

表1 分析試料採取量

肥料の種類	採取量 (g)
複合肥料及び指定配合肥料	0.02～0.5
有機質肥料、たい肥	0.05～0.5
汚泥肥料	0.05～0.5

備考 2. 化成肥料、指定配合肥料及び石灰窒素は、りん酸 (P_2O_5)、アルカリ金属 (Na, K)、アルカリ土類金属 (Ca, Mg) 等の含有量が高く、充填剤の汚染や石英製部品等の損傷をまねく可能性がある。これらの影響を防ぐために、分析試料を完全に覆い隠すように酸化タングステン(元素測定用試薬又は熱処理を行った試薬)を添加するとよい。

備考 3. 複合肥料、指定配合肥料等有機化合物の含有量が少なく燃焼効率の低い試料を測定する場合は、検量線用標準品と同等の炭素量となるようスクロースを分析試料に添加するとよい。なお、使用するスクロースは分析試料の窒素全量の測定値に影響しない窒素含有量であることを予め確認すること。

備考 4. 真度の評価のため、汚泥肥料、有機質肥料等及び無機質肥料等を用いて燃焼法の測定値及びケルダール法の測定値を比較した結果を表 2 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 3 に示す。

なお、この試験法の定量下限は液状家庭園芸用肥料で 0.01 % (質量分率) 程度、その他の肥料で 0.05 % (質量分率) 程度と推定された。

表2 方法間の比較試験成績の解析結果

測定値の記号		試料		$y_i \sim y_k$ の 範囲 (%) ³⁾	回帰係数 ($y = a + bx$)		相関 係数 r
ケルダール 法 ¹⁾	燃焼法 ²⁾	種類	試料数		a	b	
x_i	y_i	汚泥肥料 ⁴⁾	81	0.31～8.35	-0.006	1.018	0.999
x_j	y_j	有機質肥料等 ⁵⁾	31	1.10～12.90	0.009	1.012	1.000
x_k	y_k	無機質肥料等 ⁶⁾	36	0.60～46.35	0.000	1.004	1.000

1) 4.1.1.a ケルダール法

2) 4.1.1.b 燃焼法

3) 質量分率

4) 下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、焼成汚泥肥料、汚泥発酵肥料

5) 魚かす粉末、副産植物質肥料、堆肥、甲殻類質肥料粉末、なたね油かす及びその粉末 ほか

6) 窒素質肥料、化成肥料、配合肥料、液状肥料 ほか

表3 窒素全量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(硝酸性窒素含有)	11(1)	9.32	0.07	0.8	0.25	2.7
化成肥料(尿素含有)	11(1)	18.34	0.06	0.3	0.45	2.5
指定配合肥料(有機質肥料含有)	12(0)	14.06	0.12	0.9	0.42	3.0
石灰窒素	8(4)	19.96	0.07	0.4	0.17	0.8
魚かす粉末	10(2)	8.34	0.04	0.4	0.10	1.3
蒸製毛粉	11(1)	13.42	0.10	0.7	0.26	2.0
なたね油かす及びその粉末	11(1)	6.21	0.07	1.1	0.25	4.0
汚泥発酵肥料A	13(0)	6.20	0.02	0.3	0.09	1.4
汚泥発酵肥料B	12(1)	2.36	0.01	0.6	0.04	1.8
し尿汚泥肥料	11(2)	4.44	0.02	0.4	0.06	1.3
工業汚泥肥料	11(2)	8.06	0.03	0.4	0.07	0.9
焼成汚泥肥料	13(0)	0.80	0.02	2.8	0.03	4.3

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

- 相澤真理子, 杉村 靖, 高橋雄一, 大木 純, 福地幸夫, 白井裕治, 引地典雄: 燃焼法による汚泥肥料中の窒素全量測定 —燃焼法全窒素測定装置の適用—, 肥料研究報告, **1**, 12~17 (2008)
- 相澤真理子, 白井裕治: 燃焼法による汚泥肥料中の窒素全量測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **1**, 18~24 (2008)
- 相澤真理子, 白井裕治: 燃焼法による有機質肥料中の窒素全量測定 —適用範囲拡大—, 肥料研究報告, **2**, 6~11 (2009)
- 相澤真理子, 白井裕治: 燃焼法による無機質肥料中の窒素全量測定 —適用範囲拡大—, 肥料研究報告, **3**, 1~10 (2010)
- 相澤真理子, 関根優子, 白井裕治: 燃焼法による肥料中の窒素全量測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **3**, 11~18 (2010)
- 内山一美, 前橋良夫: 役に立つ有機微量元素分析, p.99, みみずく舎, 東京(2008)

(4) 窒素全量試験法フローシート 肥料中の窒素全量試験法のフローシートを次に示す。

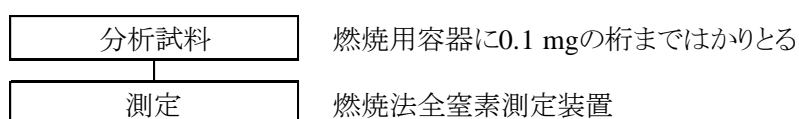
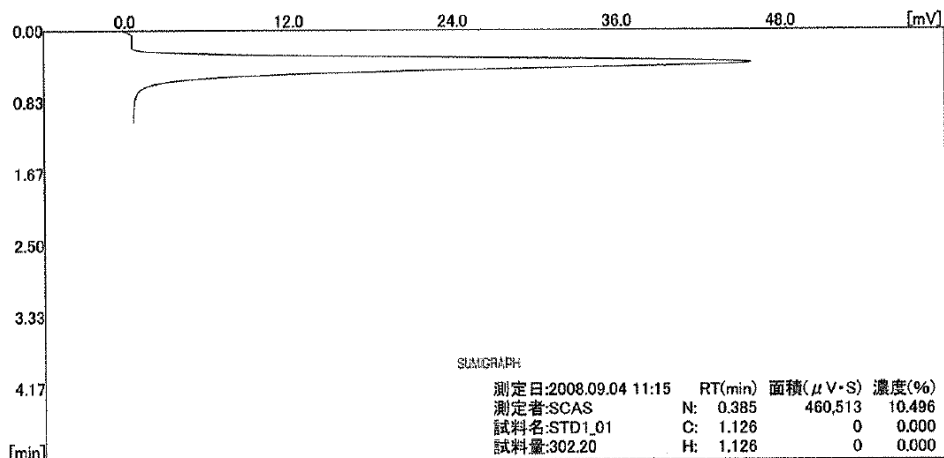
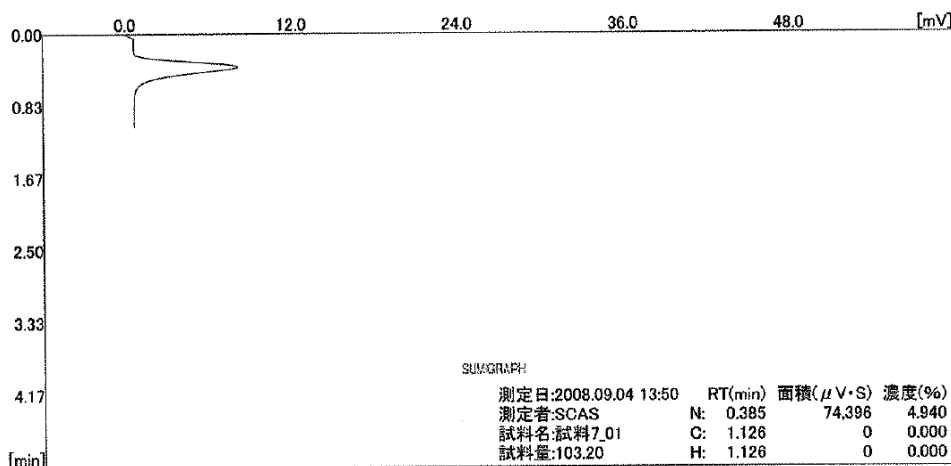


図 燃焼法による肥料中の窒素全量試験法フローシート

参考 検量線用標準品及び分析試料のクロマトグラムを次に示す。



1) 検量線用標準品(DL-アスパラギン酸)



2) 分析試料(汚泥肥料)

参考図 窒素全量のクロマトグラム

燃焼法全窒素測定装置の測定条件

燃焼ガス: 高純度酸素、純度 99.9999 % (体積分率) 以上、流量 200 mL/min

キャリアーガス: 高純度ヘリウム、純度 99.9999 % (体積分率) 以上、流量 80 mL/min

分離カラム: シリカゲル系ステンレスカラム(1 m)

検出部: 熱伝導度検出器(TCD)

測定サイクル: パージ時間 60 秒、循環燃焼時間 200 秒、計測時間 100 秒

検出器電流値: 160 mA

温度条件: 反応炉温度: 870 °C

還元炉温度: 600 °C

カラム槽温度: 70 °C

検出器温度: 100 °C

4.1.1.c デバルダ合金—ケルダール法

(1) 概要

この試験法は硝酸性窒素(N-N)を含み、窒素全量を保証する肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.1.1.c-2017 又は T-N.c-1 とする。

塩酸(1+1)及び塩化すず(II)二水和物を分析試料に加え、更にデバルダ合金を加え、硝酸性窒素(N-N)を還元した後、硫酸(1+1)を加えてケルダール法で前処理して窒素全量(T-N)をアンモニウムイオンにし、水酸化ナトリウム溶液を加えて水蒸気蒸留する。分離したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを 0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。この試験法は肥料分析法(1992年版)のデバルダ合金—硫酸法に対応する。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4 日間~5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL~11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 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。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える⁽¹⁾。この液一定量を 200 mL~300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$$

W_1 : 採取したアミド硫酸の質量(g)

A : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1 : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2 : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

- b) **硫酸**: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

- c) **0.25 mol/L 硫酸⁽¹⁾⁽²⁾**: 硫酸約 14 mL をあらかじめ水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

標定: 0.25 mol/L 硫酸一定量⁽³⁾を 200 mL~300 mL 三角フラスコにとり、メチルレッド—メチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。次の式(1)によって 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量を算出する。又は、次の式(2)によって 0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

$$0.25 \text{ mol/L 硫酸 } 1 \text{ mL に相当する } 0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)} \\ = V_4/V_5 \quad \dots\dots (1)$$

$$0.25 \text{ mol/L 硫酸のファクター}(f_2) \\ = (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2) \quad \dots\dots (2)$$

V_4 : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_5 : 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

C_2 : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

- d) **ほう酸溶液(40 g/L)**: JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- e) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- f) **塩化すず(II)二水和物**: JIS K 8136 に規定する特級、水銀分析用又は同等の品質の試薬。
- g) **デバルダ合金**: JIS K 8653 に規定する窒素分析用又は同等の品質の試薬。
- h) **水酸化ナトリウム溶液(200 g/L~500 g/L)⁽¹⁾**: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g~250 g を水に溶かして 500 mL とする。
- i) **プロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8842 に規定するプロモチモールブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。
- j) **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 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- k) **メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8897 に規定するメチレンブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- l) **メチルレッドーメチレンブルー混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) 2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL) 1 容量を加える。
- m) **ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)**: JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- n) **メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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) 肥料分析法(1992年版)の標準硫酸液 0.5 M(1/2 硫酸)溶液に対応する。

(3) 5 mL~10 mL

(4) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

(3) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) **水蒸気蒸留装置**

b) **分解フラスコ**: ケルダールフラスコ

c) **蒸留フラスコ**: 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

備考 1. (2) a) の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. (2) c) の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(4) 試験操作

(4.1) **還元及びケルダール分解** 還元及び分解は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 0.5 g～1 g (N-N 50 mg 相当量以下) を 1 mg の桁まではかりとり、300 mL～500 mL 分解フラスコに入れる⁽⁵⁾。
- b) 塩酸(1+1) 60 mL 及び塩化すず(II) 二水和物 2 g を加えて振り混ぜ、約 20 分間放置する。
- c) デバルダ合金 3.5 g を加え、ときどき振り混ぜながら約 40 分間放置する。
- d) 硫酸(1+1) 70 mL 及び必要に応じて沸騰石 1 個を加え弱火で加熱する⁽⁶⁾。
- e) 硫酸の白煙が発生し始めたら、徐々に加熱を強め、更に約 90 分間加熱する。
- f) 放冷後、水 100 mL～200 mL を加えて良く振り混ぜ、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れ、更に振りまぜる⁽⁷⁾。
- g) 冷却した後、標線まで水を加え、分解液とする。

注(5) 直接蒸留する場合は水蒸気蒸留装置に連結できる 500 mL ケルダールフラスコがよい。

(6) 泡の発生が強くなり過ぎるときは、いったん加熱を止める。

(7) 測定で試料溶液を全量使用する場合は、定容する必要はない。

(4.2) **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

- a) 0.25 mol/L 硫酸の一定量⁽⁸⁾を受器⁽⁹⁾にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液(40 g/L)の一定量⁽⁸⁾を受器⁽⁹⁾にとり、メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。
- b) 分解液の一定量を 300 mL 蒸留フラスコにとり、水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L) 適量⁽¹⁰⁾を加え、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に連結する。
- c) 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min～7 mL/min で蒸留を行う。
- d) 120 mL～160 mL が留出したら蒸留を止める。
- e) 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

注(8) 5 mL～20 mL

(9) 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液(40 g/L) に浸せる 200 mL～300 mL 三角フラスコ又はビーカーを用いる。

(10) 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。青色が生ずる。

(4.3) **測定** 測定は、次のとおり行う。

(4.3.1) (4.2) で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

- a) 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。

b) 次の式によって分析試料中の窒素全量(T-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素全量(T-N) (\% (質量分率))} \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (14.007/W_2) \times (100/1000) \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (1.4007/W_2) \end{aligned}$$

B : 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V_6 : (4.2) a)において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

V_7 : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f_1 : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_8 : (4.1) g)における分解液の定容量(mL)

V_9 : (4.2) b)において蒸留に供した分解液の分取量(mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

(4.3.2) (4.2)でほう酸溶液(40 g/L)を用いた場合

a) 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色⁽¹¹⁾になるまで滴定する。

b) 次の式によって分析試料中の窒素全量(T-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素全量(T-N) (\% (質量分率))} \\ & = V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (14.007/W_3) \times (100/1000) \\ & = V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (2.8014/W_3) \end{aligned}$$

V_{10} : 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_2 : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

f_2 : 0.25 mol/L 硫酸のファクター

V_{11} : (4.1) g)における分解液の定容量(mL)

V_{12} : (4.2) b)において蒸留に供した分解液の分取量(mL)

W_3 : 分析試料の質量(g)

注(11) 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 3. 自動滴定装置を用いて(2) a) 標定、(2) c) 標定及び(4.3)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

参考文献

1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.31~33, 養賢堂, 東京 (1988)

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

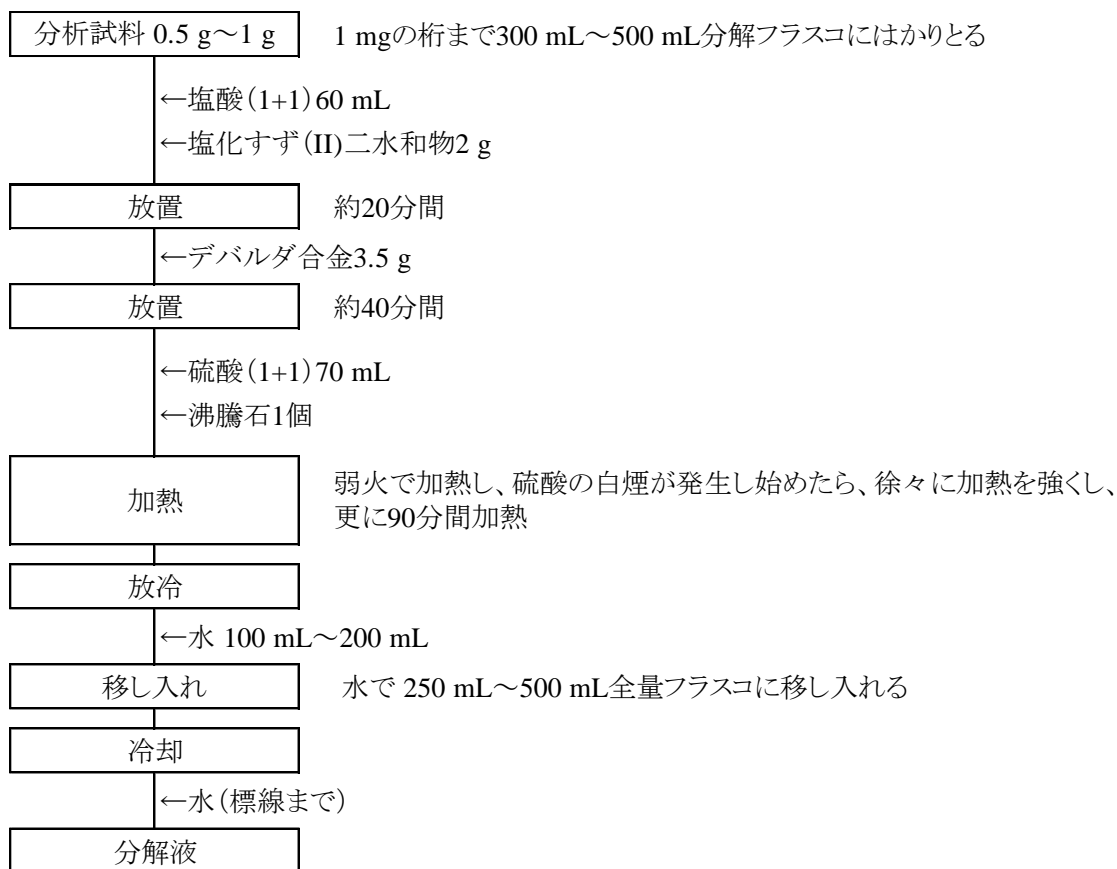


図1 肥料中の窒素全量試験法フローシート(還元及びケルダール分解操作)

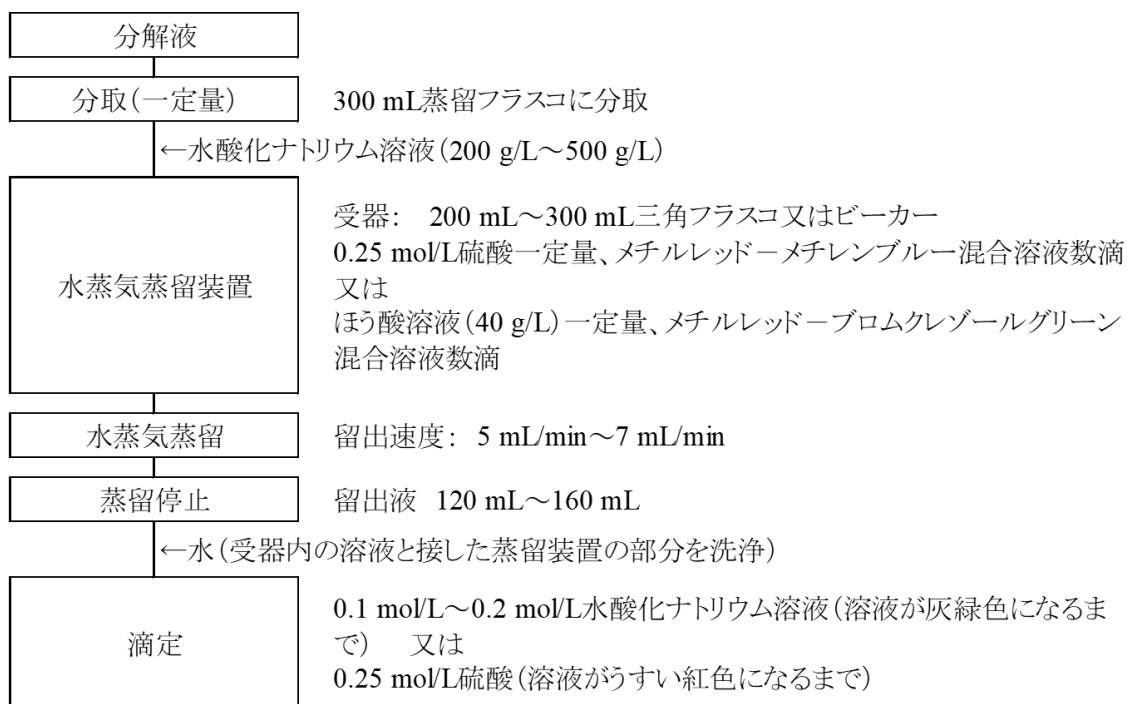


図2 肥料中の窒素全量試験法フローシート(蒸留及び測定操作)

4.1.1.d 還元鉄—ケルダール法

(1) 概要

この試験法は硝酸性窒素(N-N)を含み、窒素全量を保証する肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.1.1.d-2017 又は T-N.d-1 とする。

水、還元鉄及び硫酸(1+1)を分析試料に加え、硝酸性窒素(N-N)を還元し、低温で加熱した後、硫酸を加えてケルダール法で前処理して全窒素(T-N)をアンモニウムイオンにし、水酸化ナトリウム溶液を加えて水蒸気蒸留する。分離したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを 0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、分析試料中の全窒素(T-N)を求める。この試験法は、肥料分析法(1992年版)の還元鉄—硫酸法に対応する。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4 日間~5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL~11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 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。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える⁽¹⁾。この液一定量を 200 mL~300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$$

W_1 : 採取したアミド硫酸の質量(g)

A : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1 : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2 : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

- b) **硫酸**: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

- c) **0.25 mol/L 硫酸⁽¹⁾⁽²⁾**: 硫酸約 14 mL をあらかじめ水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

標定: 0.25 mol/L 硫酸一定量⁽³⁾を 200 mL~300 mL 三角フラスコにとり、メチルレッド—メチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。次の式(1)によって 0.25 mol/L 硫酸 1mL に相当する 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量を算出する。又は、次の式(2)によって 0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

$$0.25 \text{ mol/L 硫酸 } 1 \text{ mL に相当する } 0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)} \\ = V_4/V_5 \quad \dots\dots (1)$$

$$0.25 \text{ mol/L 硫酸のファクター}(f_2) \\ = (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2) \quad \dots\dots (2)$$

V_4 : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_5 : 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

C_2 : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

- d) **ほう酸溶液(40 g/L)**: JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- e) **還元鉄**: 窒素含有量 0.005 % (質量分率) 以下のもの。
- f) **分解促進剤⁽⁵⁾**: JIS K 8962 に規定する硫酸カリウムと JIS K 8983 に規定する硫酸銅(II)五水和物⁽⁶⁾を 9 対 1 の割合で混合する。
- g) **水酸化ナトリウム溶液(200 g/L~500 g/L)⁽¹⁾**: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g~250 g を水に溶かして 500 mL とする。
- h) **プロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8842 に規定するプロモチモールブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。
- i) **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 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- j) **メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8897 に規定するメチレンブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- k) **メチルレッド-メチレンブルー混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) 2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL) 1 容量を加える。
- l) **ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)**: JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- m) **メチルレッド-ブロムクレゾールグリーン混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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) 肥料分析法(1992年版)の標準硫酸液 0.5 M(1/2 硫酸)溶液に対応する。

(3) 5 mL~10 mL

(4) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

(5) 錠剤が市販されている。

(6) 必要に応じて粉末にする。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

a) **水蒸気蒸留装置**

b) **分解フラスコ**: ケルダールフラスコ

c) **蒸留フラスコ**: 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

備考 1. (2)a)の 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. (2)c)の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(4) 試験操作

(4.1) **還元及びケルダール分解** 還元及び分解は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 0.5 g~1 g を 1 mg の桁まではかりとり、300 mL~500 mL 分解フラスコに入れる。
- b) 水 30 mL を加え、よく混合する。
- c) 還元鉄 5 g 及び硫酸(1+1) 30 mL を加え、直ちに長脚漏斗を分解フラスコに挿入し、流水下で容器の外部を冷やしながらかきに振り混ぜる⁽⁷⁾。
- d) 約 5 分間放置し⁽⁸⁾、弱火で約 15 分間煮沸する。
- e) 放冷後、分解促進剤 5 g~10 g、硫酸 30 mL 及び必要に応じて沸騰石 1 個を加え、水分が蒸発し、硫酸の白煙を発生するまで徐々に加熱する⁽⁹⁾。
- f) 完全に分解するまで強熱する⁽¹⁰⁾。
- g) 放冷後、少量の水を加えて良く振り混ぜ、水で 250 mL~500 mL 全量フラスコに移し入れ、更に振り混ぜる。
- h) 冷却した後、標線まで水を加え、分解液とする。

注(7) 急激に反応させると発熱し、未反応の硝酸が揮散あるいは分解して窒素酸化物になるなどにより損失が生じやすい。慎重に手際よく操作すること。

(8) 激しい反応が収まるまで。

(9) 泡の発生が強くなりすぎるときは、いったん加熱を止める。

(10) 溶液の色が変化しなくなってから、更に 2 時間以上加熱する。

(4.2) **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

- a) 0.25 mol/L 硫酸の一定量⁽¹¹⁾を受器⁽¹²⁾にとり、メチルレッド-メチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液(40 g/L)の一定量⁽¹¹⁾を受器⁽¹²⁾にとり、メチルレッド-ブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。
- b) 分解液の一定量を 300 mL 蒸留フラスコにとり、水酸化ナトリウム溶液(200 g/L~500 g/L) 適量⁽¹³⁾を加え、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に連結する。
- c) 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min~7 mL/min で蒸留を行う。
- d) 120 mL~160 mL が留出したら蒸留を止める。
- e) 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

注(11) 5 mL~20 mL

(12) 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液(40 g/L)に浸せる 200

mL～300 mL 三角フラスコ又はビーカーを用いる。

(13) 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。青色又は赤褐色が生ずる。

(4.3) 測定 測定は、次のとおり行う。

(4.3.1) (4.2)で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

- a) 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中の窒素全量(T-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素全量(T-N) (\% (質量分率))} \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (14.007/W_2) \times (100/1000) \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (1.4007/W_2) \end{aligned}$$

B : 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V_6 : (4.2) a)において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

V_7 : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_8 : (4.1) h)における分解液の定容量(mL)

V_9 : (4.2) b)において蒸留に供した分解液の分取量(mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

(4.3.2) (4.2)でほう酸溶液(40 g/L)を用いた場合

- a) 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色⁽¹⁴⁾になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中の窒素全量(T-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素全量(T-N) (\% (質量分率))} \\ & = V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (14.007/W_3) \times (100/1000) \\ & = V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (2.8014/W_3) \end{aligned}$$

V_{10} : 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_2 : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

f_2 : 0.25 mol/L 硫酸のファクター

V_{11} : (4.1) h)における分解液の定容量(mL)

V_{12} : (4.2) b)において蒸留に供した分解液の分取量(mL)

W_3 : 分析試料の質量(g)

注(14) 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 3. 自動滴定装置を用いて(2) a) 標定、(2) c) 標定及び(4.3)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び

操作方法による。

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.33~34, 養賢堂, 東京 (1988)
- (5) **窒素全量試験法フローシート** 肥料中の窒素全量試験法のフローシートを次に示す。

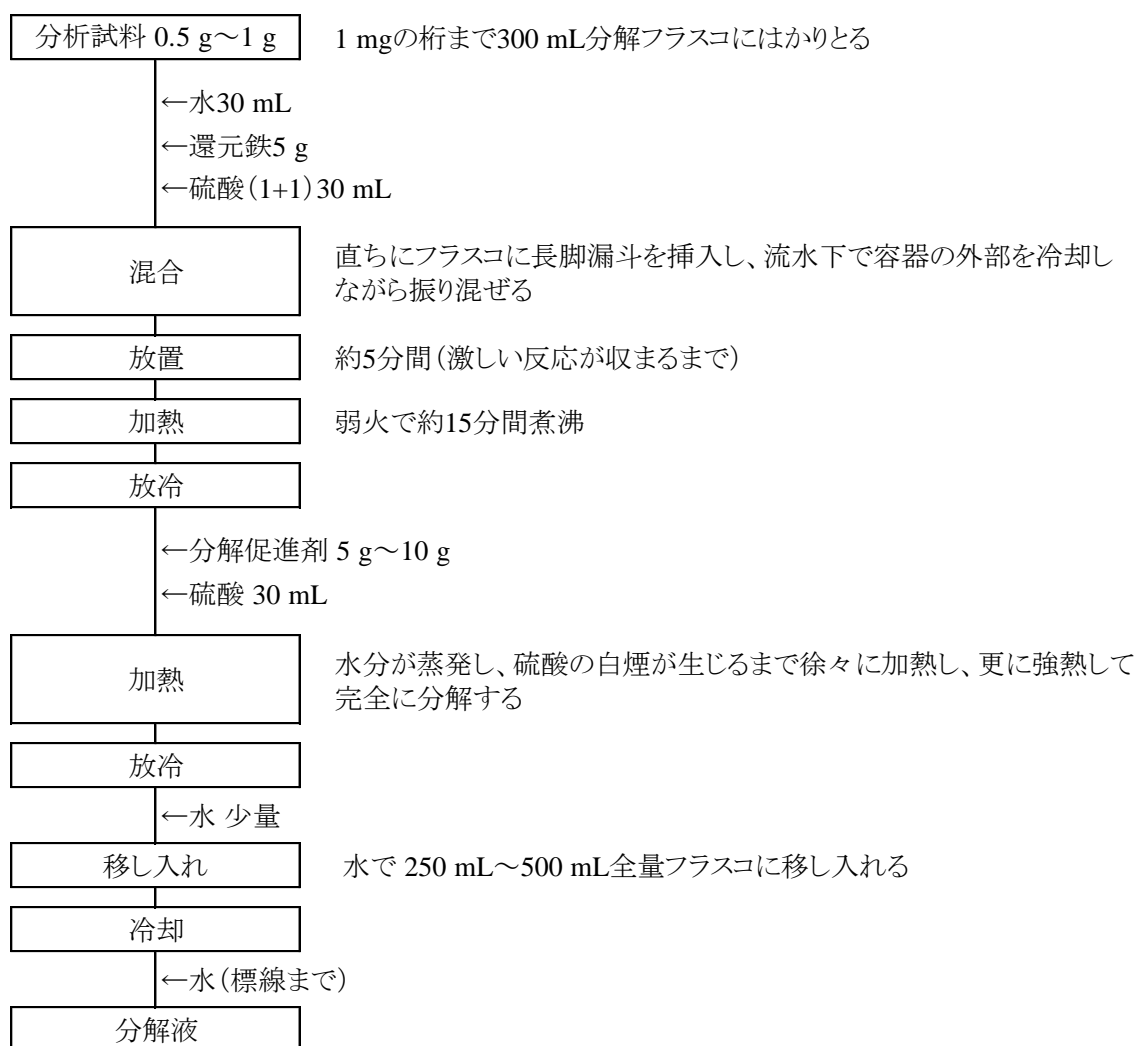


図1 肥料中の窒素全量試験法フローシート(還元及びケルダール分解操作)

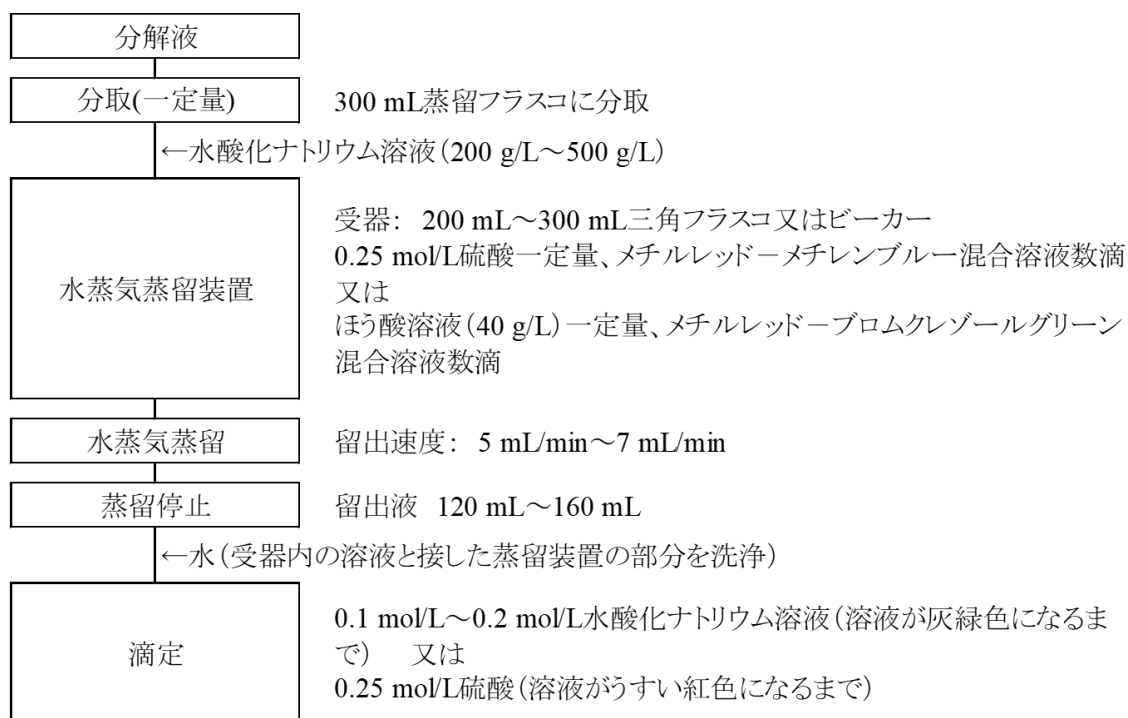


図2 肥料中の窒素全量試験法フローシート(蒸留及び測定操作)

4.1.1.e アンモニア性窒素及び硝酸性窒素による算出

(1) 概要

この試験法はアンモニア性窒素(A-N)及び硝酸性窒素(N-N)を含有し、窒素全量(T-N)を保証する肥料を含有しない肥料に適用することができる。この試験法の分類は Type A (Def-C)であり、その記号は 4.1.1.e-2017 又は T-N.e-1 とする。

4.1.2 で求めたアンモニア性窒素(A-N)を 4.1.3 で求めた硝酸性窒素(N-N)に加えて窒素全量(T-N)を算出する。

(2) 窒素全量の計算

a) 次の式によって分析用試料中の窒素全量(T-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析用試料中の窒素全量(T-N) (\% (質量分率))} \\ & = (A-N) + (N-N) \end{aligned}$$

A-N: 4.1.2 で求めた分析試料中のアンモニア性窒素(% (質量分率))⁽¹⁾

N-N: 4.1.3 で求めた分析試料中の硝酸性窒素(% (質量分率))⁽¹⁾

注(1) A-N 及び N-N は数値の丸めを実施しない生データを用いる。

4.1.2 アンモニア性窒素

4.1.2.a 蒸留法

(1) 概要

この試験法はアンモニウム塩を含む肥料に適用する。ただし、加熱により分解する石灰窒素等の化合物を含む肥料には適用できない場合がある。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.1.2.a-2021 又は A-N.a-2 とする。

試料溶液の調製方法は以下の方法があるが、前段の方法から推奨する。①分析試料を塩酸(1+23)で抽出した試料溶液に、更に酸化マグネシウム又は水酸化ナトリウム溶液を加えて溶液をアルカリ性にして水蒸気蒸留する。②分析試料又は懸濁液を蒸留フラスコにとり、以下①と同様に操作する。分離したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを 0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を求める。なお、この試験法の性能は備考 8～備考 12 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4 日間～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 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。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える⁽¹⁾。この液一定量を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$\begin{aligned} &0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) \\ &= (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1) \end{aligned}$$

W_1 : 採取したアミド硫酸の質量(g)

A : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1 : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2 : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

b) **酸化マグネシウム**: JIS K 8432 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) **硫酸**: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

e) **0.25 mol/L 硫酸⁽¹⁾⁽²⁾**: 硫酸約 14 mL をあらかじめ水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

標定: 0.25 mol/L 硫酸一定量⁽³⁾を 200 mL~300 mL 三角フラスコにとり、メチルレッド-メチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。次の式(1)によって 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量を算出する。又は、次の式(2)によって 0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

$$\begin{aligned} & \text{0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)} \\ & = V_4/V_5 \quad \dots\dots (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{0.25 mol/L 硫酸のファクター}(f_2) \\ & = (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2) \quad \dots\dots (2) \end{aligned}$$

V_4 : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_5 : 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

C_2 : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

- f) **ほう酸溶液(40 g/L)**: JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- g) **水酸化ナトリウム溶液(200 g/L~500 g/L)⁽¹⁾**: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g~250 g を水に溶かして 500 mL とする。
- h) **プロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8842 に規定するプロモチモールブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。
- i) **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 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- j) **メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8897 に規定するメチレンブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- k) **メチルレッド-メチレンブルー混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) 2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL) 1 容量を加える。
- l) **ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)**: JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- m) **メチルレッド-ブロムクレゾールグリーン混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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) 肥料分析法(1992年版)の標準硫酸液 0.5 M(1/2 硫酸)溶液に対応する。

(3) 5 mL~10 mL

(4) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

備考 1. (2)a)の 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. (2)e)の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(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り混ぜ機

aa) **上下転倒式回転振り混ぜ機**： 250 mL 全量フラスコ を 毎分 30 回転～40 回転で上下転倒して回転させられるもの。

ab) **垂直往復振り混ぜ機**： フラスコ用アダプターを用いて 250 mL 全量フラスコを 毎分 300 往復(振幅 40 mm) で垂直往復振り混ぜさせられるもの。

b) **水蒸気蒸留装置**

c) **蒸留フラスコ**： 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

(4) **試験操作**

(4.1) **試料溶液の調製** 試料溶液の調製は、次のとおり行う。

(4.1.1) **上下転倒式回転振り混ぜ機を用いて抽出操作を行う場合**

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) 塩酸(1+23)約 150 mL を加え、毎分 30 回転～40 回転で 30 分間振り混ぜる。

c) 標線まで水を加えて試料溶液とする。

(4.1.2) **垂直往復振り混ぜ機を用いて抽出操作を行う場合**

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) 塩酸(1+23)約 150 mL を加え、毎分 300 往復(振幅 40 mm) で 30 分間振り混ぜる。

c) 標線まで水を加えて試料溶液とする。

(4.1.3) **水を加える場合**⁽⁵⁾

a) 分析試料 0.25 g～2 g⁽⁶⁾(Nとして 20 mg～100 mg 相当量)を 1 mg の桁まではかりとり、300 mL～500 mL 蒸留フラスコに入れる。

b) 水約 25 mL を加え、試料溶液とする。

注(5) 一部の有機物を含まない複合肥料において、(4.1.3)及び備考3により試料溶液を調製した場合の測定値が、4.1.2.b ホルムアルデヒド法で測定した値に対して低くなることが報告されている。そのような問題がない場合は(4.1.3)を用いてよい。

(6) 家庭園芸用肥料などで窒素含有量が低い場合は、分析試料の採取量を 5 g とする。

備考 3. 尿酸アンモニウム、腐植酸アンモニア等を含む場合又はりん酸塩、アンモニウム及びマグネシウムが同一肥料に混在する肥料以外の場合は、4.2.4.a の(4.1.1.1) a)～c)、4.2.4.a の(4.1.1.2) a)～c)又は 4.2.4.a の(4.1.2) a)～c)の操作を実施し、懸濁液の一定量(Nとして 20 mg～100 mg 相当量)を 300 mL～500 mL 蒸留フラスコにとり、試料溶液とすることができる。

(4.2) **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

a) 0.25 mol/L 硫酸の一定量⁽⁷⁾を受器⁽⁸⁾にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器

を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液(40 g/L)の一定量⁽⁷⁾を受器⁽⁸⁾にとり、メチルレッド-ブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。

- b) (4.1.1)又は(4.1.2)で調製した試料溶液の一定量(Nとして20 mg~100 mg 相当量)を300 mL 蒸留フラスコにとり、酸化マグネシウム 5 g 以上⁽⁹⁾を加え⁽¹⁰⁾この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に速やかに連結する。若しくは、(4.1.3)で調製した試料溶液の入った蒸留フラスコに酸化マグネシウム 2 g 以上⁽⁹⁾を加え⁽¹⁰⁾、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に速やかに連結する。
- c) 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min~7 mL/min で蒸留を行う。
- d) 120 mL~160 mL が留出したら蒸留を止める。
- e) 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

注(7) 5 mL~20 mL

- (8) 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液(40 g/L)に浸せる 200 mL~300 mL 三角フラスコ又はビーカーを用いる。
- (9) 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。
- (10) 必要に応じて、少量のシリコーン油を加える。

備考 4. 試料中に有機物又は尿素を含まない場合は酸化マグネシウムの代わりに水酸化ナトリウム溶液(200 g/L~500 g/L)適量⁽⁹⁾を加えてもよい。

備考 5. 蒸留初期にアンモニアが急速に流出することから、酸化マグネシウム又は水酸化ナトリウムを加えた蒸留フラスコは、速やかに水蒸気蒸留装置に連結してアンモニアの損失に注意すること。

(4.3) **測定** 測定は、次のとおり行う。

(4.3.1) (4.2)で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

(4.3.1.1) (4.1.1)又は(4.4.2)により試料溶液を調製した場合

- a) 留出液を 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中のアンモニア性窒素(A-N) (\% (質量分率))} \\ & = (B \times V_8 - V_9) \times C_1 \times f_1 \times (250/V_{10}) \times (14.007/W_3) \times (100/1000) \\ & = (B \times V_8 - V_9) \times C_1 \times f_1 \times (250/V_{10}) \times (1.4007/W_3) \end{aligned}$$

B: 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V₈: (4.2)a)において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量

V₉: 滴定に要した水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C₁: 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f₁: 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V₁₀: (4.2)b)において蒸留に供した試料溶液の分取量(mL)

W₃: 分析試料の質量(g)

(4.3.1.2) (4.1.3)により試料溶液を調製した場合

- a) 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。
 b) 次の式によって分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中のアンモニア性窒素(A-N) (\% (質量分率))} \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (14.007/W_2) \times (100/1000) \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (1.4007/W_2) \end{aligned}$$

B : 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V_6 : (4.2) a)において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

V_7 : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

W_2 : 分析試料の質量(g)

(4.3.2) (4.2)でほう酸溶液(40 g/L)を用いた場合**(4.3.2.1)** (4.1.1)又は(4.1.2)により試料溶液を調製した場合

- a) 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色⁽¹¹⁾になるまで滴定する。
 b) 次の式によって分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中のアンモニア性窒素(A-N) (\% (質量分率))} \\ & = V_{12} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (250/V_{13}) \times (14.007/W_5) \times (100/1000) \\ & = V_{12} \times C_2 \times f_2 \times (250/V_{13}) \times (2.8014/W_5) \end{aligned}$$

V_{12} : 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_2 : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

f_2 : 0.25 mol/L 硫酸のファクター

V_{13} : (4.2) b)において蒸留に供した試料溶液の分取量(mL)

W_5 : 分析試料の質量(g)

(4.3.2.2) (4.1.3)により試料溶液を調製した場合

- a) 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色⁽¹¹⁾になるまで滴定する。
 b) 次の式によって分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中のアンモニア性窒素(A-N) (\% (質量分率))} \\ & = V_{11} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (14.007/W_4) \times (100/1000) \\ & = V_{11} \times C_2 \times f_2 \times (2.8014/W_4) \end{aligned}$$

V_{11} : 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_2 : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

f_2 : 0.25 mol/L 硫酸のファクター

W_4 : 分析試料の質量(g)

注(11) 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 6. 酸化マグネシウムを用いることにより、抽出液中に炭酸塩に由来する二酸化炭素のために終点が見にくい場合は、蒸留終了後抽出液を1分間～2分間煮沸し、冷却した後滴定するとよい。

備考 7. 自動滴定装置を用いて(2)a 標定、(2)e 標定及び(4.3)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

備考 8. 抽出操作(4.1.3)における真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、アンモニア性窒素(A-N)として10%(質量分率)～21%(質量分率)及び1%(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102.5%であった。

備考 9. 抽出操作(4.1.1)及び抽出操作(4.1.2)における真度の評価のため、肥料(22点)を用いて、上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出操作(4.1.1)による測定値(y_i :0.27%(質量分率)～21.34%(質量分率))及び抽出操作(4.1.3)による測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=0.188+0.990x$ であり、その相関係数(r)は0.998であった。また、肥料(13点)を用いて、測定値(y_i)と4.1.2.bホルムアルデヒド法による測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=-0.255+1.041x$ であり、その相関係数(r)は0.999であった。同じく、肥料(22点)を用いて、垂直往復振り混ぜ機を用いて抽出操作(4.1.2)による測定値(y_i :0.25%(質量分率)～21.44%(質量分率))及び抽出操作(4.1.3)による測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=0.193+0.990x$ であり、その相関係数(r)は0.999であった。また測定値(y_i)と4.1.2.bホルムアルデヒド法による測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=-0.220+1.039x$ であり、その相関係数(r)は0.998であった。

備考 10. 抽出操作(4.1.3)における精度の評価のため、試験法の妥当性確認のために実施した共同試験の分析結果及び解析結果を表1に示す。さらに、肥料認証標準物質値付けのための共同試験の結果(蒸留法の報告値に限る)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。

備考 11. 抽出操作(4.1.1)及び抽出操作(4.1.2)における精度の評価のため、硫酸アンモニア、副産植物質肥料、化成肥料、りん酸マグネシウムアンモニウム、混合堆肥複合肥料、副産複合肥料及び汚泥発酵肥料を用いた日を変えての分析結果について、一元配置分散分析により解析し、中間精度及び併行精度を推定した結果を表3に示す。また、試験法の妥当性確認のための共同試験の分析結果及び解析結果を表4に示す。

備考 12. 抽出操作(4.1.1)における定量下限は、固形肥料で0.07%(質量分率)及び液状肥料で0.003%(質量分率)程度であり、抽出操作(4.1.2)における定量下限は、固形肥料で0.03%(質量分率)及び液状肥料で0.005%(質量分率)程度であり、抽出操作(4.1.3)における定量下限は、固形肥料で0.1%(質量分率)及び液状肥料で0.01%(質量分率)程度と推定された。

表1 アンモニア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	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	s_R ⁶⁾	RSD_R ⁷⁾
	室数 ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
塩化アンモニア	12(0)	25.20	0.18	0.7	0.33	1.3
硫酸アンモニア	10(2)	21.03	0.04	0.2	0.16	0.7
化成肥料1	11(1)	5.55	0.05	1.0	0.09	1.7
化成肥料2	12(0)	4.14	0.10	2.4	0.13	3.2
化成肥料3	11(1)	1.94	0.04	2.2	0.05	2.3

- 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

表2 肥料認証標準物質のアンモニア性窒素値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準 物質の名称	試験	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾	s_R ⁸⁾	RSD_R ⁹⁾
	室数 ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
FAMIC-B-10	11(0)	8.38	0.09	1.0	0.11	1.3	0.15	1.8
FAMIC-B-14	15(1)	8.06	0.04	0.5	0.05	0.6	0.07	0.9

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

表3 アンモニア性窒素の日を変えた試験成績の解析結果

抽出操作	試料名	日数 ¹⁾	平均値 ²⁾	併行精度		中間精度	
				s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
				T	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)
上下転倒式回転振り 混ぜ機	硫酸アンモニア	5	20.52	0.39	1.9	0.39	1.9
	化成肥料	5	8.85	0.05	0.5	0.06	0.7
	副産植物質肥料	5	0.53	0.01	1.4	0.02	4.3
垂直往復振とう機	硫酸アンモニア	5	20.79	0.15	0.7	0.15	0.7
	化成肥料	5	8.70	0.29	3.3	0.29	3.3
	副産植物質肥料	5	0.53	0.02	3.4	0.04	8.4

- 1) 2点併行分析を実施した日数 5) 併行相対標準偏差
 2) 平均値(日数(T)×併行数(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4 アンモニア性窒素試験法(塩酸(1+23)による抽出)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 B	10(1)	2.04	0.04	1.9	0.07	3.3
りん酸マグネシウムアンモニウム	11(1)	5.36	0.08	1.4	0.09	1.7
化成肥料 A	11(1)	8.87	0.09	1.0	0.10	1.1
混合堆肥複合肥料	10(1)	11.70	0.06	0.5	0.12	1.0
混合窒素肥料	10(1)	19.96	0.11	0.5	0.20	1.0

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) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.36~37, 養賢堂, 東京 (1988)
 - 2) 加藤公栄, 千田正樹, 渡部絵里菜：アンモニア性窒素試験法の性能調査－蒸留法－, 肥料研究報告, **6**, 130~138 (2013)
 - 3) 平田絵理香, 添田英雄, 吉村英美, 八木啓二：窒素試験法の性能調査－共同試験成績－, 肥料研究報告, **12**, 84~93 (2019)
 - 4) 恵智正宏, 小林涼斗：蒸留法におけるアンモニア性窒素の試料溶液の調製方法の改良, 肥料研究報告, **14**, 1~11(2021)
- (5) **アンモニア性窒素試験法フローシート** 肥料中のアンモニア性窒素試験法のフローシートを次に示す。

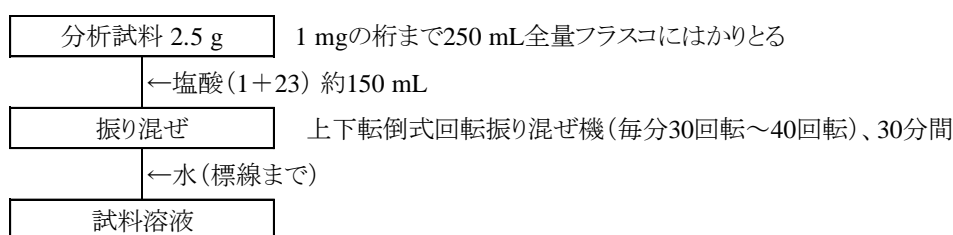


図1-1 肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

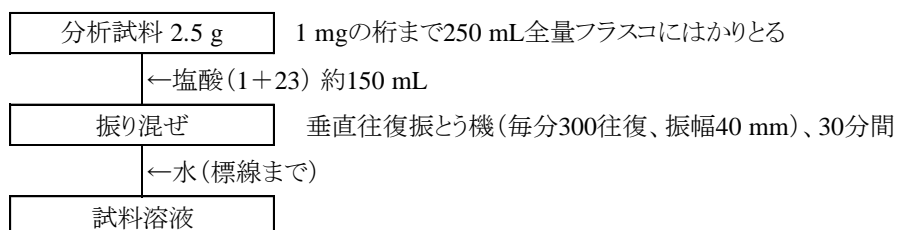


図1-2 肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

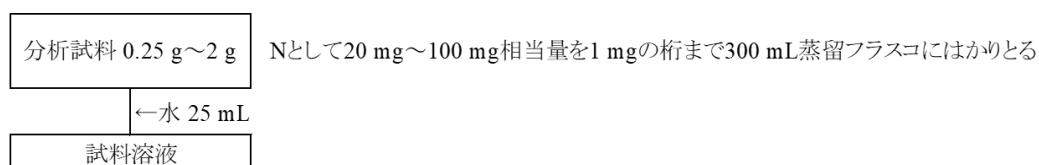


図1-3 肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート(抽出操作(4.1.3))

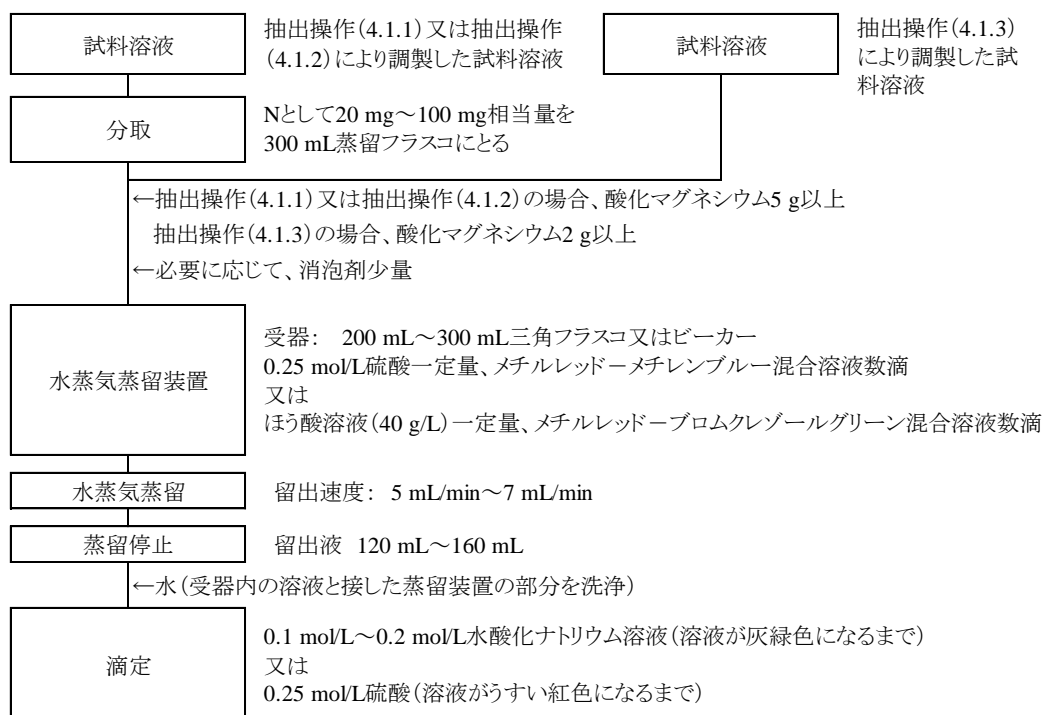


図2 肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート(蒸留及び測定操作)

4.1.2.b ホルムアルデヒド法

(1) 概要

この試験法は動植物試料を多量に含まない肥料に適用する。この試験法の分類は Type C であり、その記号は 4.1.2.b-2017 又は A-N.b-1 とする。

分析試料に水又は塩酸(1+20)を加え、アンモニウムイオンを抽出した後、塩化アルミニウム液を加え、水酸化カリウム溶液を滴加して、りん酸及び過剰のアルミニウムを沈殿させ試料溶液とする。この試料溶液を微酸性に調整し、ホルムアルデヒド溶液を加え、アンモニウムイオンを 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で錯滴定し、分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)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) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4 日間～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 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。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える⁽¹⁾。この液一定量を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C)$$

W_1 : 採取したアミド硫酸の質量(g)

A : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1 : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2 : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

- b) **塩化カリウム溶液(1 mol/L)⁽¹⁾**: JIS K 8121 に規定する塩化カリウム 75 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- c) **塩化アルミニウム溶液(1 mol/L)⁽¹⁾**: JIS K 8114 に規定する塩化アルミニウム(III)・六水和物 240 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- d) **水酸化カリウム溶液(170 g/L)⁽¹⁾**: 水酸化カリウム 170 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- e) **ホルムアルデヒド溶液**: JIS K 8872 に規定する 36%(質量分率)～38%(質量分率)ホルムアルデヒド液 1 容量に対し、水 1 容量を加える。
- f) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- g) **プロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8842 に規定するプロモチモールブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。

- 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 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- i) **チモールブルー溶液(1 g/100 mL)**: チモールブルー(ナトリウム塩) 1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)a) の 0.1 mol/L ~ 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. チモールブルーはナトリウム塩であれば溶ける。JIS K 8643 に規定するチモールブルーは、エタノールにやや溶けにくく、水に溶けにくいので、チモールブルー 0.1 g につき水酸化ナトリウム溶液(0.1 mol/L) 2.15 mL 程度を加えて中和した後、(2)i) と同様に操作してチモールブルー溶液(1 g/100 mL)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 全量フラスコを毎分 30 回転 ~ 40 回転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。

(4.1.1) **アンモニウム塩類の場合**

- 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、毎分 30 回転 ~ 40 回転で約 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. (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) **複合肥料の場合**

- 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) 塩酸(1+20)約 300 mL を加え、毎分 30 回転 ~ 40 回転で約 30 分間振り混ぜる。
- c) この溶液に塩化アルミニウム溶液(1 mol/L)を加え⁽²⁾、指示薬としてメチルレッド溶液 1 滴 ~ 2 滴加え直ちにフラスコを振り混ぜながらうすい黄色になるまで水酸化カリウム溶液(170 g/L)を加える⁽³⁾。
- 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。

注(2) 試料溶液中の P として 0.04 g 又は P₂O₅ として 0.1 g につき、塩化アルミニウム溶液 3 mL の割合で加える。

(3) りん酸を分離するために水酸化アルミニウム、りん酸アルミニウムの沈殿を作る。

備考 4. (4.1.1)a) 及び(4.1.2)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。

備考 5. リン酸塩、アンモニウム及びマグネシウムを同時に含有する肥料以外の場合は(4.1.2)b)の操作で塩酸(1+20)約 300 mL に変えて塩化カリウム溶液(1 mol/L)約 400 mL を用いることができる。

備考 6. ベントナイトを含む複合肥料は、(4.1.2)b)の操作で塩酸(1+20)約 300 mL 又は備考 5.に従って塩化カリウム溶液(1 mol/L)約 400 mL を用いて振り混ぜた後、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、50 mL ~100 mL を 250 mL 全量フラスコにとり、(4.1.2)c)~e)を行う。

(4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(A-Nとして 50 mg 相当量まで)を 300 mL 三角フラスコ⁽⁴⁾にとる。
- b) 水を加え、液量を約 100 mL とする。
- c) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)1 滴~2 滴を加え、溶液の色がうすい桃色になるまで塩酸(1+200)を加える。
- d) ホルムアルデヒド溶液 10 mL を加える。
- e) チモールブルー溶液(1 g/100 mL)を 1 滴~2 滴加え、0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が青色⁽⁵⁾になるまで滴定する。
- f) 空試験として、別の 300 mL 三角フラスコに水を 100 mL を入れ、c)~e)の操作を実施する。
- g) 次の式によって分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中のアンモニア性窒素(A-N) (\% (質量分率))} \\ & = (V_S - V_B) \times C \times f \times (V_4/V_3) \times (14.007/W_2) \times (100/1000) \\ & = (V_S - V_B) \times C \times f \times (V_4/V_3) \times (1.4007/W_2) \end{aligned}$$

V_S : (4.2)e)において滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_B : (4.2)f)において空試験の滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度 (mol/L)

f : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_4 : (4.1.1)c)又は(4.1.2)d)における試料溶液の定容量 (mL)

V_3 : (4.2)a)における試料溶液の分取量 (mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

注(4) 分取量は 100 mL までとする。

(5) 緑色が消失して青色になった時を終点とする。この指示薬の変色は蛍光灯下で見やすい。

備考 7. 自動滴定装置を用いて(2)a)標定及び(4.2)e)~f)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

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、アンモニア性窒素(A-N)として 10%(質量分率)~21%(質量分率)及び 1%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.4%~101.0%及び 100.1%であった。

肥料認証標準物質値付けのための共同試験成績(ホルムアルデヒド法の報告値に限る)について3段階に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1に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で0.03%(質量分率)及び液状肥料で0.02%(質量分率)程度と推定された。

表1 肥料認証標準物質のアンモニア性窒素値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準物質の名称	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)	s_R ⁸⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁹⁾ (%)
FAMIC-A-10	10(0)	10.66	0.07	0.7	0.09	0.8	0.16	1.5
FAMIC-A-13	9(0)	10.36	0.06	0.5	0.08	0.8	0.21	2.0

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

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.39~42, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 加藤公栄, 千田正樹, 渡部絵里菜: アンモニア性窒素試験法の性能調査 —ホルムアルデヒド法—, 肥料研究報告, 6, 139~147 (2013)

- (5) **アンモニア性窒素試験法フローシート** 肥料中のアンモニア性窒素試験法のフローシートを次に示す。

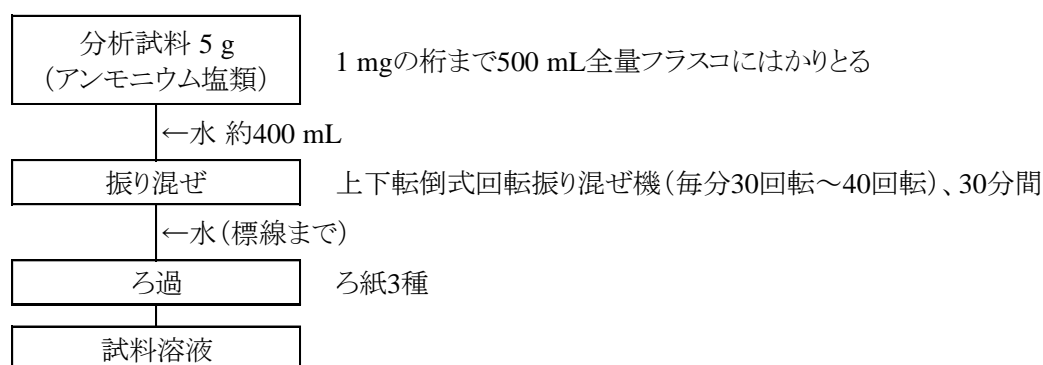


図1-1 肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

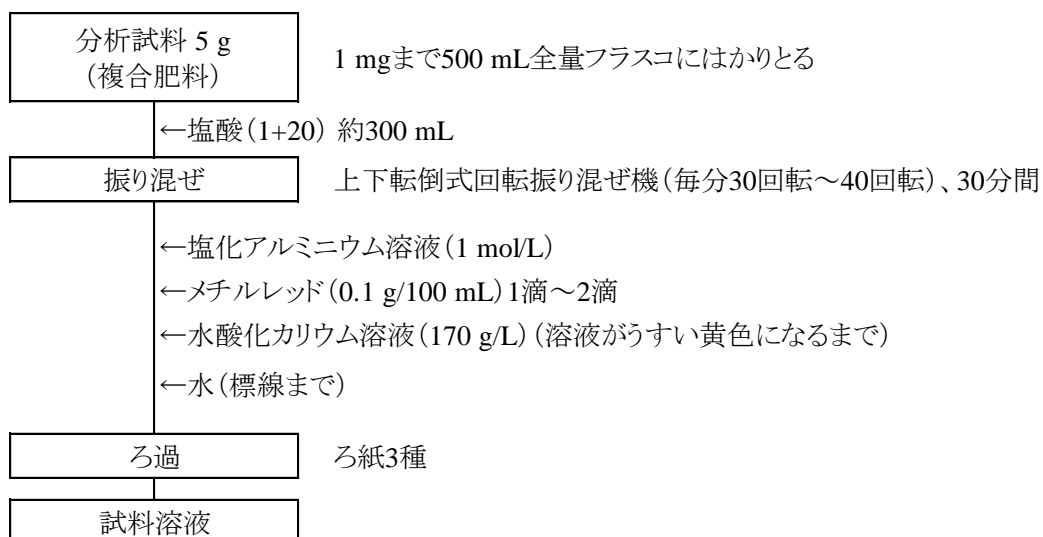


図1-2 肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

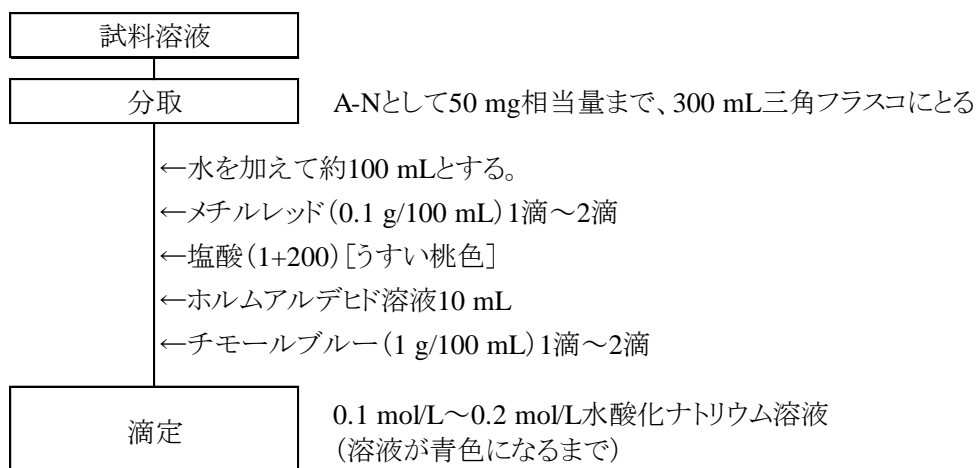


図2 肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート(測定操作)

4.1.3 硝酸性窒素

4.1.3.a デバルダ合金—蒸留法

(1) 概要

この試験法は硝酸塩を含む肥料に適用する。ただし、加熱によって分解し、アンモニアを遊離する尿素、石灰窒素及び有機物を含む肥料は除く。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.1.3.a-2017 又は N-N.a-1 とする。

分析試料に水を加えてアンモニア性窒素(A-N)及び硝酸性窒素(N-N)を溶かし、デバルダ合金及び水酸化ナトリウム溶液を加えて水蒸気蒸留する。その際に硝酸性窒素(N-N)はアンモニアに還元される。分離したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中の窒素含量(N-N+A-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを 0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、分析試料中の窒素含量(N-N+A-N)を求める。別途 4.1.2 により測定したアンモニア性窒素(A-N)を差し引き、硝酸性窒素(N-N)を算出する。この試験法は、肥料分析法(1992年版)のデバルダ合金法に対応する。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4 日間～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 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。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える⁽¹⁾。この液一定量を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$\begin{aligned} & \text{0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) \\ & = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1) \end{aligned}$$

W_1 : 採取したアミド硫酸の質量(g)

A : アミド硫酸の純度%(質量分率)

V_1 : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2 : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

b) **硫酸**: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) **0.25 mol/L 硫酸⁽¹⁾⁽²⁾**: 硫酸約 14 mL をあらかじめ水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

標定: 0.25 mol/L 硫酸一定量⁽³⁾を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、メチルレッド—メチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。

次の式(1)によって0.25 mol/L 硫酸 1mL に相当する0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量を算出する。又は、次の式(2)によって0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

$$\begin{aligned} & \text{0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)} \\ & = V_4/V_5 \quad \dots\dots (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{0.25 mol/L 硫酸のファクター}(f_2) \\ & = (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2) \quad \dots\dots (2) \end{aligned}$$

V_4 : 滴定に要した0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_5 : 標定に供した0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

C_2 : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

- d) **ほう酸溶液(40 g/L)**: JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- e) **水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)⁽¹⁾**: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g～250 g を水に溶かして 500 mL とする。
- f) **デバルダ合金**: JIS K 8653 に規定する窒素分析用又は同等の品質の試薬。
- g) **プロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8842 に規定するプロモチモールブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。
- 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 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- i) **メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8897 に規定するメチレンブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- j) **メチルレッドーメチレンブルー混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) 2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL) 1 容量を加える。
- k) **ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)**: JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- l) **メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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) 肥料分析法(1992年版)の標準硫酸液 0.5 M(1/2 硫酸)溶液に対応する。

(3) 5 mL～10 mL

(4) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

備考 1. (2)a)の0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. (2)c)の0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(3) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) **水蒸気蒸留装置**

b) **蒸留フラスコ**: 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

(4) **試験操作**

(4.1) **試料溶液の調製** 試料溶液の調製は、次のとおり行う。

a) 分析試料 0.25 g～1 g⁽⁵⁾ (Nとして 20 mg～100 mg 相当量)を 1 mg の桁まではかりとり、300 mL～500 mL 蒸留フラスコに入れる。

b) 水約 25 mL を加え、試料溶液とする。

注(5) 単塩肥料などで窒素含有量が高い場合は、**備考 3.**の操作を実施する。

備考 3. 窒素含有量が高い硝酸塩肥料等の場合は、分析試料 2 g～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、水を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。懸濁液の一定量(Nとして 20 mg～100 mg 相当量)を 300 mL～500 mL 蒸留フラスコに入れる。

(4.2) **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

a) 0.25 mol/L 硫酸の一定量⁽⁶⁾を受器⁽⁷⁾にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液(40 g/L)の一定量⁽⁶⁾を受器⁽⁷⁾にとり、メチルレッドーブROMクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。

b) 試料溶液の入った蒸留フラスコにデバルダ合金 3 g 以上及び水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)適量⁽⁸⁾⁽⁹⁾を加え⁽¹⁰⁾、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に連結する。

c) 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min～7 mL/min で蒸留を行う。

d) 120 mL～160 mL が留出したら蒸留を止める。

e) 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

注(6) 5 mL～20 mL

(7) 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液(40 g/L)に浸せる 200 mL～300 mL 三角フラスコ又はビーカーを用いる。

(8) 急激に反応させると発泡が激しくなり、蒸留フラスコから溶液があふれるので、徐々にアルカリ液を添加し、緩やかに混合する。

(9) 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。

(10) 必要に応じて、少量のシリコーン油を加える。

(4.3) **測定** 測定は、次のとおり行う。

(4.3.1) (4.2)で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

a) 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。

b) 次の式によって分析試料中の窒素含量(N-N+A-N)を算出する。

- c) 得られた窒素含量(N-N+A-N)から別途 4.1.2 により測定したアンモニア性窒素(A-N)を差し引いて硝酸性窒素(N-N)を求める⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素含量(N-N+A-N) (\% (質量分率))} \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (14.007/W_2) \times (100/1000) \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (1.4007/W_2) \end{aligned}$$

B : 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V_6 : (4.2) a)において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

V_7 : (4.3) a)において滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

W_2 : 分析試料の質量(g)

注(11) 窒素含量(N-N+A-N)及びアンモニア性窒素(A-N)は数値の丸めを実施しない生データを用いる。

(12) アンモニア性窒素(A-N)を含まない場合は、(4.3) b)で算出した窒素含量(N-N+A-N)を硝酸性窒素(N-N)とする。

(4.3.2) (4.2)でほう酸溶液(40 g/L)を用いた場合

- a) 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色⁽¹³⁾になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中の窒素含量(N-N+A-N)を算出する。
- c) 得られた窒素含量(N-N+A-N)から別途 4.1.2 により測定したアンモニア性窒素(A-N)を差し引いて硝酸性窒素(N-N)を求める⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素含量(N-N+A-N) (\% (質量分率))} \\ & = V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (14.007/W_3) \times (100/1000) \\ & = V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (2.8014/W_3) \end{aligned}$$

V_{10} : 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_2 : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

f_2 : 0.25 mol/L 硫酸のファクター

W_3 : 分析試料の質量(g)

注(13) 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 4. 自動滴定装置を用いて(2) a) 標定、(2) c) 標定及び(4.3)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

参考文献

1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.49~50, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) **硝酸性窒素試験法フローシート** 肥料中の硝酸性窒素試験法のフローシートを次に示す。

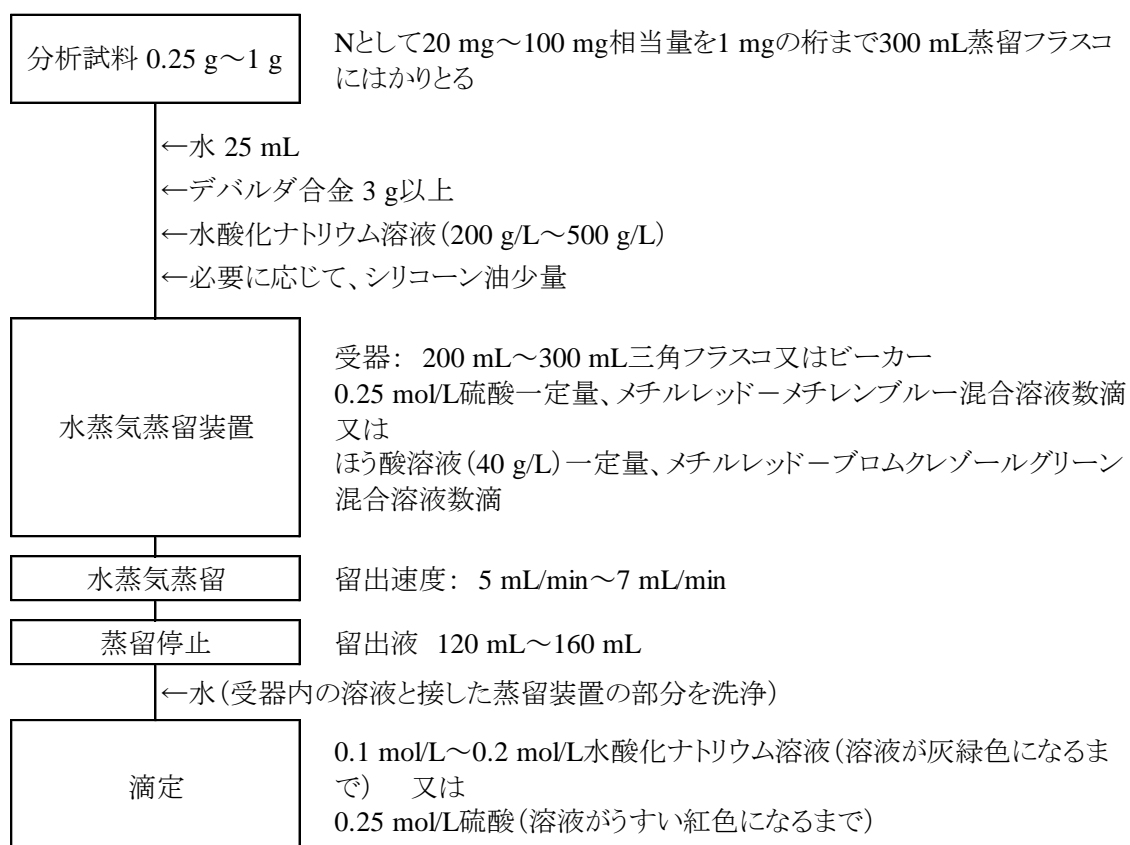


図 肥料中の硝酸性窒素試験法フローシート

4.1.3.b 還元鉄—蒸留法

(1) 概要

この試験法は硝酸塩を含む肥料に適用する。ただし、加熱によって分解し、アンモニアを遊離する尿素、石灰窒素及び有機物を含む肥料は除く。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.1.3.b-2017 又は N-N.b-1 とする。

分析試料に水を加えてアンモニア性窒素(A-N)及び硝酸性窒素(N-N)を溶かし、還元鉄及び硫酸溶液を加え、軽く煮沸する。その際に硝酸性窒素(N-N)はアンモニアに還元される。更に水酸化ナトリウム溶液を加えて蒸留する。分離したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中の窒素含量(N-N+A-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを 0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、分析試料中の窒素含量(N-N+A-N)を求める。別途 4.1.2 により測定したアンモニア性窒素(A-N)を差し引き、硝酸性窒素(N-N)を算出する。この試験法は、肥料分析法(1992年版)の還元鉄法に対応する。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4 日間～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 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。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える⁽¹⁾。この液一定量を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$$

W_1 : 採取したアミド硫酸の質量(g)

A : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1 : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2 : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

- b) **硫酸**: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

- c) **0.25 mol/L 硫酸⁽¹⁾⁽²⁾**: 硫酸約 14 mL をあらかじめ水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

標定: 0.25 mol/L 硫酸一定量⁽³⁾を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、メチルレッド—メチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。次の式(1)によって 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

を算出する。又は、次の式(2)によって 0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

$$\begin{aligned} &0.25 \text{ mol/L 硫酸 } 1 \text{ mL に相当する } 0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)} \\ &= V_4/V_5 \quad \dots\dots (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &0.25 \text{ mol/L 硫酸のファクター}(f_2) \\ &= (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2) \quad \dots\dots (2) \end{aligned}$$

V_4 : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_5 : 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_1 : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

C_2 : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

- d) **ほう酸溶液(40 g/L)**: JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- e) **水酸化ナトリウム溶液(200 g/L~500 g/L)⁽¹⁾**: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g~250 g を水に溶かして 500 mL とする。
- f) **還元鉄**: 窒素含有量 0.005 % (質量分率) 以下のもの。
- g) **プロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8842 に規定するプロモチモールブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。
- 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 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- i) **メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8897 に規定するメチレンブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- j) **メチルレッド-メチレンブルー混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) 2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL) 1 容量を加える。
- k) **ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)**: JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- l) **メチルレッド-ブロムクレゾールグリーン混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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) 肥料分析法(1992年版)の標準硫酸液 0.5 M(1/2 硫酸)溶液に対応する。

(3) 5 mL~10 mL

(4) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

備考 1. (2)a)の 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. (2)c)の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

a) 水蒸気蒸留装置

b) 蒸留フラスコ: 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

(4) 試験操作

(4.1) 試料溶液の調製 試料溶液の調製は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 0.5 g～1 g⁽⁵⁾ (Nとして 20 mg～100 mg 相当量)を 1 mg の桁まではかりとり、300 mL～500 mL 蒸留フラスコに入れる。
- b) 水約 30 mL を加え、よく混合する。
- c) 還元鉄 5 g 及び硫酸(1+1) 10 mL を加え、直ちに長脚漏斗を蒸留フラスコに挿入し、流水下で容器の外部を冷却しながら静かに振り混ぜる⁽⁶⁾。
- d) 約 5 分間放置し⁽⁷⁾、低温で徐々に加熱し、弱火で約 15 分間煮沸した後、放冷し、試料溶液とする。

注(5) 単塩肥料などで窒素含有量が高い場合は、備考 3.の操作を実施する。

(6) 急激に反応させると発熱し、未反応の硝酸が揮散あるいは分解して窒素酸化物になるなどにより損失が生じやすい。慎重に手際よく操作すること。

(7) 激しい反応が収まるまで。

備考 3. 窒素含有量が高い硝酸塩肥料等の場合は、分析試料 2 g～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、水を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。懸濁液の一定量(Nとして 20 mg～100 mg 相当量)を 300 mL～500 mL 蒸留フラスコに入れる。

(4.2) 蒸留 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

- a) 0.25 mol/L 硫酸の一定量⁽⁸⁾を受器⁽⁹⁾にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液(40 g/L)の一定量⁽⁸⁾を受器⁽⁹⁾にとり、メチルレッドーブROMクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。
- b) 試料溶液の入った蒸留フラスコに水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)適量⁽¹⁰⁾を加え、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に連結する。
- c) 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min～7 mL/min で蒸留を行う。
- d) 120 mL～160 mL が留出したら蒸留を止める。
- e) 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

注(8) 5 mL～20 mL

(9) 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液(40 g/L)に浸せる 200 mL～300 mL 三角フラスコ又はビーカーを用いる。

(10) 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。

(4.3) 測定 測定は、次のとおり行う。

(4.3.1) (4.2)a)で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

- a) 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色⁽⁴⁾になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中の窒素含量(N-N+A-N)を算出する。
- c) 得られた窒素含量(N-N+A-N)から別途 4.1.2 により測定したアンモニア性窒素(A-N)を差し引いて硝酸性窒素(N-N)を求める⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素含量(N-N+A-N) (\% (質量分率))} \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (14.007/W_2) \times (100/1000) \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (1.4007/W_2) \end{aligned}$$

B: 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V₆: (4.2) a)において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

V₇: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C₁: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f₁: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

W₂: 分析試料の質量(g)

注(11) 窒素含量(N-N+A-N)及びアンモニア性窒素(A-N)は数値の丸めを実施しない生データを用いる。

(12) アンモニア性窒素(A-N)を含まない場合は、(4.3) b)で算出した窒素含量(N-N+A-N)を硝酸性窒素(N-N)とする。

(4.3.2) (4.2) a)でほう酸溶液(40 g/L)を用いた場合

- a) 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色⁽¹³⁾になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中の窒素含量(N-N+A-N)を算出する。
- c) 得られた窒素含量(N-N+A-N)から別途 4.1.2 により測定したアンモニア性窒素(A-N)を差し引いて硝酸性窒素(N-N)を求める⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素含量(N-N+A-N) (\% (質量分率))} \\ & = V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (14.007/W_3) \times (100/1000) \\ & = V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (2.8014/W_3) \end{aligned}$$

V₁₀: 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C₂: 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

f₂: 0.25 mol/L 硫酸のファクター

W₃: 分析試料の質量(g)

注(13) 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 4. 自動滴定装置を用いて(2) a) 標定、(2) c) 標定及び(4.3)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

参考文献

1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.48~49, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) **硝酸性窒素試験法フローシート** 肥料中の硝酸性窒素試験法のフローシートを次に示す。

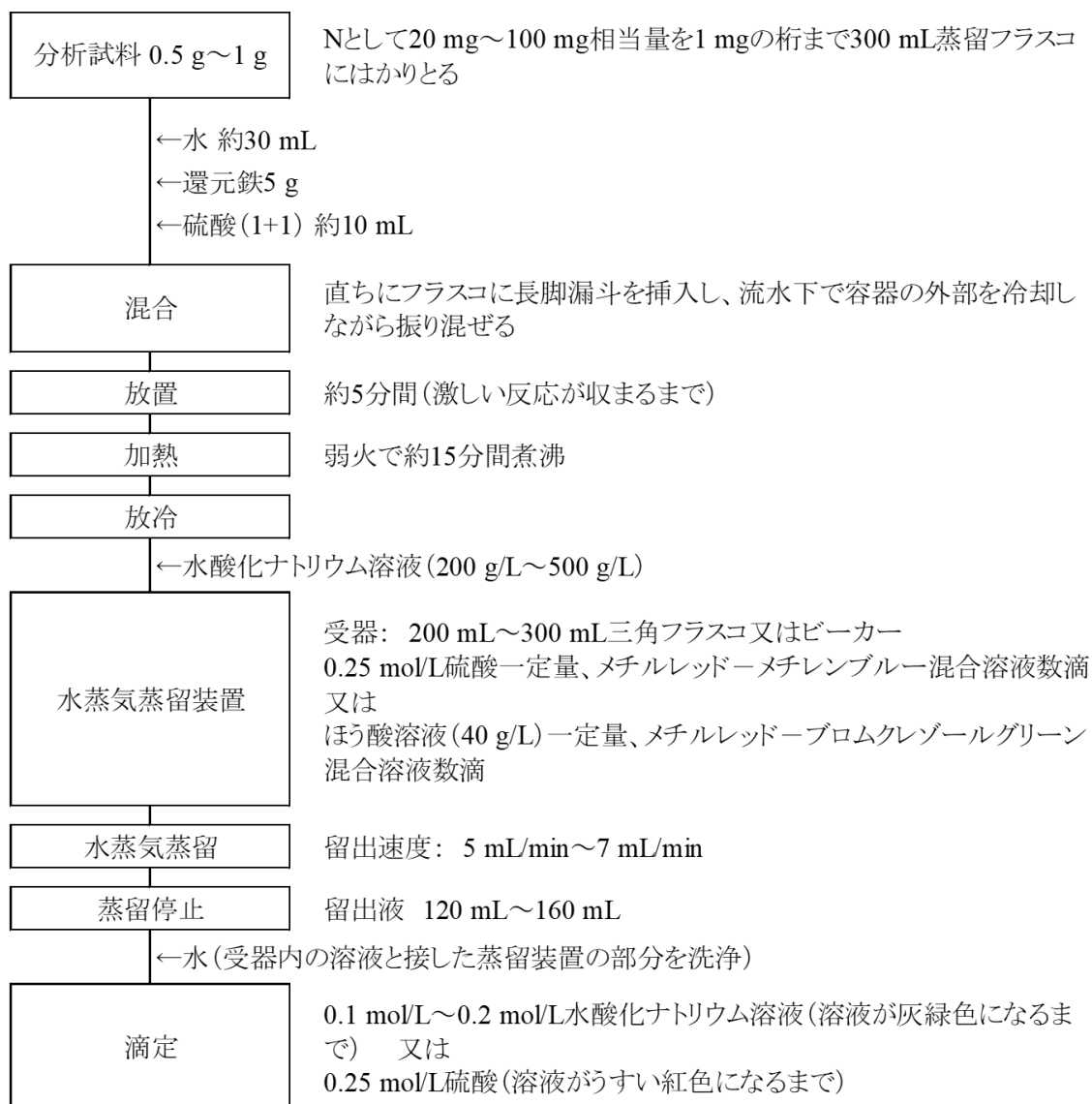


図 肥料中の硝酸性窒素試験法フローシート

4.1.3.c フェノール硫酸法

(1) 概要

この試験法は硝酸塩を含む肥料に適用する。なお、尿素、石灰窒素及び有機物のように加熱により分解しアンモニアを遊離する化合物を含む肥料においても適用できる。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.1.3.c-2021 又は N-N.c-2 とする。

分析試料に硫酸銅－硫酸銀溶液、水酸化カルシウム及び塩基性炭酸マグネシウムを加えて塩化物及び有機物を除去すると共に硝酸性窒素(N-N)を抽出し、フェノール硫酸及びアンモニア水と反応して生ずるニトロフェノール硫酸アンモニウムの吸光度を測定し、分析試料中の硝酸性窒素(N-N)を求める。なお、この試験法の性能は備考 4 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **硝酸塩標準液(N-N 5 mg/mL)**⁽¹⁾: 硝酸カリウム(純度 99.9 % (質量分率)以上)を 110 °C で 1 時間以上加熱し⁽²⁾、デシケーター中で放冷した後、36.09 g をひょう量皿にとる。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。
- b) **硝酸塩標準液(N-N 0.01 mg/mL)**: 硝酸塩標準液(N-N 5 mg/mL)の一定量を水で希釈し、硝酸塩標準液(N-N 0.01 mg/mL)を調製する。
- c) **硫酸銅－硫酸銀溶液**⁽¹⁾: JIS K 8983 に規定する硫酸銅(II)五水和物 5 g を水 900 mL に溶かし、JIS K 8965 に規定する硫酸銀 4 g を加えて溶かした後、1000 mL とする⁽³⁾。
- d) **フェノール硫酸**: JIS K 8798 に規定するフェノール 15 g を JIS K 8951 に規定する硫酸 100 mL に溶かし、80 °C ~ 100 °C の水浴中で 2 時間加熱し、放冷する⁽³⁾。
- e) **アンモニア水**: JIS K 8085 に規定する特級(NH₃ 28 % (質量分率))又は同等の品質の試薬。
- f) **水酸化カルシウム**: JIS K 8575 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- g) **塩基性炭酸マグネシウム**: 硝酸性窒素を含まないもの。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 乾燥が不十分となることを防ぐために恒量に達するまで乾燥する。

(3) 褐色瓶に保存する。

備考 1. (2)の硝酸塩標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな硝酸性窒素標準液(NO₃-N 100 µg/mL 又は 1000 µg/mL)を用いて検量線用硝酸塩標準液を調製することもできる。

(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り混ぜ機。
- aa) **上下転倒式回転振り混ぜ機**: 250 mL 全量フラスコを毎分 30 回転～40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
- ab) **垂直往復振り混ぜ機**: フラスコ用アダプターを用いて 250 mL 全量フラスコを毎分 300 往復(振幅 40 mm)で垂直往復振り混ぜできるもの。
- b) **分光光度計**: JIS K 0115 に規定する分光光度計。
- c) **水浴**: 80 °C 以上に調節できるもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状及び液状分析用試料

(4.1.1.1) 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) 硫酸銅－硫酸銀溶液約 200 mL を加え、毎分 30 回転～40 回転で約 20 分間振り混ぜる。
- c) 水酸化カルシウム約 1 g 及び塩基性炭酸マグネシウム約 1 g を加え、毎分 30 回転～40 回転で約 10 分間振り混ぜる。
- d) 標線まで水を加える。
- e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液⁽⁴⁾とする。

(4.1.1.2) 垂直往復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) 硫酸銅－硫酸銀溶液約 200 mL を加え、毎分 300 往復(振幅 40 mm)で約 20 分間振り混ぜる。
- c) 水酸化カルシウム約 1 g 及び塩基性炭酸マグネシウム約 1 g を加え、毎分 300 往復(振幅 40 mm)で約 10 分間振り混ぜる。
- d) 標線まで水を加える。
- e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液⁽⁴⁾とする。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 0.4 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) 硫酸銅－硫酸銀溶液約 80 mL を加え、振り混ぜる。
- c) 水酸化カルシウム約 0.4 g 及び塩基性炭酸マグネシウム約 0.4 g を加え、振り混ぜる⁽⁵⁾。
- d) 標線まで水を加える。
- e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液⁽⁴⁾とする。

注(4) 試料溶液調製後、速やかに(4.2)a)の操作を行う。

(5) 全量フラスコに栓をして、栓が抜けないう保持しながら、上下反転した状態で膨らんだ部分を左右に 5 回程度振り混ぜた後元に戻す。この操作を 5 回程度繰り返し、かつ、分析試料、硫酸銅－硫酸銀溶液、水酸化カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム由来の沈殿がなく完全に分散している状態まで振り混ぜる。

備考 2. (4.1.1.1)、(4.1.1.2)、(4.1.2)e)のろ液が着色している場合は、活性炭 0.5 g 以下を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 3. 液状分析用試料については、(4.1.1.1)もしくは(4.1.1.2)の操作を選択して抽出することもできる。

(4.2) 発色 発色は次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(N-Nとして 0.01 mg～0.1 mg 相当量)を小型蒸発皿⁽⁶⁾にとる。
- b) 80 °C 以上の水浴上で水分を蒸発させて乾固する。
- c) 放冷後、フェノール硫酸 2 mL を速やかに加え⁽⁷⁾、直ちに蒸発皿を回転し、全ての残留物をフェノール硫酸と接触させる。

- d) 約 10 分間放置後、水 20 mL を加える⁽⁸⁾。
- e) 放冷後、水で 100 mL 全量フラスコに移し入れる。
- f) 溶液の色が淡い黄色になるまでアンモニア水(1+2)を加えて弱アルカリ性とし、更にアンモニア水(1+2)3 mL を加える⁽⁹⁾。
- g) 冷却した後、標線まで水を加え、約 30 分間放置する。

注(6) ガラス製又は磁製で丸底がよい。

(7) 駒込ピペット等で小型蒸発皿の中心部に加える。

(8) 残留物が溶けにくい場合は、ガラス棒で砕く。

(9) 検量線用空試験液は発色しないので、硝酸塩標準液とほぼ同量のアンモニア水(1+2)を加える。

(4.3) 測定 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

a) 分光光度計の測定条件 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長：410 nm

b) 検量線の作成

- 1) 硝酸塩標準液(N-N 0.01 mg/mL)の 1 mL～10 mL を小型蒸発皿⁽⁶⁾に段階的にとる。
- 2) (4.2)b)～g)と同様の操作を行って検量線用硝酸塩標準液とする。
- 3) 水 40 mL を 100 mL 全量フラスコに入れ、フェノール硫酸 2 mL を静かに加えて振り混ぜ、放冷し、(4.2)f)～g)と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。
- 4) 検量線用空試験液を対照として検量線用硝酸塩標準液の波長 410 nm の吸光度を測定する。
- 5) 検量線用硝酸塩標準液の硝酸性窒素濃度と吸光度との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) (4.2)g)の溶液について、b)4)と同様の操作を行って吸光度を測定する。
- 2) 検量線から硝酸性窒素(N-N)量を求め、分析試料中の硝酸性窒素(N-N)を算出する。

備考 4. 真度評価のため、調製試料を用いて 3 点併行で回収試験を実施した結果、硝酸性窒素(N-N)として 16%(質量分率)及び 1%(質量分率)～3%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 103.4%及び 101.1%～100.9%程度であった。

精度の評価のため、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 1 に示す。

表1 硝酸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⁾ (%)
硝酸アンモニア	12(0)	18.04	0.13	0.7	0.64	3.6
化成肥料1	12(0)	14.03	0.17	1.2	0.40	2.8
化成肥料2	10(2)	5.04	0.07	1.4	0.24	4.8
化成肥料3	12(0)	3.87	0.05	1.2	0.10	2.7
化成肥料4	12(0)	1.18	0.03	2.4	0.04	3.4

- 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) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.52~55, 養賢堂, 東京 (1988)
 - 2) 加藤公栄, 高橋佐貴子, 白井裕治：吸光光度法による窒素, リン酸及びぼう素試験法の妥当性確認 — 検量線の評価 —, 肥料研究報告, **2**, 137~144 (2009)
 - 3) 加藤公栄, 千田正樹, 渡部絵里菜：硝酸性窒素試験法の性能調査 —フェノール硫酸法—, 肥料研究報告, **6**, 148~155 (2013)
 - 4) 平田絵理香, 添田英雄, 吉村英美, 八木啓二：窒素試験法の性能調査 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **12**, 84~93 (2019)
- (5) **硝酸性窒素試験法フローシート** 肥料中の硝酸性窒素試験法のフローシートを次に示す。

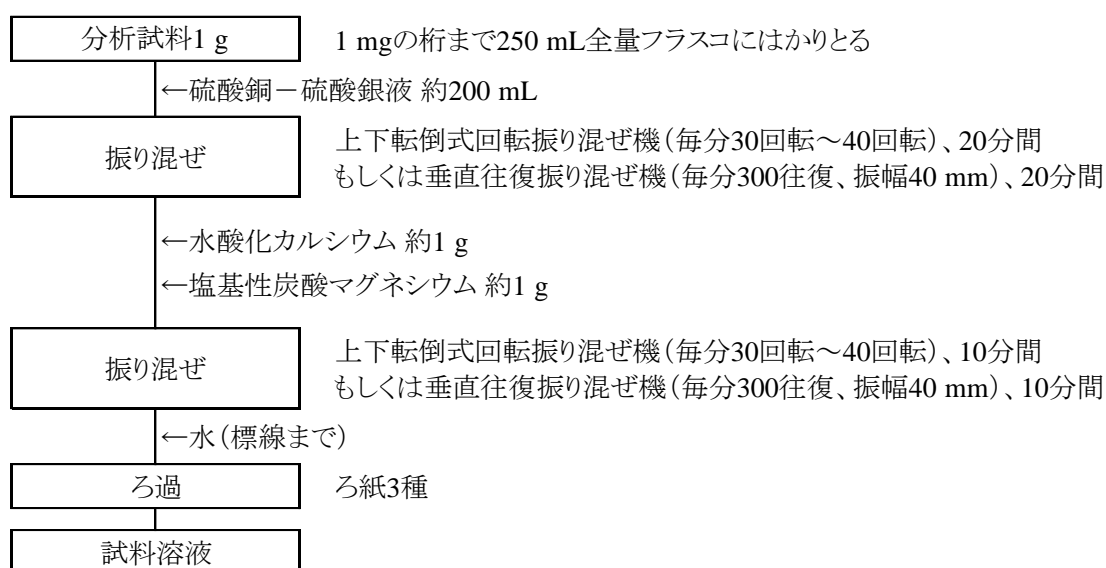


図1-1 肥料中の硝酸性窒素試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.1)及び(4.1.1.2))

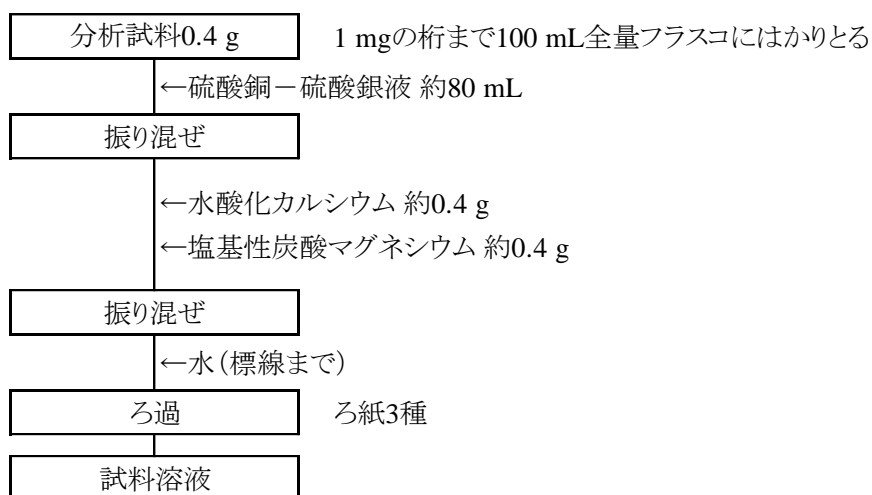


図1-2 肥料中の硝酸性窒素試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

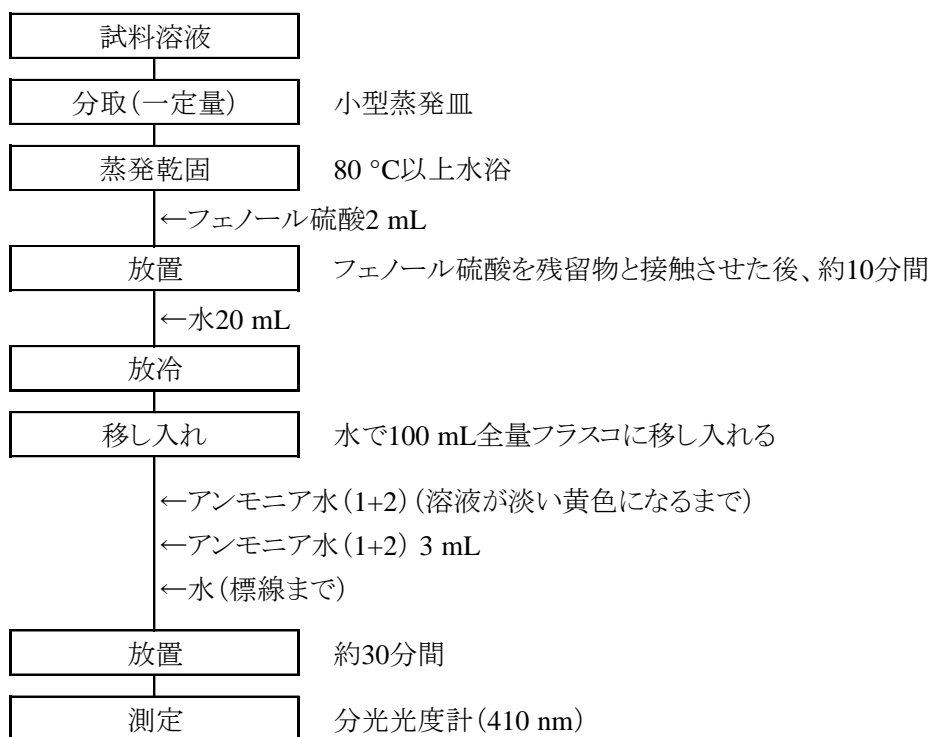


図2 肥料中の硝酸性窒素試験法フローシート(発色及び測定操作)

4.2 リン酸

4.2.1 リン酸全量

4.2.1.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法

(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 4.2.1.a-2017 又は T-P.a-1 とする。

分析試料に硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅(II)五水和物を加え、ケルダール分解、灰化―塩酸煮沸又は王水分解で前処理し、全りんをりん酸イオンにし、バナジン(V)酸アンモニウム、七モリブデン酸六アンモニウム及び硝酸と反応して生ずるりんバナドモリブデン酸塩の吸光度を測定し、分析試料中のりん酸全量(T-P₂O₅)を求める。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) **硫酸**: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) **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。
- d) **アンモニア水**: JIS K 8085 に規定する特級(NH₃ 28 % (質量分率))又は同等の品質の試薬。
- e) **分解促進剤⁽¹⁾**: JIS K 8962 に規定する硫酸カリウムと JIS K 8983 に規定する硫酸銅(II)五水和物⁽²⁾を 9 対 1 の割合で混合する。
- f) **発色試薬溶液⁽³⁾⁽⁴⁾**: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽⁵⁾1.12 g を水に溶かし、硝酸 250 mL を加えた後、JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物⁽⁶⁾27 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする⁽⁷⁾。
- g) **フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)**: JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。
- h) **りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL)⁽³⁾**: JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 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、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。
- i) **りん酸標準液(P₂O₅ 0.5 mg/mL)⁽³⁾**: りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL)50 mL を 1000 mL 全量フラスコにとり、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。

注(1) 錠剤が市販されている。

- (2) 必要に応じて粉末にする。
- (3) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。
- (4) 肥料分析法(1992 年版)の a 試薬液に対応する。
- (5) 肥料分析法(1992 年版)のメタバナジン酸アンモニウムに対応する。
- (6) 肥料分析法(1992 年版)のモリブデン酸アンモニウムに対応する。
- (7) 褐色瓶に入れて保存する。

備考 1. (2) のりん酸標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。この場合、検量線用りん標準液の濃度(P)又は(4.3)で得られた測定値(P)に換算係数(2.2914)を乗じて分析試料中のりん酸全量

(T-P₂O₅)を算出する。

備考 2. (4.1.3)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) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **分光光度計**: JIS K 0115 に規定する分光光度計。
- 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 まで設定可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。
- d) **分解フラスコ**: ケルダールフラスコ

(4) **試験操作**

(4.1) **試料溶液の調製** 試料溶液の調製は、次のとおり行う。

(4.1.1) **ケルダール分解**

- a) 分析試料 0.5 g～5 g を 1 mg の桁まではかりとり、300 mL 分解フラスコに入れる。
- b) 分解促進剤 5 g～10 g を加え、更に硫酸 20 mL～40 mL を加えて振り混ぜ、穏やかに加熱する。
- c) 泡が生じなくなってから硫酸の白煙が発生するまで加熱する。
- d) 有機物が完全に分解するまで強熱する⁽⁸⁾。
- e) 放冷後、少量の水を加えて良く振り混ぜ、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れ、更に振り混ぜる。
- f) 冷却した後、標線まで水を加える。
- g) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(8) 溶液の色が変化しなくなってから、更に 2 時間以上加熱する。

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) **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⁽⁹⁾。
- c) 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる⁽⁹⁾。
- 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) 冷却した後、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(9) 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 4. 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 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。

(4.1.3) 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⁽¹⁰⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる⁽¹⁰⁾。
- 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⁽¹¹⁾、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⁽¹²⁾する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL～50 mL⁽¹³⁾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(10) 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。

(11) 時計皿を外してもかまわない。

(12) 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。

(13) 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、(4.1.3) b)～c)の操作を実施しない。

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) 発色 発色は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(P₂O₅として 0.5 mg～6 mg 相当量)を 100 mL 全量フラスコにとる。
- b) フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL) 1 滴～2 滴を加え、溶液の色が淡い赤紫色になるまでアンモニア水(1+1)を加えて中和する⁽¹⁴⁾。
- c) 溶液の淡い赤紫色が消失するまで硝酸(1+10)を加えて微酸性とし、適量の水を加える⁽¹⁵⁾。
- d) 発色試薬溶液 20 mL を加え、更に標線まで水を加えた後、約 30 分間放置する。

注(14) 銅イオンの変色(薄い青→青紫)で判別できる場合は、フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)を加えなくても良い。

(15) 水を加えないと、発色試薬溶液を加えた際に沈殿物を生ずる場合がある。

(4.3) 測定 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

- a) **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。
分析波長：420 nm

b) 検量線の作成

- 1) リン酸標準液(P_2O_5 0.5 mg/mL) 1 mL~12 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。
- 2) 適量の水を加え⁽¹⁵⁾、(4.2)d)と同様の操作を行って P_2O_5 0.5 mg/100 mL~6 mg/100 mL の検量線用リン酸標準液とする。
- 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) 検量線用空試験液を対照として検量線用リン酸標準液の波長 420 nm の吸光度を測定する⁽¹⁶⁾。
- 5) 検量線用リン酸標準液のりん酸濃度と吸光度との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) (4.2)d)の溶液について、b)4)と同様の操作を行って吸光度を測定する⁽¹⁶⁾。
- 2) 検量線からりん酸(P_2O_5)量を求め、分析試料中のりん酸全量(T- P_2O_5)を算出する。

注(16) (4.2)d)の操作で発色試薬溶液を加えた後、6時間以内に測定する。

備考 8. (4.2)a)の操作の後、硝酸(1+1)4 mL 及びペーテルマンくえん酸塩溶液 2 mL を加えて、4.2.2.a)の(4.2)d)~(4.3)の操作(肥料分析法(1992年版)のb)試薬液を使用)を行い、別の可溶性りん酸の測定液と同時に測定することもできる。

(4.2)a)の操作の後、硝酸(1+1)4 mL 及びくえん酸溶液 17 mL を加えて、4.2.3.a)の(4.2)d)~(4.3)の操作(肥料分析法(1992年版)のb)試薬液を使用)を行い、別の可溶性りん酸の測定液と同時に測定することもできる。

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、りん酸全量(T- P_2O_5)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 99.4%~100.2%及び 101.0%~105.7%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 0.04% (質量分率)及び液状肥料で 0.01% (質量分率)程度と推定された。

表1 リン酸全量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⁾ (%)
指定配合肥料	11(0)	25.36	0.12	0.5	0.20	0.8
化成肥料	10(1)	15.07	0.05	0.4	0.18	1.2
魚かす粉末	11(0)	8.57	0.08	0.9	0.16	1.9
ひまし油かす及びその粉末	9(2)	4.17	0.01	0.1	0.03	0.6
甲殻類質肥料粉末	10(1)	3.26	0.01	0.5	0.03	0.8

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

表2 肥料認証標準物質のりん酸全量の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準 物質の名称	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)	s_R ⁸⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁹⁾ (%)
FAMIC-C-12	9(3)	8.62	0.03	0.4	0.04	0.4	0.08	0.9

1) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)

2) 平均値(有効試験室数×試験日数(2)×併行試験数(3))

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

8) 室間再現標準偏差

9) 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.108~114, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 加藤公栄, 高橋佐貴子, 白井裕治: 吸光度分析による窒素, りん酸及びほう素試験法の妥当性確認 — 検量線の評価 —, 肥料研究報告, **2**, 137~144 (2009)
- 3) 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)
- 4) 須永善行, 杉村 靖, 吉田一郎, 小西範英: りん酸試験法の性能調査 — バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法 —, 肥料研究報告, **5**, 167~179 (2012)
- 5) 平原稔夫, 阿部 進, 恵智正宏: りん酸試験法の性能調査 — 共同試験成績 —, 肥料研究報告, **12**, 94~108 (2019)

(5) リン酸全量試験法フローシート 肥料中のりん酸全量試験法のフローシートを次に示す。

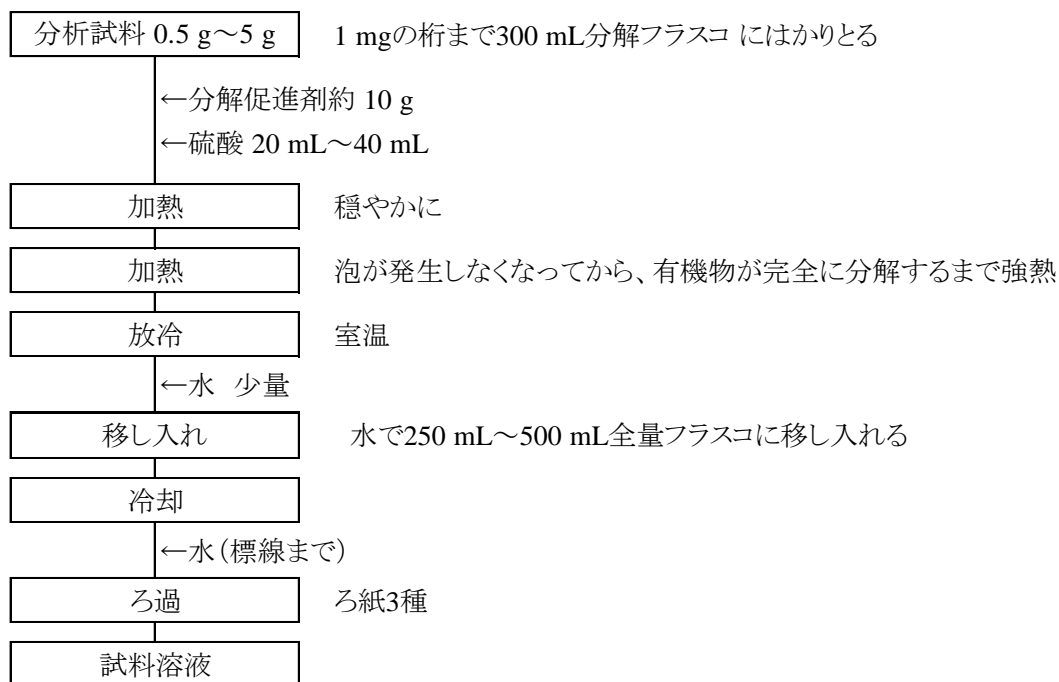


図1-1 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(ケルダール分解操作(4.1.1))

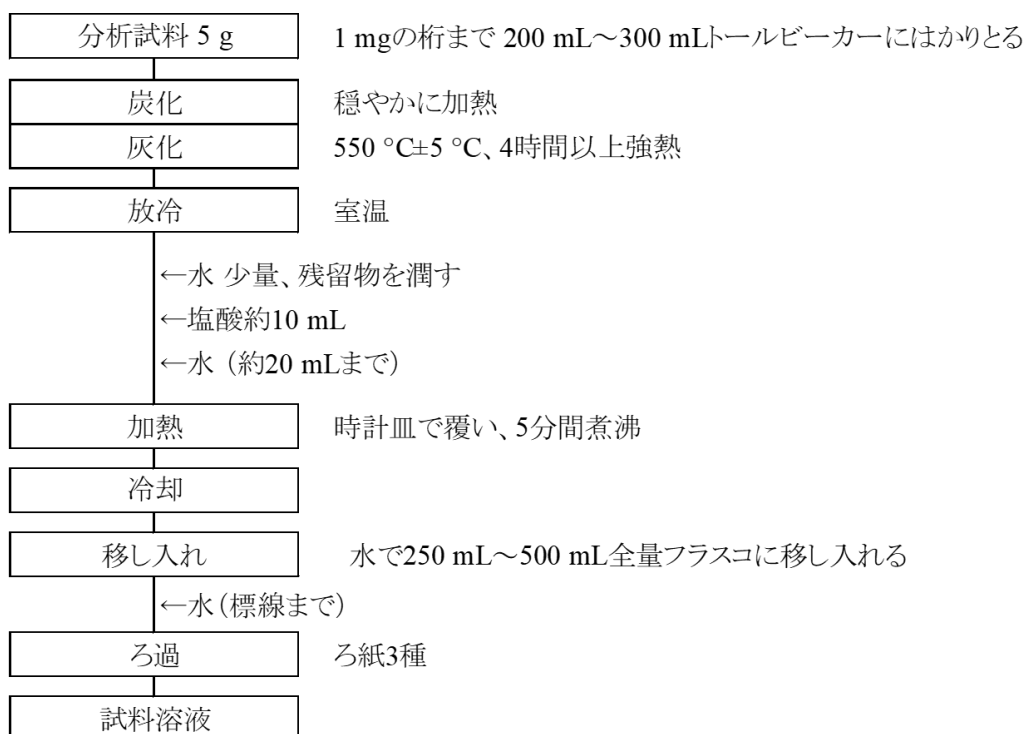


図1-2 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(灰化ー塩酸煮沸操作(4.1.2))

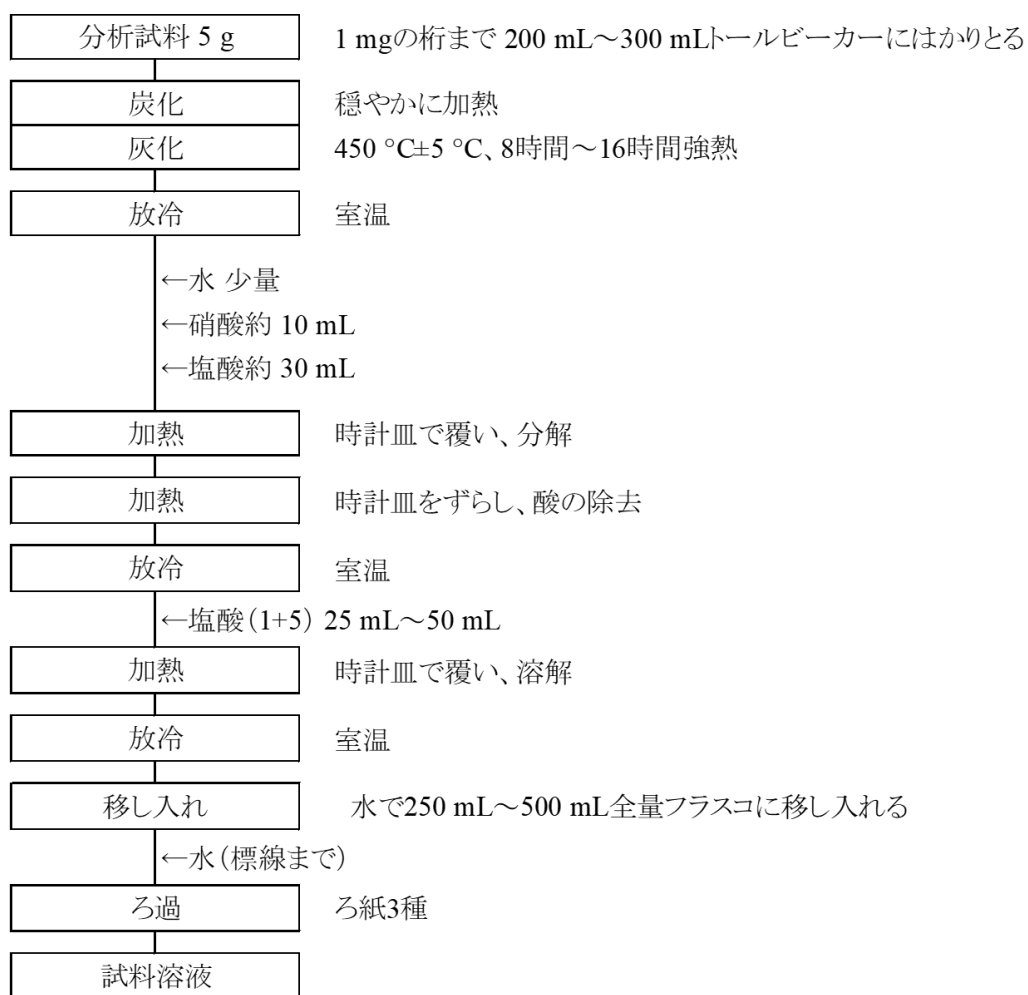


図1-3 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(灰化—王水分解操作(4.1.3))

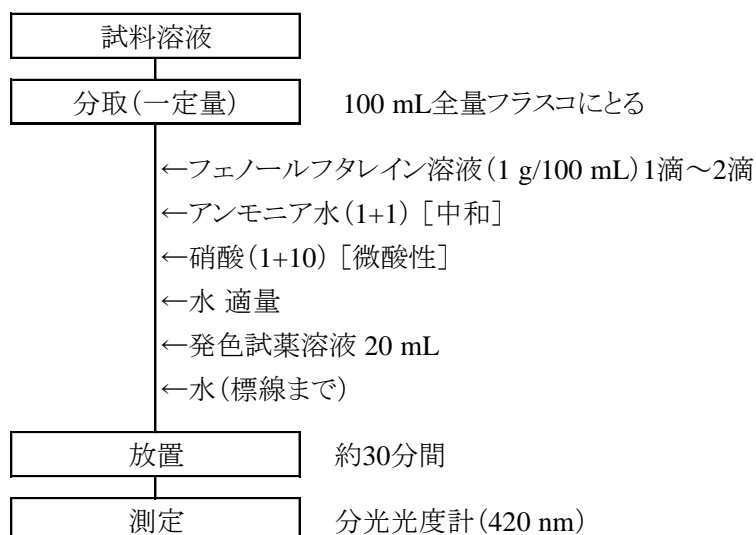


図2 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(発色及び測定操作)

4.2.1.b キノリン重量法

(1) 概要

この試験法は有機物を含む肥料に適用する。比較的りん酸含有量の高い肥料に適する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.2.1.b-2017 又は T-P.b-1 とする。

分析試料に硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅(II)五水和物に加え、ケルダール法で前処理し、りん酸全量(T-P₂O₅)をりん酸イオンにし、キノリン、モリブデン酸及び硝酸と反応して生ずるりんモリブデン酸キノリニウムの質量を測定し、分析試料中のりん酸全量(T-P₂O₅)を求める。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **硫酸**: JIS K 8951 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) **モリブデン酸ナトリウム溶液**⁽¹⁾: モリブデン酸ナトリウム二水和物 70 g を水 150 mL に溶かす。
- d) **キノリン溶液**⁽¹⁾: JIS K 8279 に規定するキノリン 5 mL を硝酸 35 mL 及び水 100 mL の混合溶液に加える。
- e) **キモシアク溶液**⁽¹⁾: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 60 g を硝酸 85 mL 及び水 150 mL の混合溶液に加えて溶かす。モリブデン酸ナトリウム溶液の全量を徐々に加えて混合する。溶液をかき混ぜながらキノリン溶液の全量を徐々に加える。一夜放置した後、ろ紙 3 種で全量をろ過する。JIS K 8034 に規定するアセトン 280 mL を加え、更に水を加えて 1000 mL とする。
- f) **分解促進剤**⁽²⁾: JIS K 8962 に規定する硫酸カリウムと JIS K 8983 に規定する硫酸銅(II)五水和物⁽³⁾を 9 対 1 の割合で混合する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

- (2) 錠剤が市販されている。
- (3) 必要に応じて粉末にする。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **水浴**: 60 °C ~ 65 °C に調節できるもの。
- b) **乾燥器**: 220 °C ± 5 °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 220 °C ± 5 °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) **分解フラスコ**: ケルダールフラスコ

(4) 試験操作

(4.1) ケルダール分解 分解は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 0.5 g ~ 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、300 mL 分解フラスコに入れる。
- b) 分解促進剤 5 g ~ 10 g を加え、更に硫酸 20 mL ~ 40 mL を加えて振り混ぜ、穏やかに加熱する。
- c) 泡が生じなくなってから硫酸の白煙が発生するまで加熱する。
- d) 有機物が完全に分解するまで強熱する⁽⁴⁾。
- e) 放冷後、少量の水を加えて良く振り混ぜ、水で 250 mL ~ 500 mL 全量フラスコに移し入れる。
- f) 冷却した後、標線まで水を加える。

g) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(4) 溶液の色が変化しなくなってから、更に 2 時間以上加熱する。

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 (P_2O_5 として 10 mg~30 mg 相当量で、硫酸として 5 mL 相当量以下) を 300 mL トールビーカーにとる。
- b) 硝酸 5 mL を加え、水を加えて約 80 mL とする。
- c) 時計皿で覆い、約 3 分間煮沸した後、時計皿及びトールビーカーの内壁を水で洗い、水を加えて約 100 mL とする。
- d) 直ちに、キモシアク溶液 50 mL を加え、60 °C~65 °C の水浴中で時々かき混ぜながら約 15 分間加熱してりんモリブデン酸キノリニウムの沈殿を生成させる。
- e) 時々かき混ぜながら室温まで放冷後、るつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、トールビーカーを水で 3 回洗浄して沈殿を全てるつぼ形ガラスろ過器中に移し入れ、更に水で 7 回~8 回洗浄する。
- f) 沈殿をるつぼ形ガラスろ過器とともに乾燥器に入れ、220 °C±5 °C で約 30 分間加熱する。
- g) 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。
- h) 放冷後、る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。
- i) 次の式によって分析試料中のりん酸全量 (T- P_2O_5) を算出する。

分析試料中のりん酸全量 (T- P_2O_5) (% (質量分率))

$$= A \times 0.03207 \times (V_1/V_2) \times (1/W) \times 100$$

A: **h)** における沈殿の質量 (g)

W: 分析試料の質量 (g)

V_1 : 試料溶液の定容量 (mL)

V_2 : **a)** における試料溶液の分取量 (mL)

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.98~106, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) リン酸全量試験法フローシート 肥料中のりん酸全量試験法のフローシートを次に示す。

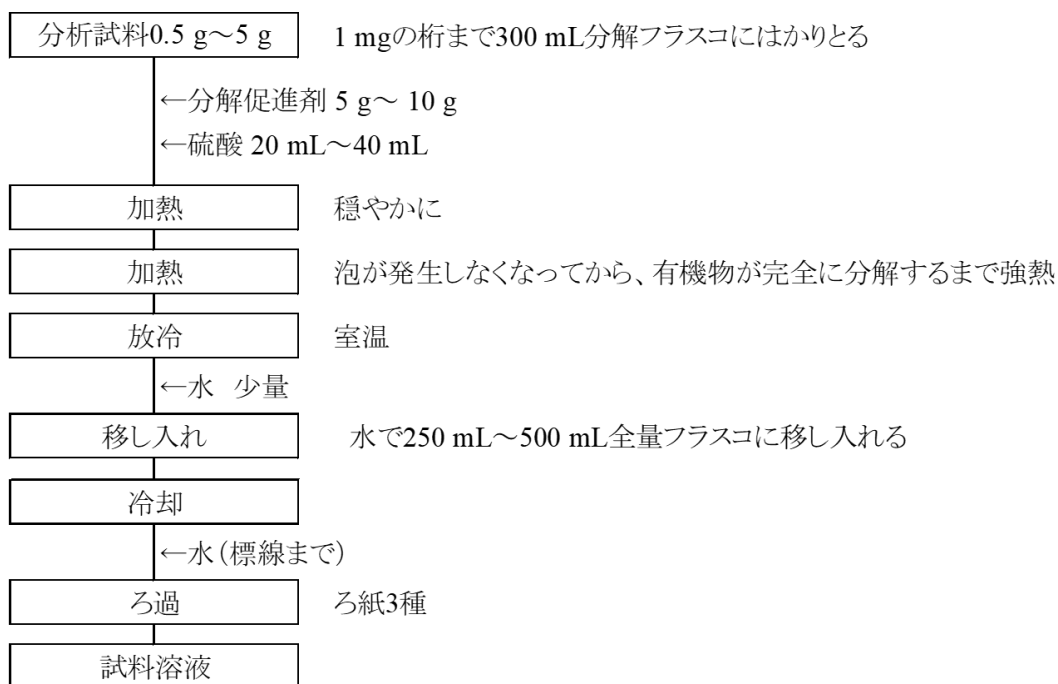


図1 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(ケルダール分解操作)

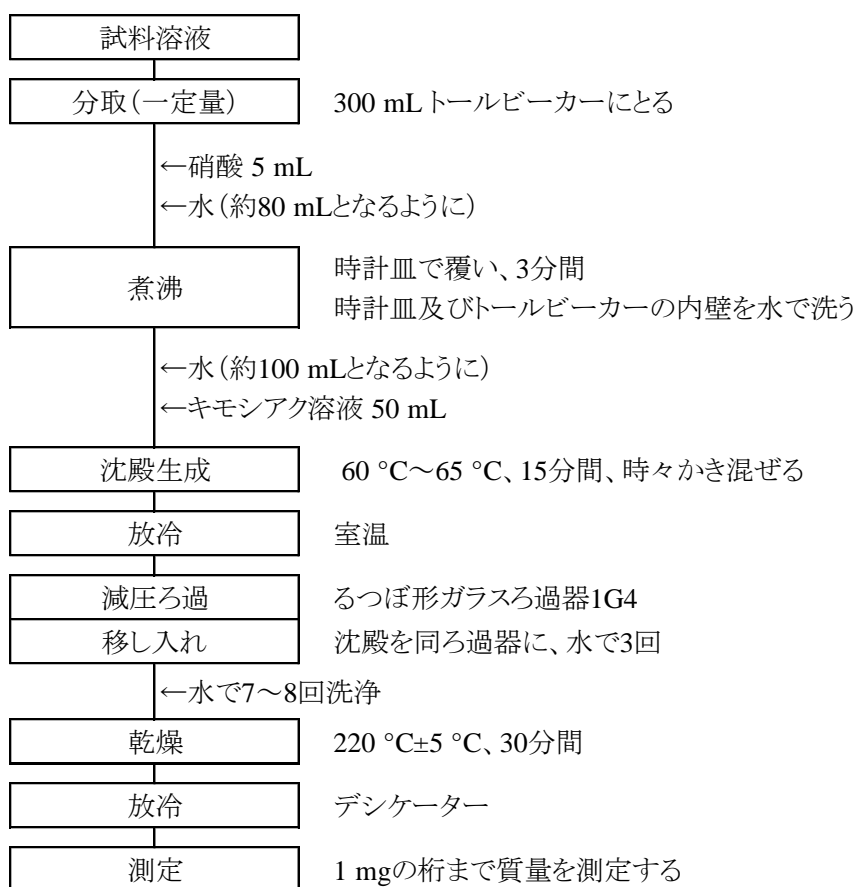


図2 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(測定操作)

4.2.1.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 4.2.1.c-2022 又は T-P.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、りん(178.287 nm)及び内標準(ベリリウム(234.861 nm))のそれぞれの波長における指示値を測定し、りんの指示値と内標準の指示値との比を求め、分析試料中のりん濃度(P)を求め、りん酸全量(T-P₂O₅)を算出する。なお、加里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) ベリリウム標準液(Be 1000 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなベリリウム標準液(Be 1000 µg/mL)。
- e) ベリリウム標準液(Be 100 µg/mL)⁽¹⁾: ベリリウム標準液(Be 1000 µg/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) りん標準液(P 1000 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 1000 µg/mL)。
- g) りん標準液(P 50 µg/mL)⁽¹⁾: りん標準液(P 1000 µg/mL) 5 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) 検量線用りん標準液(P 20 µg/mL~200 µg/mL)⁽¹⁾: りん標準液(P 1000 µg/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。
- i) 検量線用りん標準液(P 1 µg/mL~10 µg/mL)⁽¹⁾: りん標準液(P 50 µg/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。
- j) 検量線用空試験液⁽¹⁾: e)、g)、h)及びi)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. 加里全量を同時に分析する場合には、検量線用標準液、試料溶液、内標準溶液の調製において、4.3.1.c(2)d)の干渉抑制剤溶液を最終容量の 1/10 加えること。検量線用標準液の調製に当たって、りん及びカリウム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はベリ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)のベリリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなベリリウム標準液(Be 10 000 µg/mL)を用いて内標準用ベリリウム標準液を調製することもできる。

備考 3. (2)のりん標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 100 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用りん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、h)、i)及びj)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 容量のベリリウム標準液(Be

100 µg/mL)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⁽²⁾。

c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間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、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⁽³⁾、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⁽⁴⁾する。

g) 放冷後、塩酸(1+5) 50 mL⁽⁵⁾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(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 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(3) 時計皿を外してもかまわない。

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

(5) 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

P 分析線波長: 178.287 nm⁽⁶⁾

Be 分析線波長: 234.861 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用りん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⁾、りんとベリリ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(P)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) 試料溶液一定量を 100 mL 全量フラスコ⁽⁸⁾にとり、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) 検量線からりん濃度を求め、分析試料中のりん濃度(P)を算出する。
- 4) 次の式によってりん酸全量(T-P₂O₅)を算出する。

分析試料中のりん酸全量(T-P₂O₅)(%(質量分率))

$$=A \times (141.945 / (2 \times 30.974))$$

$$=A \times 2.2914$$

A: 分析試料中のりん(P)(%(質量分率))

注(6) 真空紫外領域の波長であるため、分光器等を十分な真空状態とする、又は不活性ガスパージを十分行うこと。

(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) 試料溶液中のりん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か、塩酸(1+23)で希釈する。

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、りん酸全量(T-P₂O₅)として 3.10 %~30.97 %の濃度レベルでの平均回収率は 97.2 %~101.1 %であった。

下水汚泥肥料(1 点)、し尿汚泥肥料(3 点)、焼成汚泥肥料(2 点)、汚泥発酵肥料(7 点)、甲殻類質肥料粉末(1 点)、副産植物質肥料(1 点)、化成肥料(17 点)、混合堆肥複合肥料(2 点)、成形複合肥料(1 点)、家庭園芸用複合肥料(1 点)を用いて本法の分析値(y_i : 0.68 %~27.77 %)とバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法の分析値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=0.0069+0.9948x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。

家庭園芸用複合肥料及び化成肥料を用いた日を変えての分析結果について、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 0.05 %(質量分率)程度と推定された。

表1 りん酸全量の日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	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⁾ (%)
化成肥料	5	23.63	0.15	0.6	0.21	0.9
家庭園芸用 複合肥料	5	0.70	0.01	1.4	0.01	1.5

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(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) 山西正将, 橋本良美, 平田絵里香, 白井裕治: ICP-OES を用いた肥料中のりん酸全量及び加里全量の分析法の開発, 肥料研究報告, **15**, 1~23 (2022)

(5) リン酸全量試験法フローシート 肥料中のりん酸全量試験法のフローシートを次に示す。

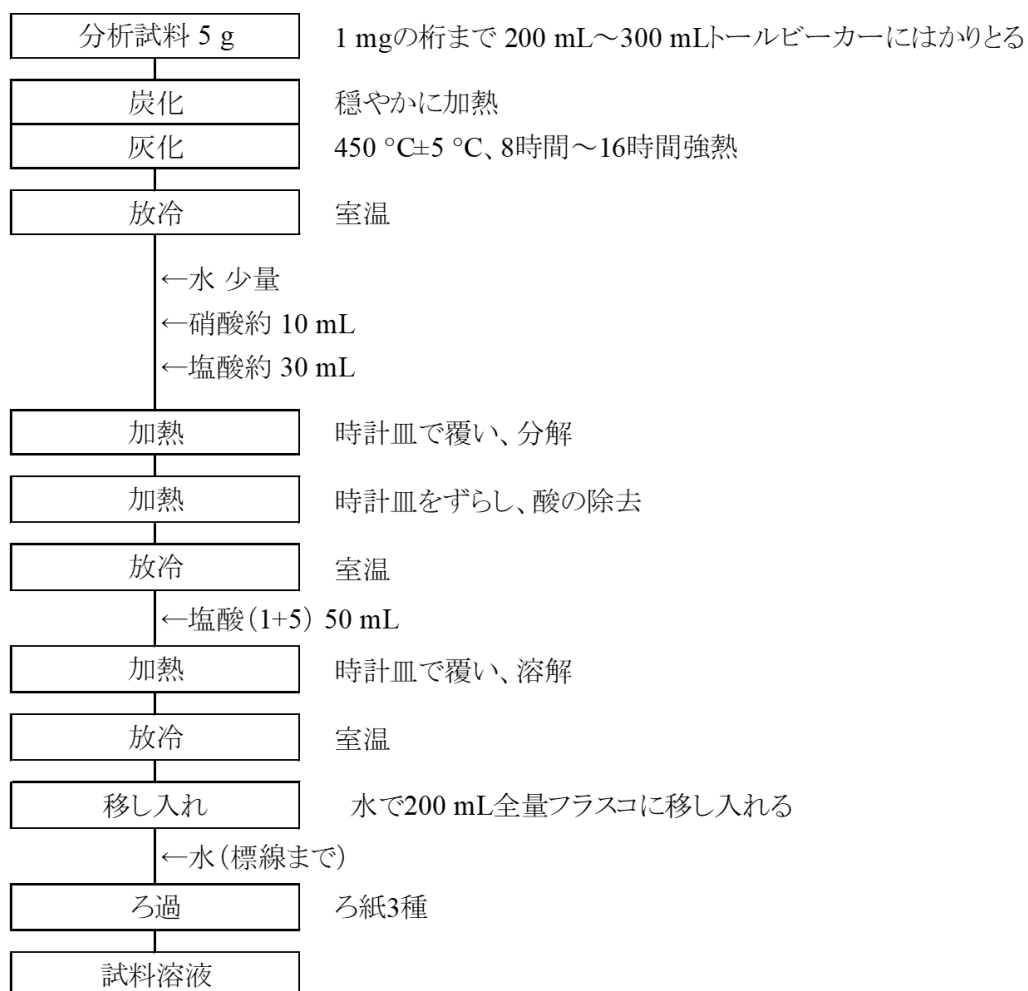


図1 肥料中のりん酸全量試験法のフローシート(抽出操作)

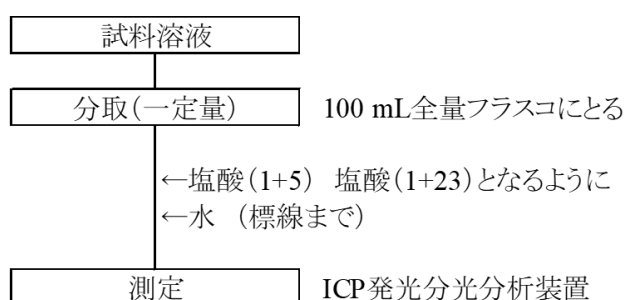


図2 肥料中のりん酸全量試験法のフローシート(測定操作)

4.2.2 可溶性りん酸

4.2.2.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法

(1) 概要

この試験法は亜りん酸等の硝酸による加水分解では発色しない物質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 4.2.2.a-2017 又は S-P.a-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、次にくえん酸アンモニウム溶液を加えて抽出し、それぞれの抽出液の一定量(等容量)をあわせる。硝酸(1+1)を加えて加熱し、非オルトリン酸をオルトリン酸イオンに加水分解し、バナジン(V)酸アンモニウム、七モリブデン酸六アンモニウム及び硝酸と反応して生ずるりんバナドモリブデン酸塩の吸光度を測定し、分析試料中のアンモニアアルカリ性くえん酸アンモニウム溶液可溶性りん酸(可溶性りん酸(S-P₂O₅))を求める。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) **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。
- b) **アンモニア水**: JIS K 8085 に規定する特級(NH₃ 28%(質量分率))又は同等の品質の試薬。
- c) **ペーテルマンくえん酸塩溶液**: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 173 g を水に加えて溶かし、窒素 42 g に相当するアンモニア水を冷却しながら徐々に加える。冷却した後、水を加えて 1000 mL とする。なお、この液の比重が 1.082~1.083(15 °C)であり、1 mL 当たりの窒素量が 42 mg であることを確認する。
- d) **発色試薬溶液**⁽¹⁾⁽²⁾: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽³⁾ 1.12 g を水に溶かし、硝酸 150 mL を加えた後、JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物⁽⁴⁾ 50 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする⁽⁵⁾。
- e) **りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL)**⁽¹⁾: JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デンケーター中で放冷した後、19.17 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、硝酸 2 mL~3 mL を加え、標線まで水を加える。
- f) **りん酸標準液(P₂O₅ 0.5 mg/mL)**⁽¹⁾: りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL) 50 mL を 1000 mL 全量フラスコにとり、硝酸 2 mL~3 mL を加え、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) 肥料分析法(1992年版)の b 試薬液に対応する。
- (3) 肥料分析法(1992年版)のメタバナジン酸アンモニウムに対応する。
- (4) 肥料分析法(1992年版)のモリブデン酸アンモニウムに対応する。
- (5) 褐色瓶に入れて保存する。ただしこの試薬液は長期間の保存に耐えない。

備考 1. d) の発色試薬溶液は、次の方法で調製しても良い。

JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽³⁾ 2.24 g を水に溶かし、硝酸 300 mL を加え、水を加えて 1000 mL とする。別に、JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物⁽⁴⁾ 100 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする。使用時にこれらの溶液を等量ずつ混合する。

備考 2. (2) のりん酸標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。この場合、検量線用りん標準液の濃度(P)又は(4.3)で得られた測定値(P)に換算係数(2.2914)を乗じて分析試料中の可溶性りん酸(S-P₂O₅)を算出する。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

- a) **水浴**: 65 °C±2 °C に調節できるもの。
- b) **ホットプレート**: 表面温度 250 °C まで調節できるもの。
- c) **分光光度計**: JIS K 0115 に規定する分光光度計。

(4) **試験操作**

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、小型乳鉢に入れる。
- b) 水約 20 mL～25 mL を加え、すりつぶしその上澄み液をろ紙 6 種で 250 mL 全量フラスコにろ過⁽⁶⁾する。
- c) 更に b) の操作を 3 回繰返した後、小型乳鉢内の不溶解物を水でろ紙上に移し入れ、ろ液が約 200 mL になるまで水で洗浄する。
- d) ろ液に少量の硝酸を加え、更に標線まで水を加え、試料溶液(1)とする。
- e) ろ紙上の不溶解物をろ紙とともに別の 250 mL 全量フラスコ⁽⁷⁾に移し入れ、ペーテルマンくえん酸塩溶液 100 mL を加えて栓をし、ろ紙が崩れるまで振り混ぜる。
- f) e) の全量フラスコを 65 °C±2 °C の水浴中で 15 分ごとに振り混ぜながら 1 時間加熱する。
- g) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。
- h) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液(2)とする。

注(6) 長脚漏斗を用いるとよい。

(7) 250 mL 首太全量フラスコを用いるとよい。

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。

備考 4. d) 及び h) の試料溶液が着色して定量に影響がある場合は、試料溶液(1)及び試料溶液(2)の一定量⁽⁸⁾を 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸(1+1)数滴を加えて酸性とし、活性炭 0.1 g 以下を加える。少時放置した後、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過する。ろ液を(4.2) a) の試料溶液の混合液とする。なお、活性炭に含まれるりんが溶出して定量値に影響を及ぼすことがあるので、空試験を実施する必要がある。

(4.2) **発色** 発色は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液(1)及び試料溶液(2)の一定量(P₂O₅として 0.5 mg～6 mg 相当量で、ペーテルマンくえん酸塩溶液 2 mL 相当量以下)⁽⁸⁾を 100 mL 全量フラスコにとる。
- b) ペーテルマンくえん酸塩溶液が 2 mL 相当量になるよう同溶液を加える。
- c) 硝酸(1+1)4 mL を加え⁽⁹⁾、加熱して煮沸する⁽¹⁰⁾。
- d) 冷却した後、適量の水を加える⁽¹¹⁾。
- e) 発色試薬溶液 20 mL を加え、更に標線まで水を加えた後、約 30 分間放置する⁽⁹⁾。

備考 5. a) の操作で使用する全量フラスコは、りん酸発色操作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。

注(8) 試料溶液(1)及び試料溶液(2)の分取量は同じであること。

- (9) 硝酸(1+1)を加えることによって溶液が濁る場合は、e)の操作を行った後、遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離⁽¹²⁾する。
- (10) 非オルトリン酸を含有しない場合は、煮沸の操作を行わなくても良い。
- (11) 水を加えないと、発色試薬溶液を加えた際に沈殿物を生ずる場合がある。
- (12) 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。

(4.3) **測定** 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

a) **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長：420 nm

b) **検量線の作成**

- 1) リン酸標準液(P_2O_5 0.5 mg/mL) 1 mL~12 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。
- 2) ペーテルマンくえん酸塩溶液 2 mL、硝酸(1+1) 4 mL 及び適量の水を加え⁽¹¹⁾、(4.2) e)と同様の操作を行って P_2O_5 0.5 mg/100 mL~6 mg/100 mL の検量線用りん酸標準液とする。
- 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) 検量線用空試験液を対照として検量線用りん酸標準液の波長 420 nm の吸光度を測定する⁽¹³⁾。
- 5) 検量線用りん酸標準液のりん酸濃度と吸光度との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) (4.2) e)の溶液について、b) 4)と同様の操作を行って吸光度を測定する⁽¹³⁾。
- 2) 検量線からりん酸(P_2O_5)量を求め、分析試料中の可溶性りん酸(S- P_2O_5)を算出する。

注(13) 発色試薬溶液を加えた後、2時間以内に測定する。

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、可溶性りん酸(S- P_2O_5)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99.4%~100.6%及び98.6%~100.3%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、0.08%(質量分率)程度と推定された。

表1 可溶性りん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⁾ (%)
化成肥料1	11(0)	1.55	0.02	1.5	0.06	3.6
化成肥料2	10(1)	5.57	0.04	0.8	0.17	3.1
化成肥料3	11(0)	9.43	0.13	1.3	0.30	3.2
重過りん酸石灰	10(1)	44.90	0.32	0.7	0.26	0.6
化成肥料4	10(1)	51.80	0.21	0.4	0.48	0.9

- 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

表2 肥料認証標準物質の可溶性りん酸の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準 物質の名称	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)	s_R ⁸⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁹⁾ (%)
FAMIC-B-10	10(1)	8.10	0.05	0.6	0.05	0.7	0.06	0.8
FAMIC-B-14	15(1)	9.18	0.04	0.4	0.04	0.5	0.09	1.0

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

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.108~114, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 加藤公栄, 高橋佐貴子, 白井裕治: 吸光度分析による窒素, りん酸及びびほう素試験法の妥当性確認 — 検量線の評価 —, 肥料研究報告, **2**, 137~144 (2009)
- 3) 清水 昭, 阿部 進: 可溶性りん酸試験法の性能調査 —バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法—, 肥料研究報告, **5**, 180~189 (2012)
- 4) 平原稔夫, 阿部 進, 恵智正宏: りん酸試験法の性能調査 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **12**, 94~108 (2019)

(5) 可溶性りん酸試験法フローシート 肥料中の可溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

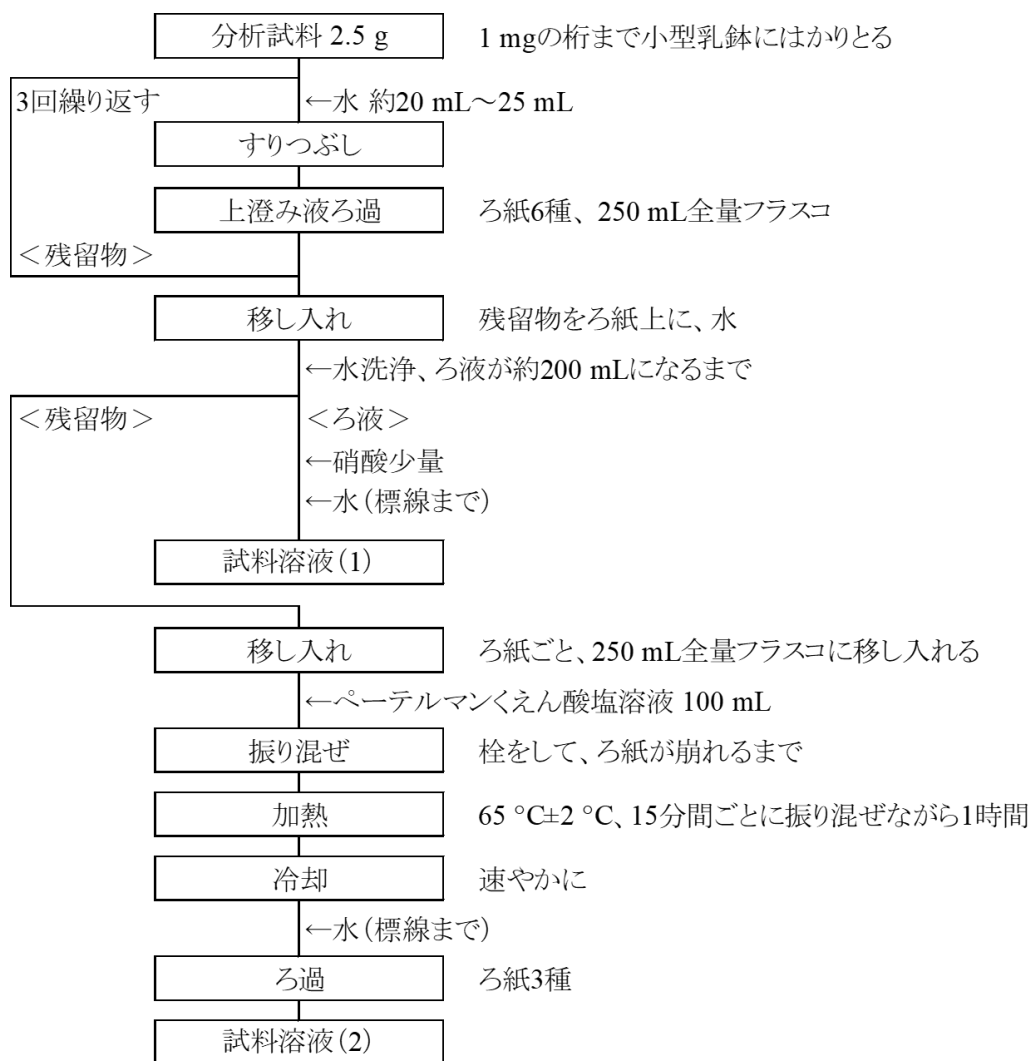


図1 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作)

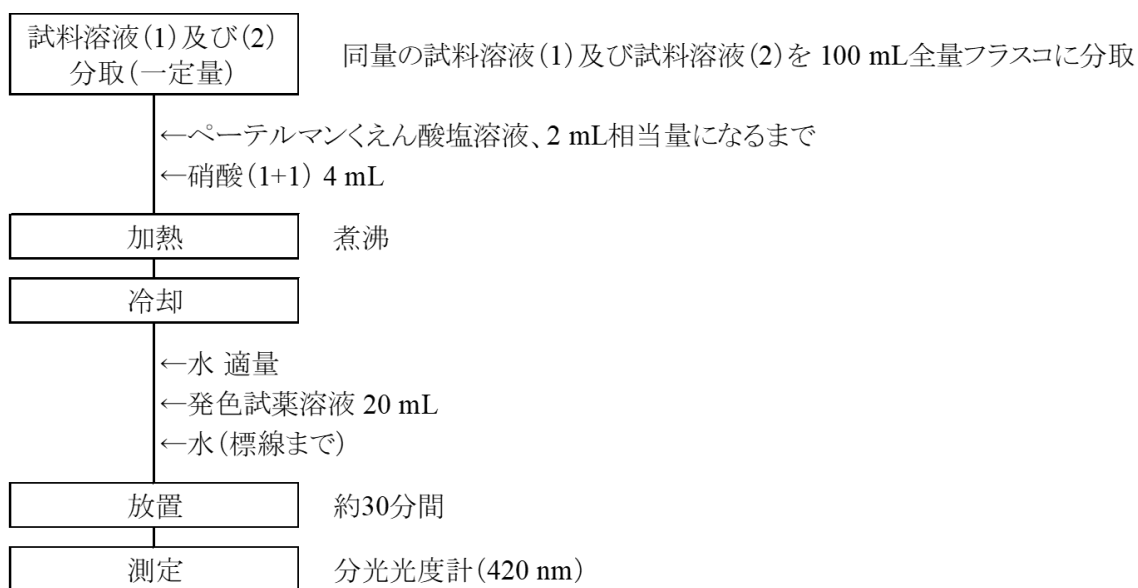


図2 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート (発色及び測定操作)

4.2.2.b キノリン重量法

(1) 概要

この試験法は亜りん酸等を含有しない肥料に適用する。比較的りん酸含有量の高い肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.2.2.b-2017 又は S-P.b-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、次にくえん酸アンモニウム溶液を加えて抽出し、それぞれの抽出液の一定量(等容量)をあわせる。硝酸及び水を加えて加熱し、非オルトリン酸をオルトリン酸イオンに加水分解し、キノリン、モリブデン酸及び硝酸と反応して生ずるりんモリブデン酸キノリニウムの質量を測定し、分析試料中のアンモニアアルカリ性くえん酸アンモニウム溶液可溶性りん酸(可溶性りん酸(S-P₂O₅))を求める。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **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。
- b) **アンモニア水**: JIS K 8085 に規定する特級(NH₃ 28%(質量分率))又は同等の品質の試薬。
- c) **ペーテルマンくえん酸塩溶液**: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 173 g を水に加えて溶かし、窒素 42 g に相当するアンモニア水を冷却しながら徐々に加える。冷却した後、水を加えて 1000 mL とする。なお、この液の比重が 1.082~1.083(15 °C)であり、1 mL 当たりの窒素量が 42 mg であることを確認する。
- d) **モリブデン酸ナトリウム溶液**: モリブデン酸ナトリウム二水和物 70 g を水 150 mL に溶かす。
- e) **キノリン溶液**: JIS K 8279 に規定するキノリン 5 mL を硝酸 35 mL 及び水 100 mL の混合溶液に加える。
- f) **キモシアク溶液**: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 60 g を硝酸 85 mL 及び水 150 mL の混合溶液に加え溶かす。モリブデン酸ナトリウム溶液の全量を徐々に加えて混合する。溶液をかき混ぜながらキノリン液の全量を徐々に加える。一夜放置した後、ろ紙 3 種で全量をろ過する。JIS K 8034 に規定するアセトン 280 mL を加え、更に水を加えて 1000 mL とする。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **水浴**: 65 °C±2 °C 及び 60 °C~65 °C に調節できるもの。
- b) **乾燥器**: 220 °C±5 °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 220 °C±5 °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 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、小型乳鉢に入れる。
- b) 水約 20 mL~25 mL を加え、よくすりつぶしその上澄み液をろ紙 6 種で 250 mL 全量フラスコにろ過⁽¹⁾する。
- c) 更に b) の操作を 3 回繰返した後、小型乳鉢内の不溶解物を水でろ紙上に移し入れ、ろ液が約 200 mL になるまで水で洗浄する。
- d) ろ液に少量の硝酸を加え、更に標線まで水を加え、試料溶液(1)とする。
- e) ろ紙上の不溶解物をろ紙とともに別の 250 mL 全量フラスコ⁽²⁾に移し入れ、ペーテルマンくえん酸塩液 100 mL を加えて栓をし、ろ紙が完全に崩れるまで振り混ぜる。
- f) e) の全量フラスコを 65 °C±2 °C の水浴中で 15 分ごとに振り混ぜながら 1 時間加熱する。
- g) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。

h) ろ紙 6 種でろ過し、試料溶液(2)とする。

注(1) 長脚漏斗を用いるとよい。

(2) 250 mL 首太全量フラスコを用いるとよい。

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(1)及び試料溶液(2)の一定量(P_2O_5 として 10 mg~30 mg 相当量で、ペーテルマンくえん酸塩溶液 8 mL 相当量以下)⁽³⁾をトールビーカー300 mL にとる。
- b) 硝酸 5 mL を加え、水を加えて約 80 mL とする。
- c) 時計皿で覆い、約 3 分間煮沸した後、時計皿及びトールビーカーの内壁を水で洗い、水を加えて約 100 mL とする。
- d) 直ちに、キモシアク溶液 50 mL を加え、60 °C~65 °C の水浴中で時々かき混ぜながら約 15 分間加熱してりんモリブデン酸キノリニウムの沈殿を生成させる。
- e) 時々かき混ぜながら室温まで放冷後、るつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、トールビーカーを水で 3 回洗浄して沈殿を全てるつぼ形ガラスろ過器中に移し入れ、更に水で 7 回~8 回洗浄する。
- f) 沈殿をるつぼ形ガラスろ過器とともに乾燥器に入れ、220 °C±5 °C で約 30 分間加熱する。
- g) 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。
- h) 放冷後、る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。
- i) 次の式によって分析試料中の可溶性りん酸(S- P_2O_5)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の可溶性りん酸(\% (質量分率))} \\ & = A \times 0.03207 \times (V_1/V_2) \times (1/W) \times 100 \end{aligned}$$

A: h)における沈殿の質量(g)

W: 分析試料の質量(2.5 g)

V_1 : 試料溶液の定容量(250 mL)

V_2 : a)における試料溶液の分取量(mL)

注(3) 試料溶液(1)及び試料溶液(2)の分取量は同じであること。

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.98~106, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) 可溶性りん酸試験法フローシート 肥料中の可溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

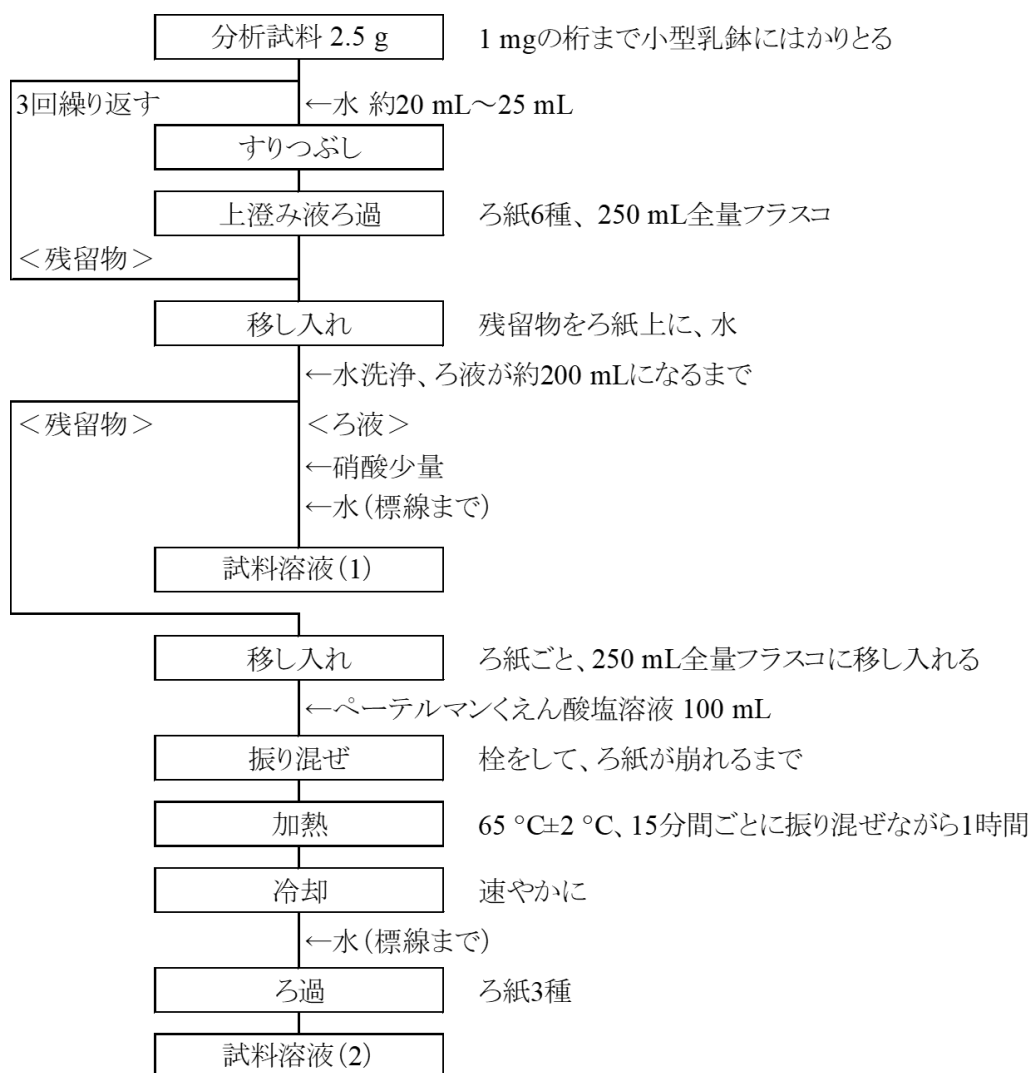


図1 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作)

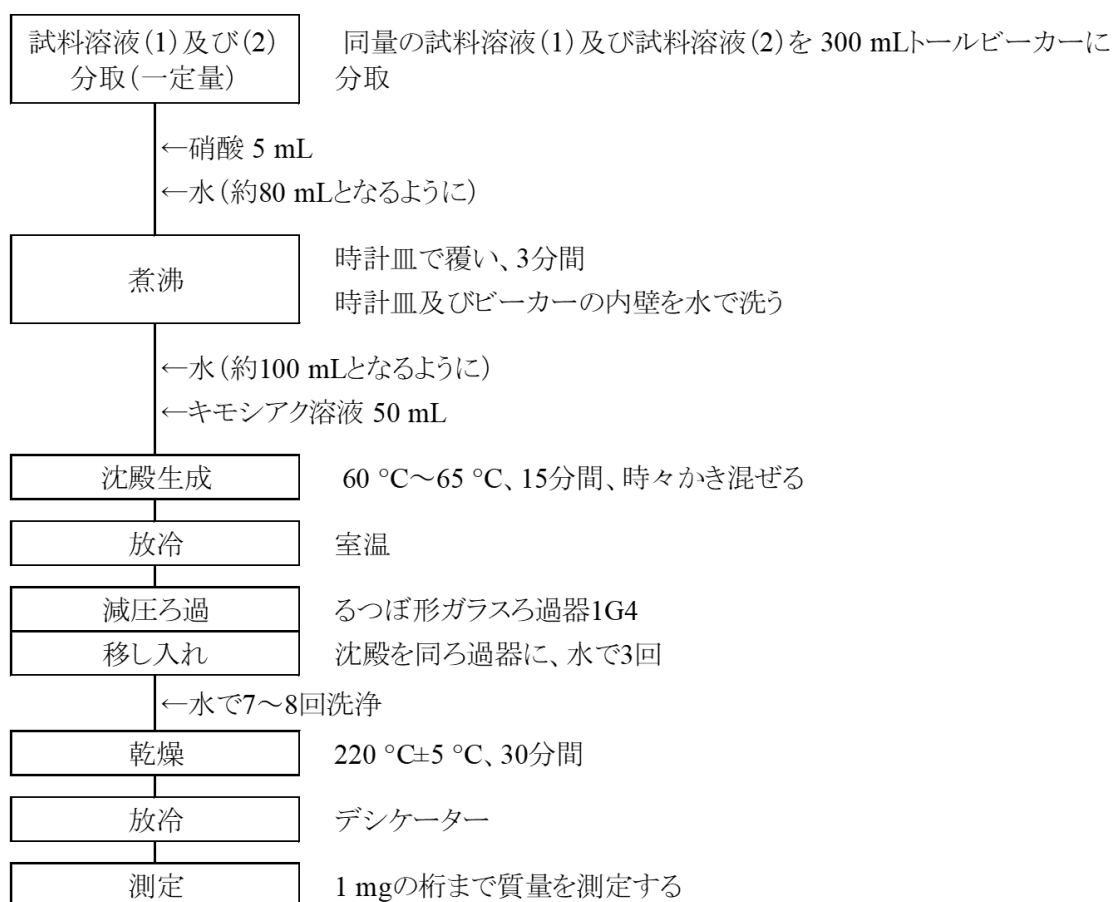


図2 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート (測定操作)

4.2.2.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 4.2.2.c-2022 又は S-P.c-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、次にくえん酸アンモニウム溶液を加えて抽出し、それぞれの抽出液の一定量(等容量)をあわせた溶液を ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、りんを波長 178.287 nm 及び内部標準のベリリウムを波長 234.861 nm のそれぞれの波長における指示値を測定し、りんの指示値と内標準の指示値との比を求め、分析試料中のりん濃度(P)を求め、分析試料中のアンモニアアルカリ性くえん酸アンモニウム溶液可溶性りん酸(可溶性りん酸(S-P₂O₅))を算出する。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) 水: JIS K0557 に規定する A3 の水。
- 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) 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) アンモニア水: JIS K 8085 に規定する特級(NH₃ 28%(質量分率))又は同等の品質の試薬。
- e) ペーテルマンくえん酸塩溶液: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 173 g を水に加えて溶かし、窒素 42 g に相当するアンモニア水を冷却しながら徐々に加える。冷却した後、水を加えて 1000 mL とする。なお、この液の比重が 1.082~1.083 (15 °C) であり、1 mL 当たりの窒素量が 42 mg であることを確認する。
- f) ベリリウム標準液(Be 1000 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなベリリウム標準液(Be 1000 µg/mL)。
- g) ベリリウム標準液(Be 100 µg/mL)⁽¹⁾: ベリリウム標準液(Be 1000 µg/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) りん標準液(P 1000 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 1000 µg/mL)
- i) りん標準液(P 100 µg/mL)⁽¹⁾: りん標準液(P 1000 µg/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。
- j) 検量線用りん標準液(P 10 µg/mL~200 µg/mL)⁽¹⁾: りん標準液(P 1000 µg/mL) の 1 mL~20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- k) 検量線用りん標準液(P 0.5 µg/mL~5 µg/mL)⁽¹⁾: りん標準液(P 100 µg/mL) の 0.5 mL~5 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。
- l) 検量線用空試験液⁽¹⁾: g)、i)、j)及びk)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)のベリリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなベリリウム標準液(Be 10 000 µg/mL)を用いて内標準用ベリリウム標準液を調製することもできる。

備考 2. (2)のりん標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 100 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。

備考 3. 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、j) k) 及び l) 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 容量のベリリウム標準液(Be 100 µg/mL)を加える。

備考 4. 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) **水浴**: 65 °C±2 °C に調節できるもの。

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。

a) 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、小型乳鉢に入れる。

b) 水約 20 mL～25 mL を加え、すりつぶしその上澄み液をろ紙 6 種で 250 mL 全量フラスコにろ過⁽²⁾する。

c) 更に b) の操作を 3 回繰返した後、小型乳鉢内の不溶解物を水でろ紙上に移し入れ、ろ液が約 200 mL になるまで水で洗浄する。

d) ろ液に少量の硝酸を加え、更に標線まで水を加え、試料溶液(1)とする。

e) ろ紙上の不溶解物をろ紙とともに別の 250 mL 全量フラスコ⁽³⁾に移し入れ、ペーテルマンくえん酸塩溶液 100 mL を加えて栓をし、ろ紙が崩れるまで振り混ぜる。

f) e) の全量フラスコを 65 °C±2 °C の水浴中で 15 分ごとに振り混ぜながら 1 時間加熱する。

g) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。

h) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液(2)とする。

注(2) 長脚漏斗を用いるとよい。

(3) 250 mL 首太全量フラスコを用いるとよい。

備考 5. (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

P: 分析線波長: 178.287 nm⁽⁴⁾

Be: 分析線波長: 234.861 nm

b) **検量線の作成**

1) 検量線用りん標準液及び検量線用空試験液をベリリウム標準液 (Be 100 µg/mL) と共に誘導結合プラズマ中に噴霧し⁽⁵⁾、りとベリリ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 (P) 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(1)及び試料溶液(2)から各 5 mL⁽⁶⁾ずつ 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸(1+5) 25 mL 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) 検量線からりん濃度を求め、分析試料中のりん濃度(P)を算出する。
- 4) 次の式によって可溶性りん酸量(S-P₂O₅)を算出する。

分析試料中の可溶性りん酸(S-P₂O₅)(%(質量分率))

$$=A \times (141.945 / (2 \times 30.974))$$

$$=A \times 2.2914$$

A: 分析試料中のりん(P)%(質量分率)

注(4) 真空紫外領域の波長であるため、分光器等を十分な真空状態とする、又は不活性ガスパージを十分行うこと。

- (5) 検量線用標準液または検量線用空試験液の容量の 1/9 容量の内標準を同時に導入する。試料溶液と内標準液を同時に導入しない場合は、c)2)の操作において 10 mL のベリリウム標準液(Be 100 µg/mL)を加える。
- (6) 家庭園芸用肥料などで可溶性りん酸含有量が低い場合は、採取量を 25 mL とする。

備考 6. 真度の評価のため、肥料(20点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 5.5%(質量分率)～53.7%(質量分率))及びバナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=0.1415+1.010x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。

精度の評価のため、化成肥料A、過りん酸石灰及び化成肥料Bを用いた日を変えての分析結果について、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 可溶性りん酸の日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	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⁾ (%)
化成肥料A	5	53.49	0.37	0.7	0.41	0.8
過りん酸石灰	5	18.95	0.37	1.9	0.38	2.0
化成肥料B	5	5.43	0.06	1.2	0.07	1.3

- 1) 2点併行分析を実施した日数
- 2) 平均値(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) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.108~114, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 加藤公栄, 高橋佐貴子, 白井裕治: 吸光度分析による窒素, りん酸及びほう素試験法の妥当性確認 — 検量線の評価—, 肥料研究報告, 2, 137~144 (2009)

- 3) 清水 昭, 阿部 進: 可溶性りん酸試験法の性能調査 –バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法–, 肥料研究報告, **5**, 180~189 (2012)
- 4) 平原稔夫, 阿部 進, 恵智正宏: りん酸試験法の性能調査 –共同試験成績–, 肥料研究報告, **12**, 94~108 (2019)
- 5) 青山恵介: ICP-OES を用いた肥料中の可溶性りん酸の分析法の開発, 肥料研究報告, **15**, 24~32 (2022)

(5) 可溶性りん酸試験法フローシート 肥料中の可溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

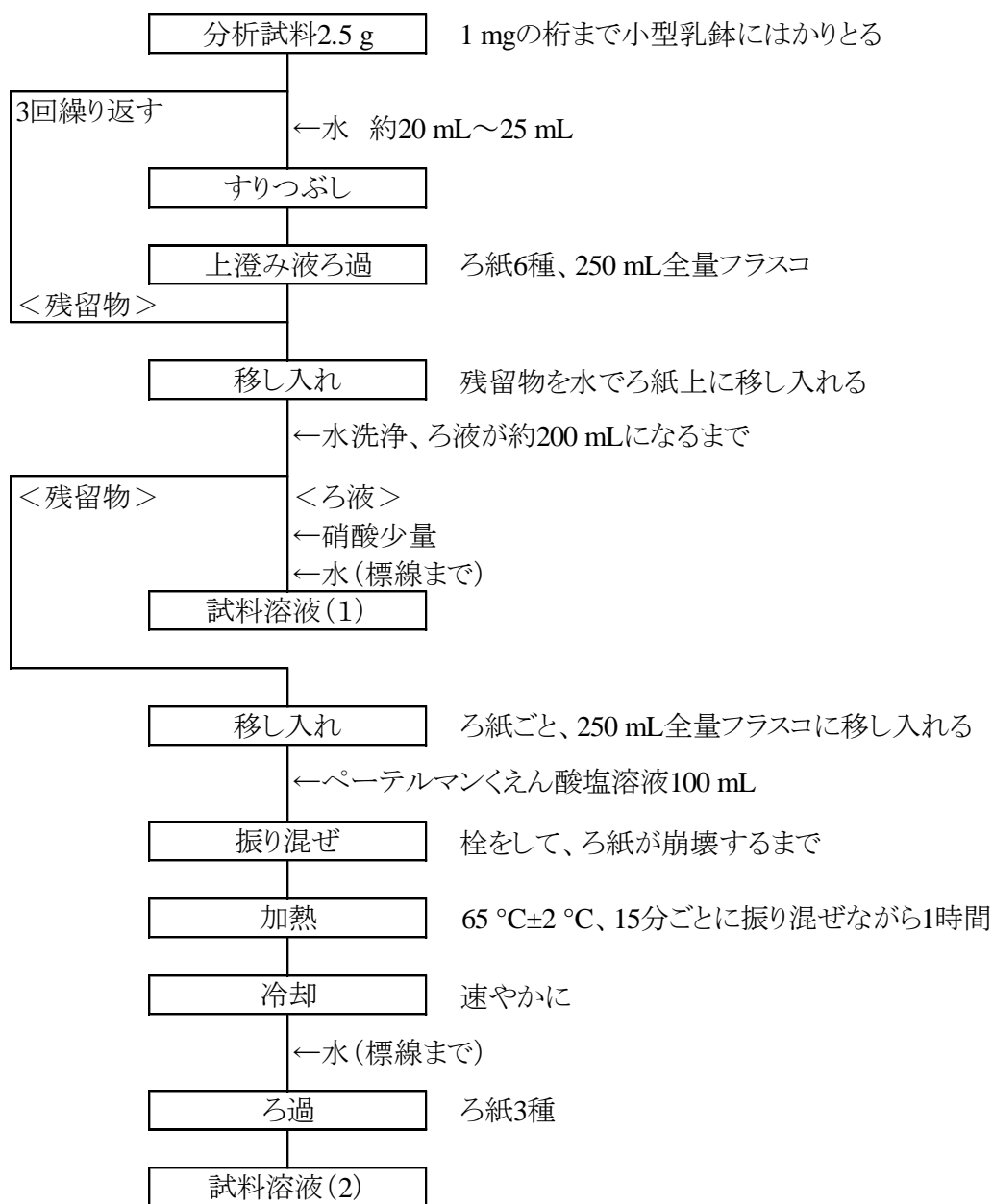


図1 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作)

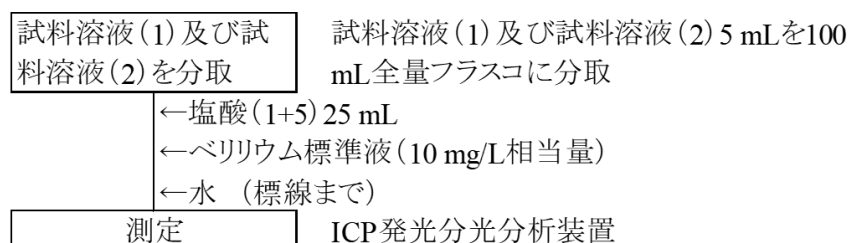


図2 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート(測定操作)

4.2.3 く溶性りん酸

4.2.3.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法

(1) 概要

この試験法は亜りん酸等の硝酸による加水分解では発色しない物質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 4.2.3.a-2018 又は C-P.a-2 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、硝酸(1+1)を加えて加熱し、非オルトリン酸をオルトリン酸イオンに加水分解し、バナジン(V)酸アンモニウム、七モリブデン酸六アンモニウム及び硝酸と反応して生ずるりんバナドモリブデン酸塩の吸光度を測定し、分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性りん酸(く溶性りん酸(C-P₂O₅))を求める。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) **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。
- 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) **発色試薬溶液**⁽¹⁾⁽²⁾: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽³⁾ 1.12 g を水に溶かし、硝酸 150 mL を加えた後、JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物⁽⁴⁾ 50 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする⁽⁵⁾。
- d) **りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL)**⁽¹⁾: JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 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、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。
- e) **りん酸標準液(P₂O₅ 0.5 mg/mL)**⁽¹⁾: りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL) 50 mL を 1000 mL 全量フラスコにとり、硝酸 2 mL～3 mL を加え、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) 肥料分析法(1992年版)の b 試薬液に対応する。
- (3) 肥料分析法(1992年版)のメタバナジン酸アンモニウムに対応する。
- (4) 肥料分析法(1992年版)のモリブデン酸アンモニウムに対応する。
- (5) 褐色瓶に入れて保存する。ただし、この試薬液は長期間の保存に耐えない。

備考 1. c) の発色試薬溶液は、次の方法で調製しても良い。

JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽³⁾ 2.24 g を水に溶かし、硝酸 300 mL を加え、水を加えて 1000 mL とする。別に、JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物⁽⁴⁾ 100 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする。使用時にこれらの溶液を等量ずつ混合する。

備考 2. (2) のりん酸標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。この場合、検量線用りん標準液の濃度(P)又は(4.3)で得られた測定値(P)に換算係数(2.2914)を乗じて分析試料中のく溶性りん酸(C-P₂O₅)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り混ぜ恒温水槽。
- 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

コを毎分 30 回転～40 回転で上下転倒して回転させられるもの。

- ab) **水平往復振り混ぜ恒温水槽**: 30 °C±1 °C に調節でき、振り混ぜラック等を用いて 250 mL 全量フラスコを水面に対して垂直に入れた状態で毎分 160 往復(振幅 25 mm～40 mm)で水平往復振り混ぜさせられるもの。
- b) **ホットプレート**: 表面温度 250 °C まで調節可能なもの。
- c) **分光光度計**: JIS K 0115 に規定する分光光度計。

(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⁽⁶⁾、毎分 30 回転～40 回転(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(6) 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 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) 水平往復振り混ぜ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⁽⁷⁾に入れる。
- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え⁽⁶⁾、毎分 160 往復(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(7) 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 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。

備考 5. 副産りん酸肥料等において、(4.1.1)d)及び(4.1.2)d)の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合、(4.1.1)a)及び(4.1.2)a)の操作の「分析試料 1 g」を「分析試料 0.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

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。

備考 7. (4.1.1)d)及び(4.1.2)d)の試料溶液が着色して定量に影響がある場合は、その試料溶液の一定量を 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸(1+1)数滴を加えて酸性とし、活性炭 0.1 g 以下を加える。少時放置した後、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過する。ろ液を(4.2)a)の試料溶液とする。なお、活性炭に含まれるりんが溶出して定量値に影響を及ぼすことがあるので、空試験を実施する必要がある。

(4.2) **発色** 発色は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量 (P_2O_5 として 0.5 mg～6 mg 相当量で、くえん酸溶液 17 mL 相当量以下)を 100 mL 全量フラスコにとる。
- b) くえん酸溶液が 17 mL 相当量になるよう同溶液を加える。
- c) 硝酸(1+1) 4 mL を加え⁽⁸⁾、加熱して煮沸する⁽⁹⁾。
- d) 冷却した後、適量の水を加える⁽¹⁰⁾。
- e) 発色試薬溶液 20 mL を加え、更に標線まで水を加えた後、約 30 分間放置する。

備考 8. a)の操作で使用する全量フラスコは、りん酸発色操作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。

注(8) 硝酸(1+1)を加えることによって溶液が濁る場合は、e)の操作を行った後、遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離⁽¹¹⁾する。

(9) 非オルトリン酸を含有しない場合は、煮沸の操作を行わなくても良い。

(10) 水を加えないと、発色試薬溶液を加えた際に沈殿物を生ずる場合がある。

(11) 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。

(4.3) **測定** 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

a) **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長：420 nm

b) **検量線の作成**

- 1) りん酸標準液 (P_2O_5 0.5 mg/mL) 1 mL～12 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。
- 2) くえん酸溶液 17 mL を加え、硝酸(1+1) 4 mL を加え、更に適量の水を加え⁽¹⁰⁾、(4.2) e)と同様の操作を行って P_2O_5 0.5 mg/100 mL～6 mg/100 mL の検量線用りん酸標準液とする。
- 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) 検量線用空試験液を対照として検量線用りん酸標準液の波長 420 nm の吸光度を測定する⁽¹²⁾。
- 5) 検量線用りん酸標準液のりん酸濃度と吸光度との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) (4.2) e)の溶液について、b) 4)と同様の操作を行って吸光度を測定する⁽¹²⁾。
- 2) 検量線からりん酸 (P_2O_5) 量を求め、分析試料中のく溶性りん酸 (C- P_2O_5) を算出する。

注(12) 発色試薬溶液を加えた後、2 時間以内に測定する。

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、く溶性りん酸 (C- P_2O_5) 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 96.6 %～103.4 % 及び 102.0 %～103.8 % 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。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0.03%(質量分率)及び液状肥料で0.01%(質量分率)程度と推定された。

表1 く溶性りん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⁾ (%)
加工りん酸肥料	11(0)	42.29	0.14	0.3	0.37	0.9
熔成りん肥	9(2)	20.72	0.21	1.0	0.24	1.2
化成肥料1	11(0)	10.77	0.12	1.1	0.18	1.7
化成肥料2	10(1)	4.15	0.02	0.5	0.03	0.8
化成肥料3	11(0)	1.58	0.02	1.2	0.03	1.9

- | | |
|-----------------------------|---------------|
| 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 | |

表2 肥料認証標準物質のく溶性りん酸の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準 物質の名称	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)	s_R ⁸⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁹⁾ (%)
FAMIC-A-10	11(1)	10.05	0.05	0.5	0.05	0.5	0.13	1.3
FAMIC-A-13	10(0)	10.79	0.08	0.7	0.08	0.8	0.09	0.8

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

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.108~114, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 加藤公栄, 高橋佐貴子, 白井裕治: 吸光度分析による窒素, りん酸及びほう素試験法の妥当性確認 — 検量線の評価 —, 肥料研究報告, **2**, 137~144 (2009)
- 3) 須永善行, 杉村 靖, 吉田一郎, 小西範英: りん酸試験法の性能調査 — バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法 —, 肥料研究報告, **5**, 167~179 (2012)
- 4) 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)
- 5) 平原稔夫, 阿部 進, 恵智正宏: りん酸試験法の性能調査 — 共同試験成績 —, 肥料研究報告, **12**, 94~108 (2019)

(5) く溶性りん酸試験法フローシート 肥料中のく溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

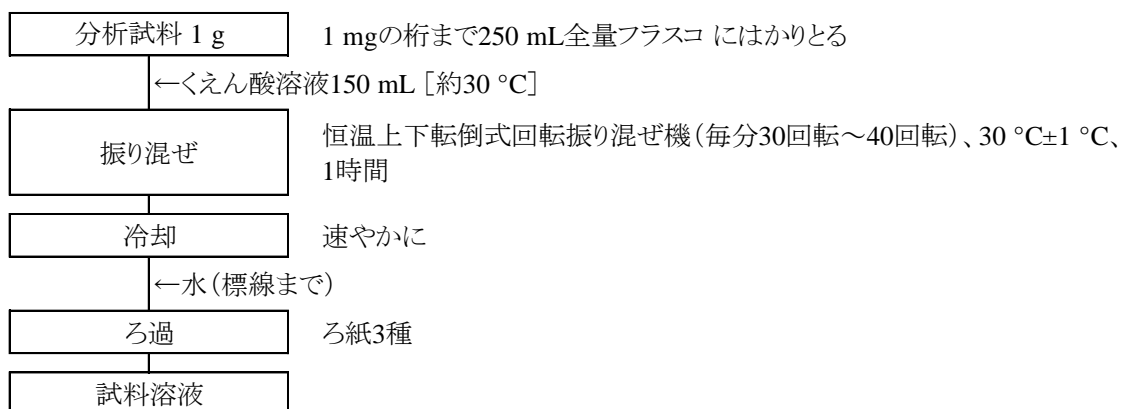


図1-1 肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

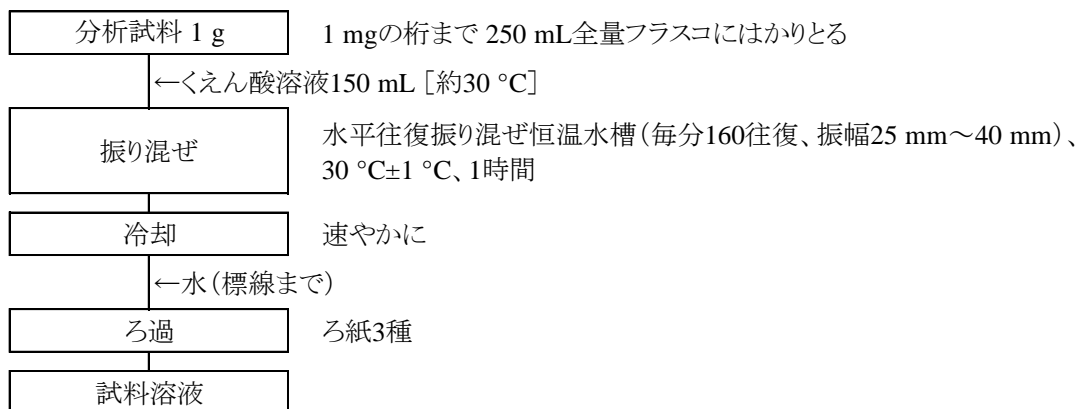


図1-2 肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

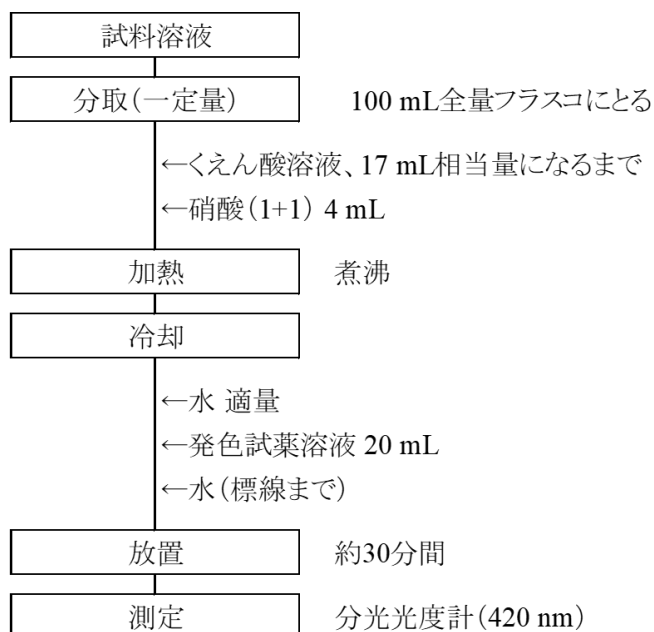


図2 肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート(発色及び測定操作)

4.2.3.b バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法(亜りん酸又はその塩を含む肥料)

(1) 概要

この試験法は亜りん酸又はその塩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 4.2.3.b-2018 又は C-P.b-2 とする。

くえん酸溶液を分析試料に加えて抽出し、塩酸-硝酸を加えて加熱し、亜りん酸イオンをオルトリン酸イオンに酸化し、バナジン(V)酸アンモニウム、七モリブデン酸六アンモニウム及び硝酸と反応して生ずるりんバナドモリブデン酸塩の吸光度を測定し、分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性りん酸(く溶性りん酸(C-P₂O₅))を求める。なお、この試験法の性能は備考 7 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) 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) 発色試薬溶液⁽¹⁾⁽²⁾: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽³⁾ 1.12 g を水に溶かし、硝酸 150 mL を加えた後、JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物⁽⁴⁾ 50 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする⁽⁵⁾。
- e) りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105°C±2°C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 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、硝酸 2 mL~3 mL を加え、標線まで水を加える。
- f) りん酸標準液(P₂O₅ 0.5 mg/mL)⁽¹⁾: りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL) 50 mL を 1000 mL 全量フラスコにとり、硝酸 2 mL~3 mL を加え、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) 肥料分析法(1992年版)の b 試薬液に対応する。
- (3) 肥料分析法(1992年版)のメタバナジン酸アンモニウムに対応する。
- (4) 肥料分析法(1992年版)のモリブデン酸アンモニウムに対応する。
- (5) 褐色瓶に入れて保存する。ただし、この試薬液は長期間の保存に耐えない。

備考 1. d)の発色試薬溶液は、次の方法で調製しても良い。

JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽³⁾ 2.24 g を水に溶かし、硝酸 300 mL を加え、水を加えて 1000 mL とする。別に、JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物⁽⁴⁾ 100 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする。使用時にこれらの溶液を等量ずつ混合する。

備考 2. (2)のりん酸標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。この場合、検量線用りん標準液の濃度(P)又は(4.3)で得られた測定値(P)に換算係数(2.2914)を乗じて分析試料中のく溶性りん酸(C-P₂O₅)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り混ぜ恒温水槽。
- 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

コを毎分 30 回転～40 回転で上下転倒して回転させられるもの。

- ab) **水平往復振り混ぜ恒温水槽**: 30 °C±1 °C に調節でき、振り混ぜラック等を用いて 250 mL 全量フラスコを水面に対して垂直に入れた状態で毎分 160 往復(振幅 25 mm～40 mm)で水平往復振り混ぜさせられるもの。
- b) **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250 °Cにできるようにしたもの。
- c) **分光光度計**: JIS K 0115 に規定する分光光度計。

(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⁽⁶⁾、毎分 30 回転～40 回転(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(6) 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 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) 水平往復振り混ぜ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⁽⁷⁾に入れる。
- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え⁽⁶⁾、毎分 160 往復(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(7) 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 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。

備考 5. 副産りん酸肥料等において、(4.1.1)d)及び(4.1.2)d)の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合には、(4.1.1)a)及び(4.1.2)a)の操作の「分析試料 1 g」を「分析試料 0.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

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) **発色** 発色は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(25 mL まで、P₂O₅として 0.5 mg～6 mg 相当量)を 100 mL～200 mL トールビーカーにとる。

- b) 塩酸 3 mL 及び硝酸 1 mL を加える。
- c) トールビーカーを時計皿で覆い⁽⁸⁾、200 °C～250 °C のホットプレート又は砂浴上で加熱し、液量が約 2 mL⁽⁹⁾になるまで濃縮する。
- d) 放冷後、水で 100 mL 全量フラスコに移し入れる⁽¹⁰⁾。
- e) くえん酸溶液が 17 mL 相当量になるように同溶液を加え、更に硝酸(1+1)2 mL を加える。
- f) 発色試薬溶液 20 mL を加え、更に標線まで水を加えた後、約 30 分間放置する。

注(8) 加熱時に泡が生じているときは飛沫が飛ぶことがあるので時計皿は取らない。

(9) 事前に 100 mL～200 mL トールビーカーに 2 mL の水を入れ、その量を確認しておくとい。

(10) 移し入れる操作後の溶液量は 50 mL 程度までとする。

(4.3) 測定 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

a) 分光光度計の測定条件 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長：420 nm

b) 検量線の作成

- 1) りん酸標準液(P₂O₅ 0.5 mg/mL) 1 mL～12 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。
- 2) くえん酸溶液 17 mL を加え、硝酸(1+1)4 mL を加え、更に適量の水を加える⁽¹¹⁾。(4.2 f)と同様の操作を行って P₂O₅ 0.5 mg/100 mL～6 mg/100 mL の検量線用りん酸標準液とする。
- 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) 検量線用空試験液を対照として検量線用りん酸標準液の波長 420 nm の吸光度を測定する⁽¹²⁾。
- 5) 検量線用りん酸標準液のりん酸濃度と吸光度との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) (4.2 f)の溶液について、b)4)と同様の操作を行って吸光度を測定する⁽¹²⁾。
- 2) 検量線からりん酸(P₂O₅)量を求め、分析試料中のく溶性りん酸(C-P₂O₅)を算出する。

注(11) 水を加えないと、発色試薬溶液を加えた際に沈殿物を生ずる場合がある。

(12) (4.2 f)の操作で発色試薬溶液を加えた後、2 時間以内に測定する。

備考 7. 真度の評価のため、く溶性りん酸として 1.03 % (質量分率)～51.40 % (質量分率)相当量を含む固形肥料(10 点)を用いて添加回収試験を実施した結果、平均回収率は 99 %～100 %であった。

精度の評価のため、固形の調製試料を用いた日を変えての分析結果について、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 0.05 % (質量分率)程度と推定された。

表1 く溶性りん酸の日を変えた試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度	
			s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
			(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
調製試料1	5	51.01	0.12	0.2	0.16	0.3
調製試料2	5	2.57	0.01	0.6	0.03	1.1

- 1) 2点併行分析を実施した日数
 2) 平均値(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

表2 く溶性りん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⁾ (%)
化成肥料1	11(1)	17.71	0.07	0.4	0.19	1.1
化成肥料2	12(0)	5.08	0.08	1.6	0.17	3.3
吸着複合肥料	11(1)	14.32	0.06	0.4	0.18	1.2
試葉	11(1)	50.89	0.14	0.3	0.57	1.1

- 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) 廣井利明, 山西正将: 亜りん酸(塩)を含む固形肥料中のりん酸の測定 —く溶性りん酸試験法の改良—, 肥料研究報告, **9**, 43~58 (2016)
- 2) 山西正将, 廣井利明, 高津文香: 亜りん酸(塩)を含む固形肥料中のりん酸の測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **9**, 59~68 (2016)
- 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)

(5) 亜りん酸等を含む肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート 亜りん酸等を含む肥料中のく溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

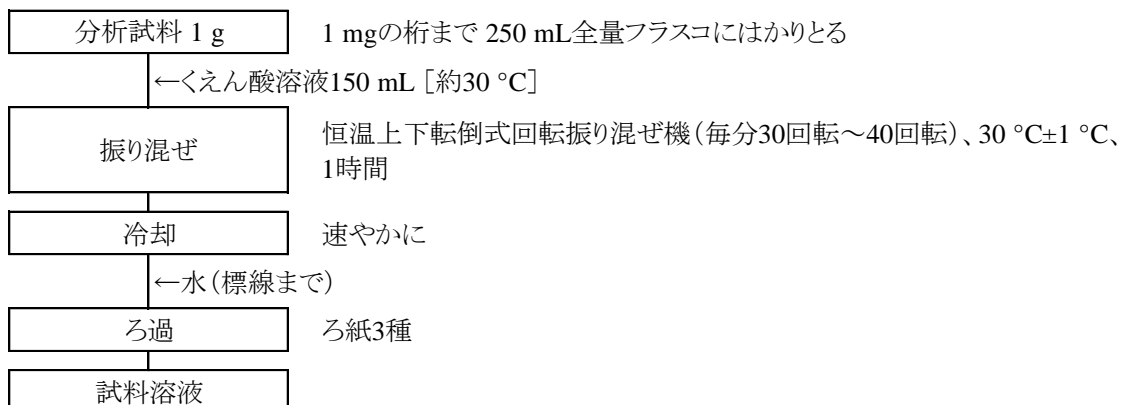


図1-1 亜りん酸等を含む肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

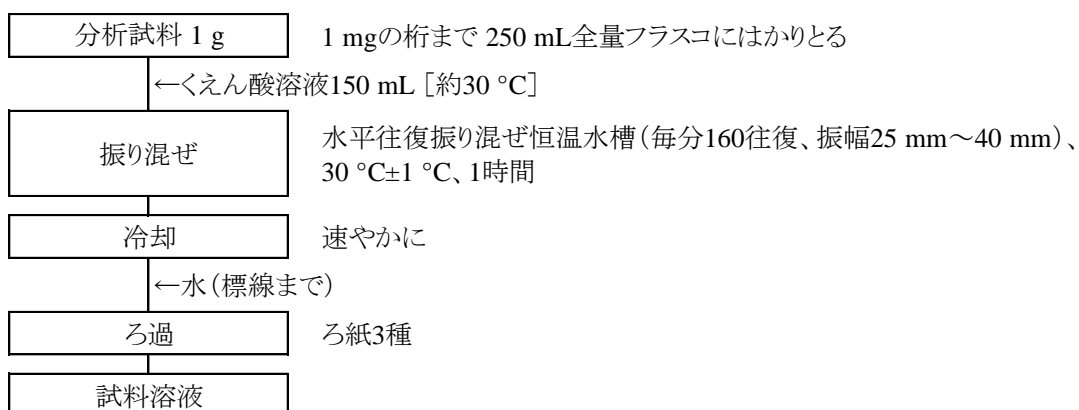


図1-2 亜りん酸等を含む肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

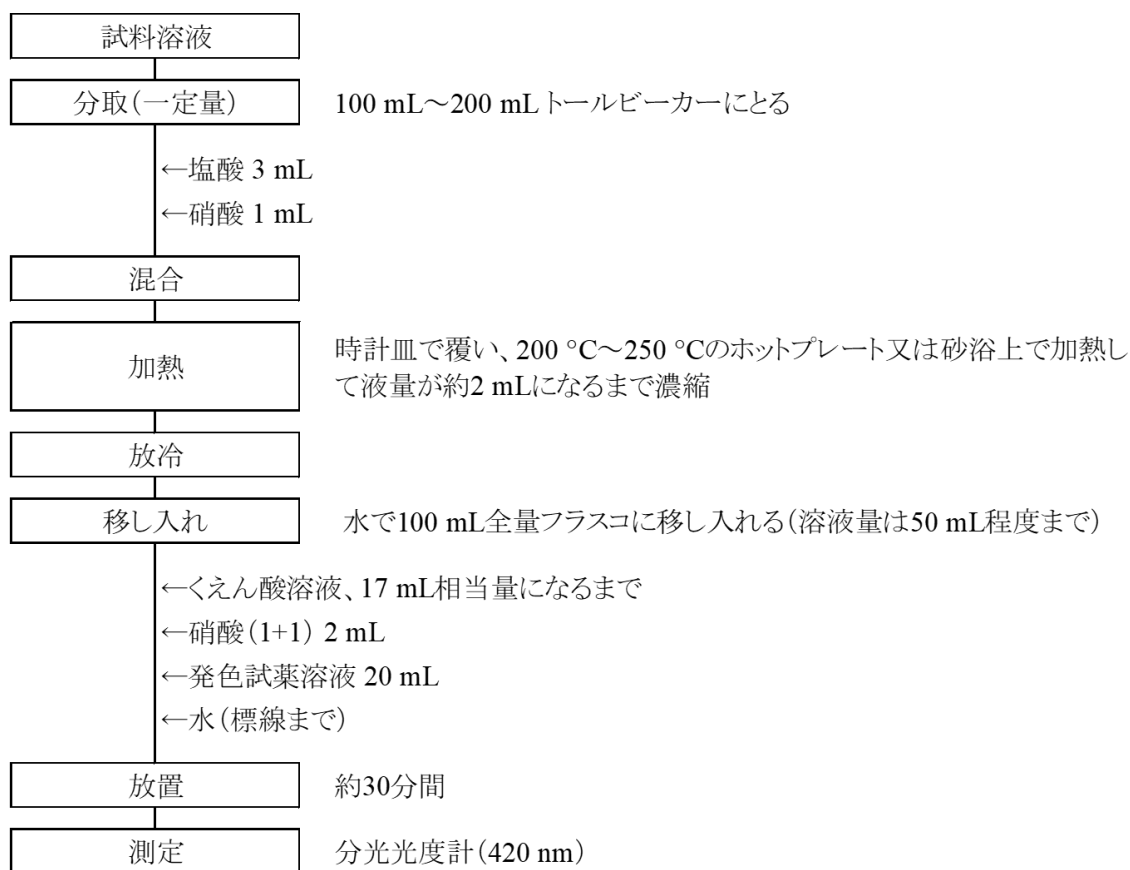


図2 亜りん酸等を含む肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート(発色及び測定操作)

4.2.3.c キノリン重量法

(1) 概要

この試験法は珪りん酸等を含有しない肥料に適用する。比較的りん酸含有量の高い肥料に適する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.2.3.c-2017 又は C-P.c-1 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、硝酸及び水を加えて加熱し、非オルトリン酸をオルトリン酸イオンに加水分解し、キノリン、モリブデン酸及び硝酸と反応して生ずるりんモリブデン酸キノリニウムの質量を測定し、分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性りん酸(く溶性りん酸(C-P₂O₅))を求める。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **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。
- 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) **モリブデン酸ナトリウム溶液**: モリブデン酸ナトリウム二水和物 70 g を水 150 mL に溶かす。
- d) **キノリン溶液**: JIS K 8279 に規定するキノリン 5 mL を硝酸 35 mL 及び水 100 mL の混合溶液に加える。
- e) **キモシアク溶液**: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 60 g を硝酸 85 mL 及び水 150 mL の混合溶液に加え溶かす。モリブデン酸ナトリウム溶液の全量を徐々に加えて混合する。溶液をかき混ぜながらキノリン溶液の全量を徐々に加える。一夜放置した後、ろ紙 3 種で全量をろ過する。JIS K 8034 に規定するアセトン 280 mL を加え、更に水を加えて 1000 mL とする。

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) **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 全量フラスコを毎分 30 回転～40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
- b) **水浴**: 60 °C～65 °C に調節できるもの。
- c) **乾燥器**: 220 °C±5 °C に調節できるもの。
- d) **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 220 °C±5 °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⁾、毎分 30 回転～40 回転(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. 副産りん酸肥料又はそれを含む肥料において、d)の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合、

a)の操作の「分析試料 1 g」を「分析試料 0.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

備考 3. 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) 試料溶液の一定量(P_2O_5 として 10 mg~30 mg 相当量)を 300 mL トールビーカーにとる。
- b) 硝酸 5 mL を加え、水を加えて約 80 mL とする。
- c) 時計皿で覆い、約 3 分間煮沸した後、時計皿及びトールビーカーの内壁を水で洗い、水を加えて約 100 mL とする。
- d) 直ちに、キモシアク溶液 50 mL を加え、60 °C~65 °C の水浴中で時々かき混ぜながら約 15 分間加熱してりんモリブデン酸キノリニウムの沈殿を生成させる。
- e) 時々かき混ぜながら室温まで放冷後、るつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、トールビーカーを水で 3 回洗浄して沈殿を全てるつぼ形ガラスろ過器中に移し入れ、更に水で 7 回~8 回洗浄する。
- f) 沈殿をるつぼ形ガラスろ過器とともに乾燥器に入れ、220 °C \pm 5 °C で約 30 分間加熱する。
- g) 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。
- h) 放冷後、る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。
- i) 次の式によって分析試料中のく溶性りん酸(C- P_2O_5)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中のく溶性りん酸(C-}P_2O_5\text{)(\% (質量分率))} \\ & = A \times 0.03207 \times (V_1/V_2) \times (1/W) \times 100 \end{aligned}$$

A : h)における沈殿の質量(g)

W : 分析試料の質量(1 g)

V_1 : 試料溶液の定容量(250 mL)

V_2 : a)における試料溶液の分取量(mL)

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.98~106, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) く溶性りん酸試験法フローシート 肥料中のく溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

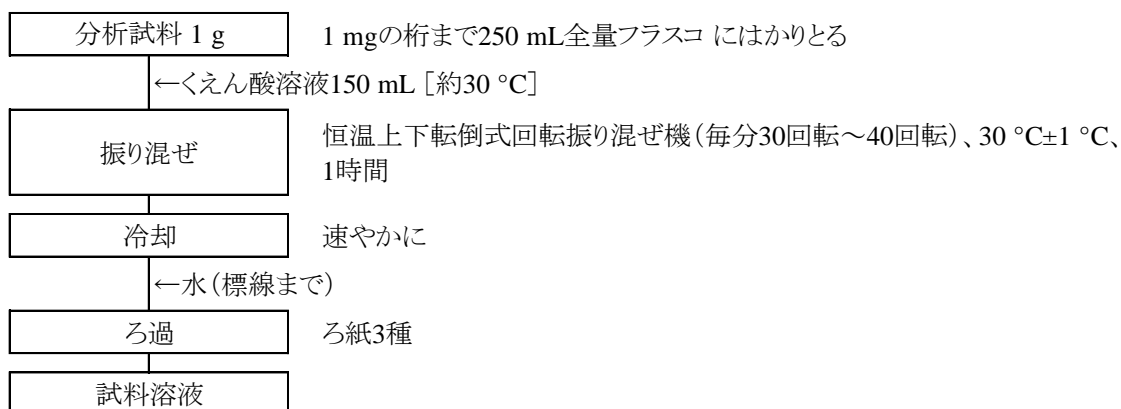


図1 肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作)

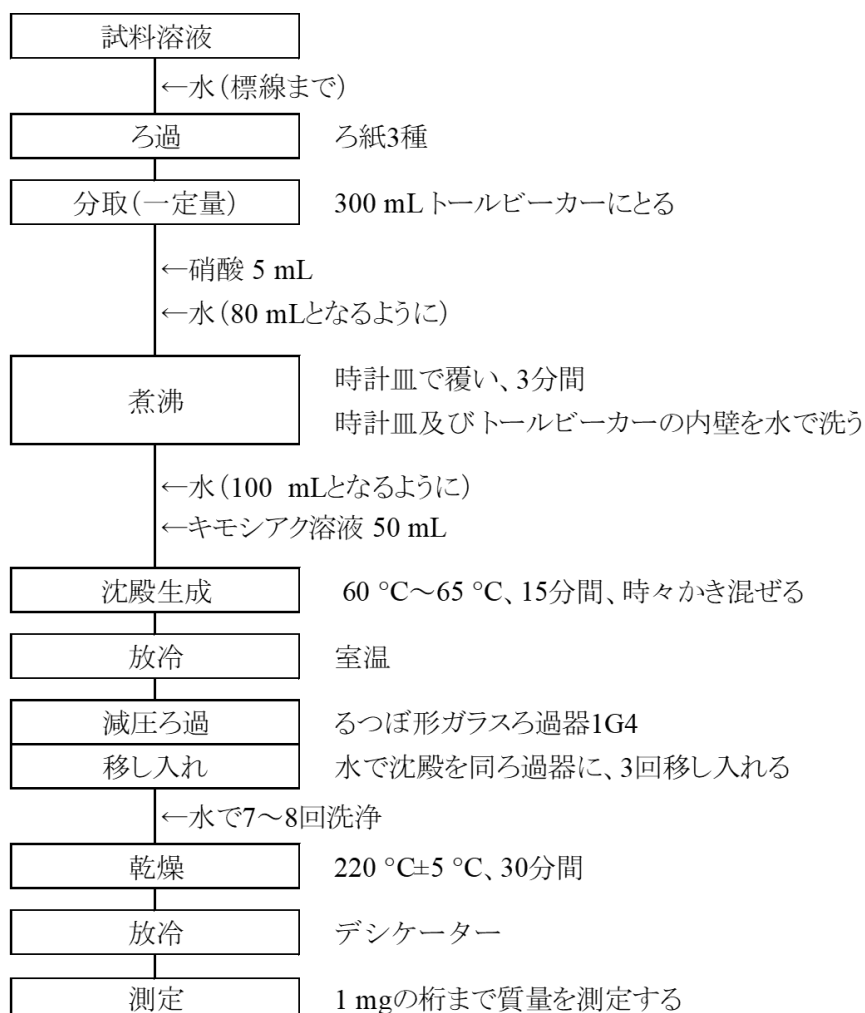


図2 肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート(測定操作)

4.2.3.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。なお、亜りん酸塩を含む肥料にも適用できる。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.2.3.d-2018 又は C-P.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、りんを波長 178.287 nm で測定して分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性りん酸(く溶性りん酸(C-P₂O₅))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) りん標準液(P 1000 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 1000 µg/mL)。
- e) りん標準液(P 50 µg/mL)⁽¹⁾: りん標準液(P 1000 µg/mL) 5 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) 検量線用りん標準液(P 20 µg/mL~200 µg/mL)⁽¹⁾: りん標準液(P 1000 µg/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) 検量線用りん標準液(P 1 µg/mL~10 µg/mL)⁽¹⁾: りん標準液(P 50 µg/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。
- h) 検量線用空試験液⁽¹⁾: e)~g)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)のりん標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 100 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。

備考 2. 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り混ぜ恒温水槽。
- 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毎分 30 回転~40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
- bb) 水平往復振り混ぜ恒温水槽: 30 °C±1 °C に調節でき、振り混ぜラック等を用いて 250 mL 全量フラスコを水面に対して垂直に入れた状態で毎分 160 往復(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⁾、毎分 30 回転～40 回転(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 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) **水平往復振り混ぜ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⁾、毎分 160 往復(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 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。

備考 5. 副産りん酸肥料等において、(4.1.1)d)及び(4.1.2)d)の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合、(4.1.1)a)及び(4.1.2)a)の操作の「分析試料 1 g」を「分析試料 0.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

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: 178.287 nm⁽⁴⁾

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用りん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 178.287 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用りん標準液及び検量線用空試験液のりん濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液の一定量を 100 mL 全量フラスコにとり、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を読み取る。
- 3) 検量線からりん濃度を求め、分析試料中のりん濃度(P)を算出する。
- 4) 次の式によってく溶性りん酸(C-P₂O₅)を算出する。

分析試料中のく溶性りん酸(C-P₂O₅) (%(質量分率))

$$=A \times (141.945 / (2 \times 30.974))$$

$$=A \times 2.2914$$

A: 分析試料中のりん(P) (%(質量分率))

注(4) 真空紫外領域の波長であるため、分光器等を十分な真空状態とする、又は不活性ガスパージを十分行うこと。

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、加工りん酸肥料(2 点)、化成肥料(12 点)、家庭園芸用複合肥料(1 点)、混合堆肥複合肥料(2 点)、混合りん酸肥料(2 点)、指定配合肥料(4 点)、配合肥料(5 点)、副産複合肥料(1 点)、副産りん酸肥料(2 点)、有機化成肥料(1 点)及び溶成りん肥(1 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 1.74 %(質量分率)～49.04 %(質量分率))及びバナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.0027 + 1.001x$ であり、その相関係数(r)は 1.000 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、0.260 %(質量分率)～49.99 %(質量分率)の添加レベルでの平均回収率は 96.3 %～100.8 %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た日を変えての分析結果について、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 0.01 %(質量分率)程度と推定された。

表1 く溶性りん酸の日を変えた試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	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⁾ (%)
化成肥料	7	20.90	0.13	0.6	0.18	0.9
配合肥料	7	6.44	0.06	0.9	0.06	1.0

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(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) 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)
- 3) 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) く溶性りん酸試験法フローシート 肥料中のく溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

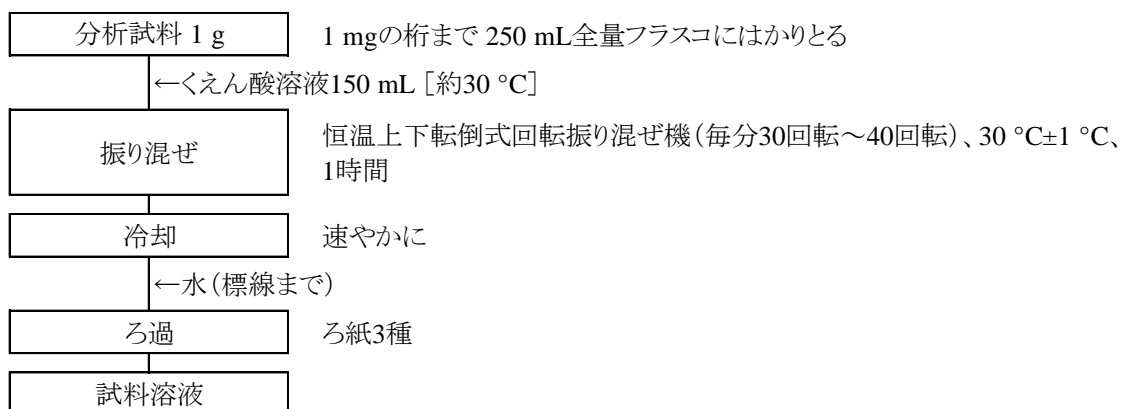


図1-1 肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

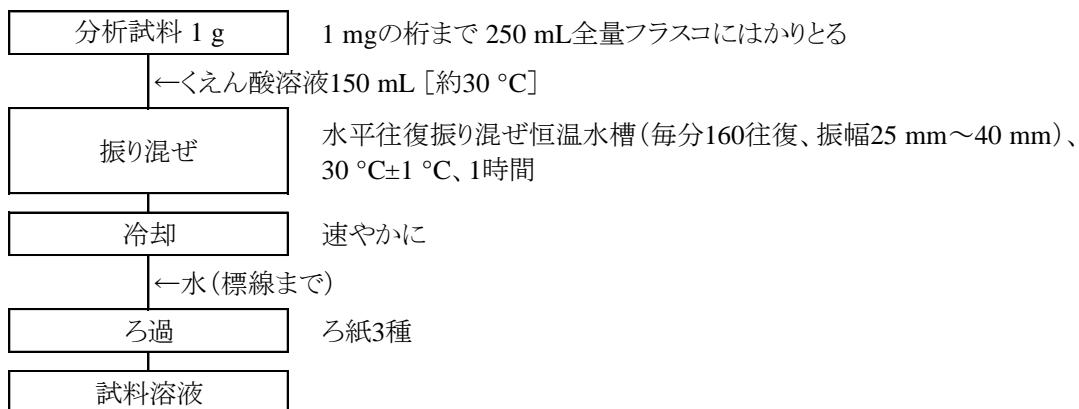


図1-2 肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

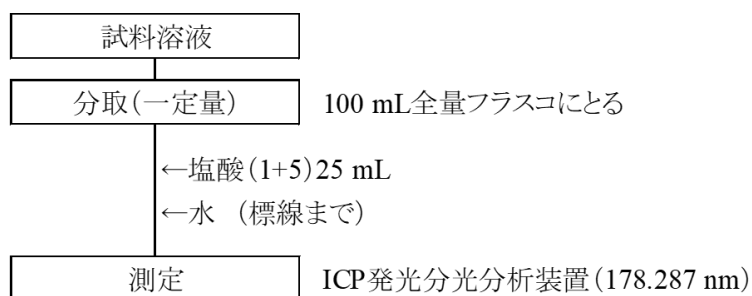


図2 肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート(測定操作)

4.2.4 水溶性りん酸

4.2.4.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法

(1) 概要

この試験法は亜りん酸等の硝酸による加水分解では発色しない物質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 4.2.4.a-2017 又は W-P.a-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、硝酸(1+1)を加えて加熱し、非オルトリン酸をオルトリン酸イオンに加水分解し、バナジン(V)酸アンモニウム、七モリブデン酸六アンモニウム及び硝酸と反応して生ずるりんバナドモリブデン酸塩の吸光度を測定し、分析試料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)を求める。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) **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。
- b) **アンモニア水**: JIS K 8085 に規定する特級(NH₃ 28 % (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- c) **発色試薬溶液**⁽¹⁾⁽²⁾: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽³⁾ 1.12 g を水に溶かし、硝酸 250 mL を加えた後、JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物⁽⁴⁾ 27 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする⁽⁵⁾。
- d) **フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)**: JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- e) **りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL)**⁽¹⁾: JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 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、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。
- f) **りん酸標準液(P₂O₅ 0.5 mg/mL)**⁽¹⁾: りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL) 50 mL を 1000 mL 全量フラスコにとり、硝酸 2 mL～3 mL を加え、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) 肥料分析法(1992 年版)の a 試薬液に対応する。
- (3) 肥料分析法(1992 年版)のメタバナジン酸アンモニウムに対応する。
- (4) 肥料分析法(1992 年版)のモリブデン酸アンモニウムに対応する。
- (5) 褐色瓶に入れて保存する。

備考 1. (2)のりん酸標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。この場合、検量線用りん標準液の濃度(P)又は(4.3)で得られた測定値(P)に換算係数(2.2914)を乗じて分析試料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)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り混ぜ機。
- aa) **上下転倒式回転振り混ぜ機**: 250 mL～500 mL 全量フラスコを毎分 30 回転～40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
- ab) **垂直往復振り混ぜ機**: フラスコ用アダプターを用いて 250 mL 全量フラスコを毎分 300 往復(振幅 40

mm)で垂直往復振り混ぜさせられるもの。

- b) **ホットプレート**: 表面温度 250 °C まで調節可能なもの。
- c) **分光光度計**: JIS K 0115 に規定する分光光度計。

(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

(4.1.1.1) 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、毎分 30 回転～40 回転で約 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 2. (4.1.1.1) 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 3. (4.1.1.1) 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。

(4.1.1.2) 垂直往復振り混ぜ機を用いる場合

- 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、毎分 300 往復(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 4. (4.1.1.2) 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。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g⁽⁶⁾ 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(6) 家庭園芸用肥料などでりん酸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 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. (4.1.1.1) d)、(4.1.1.2) d) 及び(4.1.2) d) の試料溶液が着色して定量に影響がある場合は、その試料溶液の一定量を 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸(1+1)数滴を加えて酸性とし、活性炭 0.1 g 以下を加える。少時放置した後、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過する。ろ液を(4.2) a) の試料溶液とする。なお、活性炭に含まれるりんが溶出して定量値に影響を及ぼすことがあるので、空試験を実施する必要がある。

(4.2) **発色** 発色は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(P_2O_5 として 0.5 mg~6 mg 相当量)を 100 mL 全量フラスコにとる。
- b) 硝酸(1+1) 4 mL を加え⁽⁷⁾、加熱して煮沸する⁽⁸⁾。
- c) 冷却した後、フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL) 1 滴~2 滴を加え、溶液の色が淡い赤紫色になるまでアンモニア水(1+1)を加えて中和する。
- d) 溶液の淡い赤紫色が消失するまで硝酸(1+10)を加えて微酸性とし、適量の水を加える⁽⁹⁾。
- e) 発色試薬溶液 20 mL を加え、更に標線まで水を加えた後、約 30 分間放置する⁽⁷⁾。

備考 7. a)の操作で使用する全量フラスコは、りん酸発色操作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。

注(7) 硝酸(1+1)を加えることによって溶液が濁る場合は、e)の操作を行った後、遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離⁽¹⁰⁾する。

(8) 非オルトリン酸を含有しない場合は、b)の操作を行わなくても良い。

(9) 水を加えないと、発色試薬溶液を加えた際に沈殿物を生ずる場合がある。

(10) 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。

(4.3) 測定 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

a) **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長: 420 nm

b) **検量線の作成**

- 1) りん酸標準液(P_2O_5 0.5 mg/mL) 1 mL~12 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。
- 2) 適量の水を加え⁽⁹⁾、(4.2)e)と同様の操作を行って P_2O_5 0.5 mg/100 mL~6 mg/100 mL の検量線用りん酸標準液とする。
- 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) 検量線用空試験液を対照として検量線用りん酸標準液の波長 420 nm の吸光度を測定する⁽¹¹⁾。
- 5) 検量線用りん酸標準液のりん酸濃度と吸光度との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) (4.2)e)の溶液について、b)4)と同様の操作を行って吸光度を測定する⁽¹¹⁾。
- 2) 検量線からりん酸(P_2O_5)量を求め、分析試料中の水溶性りん酸(W- P_2O_5)を算出する。

注(11) (4.2)e)の操作で発色試薬溶液を加えた後、6 時間以内に測定する。

備考 8. (4.2)a)の操作の後、ペーテルマンくえん酸塩溶液 2 mL を加えて、4.2.2.a)の(4.2)c)~(4.3)の操作(肥料分析法(1992年版)の b 試薬液を使用)を行い、別の可溶性りん酸の測定液と同時に測定することもできる。

(4.2)a)の操作の後、くえん酸溶液 17 mL を加えて、4.2.3.a)の(4.2)c)~(4.3)の操作(肥料分析法(1992年版)の b 試薬液を使用)を行い、別のく溶性りん酸の測定液と同時に測定することもできる。

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、水溶性りん酸(W- P_2O_5)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 100.5%~101.2%及び 99.0%~101.7%であった。肥料(12点)を用いて垂直往復振り混ぜ機による抽出の測定値(y_i :0.292%(質量分率)~40.40%(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 $y=-0.041+0.999x$ であり、その相関係数(r)は 1.000 であった。液状肥料(12点)を用いて簡易抽出の測定値(y_i : 1.92%(質量分率)~12.21%(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 $y=0.005+1.005x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 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)を用いた日を変えての分析結果について、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 0.03%(質量分率)及び液状肥料で 0.004%(質量分率)程度と推定された。

表1-1 水溶性りん酸の日を変えた試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	日数 ¹⁾ T	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⁾ (%)
指定配合肥料	7	13.77	0.03	0.2	0.06	0.5
化成肥料	7	1.19	0.01	0.5	0.01	0.5

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(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

表1-2 水溶性りん酸の日を変えた試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	日数 ¹⁾ T	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⁾ (%)
液状複合肥料1	7	12.19	0.02	0.2	0.05	0.4
液状複合肥料2	7	2.88	0.01	0.2	0.02	0.5

脚注は表1-1参照

表2 水溶性りん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⁾ (%)
化成肥料1	11(0)	48.43	0.26	0.5	0.34	0.7
重過りん酸石灰	11(0)	36.21	0.29	0.8	0.47	1.3
化成肥料2	11(0)	12.67	0.14	1.1	0.25	2.0
化成肥料3	10(1)	2.82	0.02	0.6	0.05	1.7
化成肥料4	11(0)	0.91	0.01	1.4	0.07	7.2

- 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

表3 肥料認証標準物質の水溶性りん酸の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準 物質の名称	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)	s_R ⁸⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁹⁾ (%)
FAMIC-B-10	9(2)	7.00	0.03	0.4	0.03	0.5	0.07	1.0
FAMIC-B-14	15(1)	6.70	0.03	0.5	0.03	0.5	0.06	1.0

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

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.108~114, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 加藤公栄, 高橋佐貴子, 白井裕治: 吸光度分析による窒素, りん酸及びびほう素試験法の妥当性確認 — 検量線の評価 —, 肥料研究報告, **2**, 137~144 (2009)
- 3) 須永善行, 杉村 靖, 吉田一郎, 小西範英: りん酸試験法の性能調査 — バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法 —, 肥料研究報告, **5**, 167~179 (2012)
- 4) 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)
- 5) 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)
- 6) 平原稔夫, 阿部 進, 恵智正宏: りん酸試験法の性能調査 — 共同試験成績 —, 肥料研究報告, **12**, 94~108 (2019)

(5) 水溶性りん酸試験法フローシート 肥料中の水溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

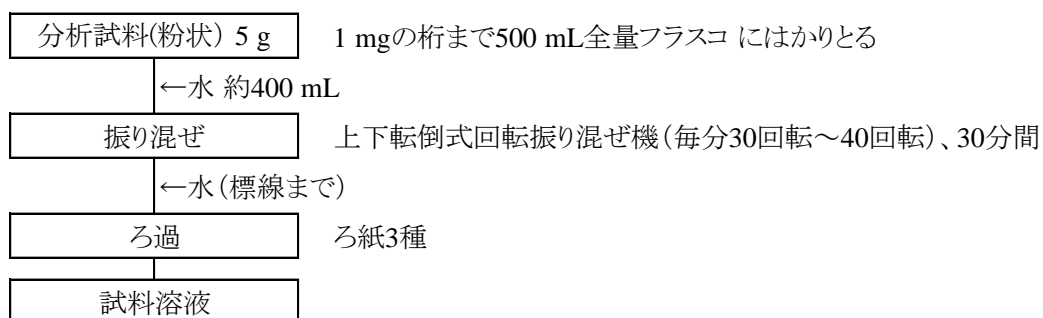


図1-1 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.1))

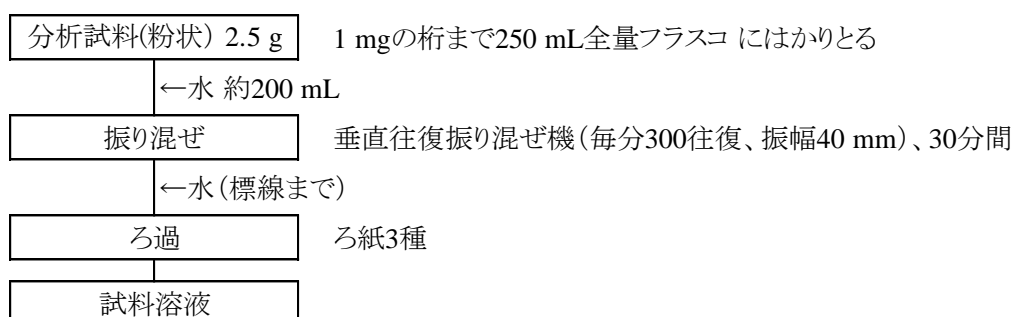


図1-2 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.2))

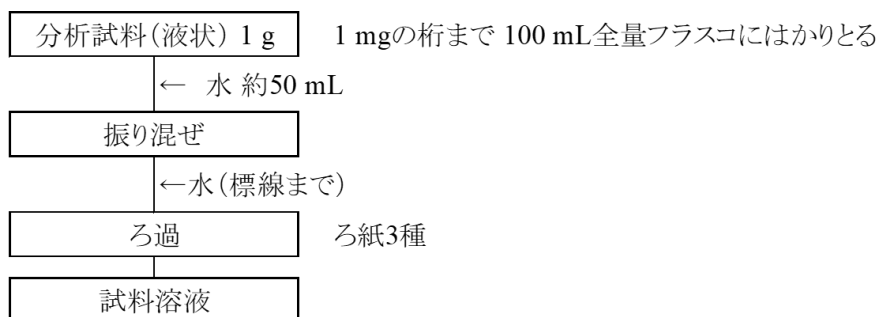


図1-3 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

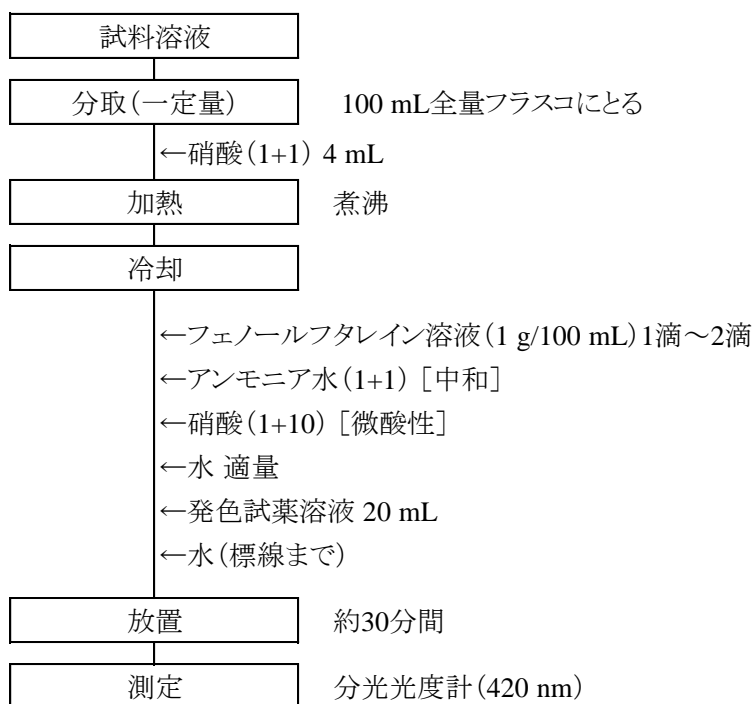


図2 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート (発色及び測定操作)

4.2.4.b バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法(亜りん酸又はその塩を含む肥料)

(1) 概要

この試験法は亜りん酸又はその塩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 4.2.4.b-2017 又は W-P.b-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、塩酸-硝酸を加えて加熱し、亜りん酸イオンをオルトリン酸イオンに酸化し、バナジン(V)酸アンモニウム、七モリブデン酸六アンモニウム及び硝酸と反応して生ずるりんバナドモリブデン酸塩の吸光度を測定し、分析試料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)を求める。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) 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) アンモニア水: JIS K 8085 に規定する特級(NH₃ 28 % (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- d) 発色試薬溶液⁽¹⁾⁽²⁾: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽³⁾ 1.12 g を水に溶かし、硝酸 250 mL を加えた後、JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物⁽⁴⁾ 27 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする⁽⁵⁾。
- e) フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL): JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- f) りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 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、硝酸 2 mL~3 mL を加え、標線まで水を加える。
- g) りん酸標準液(P₂O₅ 0.5 mg/mL)⁽¹⁾: りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL) 50 mL を 1000 mL 全量フラスコにとり、硝酸 2 mL~3 mL を加え、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) 肥料分析法(1992年版)の a 試薬液に対応する。
- (3) 肥料分析法(1992年版)のメタバナジン酸アンモニウムに対応する。
- (4) 肥料分析法(1992年版)のモリブデン酸アンモニウムに対応する。
- (5) 褐色瓶に入れて保存する。

備考 1. (2)のりん酸標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。この場合、検量線用りん標準液の濃度(P)又は(4.3)で得られた測定値(P)に換算係数(2.2914)を乗じて分析試料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)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り混ぜ機。
- aa) 上下転倒式回転振り混ぜ機: 250 mL~500 mL 全量フラスコを毎分 30 回転~40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
- ab) 垂直往復振り混ぜ機: フラスコ用アダプターを用いて 250 mL 全量フラスコを毎分 300 往復(振幅 40

mm)で垂直往復振り混ぜさせられるもの。

- b) **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。
- c) **分光光度計**: JIS K 0115 に規定する分光光度計。

(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

(4.1.1.1) 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、毎分 30 回転～40 回転で約 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 2. (4.1.1.1) 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 3. (4.1.1.1) 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。

(4.1.1.2) 垂直往復振り混ぜ機を用いる場合

- 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、毎分 300 往復(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 4. (4.1.1.2) 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。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g⁽⁶⁾ 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(6) 家庭園芸用肥料などでりん酸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 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。

(4.2) **発色** 発色は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(P₂O₅として 0.5 mg～6 mg 相当量)を 100 mL～200 mL トールビーカーにとる。
- b) 塩酸 3 mL 及び硝酸 1 mL を加える。
- c) トールビーカーを時計皿で覆い、200 °C～250 °C のホットプレート又は砂浴上で加熱し、液量が約 2 mL⁽⁷⁾

になるまで濃縮する⁽⁸⁾。

- d) 放冷後、水で 100 mL 全量フラスコに移し入れる⁽⁹⁾。
- e) フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL) 1 滴～2 滴を加え、溶液の色が淡い赤紫色になるまでアンモニア水(1+1)を加えて中和する。
- f) 溶液の淡い赤紫色が消失するまで硝酸(1+10)を加えて微酸性とする。
- g) 発色試薬溶液 20 mL を加え、更に標線まで水を加えた後、約 30 分間放置する。

注(7) 事前に 100 mL～200 mL トールビーカーに約 2 mL の水を入れ、その量を確認しておくことよ。

(8) 乾固させないように注意する。乾固した場合は、定量値が低くなることもある。

(9) 移し入れる操作後の溶液量は 50 mL 程度までとする。

(4.3) 測定 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

a) 分光光度計の測定条件 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長：420 nm

b) 検量線の作成

- 1) りん酸標準液(P_2O_5 0.5 mg/mL) 1 mL～12 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。
- 2) 適量の水を加え⁽¹⁰⁾、(4.2)g)と同様の操作を行って P_2O_5 0.5 mg/100 mL～6 mg/100 mL の検量線用りん酸標準液とする。
- 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) 検量線用空試験液を対照として検量線用りん酸標準液の波長 420 nm の吸光度を測定する⁽¹¹⁾。
- 5) 検量線用りん酸標準液のりん酸濃度と吸光度との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) (4.2)g)の溶液について、b)4)と同様の操作を行って吸光度を測定する⁽¹¹⁾。
- 2) 検量線からりん酸(P_2O_5)量を求め、分析試料中の水溶性りん酸(W- P_2O_5)を算出する。

注(10) 水を加えないと、発色試薬溶液を加えた際に沈殿物を生ずる場合がある。

(11) (4.2)g)の操作で発色試薬溶液を加えた後、6 時間以内に測定する。

備考 6. 真度の評価のため、液状の調製試料を用いて回収試験を実施した結果、水溶性りん酸(W- P_2O_5)として 30%(質量分率)～50%(質量分率)、10%(質量分率)～20%(質量分率)、4%(質量分率)及び 0.2%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 101.1%～101.8%、101.1%～101.5%、100.8%及び 102.5%であった。また、固形の調製試料を用いた場合は、30%(質量分率)～59%(質量分率)、12%(質量分率)～21%(質量分率)及び 1%(質量分率)～9%(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%～100.4%、99.3%～100.3%及び 96.9%～100.4%であった。

精度の評価のため、固形の調製試料を用いた日を変えての分析結果について、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算出した結果を表 1 に示す。また、固形肥料及び液状肥料を用いて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 2-1 及び表 2-2 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)程度及び液状肥料で 0.01%(質量分率)程度と推定された。

表1 水溶性りん酸の日を変えた試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	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⁾ (%)
調製試料1	7	59.36	0.09	0.1	0.13	0.2
調製試料2	7	5.90	0.07	1.2	0.07	1.2

- 1) 2点併行分析を実施した日数
 2) 平均値(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

表2-1 水溶性りん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(固形肥料)

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⁾ (%)
配合肥料	12(0)	21.80	0.12	0.5	0.18	0.8
化成肥料2	12(0)	13.37	0.10	0.7	0.20	1.5
吸着複合肥料	12(0)	7.16	0.03	0.4	0.16	2.3
化成肥料3	12(0)	3.92	0.04	1.0	0.08	2.1

- 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

表2-2 水溶性りん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(液状複合肥料)

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⁾ (%)
液状複合肥料 5	11(1)	24.10	0.08	0.3	0.47	2.0
液状複合肥料 2	12(0)	17.93	0.08	0.5	0.30	1.7
液状複合肥料 4	11(1)	11.93	0.13	1.1	0.33	2.8
液状複合肥料 3	12(0)	7.99	0.12	1.5	0.31	3.8

脚注は表2-1参照

参考文献

- 1) 廣井利明, 齊木雅一, 加藤公栄: 亜りん酸等入り肥料中の水溶性りん酸測定 — 発色方法の改良 —, 肥料研究報告, **1**, 25~33 (2008)
- 2) 廣井利明, 齊木雅一, 加藤公栄: 亜りん酸等入り肥料中の水溶性りん酸測定 — 共同試験成績 —, 肥料研究報告, **1**, 34~40 (2008)

- 3) 阿部文浩, 佐々木徳幸, 平原稔夫: 亜りん酸(塩)を含む固形肥料中の水溶性りん酸の測定 ー適用範囲拡大ー, 肥料研究報告, 8, 10~16 (2015)
- 4) 山西正将, 廣井利明, 高津文香: 亜りん酸(塩)を含む固形肥料中のりん酸の測定 ー共同試験成績ー, 肥料研究報告, 9, 59~68 (2016)

(5) **亜りん酸等を含む肥料の水溶性りん酸試験法フローシート** 亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

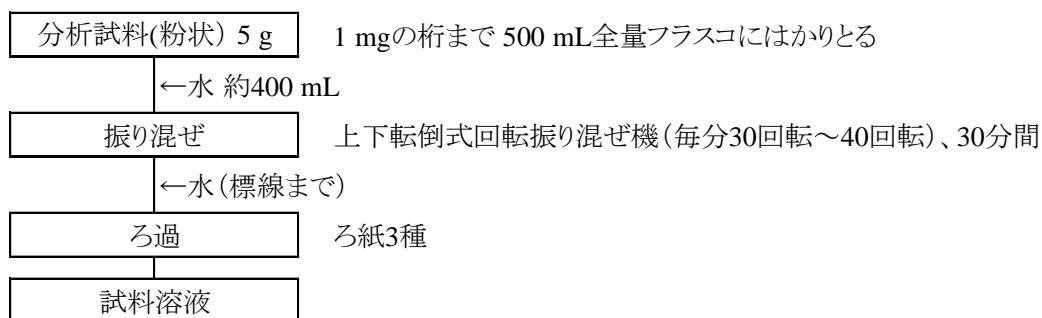


図1-1 亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.1))

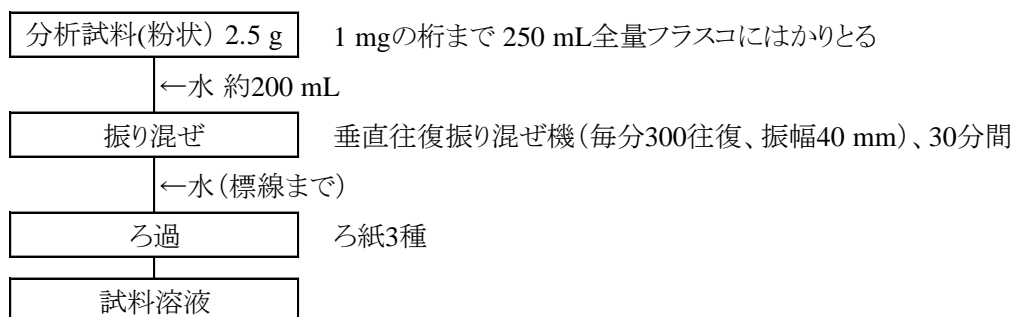


図1-2 亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.2))

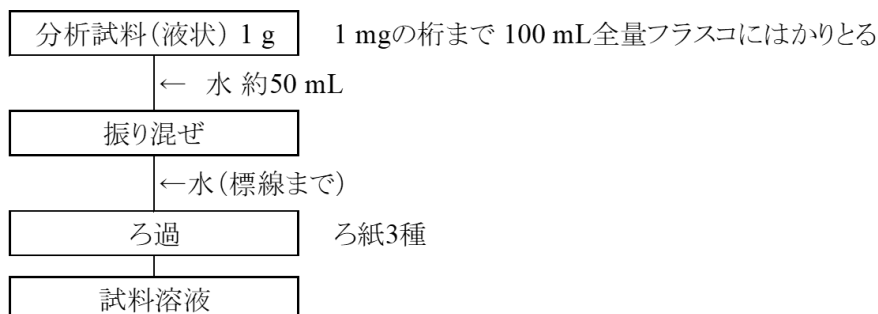


図1-3 亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

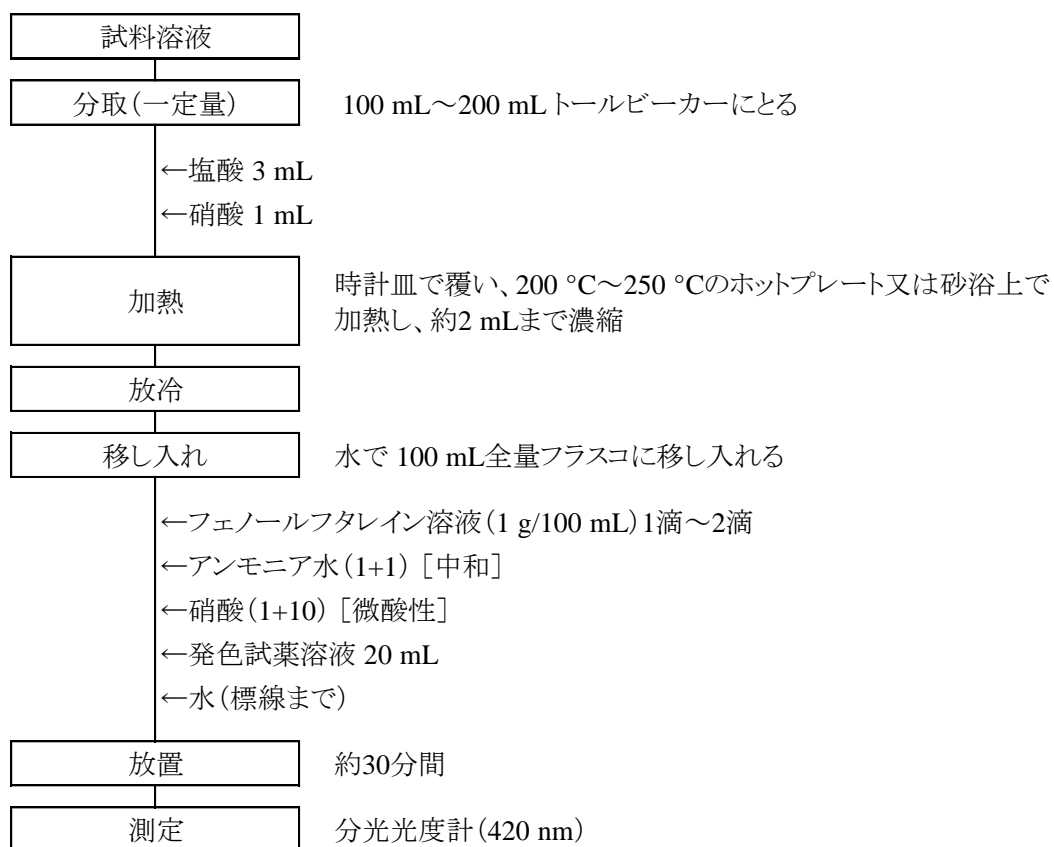


図2 亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート（発色及び測定操作）

4.2.4.c キノリン重量法

(1) 概要

この試験法は亜りん酸等を含むしない肥料に適用する。比較的りん酸含有量の高い肥料に適する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.2.4.c-2017 又は W-P.c-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、硝酸及び水を加えて加熱し、非オルトリン酸をオルトリン酸イオンに加水分解し、キノリン、モリブデン酸及び硝酸と反応して生ずるりんモリブデン酸キノリニウムの質量を測定し、分析試料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)を求める。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **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。
- b) **モリブデン酸ナトリウム溶液**: モリブデン酸ナトリウム二水和物 70 g を水 150 mL に溶かす。
- c) **キノリン溶液**: JIS K 8279 に規定するキノリン 5 mL を硝酸 35 mL 及び水 100 mL の混合溶液に加える。
- d) **キシリアク溶液**: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 60 g を硝酸 85 mL 及び水 150 mL の混合溶液に加え溶かす。モリブデン酸ナトリウム溶液の全量を徐々に加えて混合する。溶液をかき混ぜながらキノリン液の全量を徐々に加える。一夜放置した後、ろ紙 3 種で全量をろ過する。JIS K 8034 に規定するアセトン 280 mL を加え、更に水を加えて 1000 mL とする。

(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 全量フラスコを毎分 30 回転～40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
- b) **水浴**: 60 °C～65 °C に調節できるもの。
- c) **乾燥器**: 220 °C±5 °C に調節できるもの。
- d) **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 220 °C±5 °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 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、毎分 30 回転～40 回転で約 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 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 2. (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(P₂O₅として 10 mg～30 mg 相当量かつ全体の液量として 20 mL 以下)を 300 mL トールビーカーにとる。
- b) 硝酸 5 mL を加え、水を加えて 80 mL とする。

- c) 時計皿で覆い、約3分間煮沸した後、時計皿及びトールビーカーの内壁を水で洗い、水を加えて100 mLとする。
- d) 直ちに、キモシアク溶液 50 mL を加え、60 °C～65 °C の水浴中で時々かき混ぜながら約15分間加熱してりんモリブデン酸キノリニウムの沈殿を生成させる。
- e) 時々かき混ぜながら室温まで放冷後、るつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、トールビーカーを水で3回洗浄して沈殿を全てるつぼ形ガラスろ過器中に移し入れ、更に水で7回～8回洗浄する。
- f) 沈殿をるつぼ形ガラスろ過器とともに乾燥器に入れ、220 °C±5 °C で約30分間加熱する。
- g) 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。
- h) 放冷後、る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。
- i) 次の式によって分析試料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)を算出する。

分析試料中の水溶性りん酸(%(質量分率))

$$=A \times 0.03207 \times (V_1/V_2) \times (1/W) \times 100$$

A: h)における沈殿の質量(g)

W: 分析試料の質量(5 g)

V₁: 試料溶液の定容量(500 mL)

V₂: a)における試料溶液の分取量(mL)

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.98~114, 養賢堂, 東京 (1988)

- (5) **水溶性りん酸試験法フローシート** 肥料中の水溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

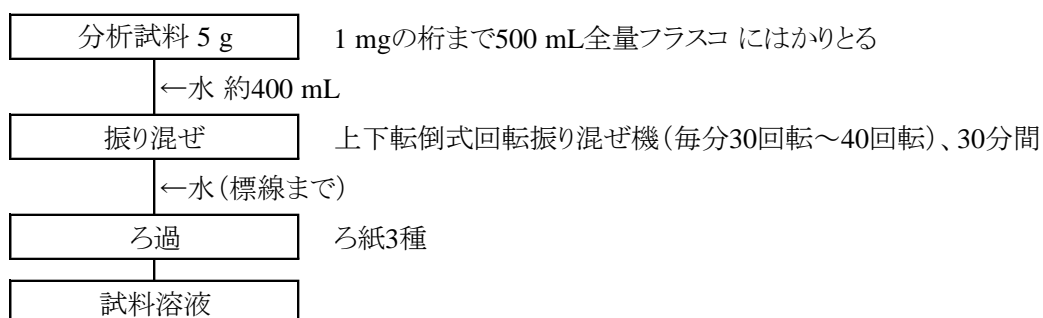


図1 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作)

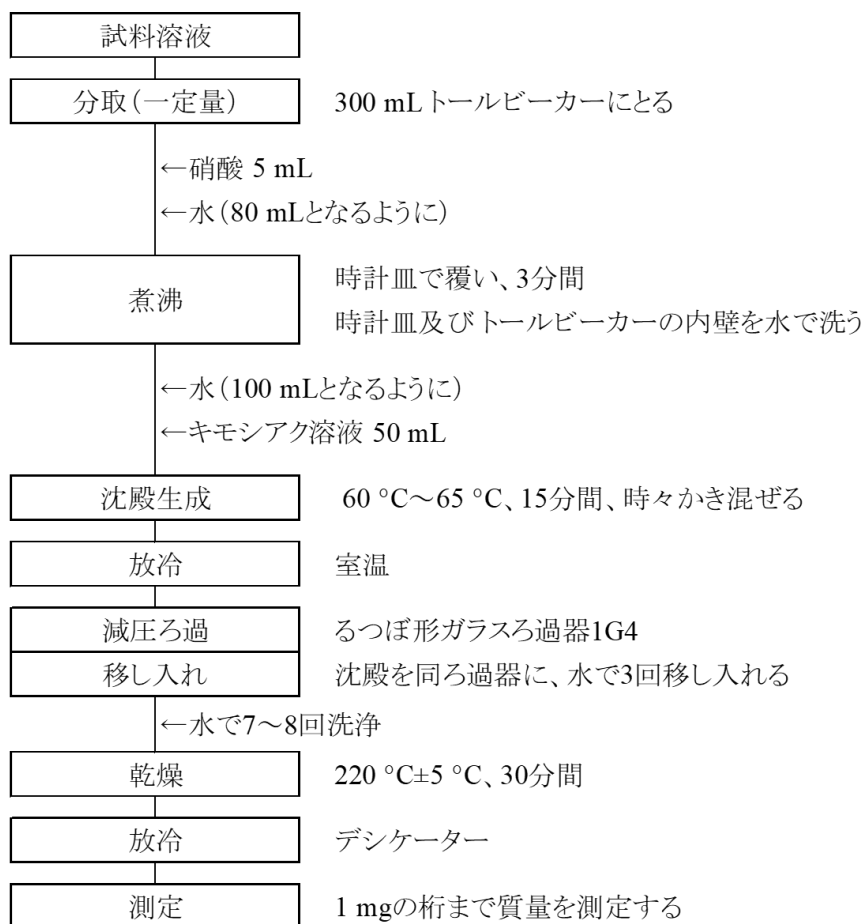


図2 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート (測定操作)

4.2.4.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。なお、亜りん酸(塩)を含む肥料にも適用できる。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 4.2.4.d-2019 又は W-P.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、りんを波長 178.287 nm で測定して水溶性りん酸(W-P₂O₅)を求める。なお、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 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) りん標準液(P 1000 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 1000 µg/mL)。
- d) りん標準液(P 50 µg/mL)⁽¹⁾: りん標準液(P 1000 µg/mL) 5 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。
- e) 検量線用りん標準液(P 20 µg/mL~200 µg/mL)⁽¹⁾: りん標準液(P 1000 µg/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) 検量線用りん標準液(P 1 µg/mL~10 µg/mL)⁽¹⁾: りん標準液(P 50 µg/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⁾: d)~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) のりん標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 100 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。

備考 2. 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り混ぜ機。
 - aa) 上下転倒式回転振り混ぜ機: 250 mL~500 mL 全量フラスコを毎分 30 回転~40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
 - ab) 垂直往復振り混ぜ機: フラスコ用アダプターを用いて 250 mL 全量フラスコを毎分 300 往復(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

(4.1.1.1) 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、毎分 30 回転～40 回転で約 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. (4.1.1.1) 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。

備考 4. (4.1.1.1) 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。

(4.1.1.2) 垂直往復振り混ぜ機を用いる場合

- 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、毎分 300 往復(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 5. (4.1.1.2) 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。

(4.1.2) 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、更に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りん酸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 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 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: 178.287 nm⁽³⁾

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用りん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 178.287 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用りん標準液及び検量線用空試験液のりん濃度と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量を 100 mL 全量フラスコにとり、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を読み取る。
- 3) 検量線からりん濃度を求め、分析試料中のりん濃度(P)を算出する。

4) 次の式によって水溶性りん酸(W-P₂O₅)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の水溶性りん酸(W-P}_2\text{O}_5\text{) (\% (質量分率))} \\ & = A \times (141.945 / (2 \times 30.974)) \\ & = A \times 2.2914 \end{aligned}$$

A: 分析試料中のりん(P) (% (質量分率))

注(3) 真空紫外領域の波長であるため、分光器等を十分な真空状態とする、又は不活性ガスパージを十分行うこと。

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、粉状分析用肥料(26 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 0.390 % (質量分率) ~ 29.5 % (質量分率)) 及びバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.115 + 0.977x$ であり、その相関係数(r)は 0.998 であった。液状肥料(12 点)を用いて同様に測定値(y_i : 0.179 % (質量分率) ~ 10.88 % (質量分率)) 及び測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.022 + 1.008x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。また、調製肥料 5 点を用いて添加回収試験を実施した結果、1.64 % (質量分率) ~ 52.15 % (質量分率) の添加レベルでの平均回収率は 99.8 % ~ 103.0 % 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、10 % (質量分率) 及び 1 % (質量分率) の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 98.1 % 及び 101.9 % であった。

精度の評価のため、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)を用いた日を変えての分析結果について、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 0.04 % (質量分率) 程度であり、液状肥料で 0.02 % (質量分率) 程度と推定された。

表1-1 水溶性りん酸の日を変えた試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度	
			s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
			(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
家庭園芸用複合肥料(固形)	5	28.91	0.54	1.9	0.54	1.9
配合肥料	5	1.58	0.05	3.3	0.07	4.5

- 1) 2点併行分析を実施した日数
 2) 平均値(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

表1-2 水溶性りん酸の日を変えた試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度	
			s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
			(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
液状複合肥料	7	10.83	0.10	0.9	0.14	1.3
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.829	0.008	0.9	0.015	1.8

脚注は表1-1参照

表2 水溶性りん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	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
	室数 ¹⁾					
調製試料(液状)1	10(1)	9.45	0.16	1.7	0.29	3.0
調製試料(液状)2	10(1)	2.02	0.02	1.2	0.04	2.0
調製試料(液状)3	10(1)	5.07	0.06	1.1	0.09	1.9
調製試料(液状)4	9(2)	1.04	0.01	0.8	0.04	3.5
調製試料(液状)5	10(1)	0.519	0.003	0.6	0.013	2.5

- 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 肥料中の水溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

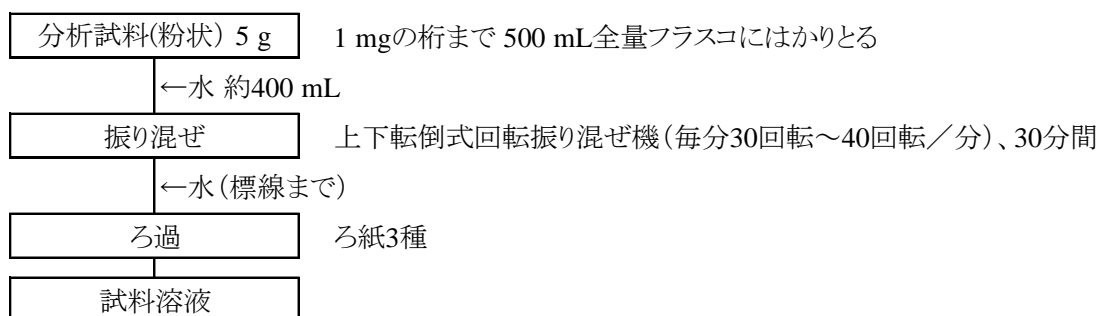


図1-1 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.1))

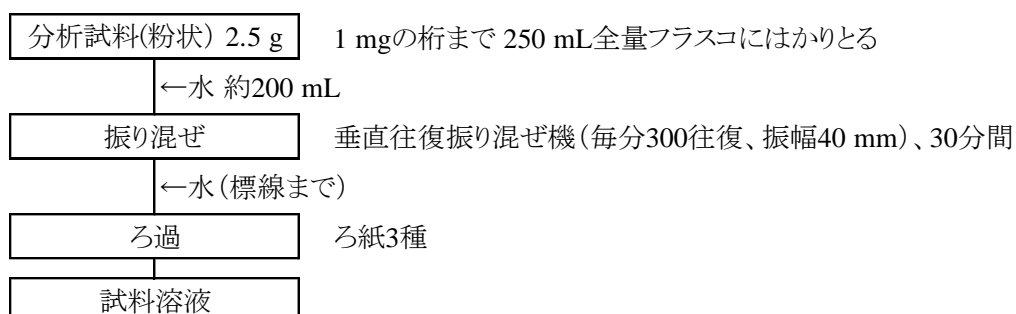


図1-2 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.2))

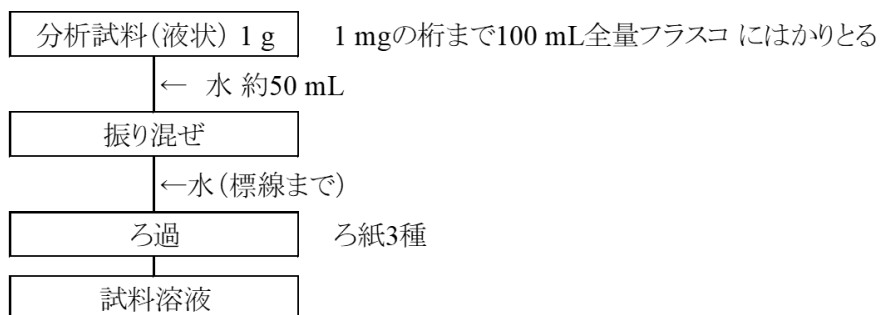


図1-3 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

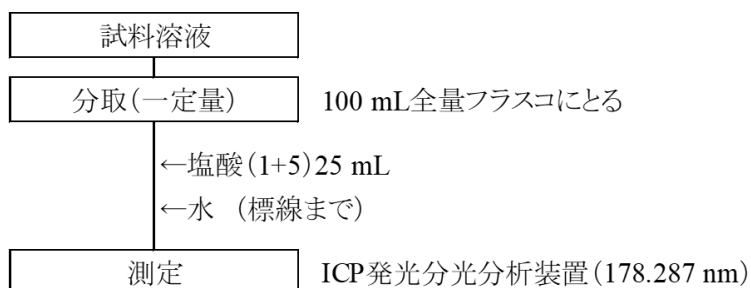


図2 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(測定操作)

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 1000 µg/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 1000 µg/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 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/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(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、分析試料中の加里全量(T- K_2O)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 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 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- 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 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	0.009	1.6	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) 宮野谷杏, 天野忠雄, 八木寿治: 加里, 苦土, マンガンのフレイム原子吸光法の測定波長の追加, 肥料研究報告, **14**, 25~38, (2021)

(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。

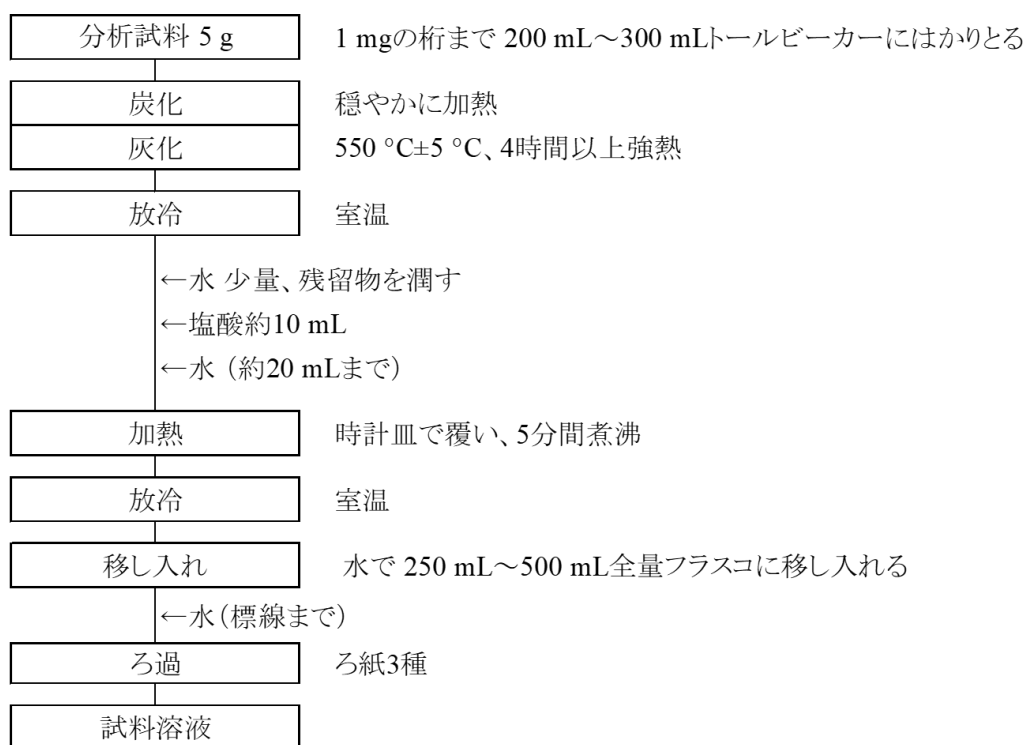


図1-1 肥料中の加里全量試験法フローシート (灰化-塩酸煮沸操作(4.1.1))

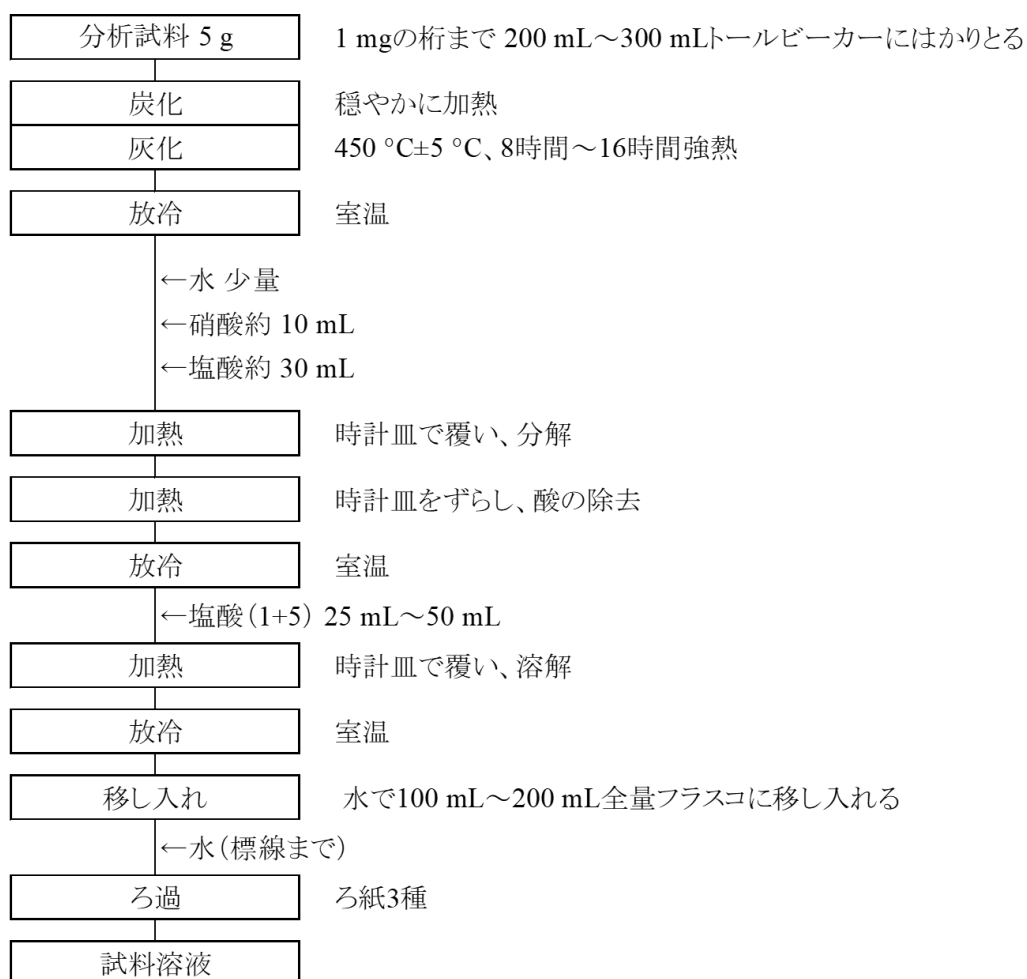


図1-2 肥料中の加里全量試験法フローシート(灰化—王水分解操作(4.1.2))

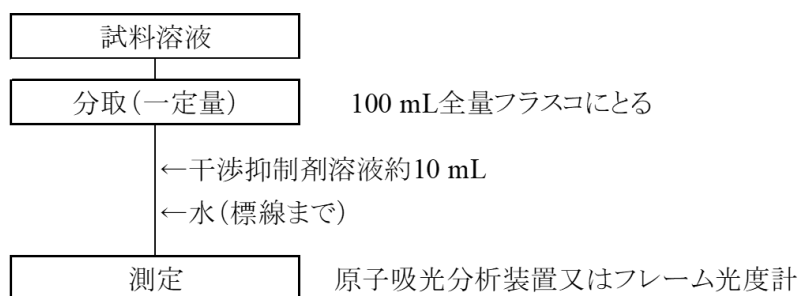


図2 肥料中の加里全量試験法フローシート(測定操作)

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 滴～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。

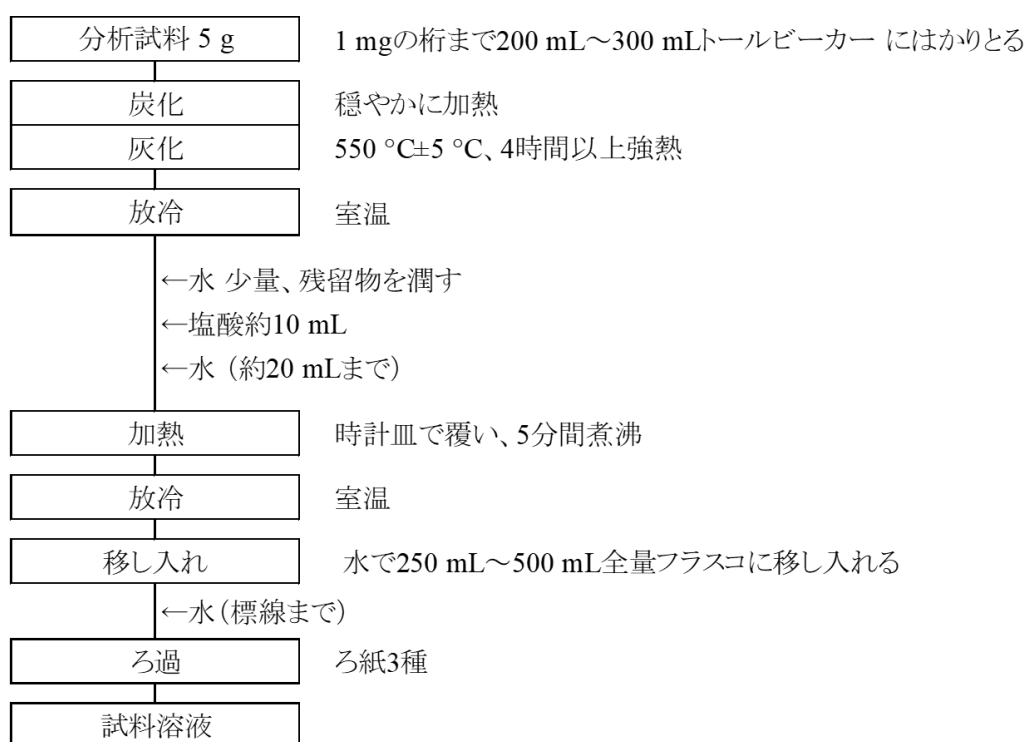


図1 肥料中の加里全量試験法フローシート（抽出操作）

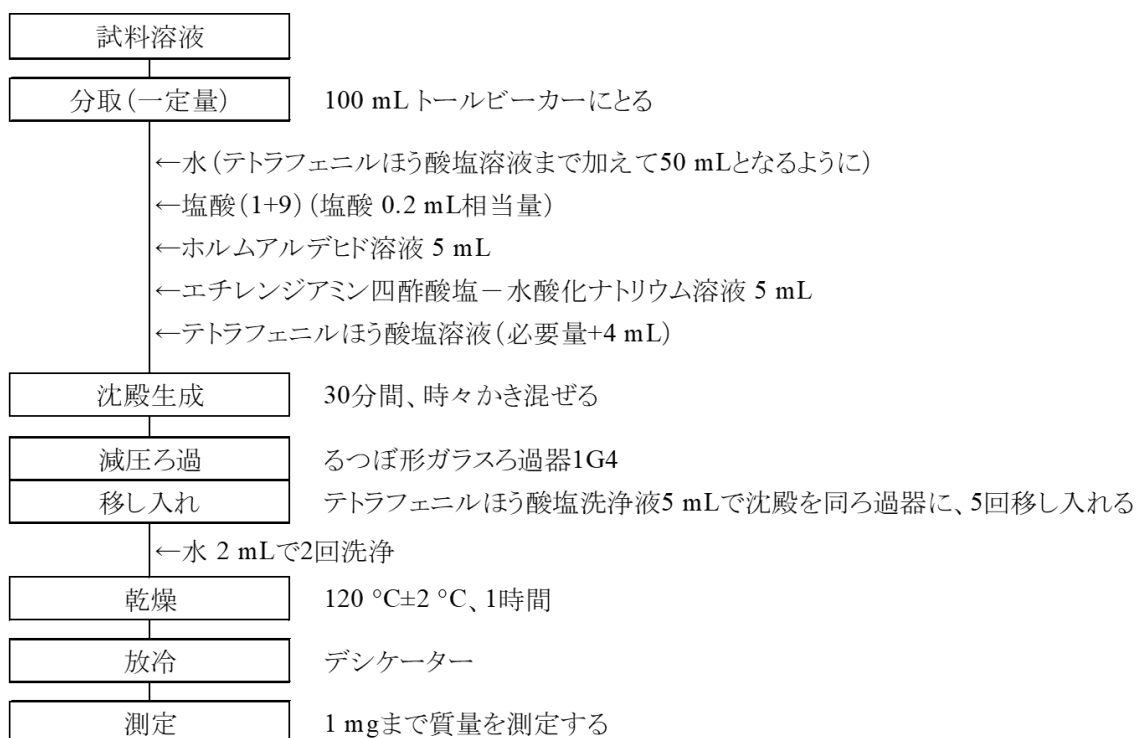


図2 肥料中の加里全量試験法フローシート(測定操作)

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 µg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルなリチウム標準液(Li 1000 µg/mL)。
- f) **リチウム標準液(Li 50 µg/mL)⁽¹⁾**: リチウム標準液(Li 1000 µg/mL)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 µg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 1000 µg/mL)。
- h) **カリウム標準液(K 50 µg/mL)⁽¹⁾**: カリウム標準液(K 1000 µg/mL)を塩酸(1+23)で希釈し、カリウム標準液(K 50 µg/mL)を調製する。
- i) **検量線用カリウム標準液(K 20 µg/mL～200 µg/mL)⁽¹⁾**: カリウム標準液(K 1000 µg/mL)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 µg/mL～10 µg/mL)⁽¹⁾**: カリウム標準液(K 50 µg/mL)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 µg/mL)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 µg/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。

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 µg/mL)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。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の加里全量(T-K}_2\text{O) (\% (質量分率))} \\ & = A \times (94.196 / (2 \times 39.098)) \\ & = A \times 1.2046 \end{aligned}$$

A: 分析試料中のカリウム(K) (% (質量分率))

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 %)とフレイ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分析結果について、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 加里全量の日を変えた試験成績の解析結果

波長 (nm)	観測方向	試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	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(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。

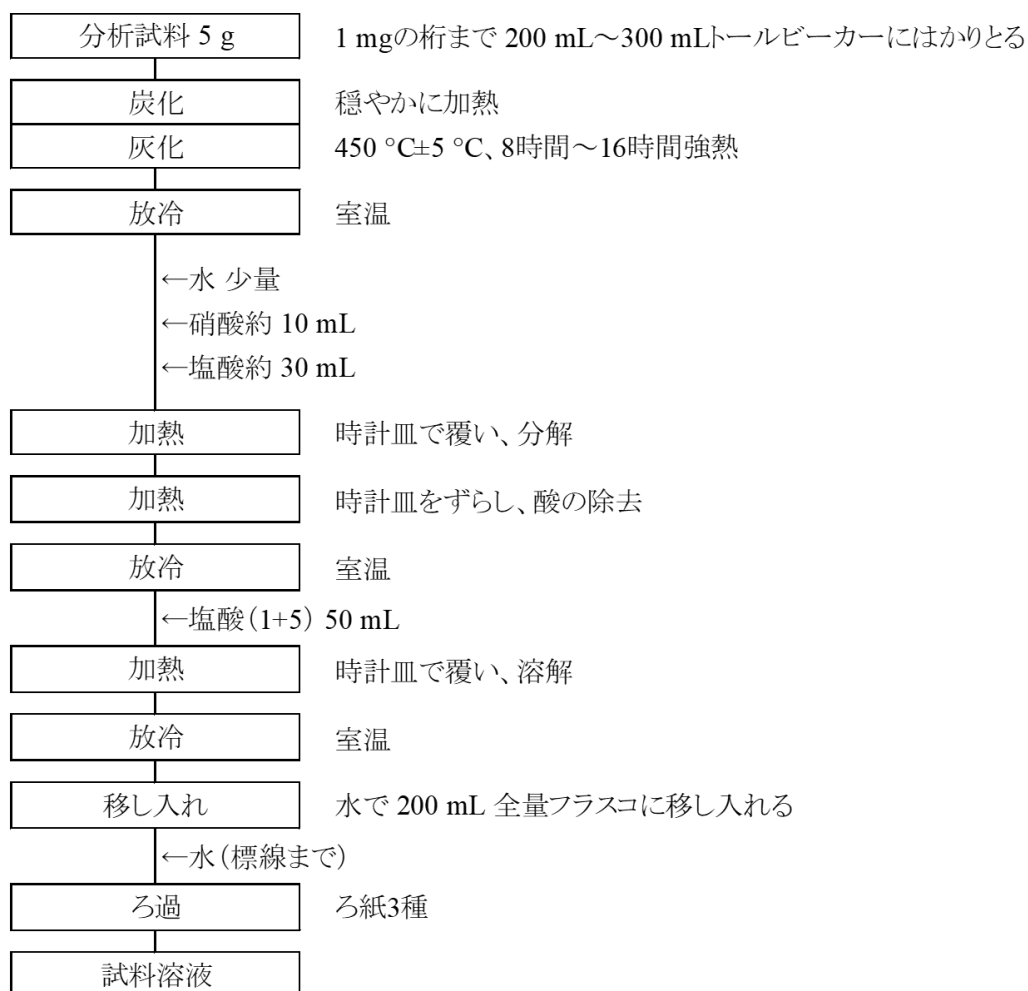


図1 肥料中の加里全量試験法のフローシート(抽出操作)

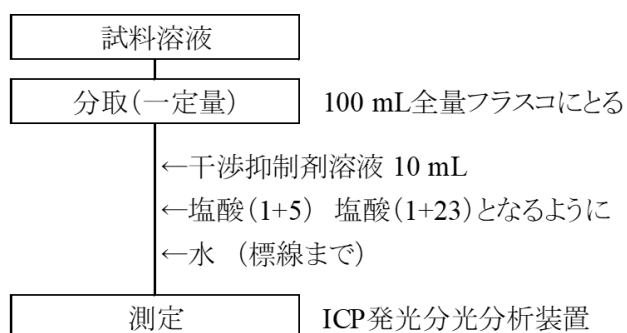


図2 肥料中の加里全量試験法のフローシート(測定操作)

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 1000 µg/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 1000 µg/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 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/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り混ぜ恒温水槽。
 - 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 全量フラスコを毎分 30 回転～40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
 - ab) 水平往復振り混ぜ恒温水槽: 30 °C±1 °C に調節でき、振り混ぜラック等を用いて 250 mL 全量フラスコを水面に対して垂直に入れた状態で毎分 160 往復、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) **フレイ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**: フレイム加熱用ガス
 - 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) **フレイム光度計**:

- 1) **ガス**: フレイム加熱用ガス
 - 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⁾、毎分 30 回転～40 回転(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) 水平往復振り混ぜ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⁾、毎分 160 往復、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) 宮野谷杏, 天野忠雄, 八木寿治: 加里, 苦土, マンガンのフレイム原子吸光法の測定波長の追加, 肥料研究報告, **14**, 25~38, (2021)

(5) <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。

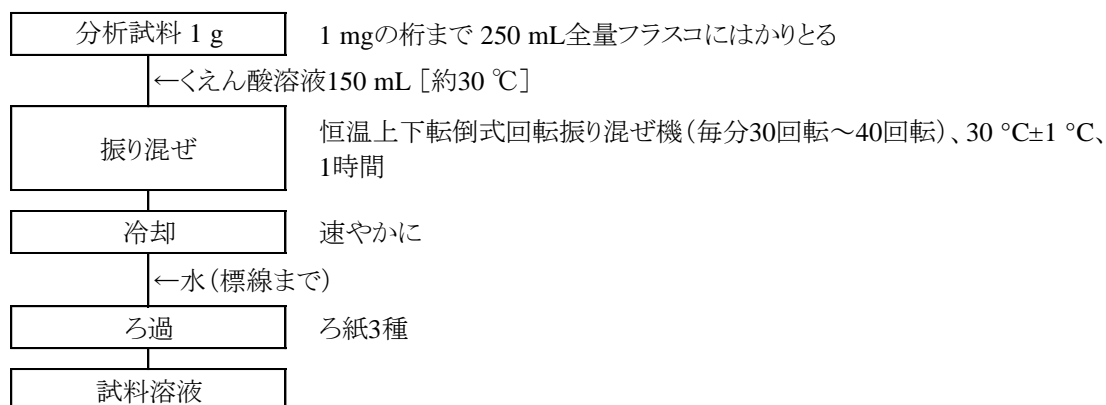


図1-1 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(抽出操作4.1.1)

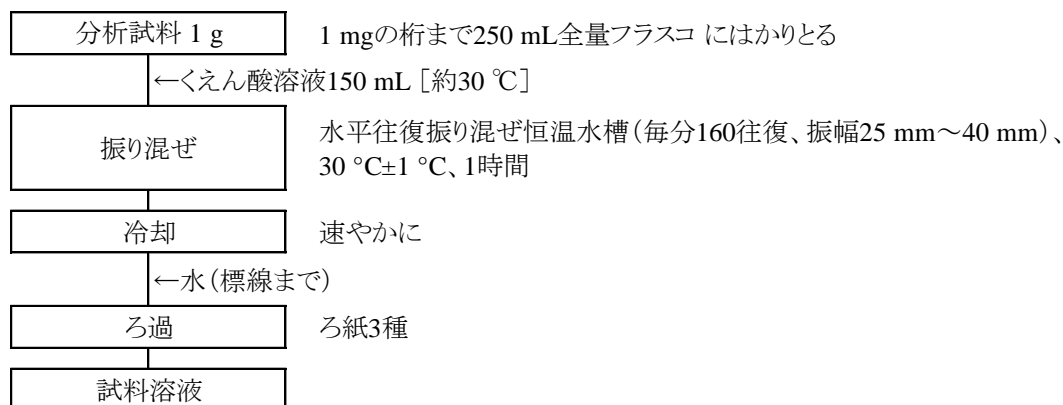


図1-2 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(抽出操作4.1.2)

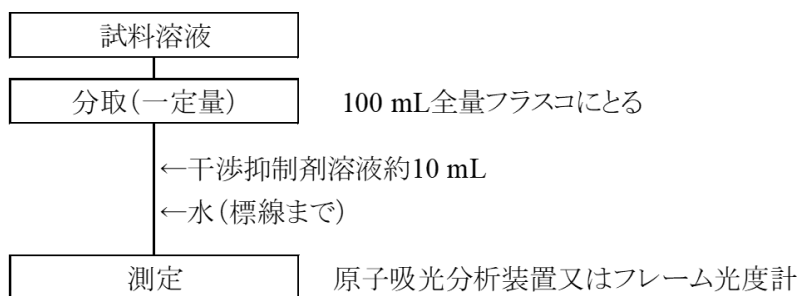


図2 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(測定操作)

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(可溶性加里(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、分析試料中の可溶性加里(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 全量フラスコを毎分 30 回転~40 回転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⁾、毎分 30 回転～40 回転(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 滴～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) 上澄み液をる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 ―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) 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。

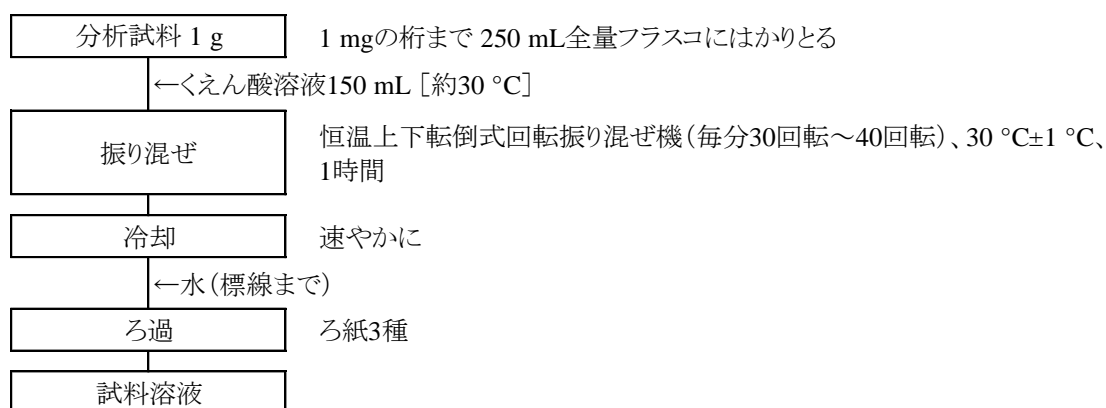


図1 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(抽出操作)

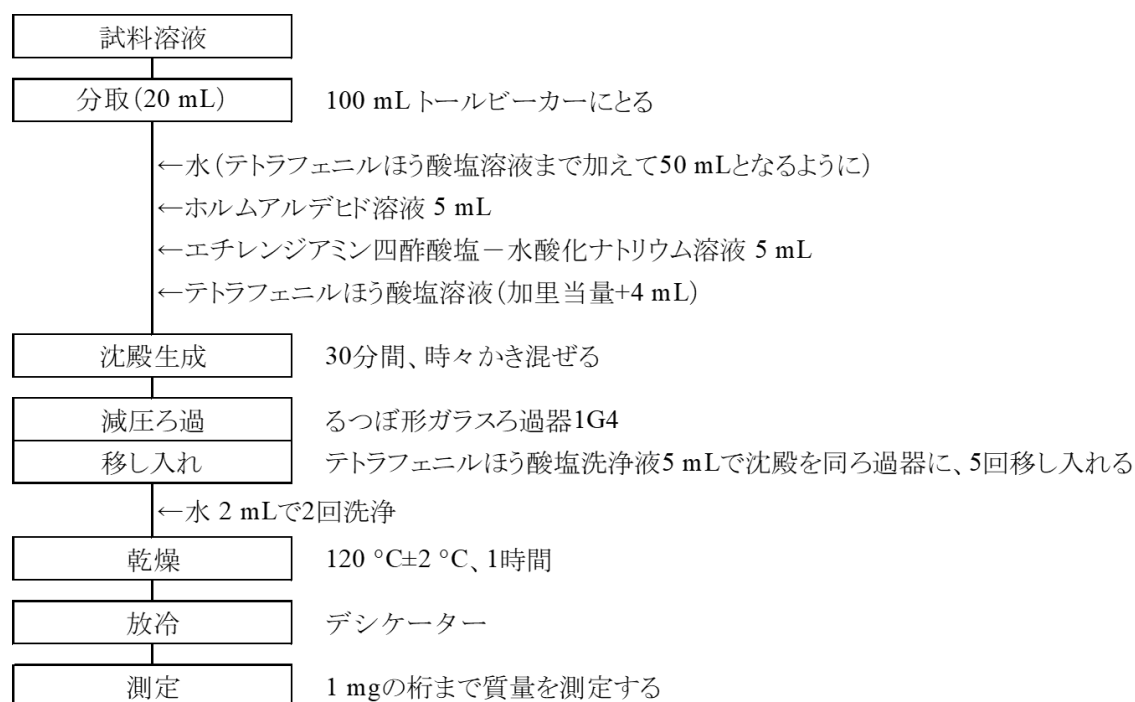


図2 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(測定操作)

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 全量フラスコを毎分 30 回転～40 回転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⁾、毎分 30 回転～40 回転(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) **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 滴～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⁽³⁾。
- 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(3) 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。

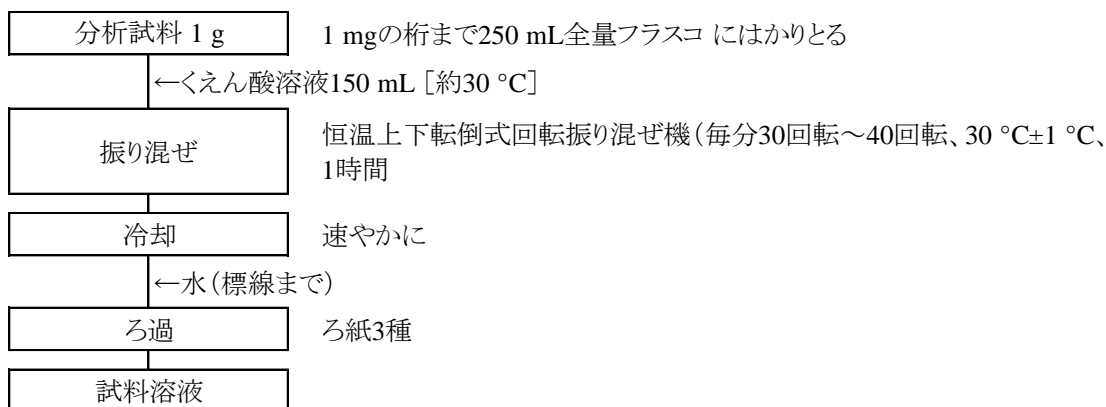


図1 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(抽出操作)

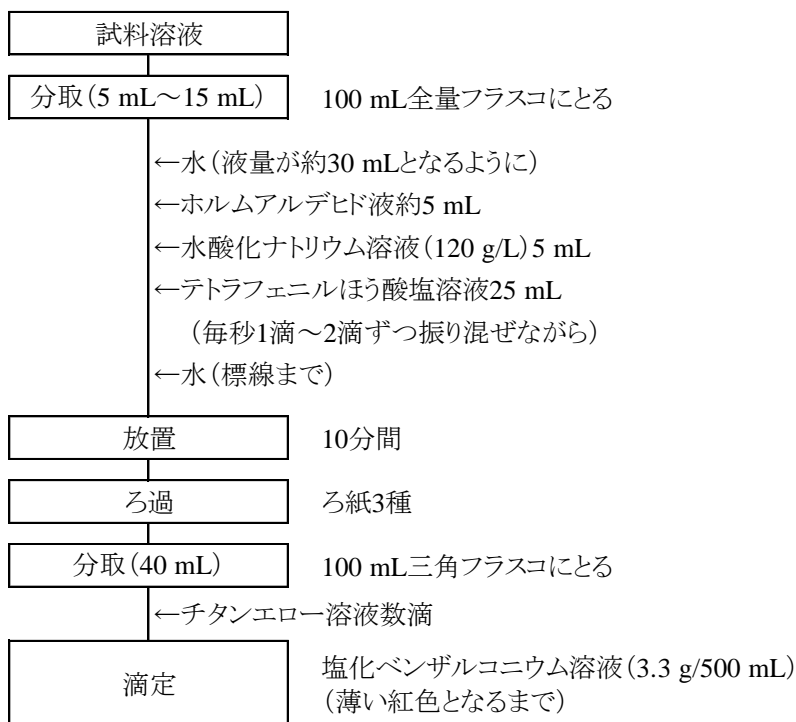


図2 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(測定操作)

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 1000 µg/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～160 µg/mL)⁽¹⁾: カリウム標準液 (K₂O 1000 µg/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 100 µg/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 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/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り混ぜ恒温水槽。
 - 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毎分 30 回転～40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
 - bb) 水平往復振り混ぜ恒温水槽: 30 °C±1 °C に調節でき、振り混ぜラック等を用いて 250 mL 全量フラスコを

水面に対して垂直に入れた状態で毎分 160 往復、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⁾、毎分 30 回転～40 回転(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) 水平往復振り混ぜ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⁾、毎分 160 往復、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た日を変えての分析結果について、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た試験成績の解析結果

試料名	日数 ¹⁾ T	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⁾ (%)
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点併行分析を実施した日数

2) 平均値(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) 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。

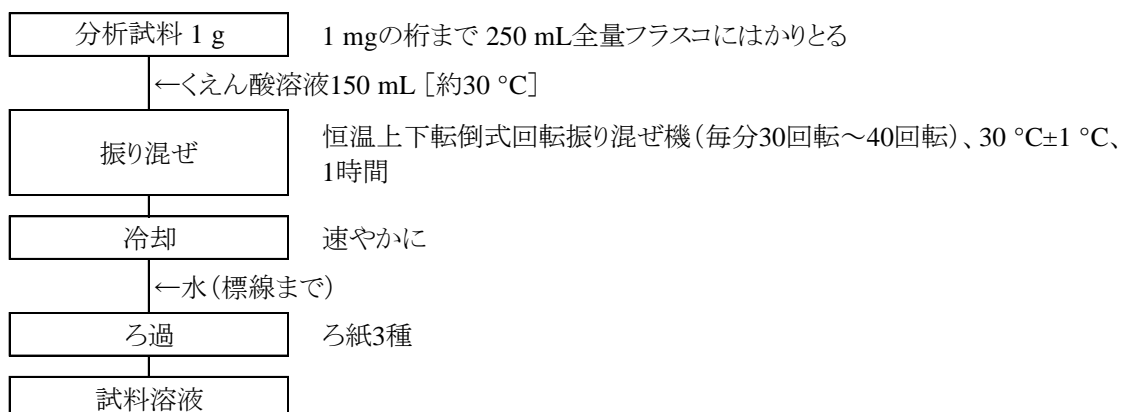


図1-1 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(抽出操作4.1.1)

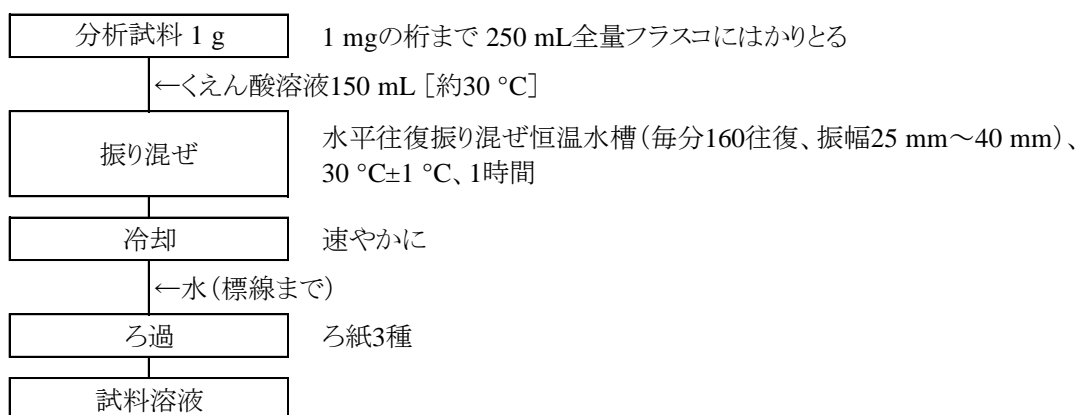


図1-2 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(抽出操作4.1.2)

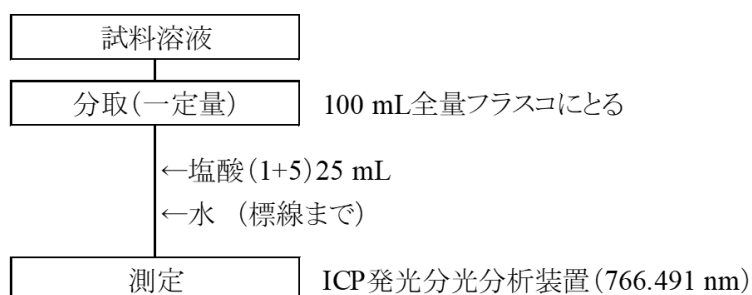


図2 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(測定操作)

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 1000 µg/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 1000 µg/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 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/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り混ぜ機。
 - aa) **上下転倒式回転振り混ぜ機**: 250 mL～500 mL 全量フラスコを毎分 30 回転～40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
 - ab) **垂直往復振り混ぜ機**: フラスコ用アダプターを用いて 250 mL 全量フラスコを毎分 300 往復(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、毎分 30 回転～40 回転で約 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) **垂直往復振り混ぜ機を用いる場合**

- 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、毎分 300 往復(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り混ぜ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り混ぜ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)を用いた日を変えての分析結果について、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た試験¹⁾成績の解析結果(固形肥料)

試料名	日数 ²⁾ <i>T</i>	平均値 ³⁾ (%) ⁴⁾	併行精度		中間精度	
			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
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

2) 2点併行分析を実施した日数

3) 平均値(日数(T)×併行数(2))

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

表1-2 水溶性加里の日を変えた試験¹⁾成績の解析結果(液状肥料)

試料名	日数 ²⁾ <i>T</i>	平均値 ³⁾ (%) ⁴⁾	併行精度		中間精度	
			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
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
2) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)
3) 平均値(n =有効試験室数×試料数(2))
4) 質量分率
5) 併行標準偏差
6) 併行相対標準偏差
7) 室間再現標準偏差
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	0.10	0.7	0.11	0.8	0.16	1.2
FAMIC-B-10	9(1)	8.85	0.06	0.6	0.07	0.7	0.12	1.4
FAMIC-B-14	14(2)	8.32	0.06	0.7	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)
- 5) 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)
- 6) 宮野谷杏, 天野忠雄, 八木寿治: 加里, 苦土, マンガンのフレイム原子吸光法の測定波長の追加, 肥料研究報告, **14**, 25~38, (2021)

(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。

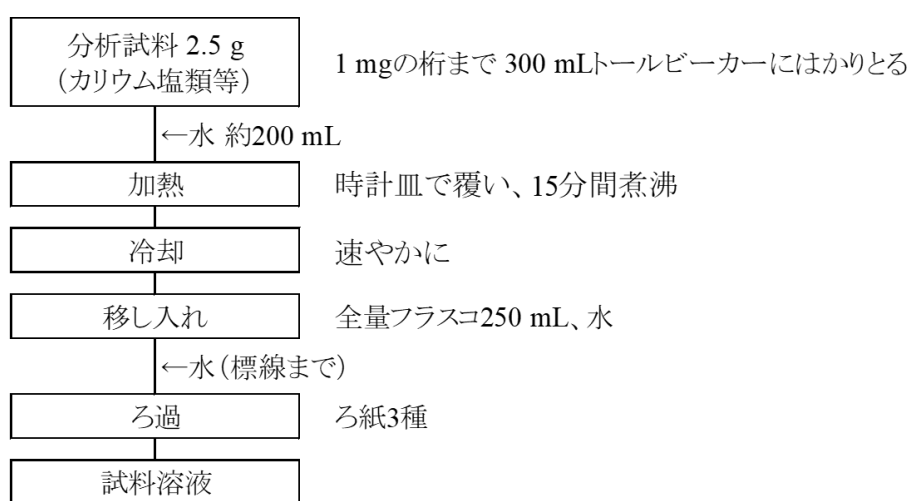


図1-1 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

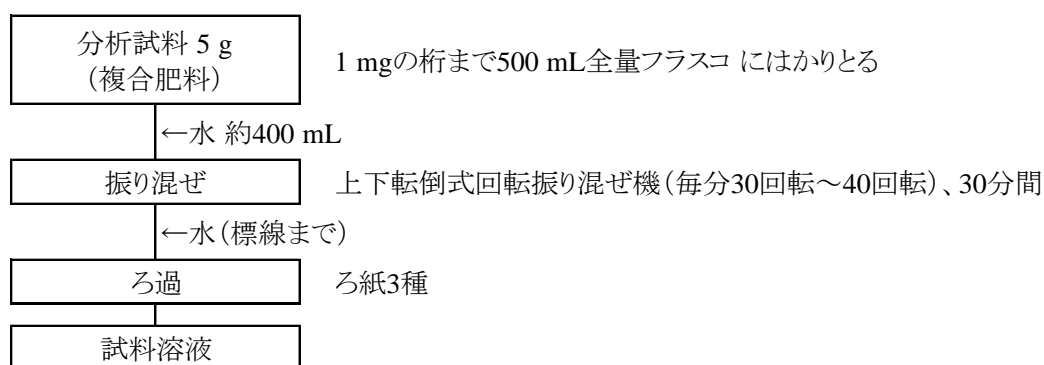


図1-2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.2.1))

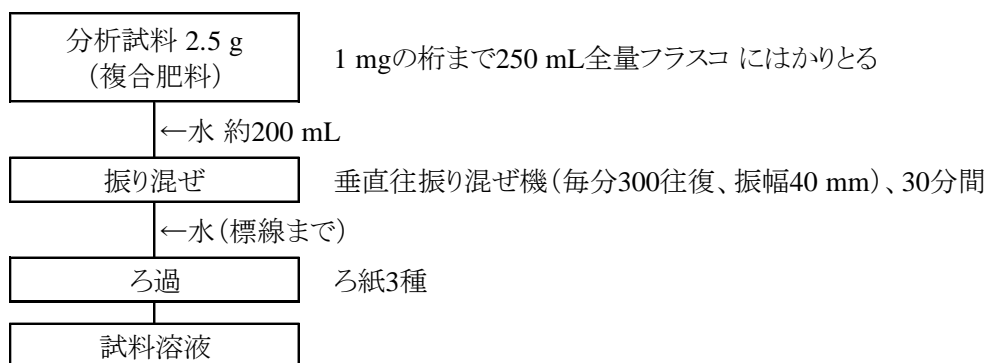


図1-3 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(抽出操作(4.1.2.2))

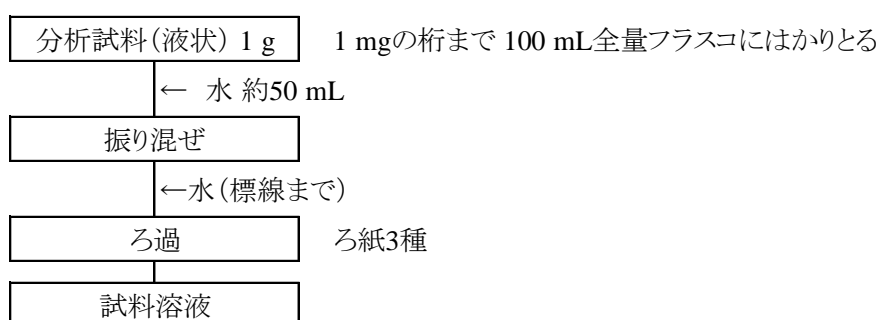


図1-4 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(抽出操作(4.1.3))

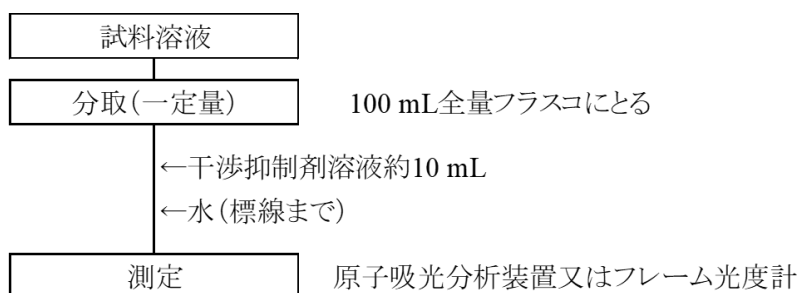


図2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(測定操作)

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: 250 mL~500 mL 全量フラスコを毎分 30 回転~40 回転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

- 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。
- 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。
- 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。
- 標線まで水を加える。
- 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

- 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。
- 水約 400 mL を加え、毎分 30 回転～40 回転で約 30 分間振り混ぜる。
- 標線まで水を加える。
- 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。

- 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。
- 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。
- 塩酸(1+9) 2 mL を加える。
- 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。
- テトラフェニルほう酸塩溶液の必要量⁽²⁾を毎秒 1 滴～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。
- 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。
- 上澄み液をる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ろ過器中に移し入れ、更に水 2 mL で 2 回洗浄する。
- 沈殿をろ過器ともに $120\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ に調節した乾燥器に入れ、1 時間加熱する。
- 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。
- 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。
- 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。

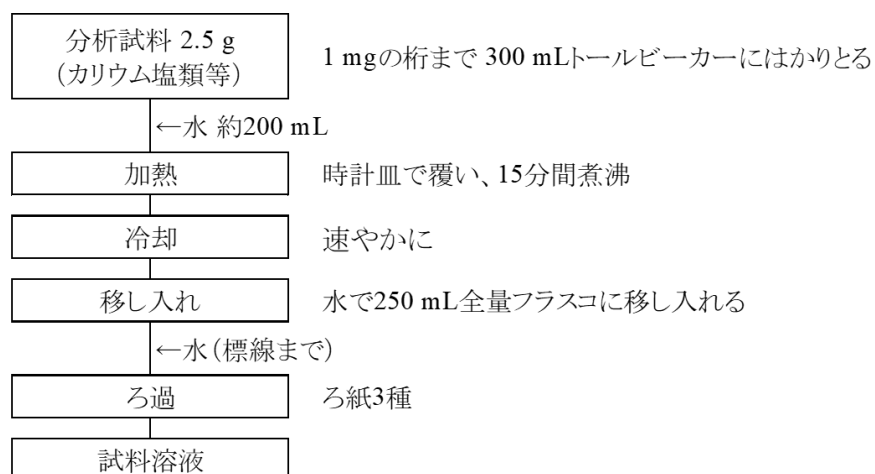


図1-1 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

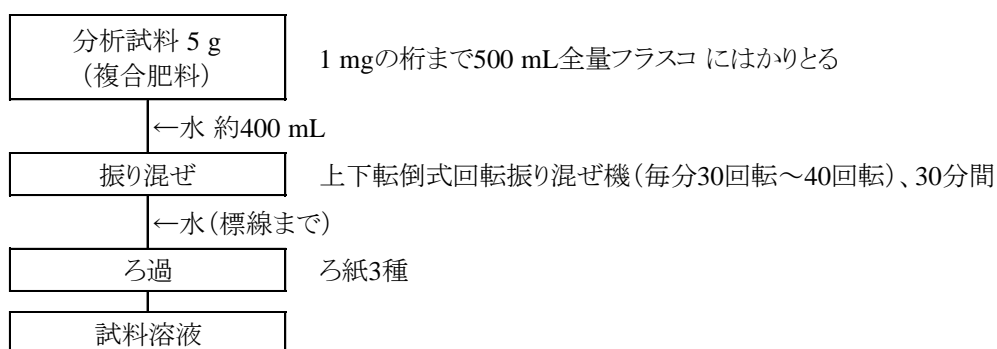


図1-2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

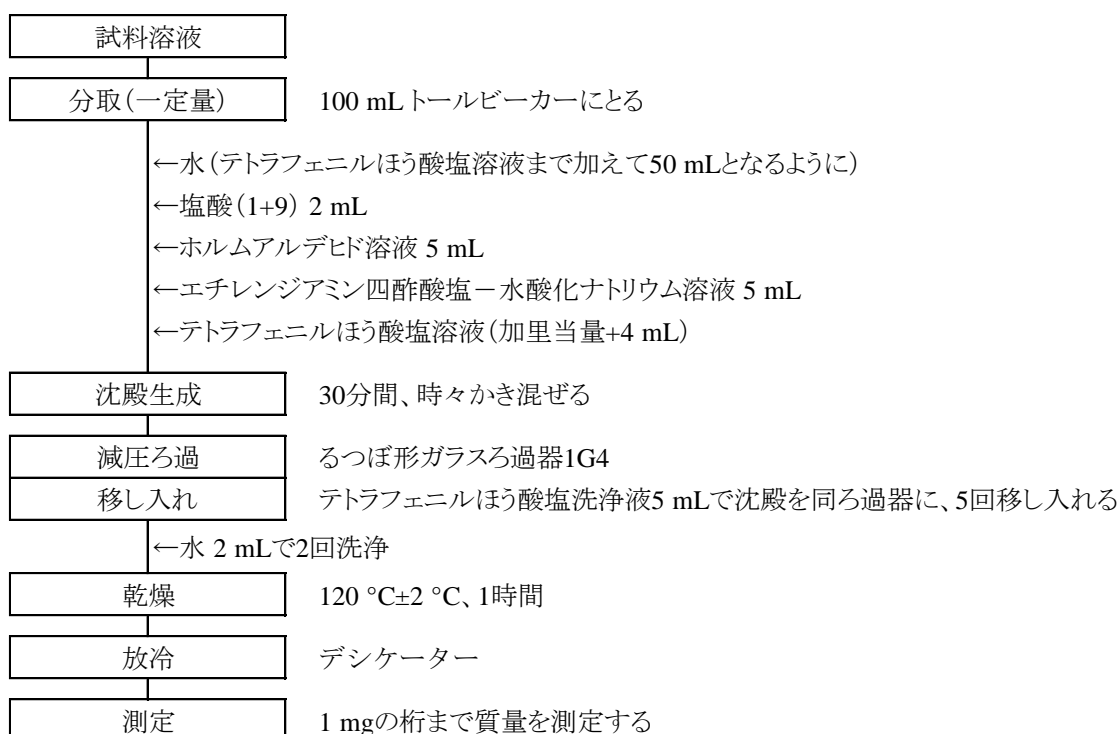


図2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(測定操作)

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**: 250 mL～500 mL 全量フラスコを毎分 30 回転～40 回転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、毎分 30 回転～40 回転で約 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 滴～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。

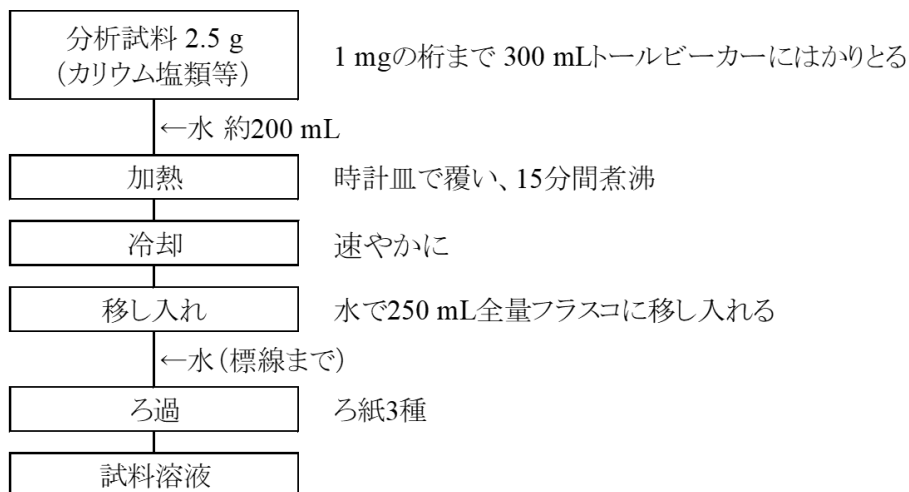


図1-1 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

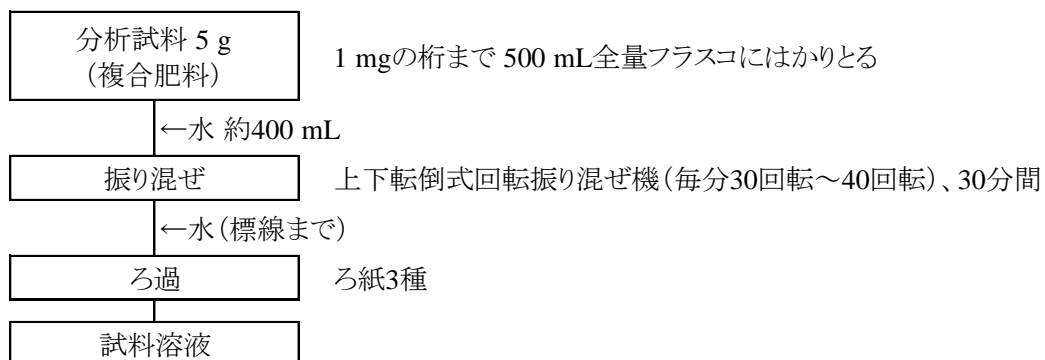


図1-2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

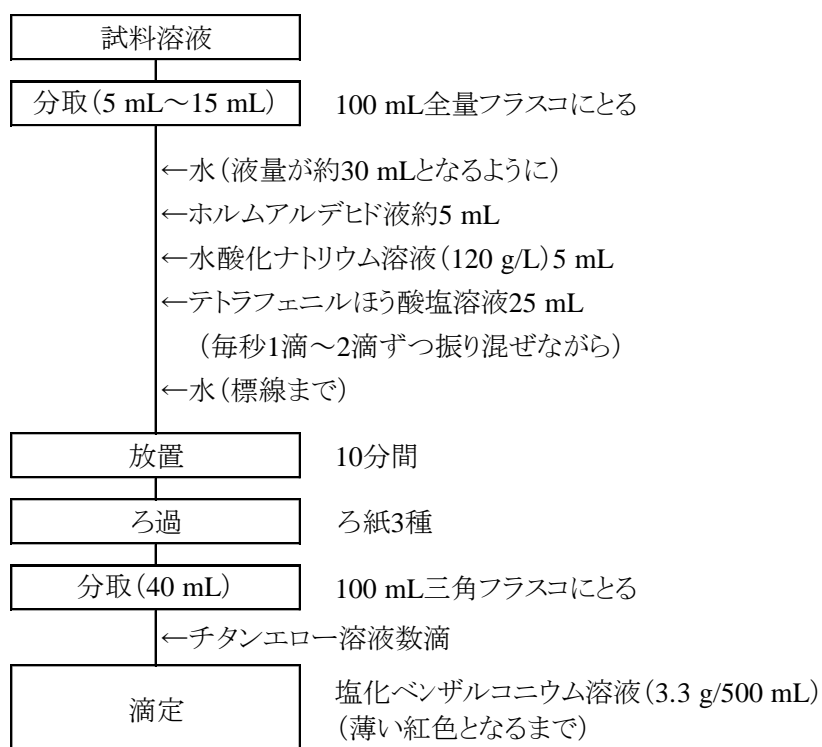


図2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (沈殿生成及び測定操作)

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 1000 µg/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～160 µg/mL)⁽¹⁾: カリウム標準液(K₂O 1000 µg/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 100 µg/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 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/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り混ぜ機。
 - 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: 250 mL～500 mL 全量フラスコを毎分 30 回転～40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
 - ac) 垂直往復振り混ぜ機: フラスコ用アダプターを用いて 250 mL 全量フラスコを毎分 300 往復(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、毎分 30 回転～40 回転で約 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) 垂直往復振り混ぜ機を用いる場合

- 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、毎分 300 往復(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)を用いた日を変えての分析結果について、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た試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	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⁾ (%)
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点併行分析を実施した日数
2) 平均値(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

表1-2 水溶性加里の日を変えた試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	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⁾ (%)
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 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
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—一室間共同試験成績—, 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。

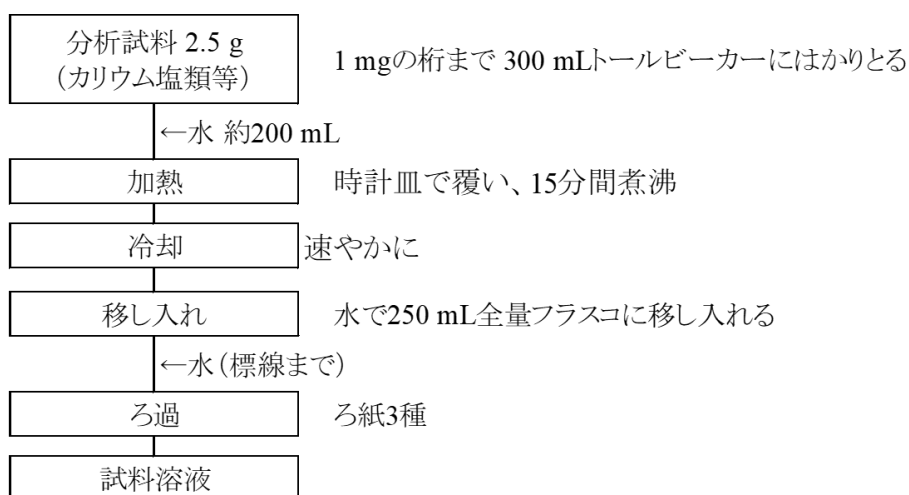


図1-1 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

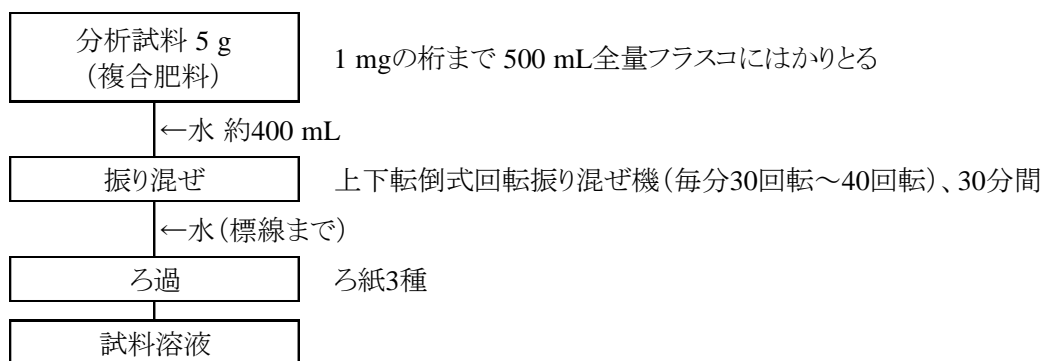


図1-2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.2.1))

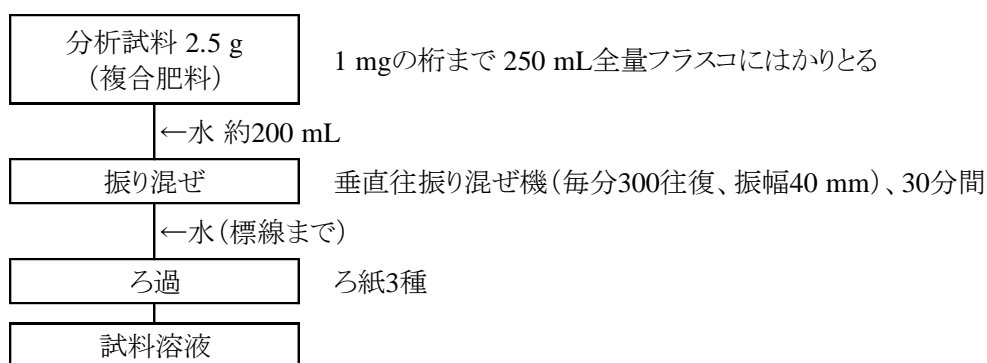


図1-3 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(抽出操作(4.1.2.2))

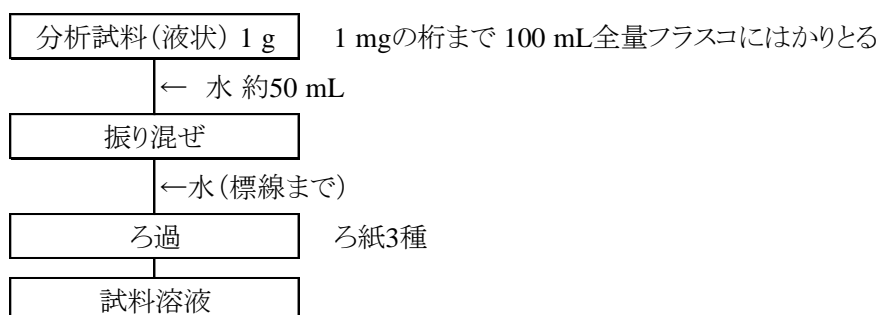


図1-4 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(抽出操作(4.1.3))

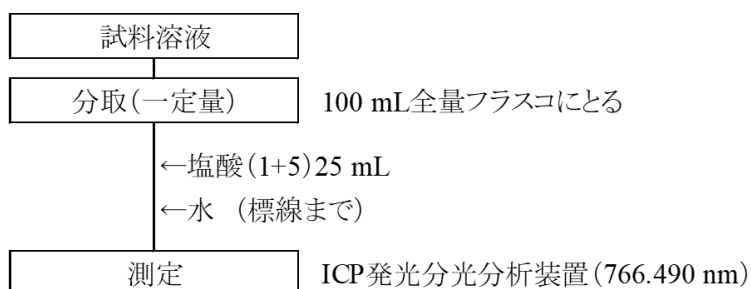


図2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(測定操作)

4.4 けい酸

4.4.1 可溶性けい酸

4.4.1.a ふっ化カリウム法

(1) 概要

この試験法はシリカゲル肥料を含ま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 4.4.1.a-2019 又は S-Si.a-2 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加えて抽出し、塩酸、ふっ化カリウム溶液及び塩化カリウムを加え、冷蔵庫で冷却し、けいふっ化カリウム(K_2SiF_6)として沈殿させた後、ろ過する。沈殿を水に入れて加熱し、溶解したけいふっ化カリウム(K_2SiF_6)を 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で滴定し、分析試料中の塩酸(1+23)可溶性けい酸(可溶性けい酸(S-SiO₂))を求める。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) **0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4 日間~5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL~11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 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。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える⁽¹⁾。この液一定量を 200 mL~300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C)$$

W_1 : 採取したアミド硫酸の質量(g)

A : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1 : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2 : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

- b) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) **塩化カリウム**: JIS K 8121 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- d) **塩化カリウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8101 に規定するエタノール 250 mL を水 750 mL に加えて混合し、塩化カリウム 150 g を加えて溶かす。指示薬としてメチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、溶液の色が赤色になるまで塩酸を滴加して酸性とし、1 日間放置後 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で中和する。
- e) **ふっ化カリウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8815 に規定するふっ化カリウム 58 g を水 1000 mL に溶かす⁽²⁾。
- 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) **フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)**: JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 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。
 (2) けい素を含まないポリマー製容器に保存する。

備考 1. (2)a) の 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

(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**: 次の恒温上下転倒式回転振り混ぜ機又は水平往復振り混ぜ恒温水槽。
 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 全量フラスコを毎分 30 回転~40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
 ab) **水平往復振り混ぜ恒温水槽**: 30 °C±1 °C に調節でき、振り混ぜラック等を用いて 250 mL 全量フラスコを水面に対して垂直に入れた状態で毎分 160 往復、振幅 25 mm~40 mm で水平往復振り混ぜさせられるもの。
 b) **ホットプレート等**: ホットプレート、水浴等で液温を 80 °C まで上昇できるもの。
 c) **ポリマー製ビーカー**: ポリエチレン等の材質で(4.2)の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。
 d) **ポリマー製ろ過器**: ポリマー製グーチャーつぼ(適合ろ紙径 25 mm)又はポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)。ポリエチレン等の材質で(4.2)の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

備考 2. ポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)はポリエチレン製桐山漏斗 PSB-21 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) **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 に加温した塩酸(1+23)約 150 mL を加え⁽³⁾、毎分 30 回転~40 回転(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) 加工鋳さいりん酸肥料、混合りん酸肥料などは全量フラスコ底面に固着しやすいため、緩やかに振り混ぜ、分析試料を塩酸(1+23)に分散させる。

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。

(4.1.2) **水平往復振り混ぜ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⁽⁴⁾に入れる。

- b) 約 30 °C に加温した塩酸(1+23)約 150 mL を加え⁽³⁾、毎分 160 往復、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(4) 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 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、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(SiO₂として 20 mg～50 mg 相当量で、液量 25 mL 以下)を 200 mL ポリマー製ビーカーにとる。
- b) 塩酸約 10 mL 及びふっ化カリウム溶液約 15 mL を加え、更に塩化カリウム約 2 g を加えて溶かした後、冷蔵庫で 30 分間以上冷却⁽⁵⁾してけいふっ化カリウムの沈殿を生成させる。
- c) ろ紙 6 種をのせたポリマー製ろ過器⁽⁶⁾で減圧ろ過し、容器を塩化カリウム溶液⁽⁷⁾で 3 回洗浄して沈殿を全ろ過器中に移し入れ、更に少量の塩化カリウム溶液で 6 回～7 回洗浄する⁽⁸⁾。
- d) ろ紙上の沈殿をろ紙とともに水で 300 mL トールビーカーに移し入れ、更に水を加えて約 200 mL とし、ホットプレート上等で液温 70 °C～80 °C に加熱する。
- e) 指示薬としてフェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)数滴を試料溶液に加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色がうすい紅色になるまで滴定する。
- f) 次の式によって分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)を算出する。

分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO₂) (%(質量分率))

$$= V_4 \times C \times f \times (V_5/V_6) \times (15.021/W_2) \times (100/1000)$$

V_4 : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_5 : (4.1)c)における抽出液の定容量(mL)

V_6 : (4.2)a)における抽出液の分取量(mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

注(5) 沈殿の溶解度を下げするため、10 °C 以下にする。

(6) 沈殿の流出を抑えるため、ろ紙パルプを詰めてもよい。

(7) 沈殿の溶解度を下げするため、10 °C 以下にする。

(8) ろ液が中性になるまで。

備考 5. 自動滴定装置を用いて(2)a) 標定及び(4.2)e) の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方

法による。

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、可溶性けい酸(S-SiO₂)として25%(質量分率)~40%(質量分率)及び10%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ98.4%~100.5%及び101.0%であった。

真度の評価のため、肥料(25点)を用いて水平往復振り混ぜ恒温水槽による抽出の測定値(y_i : 13.24%(質量分率)~37.08%(質量分率))及び恒温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 $y=-0.250+0.987x$ であり、その相関係数(r)は0.999であった。また、精度の評価のため、鉍さいけい酸質肥料及び混合りん酸肥料を用いた日を変えての分析結果について、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、0.3%(質量分率)程度と推定された。

表1 可溶性けい酸の日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数 ¹⁾ T	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⁾ (%)
鉍さいけい酸質肥料	5	37.22	0.15	0.4	0.17	0.4
混合りん酸肥料	5	11.82	0.09	0.8	0.16	1.4

- | | |
|--------------------------|-------------|
| 1) 2点併行分析を実施した日数 | 5) 併行相対標準偏差 |
| 2) 平均値(日数(T)×併行数(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 可溶性けい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⁾ (%)
鉍さいけい酸質肥料	11(0)	34.66	0.19	0.6	0.53	1.5
混合りん酸肥料	11(0)	21.35	0.21	1.0	0.45	2.1
加工鉍さいりん酸肥料	10(1)	28.92	0.18	0.6	0.65	2.3
混合加里肥料	11(0)	16.15	0.14	0.9	0.44	2.7
軽量気泡コンクリート粉末肥料	11(0)	25.00	0.17	0.7	0.46	1.9

- | | |
|-----------------------------|---------------|
| 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) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.144~146, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 宮下靖司: 可溶性けい酸試験法の性能調査 —ふっ化カリウム法—, 肥料研究報告, 7, 123~130 (2014)
- 3) 八木寿治, 佐久間健太: 汎用的な機器用いた肥料のけい酸の抽出方法, 肥料研究報告, 12, 1~9

(2019)

- 4) 佐久間健太, 元木太郎, 八木寿治: 可溶性けい酸及び水溶性けい酸の測定法の性能評価 一室間共同試験成績一, 肥料研究報告, 13, 62~75 (2020)

- (5) **可溶性けい酸試験法フローシート** 肥料中の可溶性けい酸試験法のフローシートを次に示す。

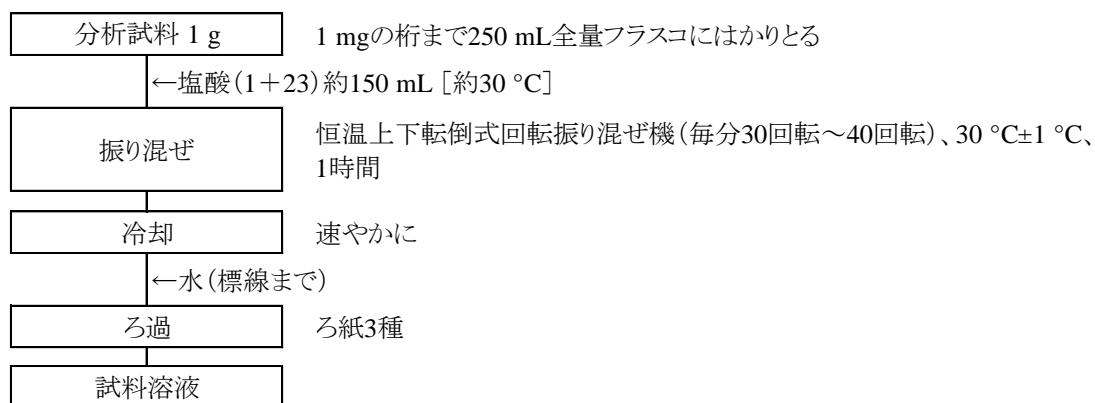


図1-1 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

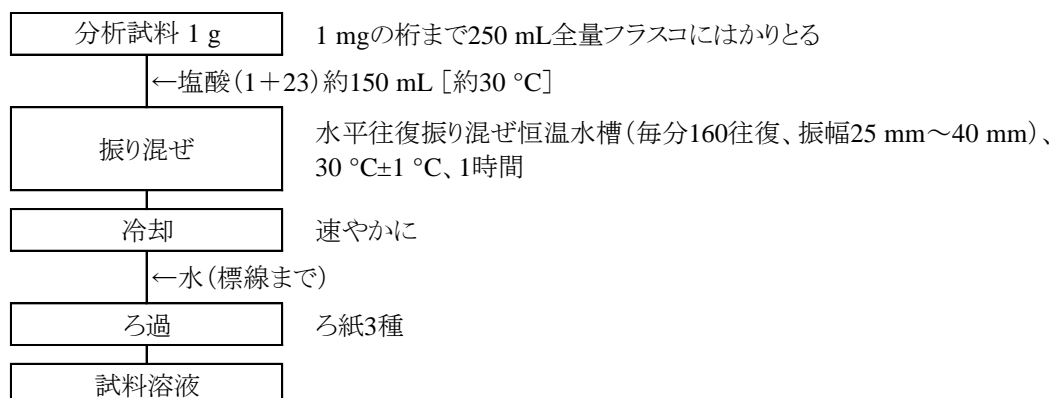


図1-2 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

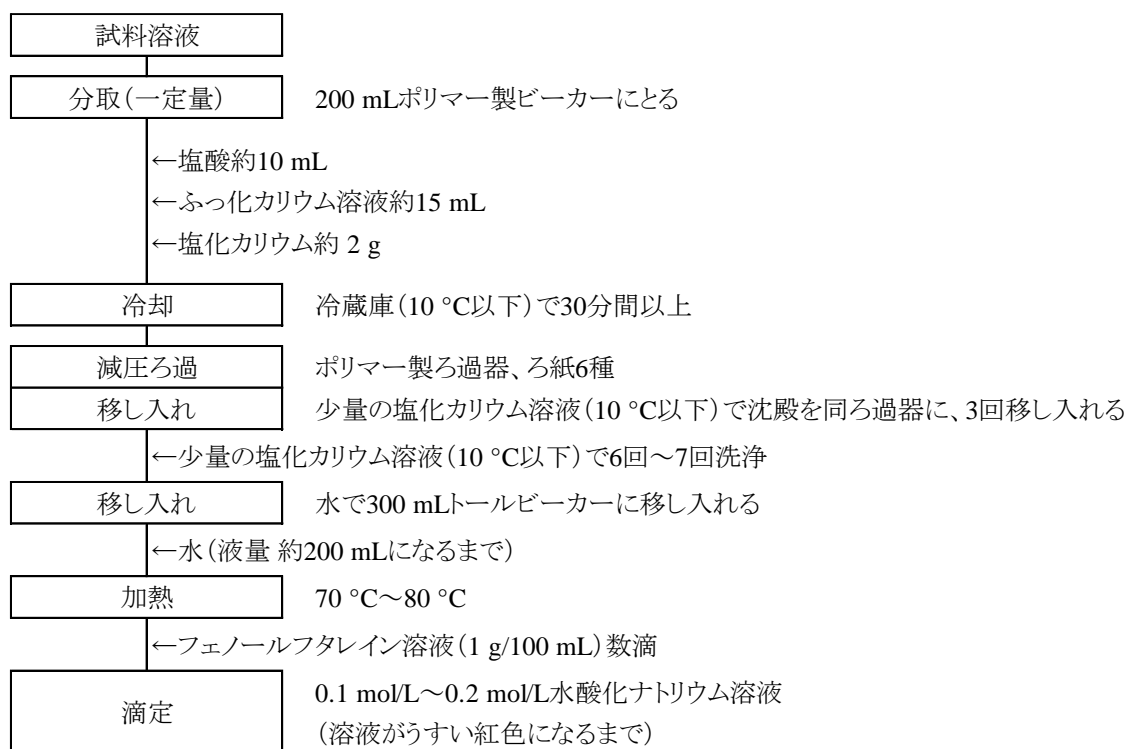


図2 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(測定操作)

4.4.1.b ふっ化カリウム法(シリカゲル肥料等)

(1) 概要

この試験法はシリカゲル肥料及びシリカヒドロゲル肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.4.1.b-2017 又は S-Si.b-1 とする。

分析試料に水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)を加えて抽出し、塩酸、ふっ化カリウム溶液及び塩化カリウムを加え、冷蔵庫で冷却し、けいふっ化カリウム(K_2SiF_6)として沈殿させた後、ろ過する。沈殿を水に入れて加熱し、溶解したけいふっ化カリウム(K_2SiF_6)を 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で滴定し、分析試料中の水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)可溶性けい酸(可溶性けい酸(S-SiO₂))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) **0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4~5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL~11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 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。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、水を標線まで加える⁽¹⁾。この液一定量を 200 mL~300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C)$$

W_1 : 採取したアミド硫酸の質量(g)

A : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1 : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2 : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

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) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) **塩化カリウム**: JIS K 8121 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

e) **塩化カリウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8101 に規定するエタノール 250 mL を水 750 mL に加えて混合し、塩化カリウム 150 g を加えて溶かす。指示薬としてメチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、溶液の色が赤色になるまで塩酸を滴加して酸性とし、1 日間放置後 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で中和する。

f) **ふっ化カリウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8815 に規定するふっ化カリウム 58 g を水 1000 mL に溶かす⁽²⁾。

g) **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。

- h) **フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)**: JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 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。
 (2) けい素を含まないポリマー製容器に保存する。

備考 1. (2)a) の 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

- (3) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。
 a) **水浴**: 65 °C±2 °C に調節できるもの。
 b) **ホットプレート等**: ホットプレート、水浴等で液温を 80 °C まで上昇できるもの。
 c) **ポリマー製全量フラスコ及びポリマー製ビーカー**: ポリエチレン等の材質で(4.1)の抽出操作及び(4.2)の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。
 d) **ポリマー製ろ過器**: ポリマー製グーチャーつぼ(適合ろ紙径 25 mm)又はポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)。ポリエチレン等の材質で(4.2)の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

備考 2. ポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)はポリエチレン製桐山漏斗 PSB-21 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、250 mL ポリマー製全量フラスコに入れる。
 b) 約 65 °C に加温した水酸化ナトリウム溶液(20 g /L)約 150 mL を加え、65 °C±2 °C の水浴中で 10 分ごとに振り混ぜながら 1 時間加熱させる。
 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。

(4.2) **測定** 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(SiO₂として 20 mg~50 mg 相当量で、液量 25 mL 以下)を 200 mL ポリマー製ビーカーにとる。
 b) 塩酸約 10 mL 及びふっ化カリウム溶液約 15 mL を加え、更に塩化カリウム約 2 g を加えて溶かした後、冷蔵庫で約 30 分間以上冷却⁽³⁾してけいふっ化カリウムの沈殿を生成させる。
 c) ろ紙 6 種をのせたポリマー製ろ過器⁽⁴⁾で減圧ろ過し、容器を塩化カリウム溶液⁽⁵⁾で 3 回洗浄して沈殿を全ろ過器中に移し入れ、更に少量の塩化カリウム溶液で 6 回~7 回洗浄する⁽⁶⁾。
 d) ろ紙上の沈殿をろ紙とともに水で 300 mL トールビーカーに移し入れ、更に水を加えて約 200 mL とし、ホットプレート上等で液温 70 °C~80 °C に加熱する。
 e) 指示薬としてフェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色がうすい紅色になるまで滴定する。
 f) 次の式によって分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)を算出する。

分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)(%(質量分率))

$$=V_4 \times C \times f \times (V_5/V_6) \times (15.021/W_2) \times (100/1000)$$

V_4 : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_5 : (4.1 c)における抽出液の定容量(mL)

V_6 : (4.2 a)における抽出液の分取量(mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

- 注(3)** 沈殿の溶解度を下げするため、10 °C 以下にする。
- (4) 沈殿の流出を抑えるため、ろ紙パルプを詰めてもよい。
- (5) 沈殿の溶解度を下げするため、10 °C 以下にする。
- (6) ろ液が中性になるまで。

備考 3. 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。

表1 シリカゲル肥料中の可溶性けい酸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⁾ (%)
シリカゲル肥料1	8(0)	79.37	0.23	0.3	0.55	0.7
シリカゲル肥料2	8(0)	84.68	0.42	0.5	0.85	1.0
シリカゲル肥料3	8(0)	89.58	0.40	0.4	0.51	0.6
シリカゲル肥料4	8(0)	84.44	0.37	0.4	0.77	0.9
シリカゲル肥料5	8(0)	85.77	0.46	0.5	0.59	0.7

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

- 橋本健志, 清水 昭, 岡田かおり: シリカゲル肥料中の可溶性けい酸測定 —ふっ化カリウム法の適用—, 肥料研究報告, **3**, 19~24 (2010)
- 清水 昭, 阿部 進, 伊藤 潤: シリカゲル肥料及びシリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **5**, 31~40 (2012)

(5) 可溶性けい酸試験法フローシート シリカゲル肥料等中の可溶性けい酸試験法のフローシートを次に示す。

分析試料 1 g	1 mgの桁まで250 mLポリマー製全量フラスコにはかりとる
	←水酸化ナトリウム(20 g/L)約150 mL [約65 °C]
加熱	65 °C±2 °C、1時間、10分間ごとに振り混ぜる
冷却	速やかに
	←水(標線まで)
ろ過	ろ紙3種
試料溶液	

図1 シリカゲル肥料等中の可溶性けい酸試験法フローシート(抽出操作)

試料溶液	
分取(一定量)	200 mLポリマー製ビーカーにとる
	←塩酸約10 mL ←ふっ化カリウム溶液約15 mL ←塩化カリウム 約2 g
冷却	冷蔵庫(10 °C以下)で30分間以上
減圧ろ過	ポリマー製グーチろ過器、ろ紙6種
移し入れ	少量の塩化カリウム溶液(10 °C以下)で沈殿を同ろ過器に、3回移し入れる
	←少量の塩化カリウム溶液(10 °C以下)で6回～7回洗浄
移し入れ	水で300 mLトールビーカーに移し入れる
	←水(液量 約200 mLになるまで)
加熱	70 °C～80 °C
	←フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)数滴
滴定	0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液 (溶液がうすい紅色になるまで)

図2 シリカゲル肥料等中の可溶性けい酸試験法フローシート(測定操作)

4.4.1.c ふっ化カリウム法(シリカゲル肥料を含む肥料)

(1) 概要

この試験法はシリカゲル肥料を含有する肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.4.1.c-2017 又は S-Si.c-1 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加えてろ過した抽出液と、ろ紙上の不溶解物を水酸化ナトリウム(20 g/L)で抽出した液の等量を混合し、塩酸、ふっ化カリウム溶液及び塩化カリウムを加え、冷蔵庫で冷却し、けいふっ化カリウム(K_2SiF_6)として沈殿させた後、ろ過する。沈殿に水を入れて加熱し、溶解したけいふっ化カリウム(K_2SiF_6)を 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で滴定し、分析試料中の塩酸(1+23)可溶性けい酸と水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)可溶性けい酸の合計(可溶性けい酸(S-SiO₂))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) **0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液**⁽¹⁾: 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して4~5日間放置する。その上澄み液 5.5 mL~11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 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。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、水を標線まで加える⁽¹⁾。この液一定量を 200 mL~300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C)$$

W_1 : 採取したアミド硫酸の質量(g)

A : アミド硫酸の純度(%)

V_1 : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2 : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

- 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) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
 d) **塩化カリウム**: JIS K 8121 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
 e) **塩化カリウム溶液**⁽¹⁾: JIS K 8101 に規定するエタノール 250 mL を水 750 mL に加えて混合し、塩化カリウム 150 g を加えて溶かす。指示薬としてメチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、溶液の色が赤色になるまで塩酸を滴加して酸性とし、1日間放置後 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で中和する。
 f) **ふっ化カリウム溶液**⁽¹⁾: JIS K 8815 に規定するふっ化カリウム 58 g を水 1000 mL に溶かす⁽²⁾。
 g) **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。

- h) フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)：** JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 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。
(2) けい素を含まないポリマー製容器に保存する。

備考 1. (2)a) の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

- (3) 装置** 装置は、次のとおりとする。
a) 水浴： 65 °C±2 °C に調節できるもの。
b) ホットプレート等： ホットプレート、水浴等で液温を 80 °C まで上昇できるもの。
c) ポリマー製全量フラスコ及びポリマー製ビーカー： ポリエチレン等の材質で(4.1)の抽出操作及び(4.2)の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。
d) ポリマー製ろ過器： ポリマー製ゲーチるつぼ(適合ろ紙径 25 mm)又はポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)。ポリエチレン等の材質で(4.2)の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

備考 2. ポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)はポリエチレン製桐山漏斗 PSB-21 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、300 mL トールビーカーに入れる。
b) 約 30 °C に加温した塩酸(1+23)150 mL を加え、30 °C±2 °C の水浴中で 10 分ごとにガラス棒でかき混ぜながら 1 時間加温する。
c) 速やかに冷却した後、250 mL 全量フラスコを受器として、ろ紙 6 種でろ過し、トールビーカーを水で洗浄して残留物を全てもろ紙上に移し入れ、標線まで水を加え試料溶液(1)とする。
d) ろ紙上の不溶解物をろ紙とともに 250 mL ポリマー製全量フラスコに入れる。
e) 約 65 °C に加温した水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)150 mL を加え、65 °C±2 °C の水浴中で 10 分ごとに振り混ぜながら 1 時間加熱する。
f) 速やかに冷却した後、標線まで水を加えてろ紙 3 種でろ過して試料溶液(2)とする。

(4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

- a)** 試料溶液(1)及び試料溶液(2)の一定量(SiO₂として 20 mg～50 mg 相当量)⁽³⁾を 200 mL ポリマー製ビーカーにとる。
b) 塩酸約 10 mL 及びふっ化カリウム溶液約 15 mL を加え、更に塩化カリウム約 2 g を加えて溶かした後、冷蔵庫で約 30 分間以上冷却⁽⁴⁾してけいふっ化カリウムの沈殿を生成させる。
c) ろ紙 6 種をのせたポリマー製ろ過器⁽⁵⁾で減圧ろ過し、容器を塩化カリウム溶液⁽⁶⁾で 3 回洗浄して沈殿を全てもろ過器中に移し入れ、更に少量の塩化カリウム溶液で 6 回～7 回洗浄する⁽⁷⁾。

- d) ろ紙上の沈殿をろ紙とともに水で 300 mL トールビーカーに移し入れ、更に水を加えて約 200 mL とし、ホットプレート上等で液温 70 °C~80 °C に加熱する。
- e) 指示薬としてフェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL) 数滴加え、0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色がうすい紅色になるまで滴定する。
- f) 次の式によって分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO}_2\text{)} (\%) \\ & = V_4 \times C \times f \times (V_5/V_6) \times (15.021/W_2) \times (100/1000) \end{aligned}$$

V_4 : 滴定に要した水酸化ナトリウム溶液(0.1 mol/L~0.2 mol/L)の容量(mL)

C : 水酸化ナトリウム溶液(0.1 mol/L~0.2 mol/L)の推定濃度(mol/L)

f : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_5 : (4.1 c)における試料溶液の定容量(250 mL)

V_6 : (4.2 a)における試料溶液の分取量(mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

注(3) 試料溶液(1)及び試料溶液(2)の分取量は同じであること。

- (4) 沈殿の溶解度を下げするため、10 °C 以下にする。
- (5) 沈殿の流出を抑えるため、ろ紙パルプを詰めてもよい。
- (6) 沈殿の溶解度を下げするため、10 °C 以下にする。
- (7) ろ液が中性になるまで。

備考 3. 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、0.6 % (質量分率)程度と推定された。

表1 シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸共同試験成績の解析結果

試料の種類	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
混合りん酸肥料 1	8(0)	24.99	0.16	0.6	0.33	1.3
混合りん酸肥料 2	8(0)	34.50	0.26	0.7	0.48	1.4
化成肥料 1	8(0)	30.30	0.13	0.4	0.60	2.0
化成肥料 2	8(0)	33.34	0.13	0.4	0.47	1.4
化成肥料 3	8(0)	15.76	0.11	0.7	0.21	1.3

1) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)

2) 総平均値(n =有効試験室数×繰り返し数(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) 清水昭, 伊藤潤, 阿部進: シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸測定 —アルカリ抽出法の改良

一, 肥料研究報告, 4, 1~8 (2011)

2) 清水昭: シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸測定 ーふっ化カリウム法の適用ー, 肥料研究報告, 6, 1~8 (2013)

3) 川口伸司、清水昭: シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸測定 ー共同試験成績ー, 肥料研究報告, 7, 36~42 (2014)

(5) **可溶性けい酸試験法フローシート** シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸試験法のフローシートを次に示す。

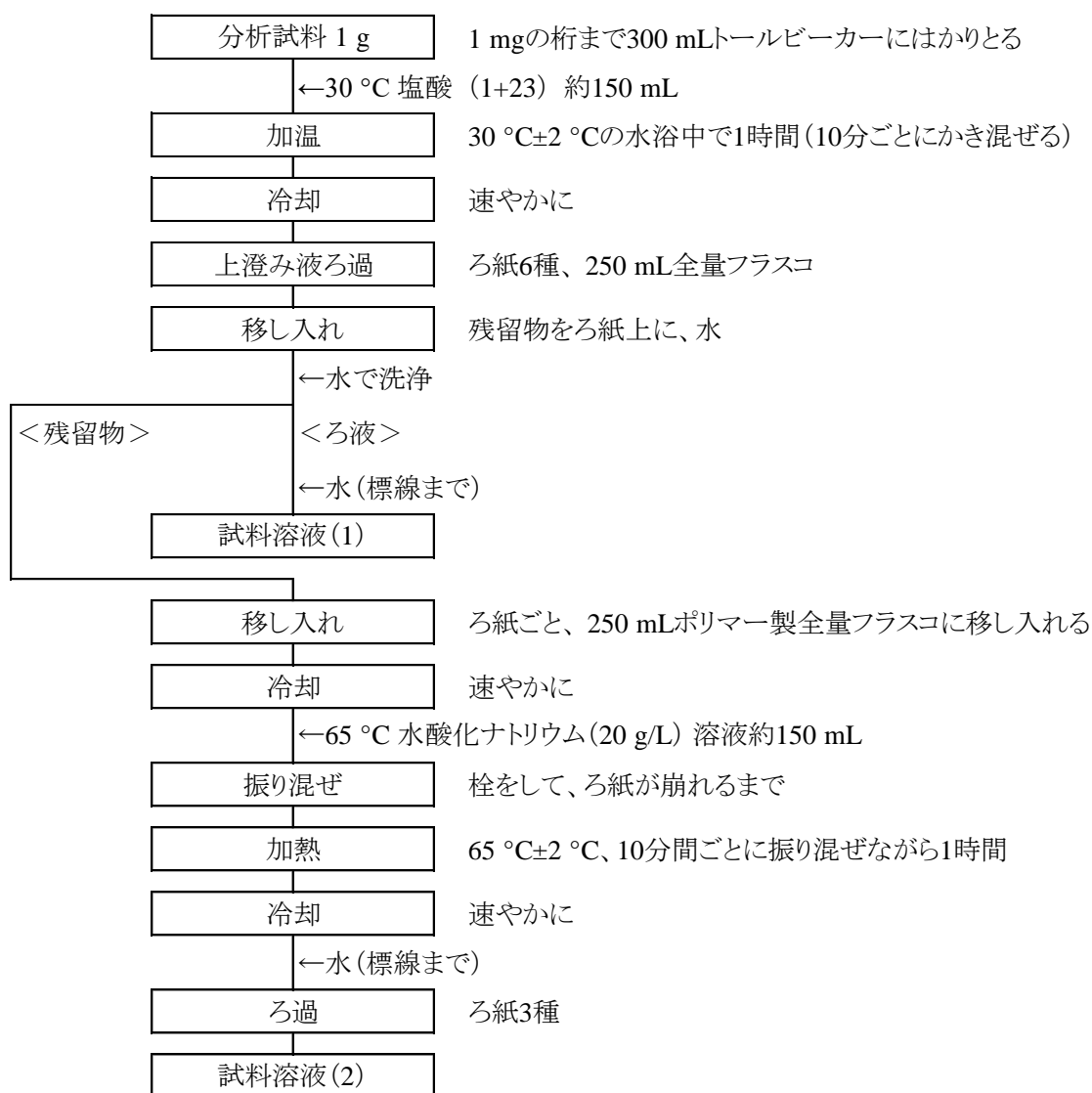


図1 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(抽出操作)

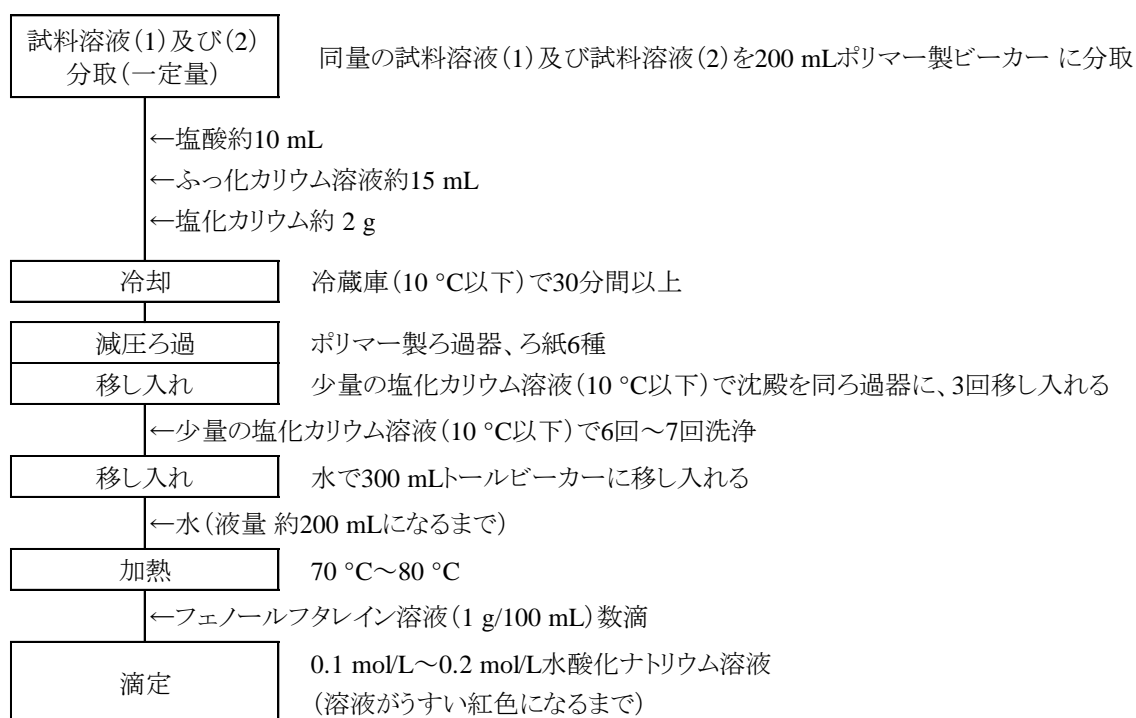


図2 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(測定操作)

4.4.1.d 過塩素酸法

(1) 概要

この試験法はシリカゲル肥料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 4.4.1.d-2017 又は S-Si.d-1 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加えて抽出し、過塩素酸を加えて加熱し、生じた無水けい酸の質量(SiO_2)を測定し、分析試料中の塩酸(1+23)可溶性けい酸(可溶性けい酸(S-SiO₂))を求める。

(2) 試薬等

- a) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) **過塩素酸**: JIS K 8223 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

(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 全量フラスコを毎分 30 回転～40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
- b) **ホットプレート**: 表面温度 250 °C まで調節できるもの。
- c) **電気炉**: 1000 °C～1100 °C に調節できるもの。
- d) **ろつぼ**: JIS R 1301 に規定する化学分析用磁器ろつぼを 1000 °C～1100 °C の電気炉で加熱した後、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 に加温した塩酸(1+23)約 150 mL を加え、毎分 30 回転～40 回転(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。

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) 試料液の一定量を 100 mL トールビーカーにとる。
- b) 過塩素酸約 10 mL を加え、ホットプレート上で加熱する。
- c) 過塩素酸の白煙が発生するようになったら、時計皿で覆い、15～20 分間加熱して二酸化けい素の沈殿を生成させる。
- d) 放冷後、塩酸(1+4)約 50 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で 70 °C～80 °C で数分間加熱する。
- e) 加熱後、直ちにろ紙 5 種 C でろ過し、容器を加温した塩酸(1+10)で洗浄して沈殿を全てろ紙中に移し入れる。
- f) 沈殿及びろ紙を加温した塩酸(1+10)で 2 回洗浄し、更に熱水で数回洗浄する⁽¹⁾。
- g) 沈殿をろ紙ごとろつぼに入れる。

- h) るつぼを乾燥器に入れ、約 120 °C で 1 時間乾燥する。
- i) 放冷後、るつぼを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽²⁾。
- j) 1000 °C～1100 °C で 1 時間強熱する⁽²⁾。
- k) 強熱後、るつぼをデシケーターに移して放冷する。
- l) 放冷後、るつぼ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。
- m) 次の式より分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO}_2\text{)(\% (質量分率))} \\ & = A \times (V_1/V_2) / W \times 100 \end{aligned}$$

A: 沈殿の質量(g)

W: 分析試料の質量(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)

注(1) ろ液に塩化物の反応がなくなるまで行う。

(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 1000 °C～1100 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.143~144, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) **可溶性けい酸試験法フローシート** 肥料中の可溶性けい酸試験法のフローシートを次に示す。

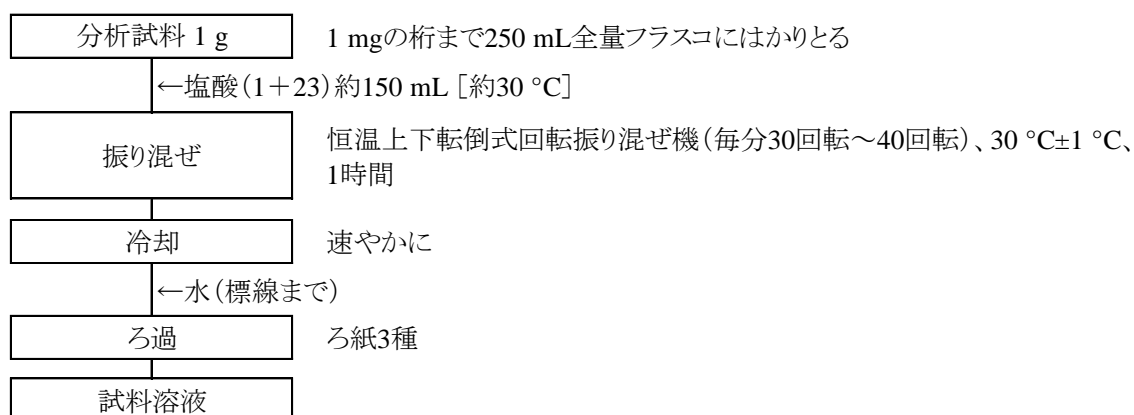


図1 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(抽出操作)

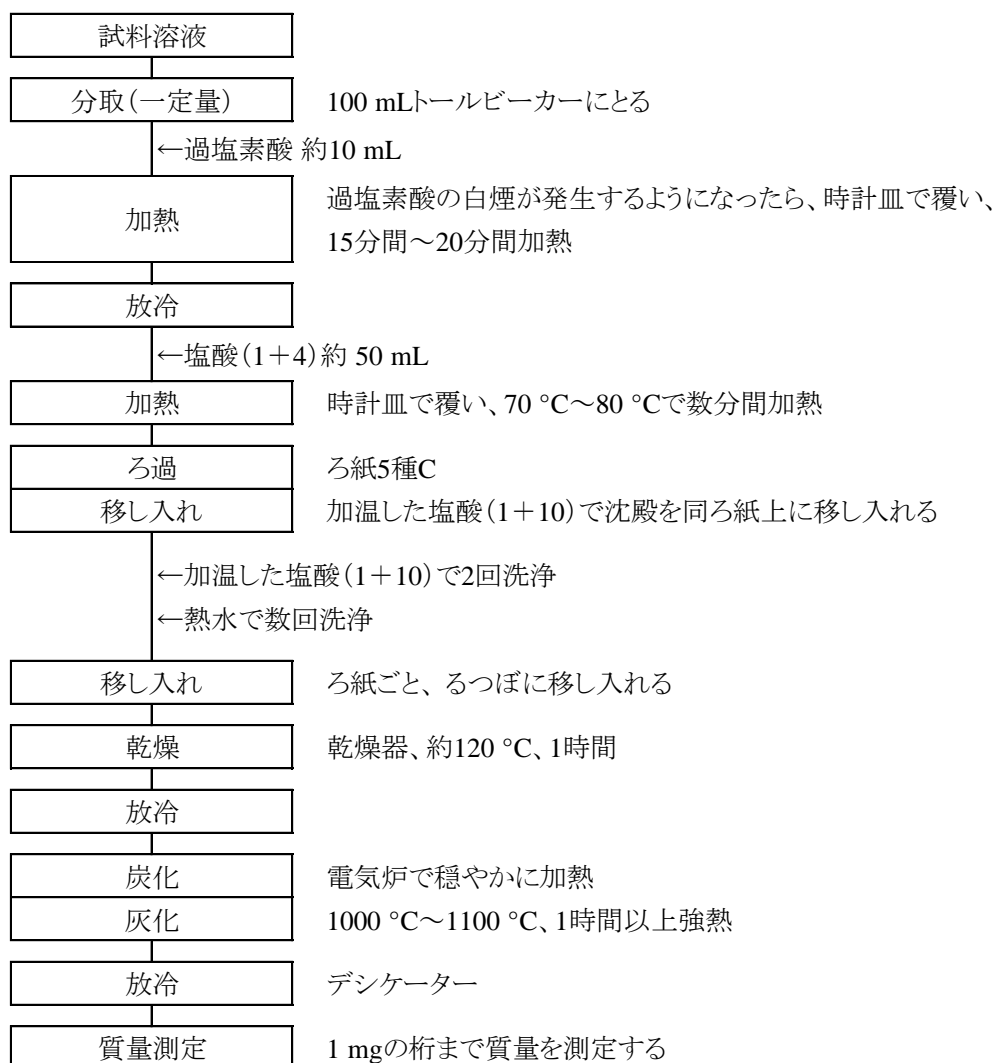


図2 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(測定操作)

4.4.2 水溶性けい酸

4.4.2.a ふっ化カリウム法

(1) 概要

この試験法は液体けい酸加里肥料に適用する。この試験法の分類はType Bであり、その記号は4.4.2.a-2019又はW-Si.a-2とする。

分析試料に水を加えて抽出し、塩酸、ふっ化カリウム溶液及び塩化カリウムを加え、冷蔵庫で冷却し、けいふっ化カリウム(K_2SiF_6)として沈殿させた後、ろ過する。沈殿を水に入れて加熱し、溶解したけいふっ化カリウム(K_2SiF_6)を0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液で滴定し、分析試料中の水溶性けい酸(W-SiO₂)を求めらる。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) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 水約30 mLをポリエチレン瓶にとり、冷却しながらJIS K 8576に規定する水酸化ナトリウム約35 gを少量ずつ加えて溶かし、密栓して4～5日間放置する。その上澄み液5.5 mL～11 mLを共栓保存容器にとり、水1000 mLを加える。

標定: JIS K 8005に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に2 kPa以下で約48時間放置して乾燥した後、約2.5 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。少量の水で溶かし、250 mL全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える⁽¹⁾。この液一定量を200 mL～300 mL三角フラスコにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C)$$

W_1 : 採取したアミド硫酸の質量(g)

A : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1 : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2 : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C : 0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

b) **塩酸**: JIS K 8180に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) **塩化カリウム**: JIS K 8121に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) **塩化カリウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8101に規定するエタノール250 mLを水750 mLに加えて混合し、塩化カリウム150 gを加えて溶かす。指示薬としてメチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、溶液の色が赤色になるまで塩酸を滴加して酸性とし、1日間放置後0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液で中和する。

e) **ふっ化カリウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8815に規定するふっ化カリウム58 gを水1000 mLに溶かす⁽²⁾。

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) **フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)**: JIS K 8799に規定するフェノールフタレイン1 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。
 (2) けい素を含まないポリマー製容器に保存する。

備考 1. (2)a)の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

(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**: 250 mL～500 mL 全量フラスコを毎分 30 回転～40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
 b) **ホットプレート等**: ホットプレート、水浴等で液温を 80 °C まで上昇できるもの。
 c) **ポリマー製ビーカー**: ポリエチレン等の材質で(4.1)の抽出操作及び(4.2)の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。
 d) **ポリマー製ろ過器**: ポリマー製グーチャーつぼ(適合ろ紙径 25 mm)又はポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)。ポリエチレン等の材質で(4.2)の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

備考 2. ポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)はポリエチレン製桐山漏斗 PSB-21 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) **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、毎分 30 回転～40 回転で約 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. (4.1.1)a)及び(4.1.2)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. (4.1.1)の操作は、4.2.4.a の(4.1.1.1)と同様の操作である。

(4.1.2) **手動による簡易抽出の場合**

- 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、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。

(4.2) **測定** 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(SiO_2 として 20 mg～50 mg 相当量で、液量 25 mL 以下)を 200 mL ポリマー製ビーカー

一にとる。

- b) 塩酸約 10 mL 及びふっ化カリウム溶液約 15 mL を加え、更に塩化カリウム約 2 g を加えて溶かした後、冷蔵庫で約 30 分間以上冷却⁽³⁾してけいふっ化カリウムの沈殿を生成させる。
- c) ろ紙 6 種をのせたポリマー製ろ過器⁽⁴⁾で減圧ろ過し、容器を塩化カリウム溶液⁽⁵⁾で 3 回洗浄して沈殿を全ろ過器中に移し入れ、更に少量の塩化カリウム溶液で 6 回～7 回洗浄する⁽⁶⁾。
- d) ろ紙上の沈殿をろ紙とともに水で 300 mL トールビーカーに移し入れ、更に水を加えて約 200 mL とし、ホットプレート上等で液温 70 °C～80 °C に加熱する。
- e) 指示薬としてフェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL) 数滴を試料溶液に加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色がうすい紅色になるまで滴定する。
- f) 次の式によって分析試料中の水溶性けい酸(W-SiO₂)を算出する。

分析試料中の水溶性けい酸(W-SiO₂)(%(質量分率))

$$= V_4 \times C \times f \times (V_5/V_6) \times (15.021/W_2) \times (100/1000)$$

V_4 : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_5 : (4.1 c)における抽出液の定容量(mL)

V_6 : (4.2 a)における抽出液の分取量(mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

注(3) 沈殿の溶解度を下げるため、10 °C 以下にする。

(4) 沈殿の流出を抑えるため、ろ紙パルプを詰めてもよい。

(5) 沈殿の溶解度を下げるため、10 °C 以下にする。

(6) ろ液が中性になるまで。

備考 5. 自動滴定装置を用いて(2) a) 標定及び(4.2) e) の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

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、水溶性けい酸(W-SiO₂)として 30 %(質量分率)及び 12 %(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 100.7 %及び 99.5 %～100.5 %であった。

精度の評価のため、上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出又は手動による簡易抽出で液体けい酸加里肥料を用いた日を変えての分析結果について、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、0.2 %(質量分率)程度と推定された。

表1 水溶性けい酸の日を変えた試験成績の解析結果

抽出方法	試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	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⁾ (%)
上下転倒式回転振り 混ぜ機	液体けい酸加里肥料1	7	24.01	0.07	0.3	0.08	0.4
	液体けい酸加里肥料2	7	16.07	0.03	0.2	0.04	0.3
手動による簡易抽出	液体けい酸加里肥料1	5	25.28	0.06	0.2	0.13	0.5
	液体けい酸加里肥料2	5	15.98	0.12	0.8	0.15	1.0

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(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

表2 水溶性けい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⁾ (%)
液体けい酸加里A	9(0)	16.14	0.15	0.9	0.33	2.0
液体けい酸加里B	9(0)	22.11	0.07	0.3	0.41	1.8
液体けい酸加里C	9(0)	20.52	0.12	0.6	0.30	1.5
液体けい酸加里D	9(0)	15.50	0.12	0.7	0.28	1.8
液体けい酸加里E	9(0)	29.62	0.17	0.6	0.44	1.5

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) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.144~146, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 川口伸司: 水溶性けい酸試験法の性能調査 —ふっ化カリウム法—, 肥料研究報告, **8**, 174~181 (2015)
- 3) 八木寿治, 佐久間健太: 汎用的な機器用いた肥料のけい酸の抽出方法, 肥料研究報告, **12**, 1~9 (2019)
- 4) 佐久間健太, 元木太郎, 八木寿治: 可溶性けい酸及び水溶性けい酸の測定法の性能評価 —室間共同試験成績—, 肥料研究報告, **13**, 62~75 (2020)

(5) 水溶性けい酸試験法フローシート 肥料中の水溶性けい酸試験法のフローシートを次に示す。

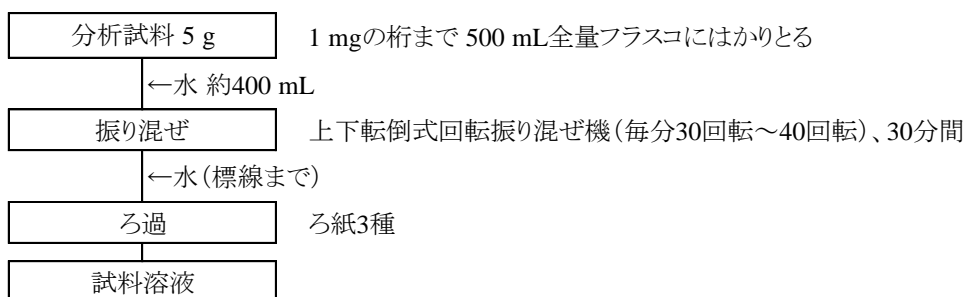


図1-1 肥料中の水溶性けい酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

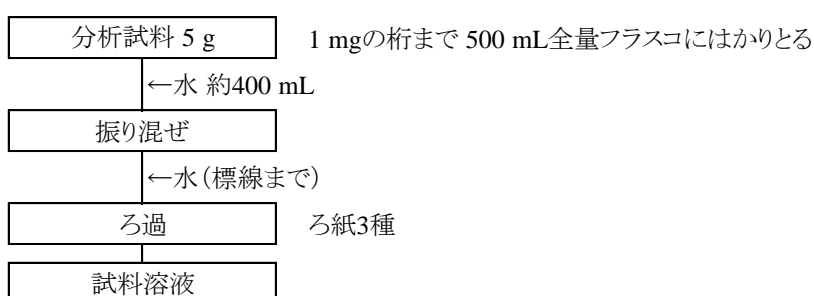


図1-2 肥料中の水溶性けい酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

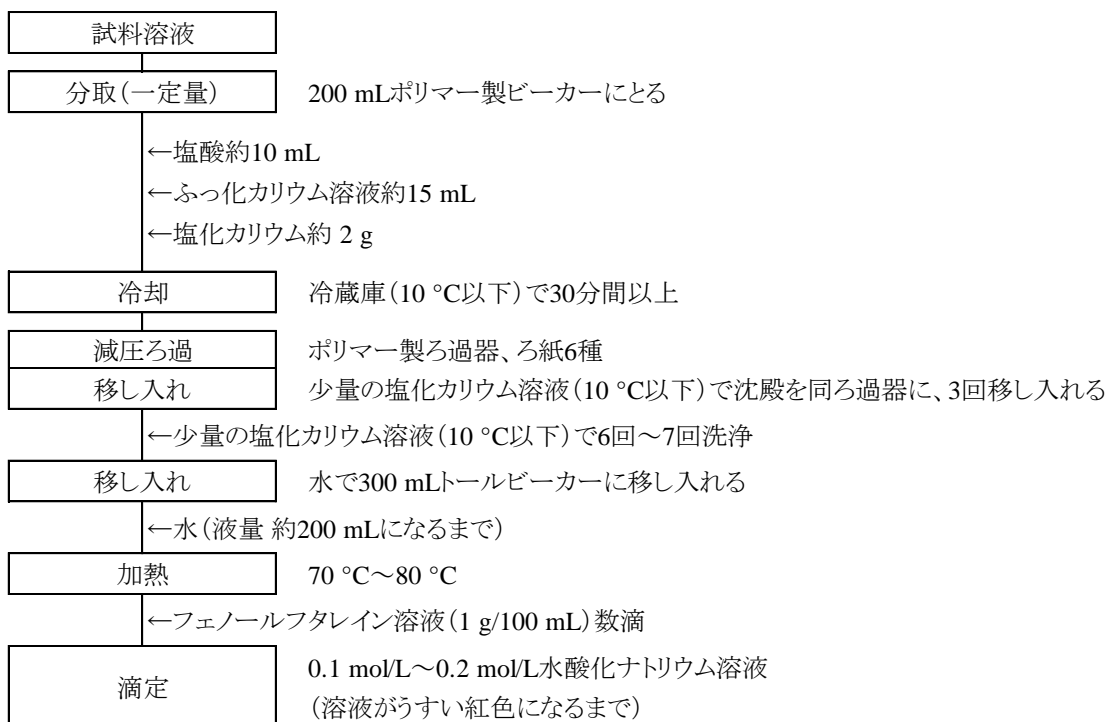


図2 肥料中の水溶性けい酸試験法フローシート(測定操作)

4.5 石灰、カルシウム及びアルカリ分

4.5.1 石灰全量

4.5.1.a フレーム原子吸光法

(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 4.5.1.a-2017 又は T-Ca.a-1 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、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、カルシウムによる原子吸光を波長 422.7 nm で測定し、分析試料中の石灰全量(T-CaO)を定量する。なお、この試験法の性能は備考 7 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: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- d) 干渉抑制剤溶液⁽¹⁾: JIS K 8132 に規定する塩化ストロンチウム六水和物 60.9 g~152.1 g⁽²⁾を 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加え、塩酸 420 mL を徐々に加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。
- e) カルシウム標準液(CaO 1000 µg/mL)⁽¹⁾: JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウムを 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、1.785 g をひょう量皿にはかりとり、少量の水で 1000 mL 全量フラスコに移し入れ、塩酸(1+3)20 mL を加えて溶かし、標線まで水を加える。
- f) 検量線用カルシウム標準液(CaO 5 µg/mL~50 µg/mL)⁽¹⁾: カルシウム標準液(CaO 1000 µg/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⁽⁴⁾。
- g) 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⁽⁴⁾。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

- (2) 酸化ランタン(原子吸光分析用又は同等の品質の試薬)29 g を用いてもよい。
- (3) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。
- (4) 保存する場合は、カルシウムが溶出しにくい JIS R 3503 に規定するほうけい酸ガラス-1、テフロン等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (2)のカルシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用カルシウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用カルシウム標準液の濃度(Ca)又は(4.2)で得られた測定値(Ca)に換算係数(1.3992)を乗じて分析試料中の石灰全量(T-CaO)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) **フレイ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**: カルシウム中空陰極ランプ
 - 2) **ガス**: フレイム加熱用ガス
 - 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⁽⁵⁾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⁽⁶⁾。
- c) 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる。⁽⁶⁾
- 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、溶解液を水で 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(5) 石こうを分析する場合は、分析試料 1 g とする。

(6) 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⁽⁷⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる⁽⁷⁾。
- 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⁽⁸⁾、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⁽⁹⁾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(7)** 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。
- (8) 時計皿を外してもかまわない。
- (9) 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** JIS K 0121 及び次のとおり測定を行う。具体的な測定操作は測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a) 原子吸光分析装置の測定条件 原子吸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：422.7 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用カルシ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 422.7 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カルシウム標準液及び検量線用空試験液のカルシ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(CaO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) 検量線からカルシウム量を求め、分析試料中の石灰全量(T-CaO)を算出する。

備考 7. 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、石灰全量(T-CaO)として 15%(質量分率)及び 1%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 101.8%及び 97.9%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 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.05%(質量分率)程度と推定された。

表1 石灰全量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⁾ (%)
工業汚泥肥料	10(0)	36.35	0.50	1.4	0.33	2.4
堆肥	9(1)	13.69	0.23	1.7	0.25	2.3
化成肥料	10(0)	10.53	0.09	0.8	0.24	2.4
汚泥発酵肥料A	8(2)	2.02	0.02	0.9	0.04	2.6
汚泥発酵肥料B	10(0)	1.55	0.04	2.3	0.03	4.3

- | | |
|-----------------------------|---------------|
| 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 | |

表2 肥料認証標準物質の石灰全量の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準 物質の名称	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)	s_R ⁸⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁹⁾ (%)
FAMIC-C-12	11(1)	5.82	0.10	1.7	0.11	2.0	0.29	5.0

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

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.156~158, 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) 五十嵐総一, 木村康晴: 石灰及びカルシウム試験法の性能調査 - フレーム原子吸光法 -, 肥料研究報告, **6**, 183~192 (2013)
- 4) 顯谷久典, 加藤公栄: 石灰全量及び可溶性石灰の測定法の性能評価 - 室間共同試験成績 -, 肥料研究報告, **13**, 76~86 (2020)

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

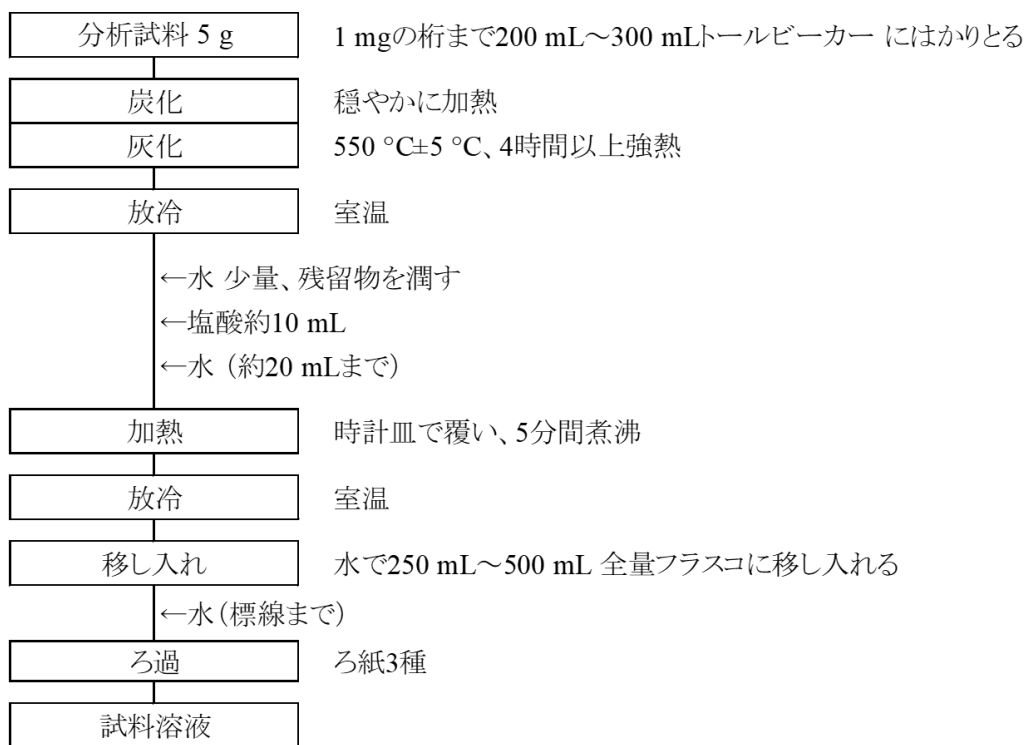


図1-1 肥料中の石灰全量試験法フローシート (灰化-塩酸煮沸操作(4.1.1))

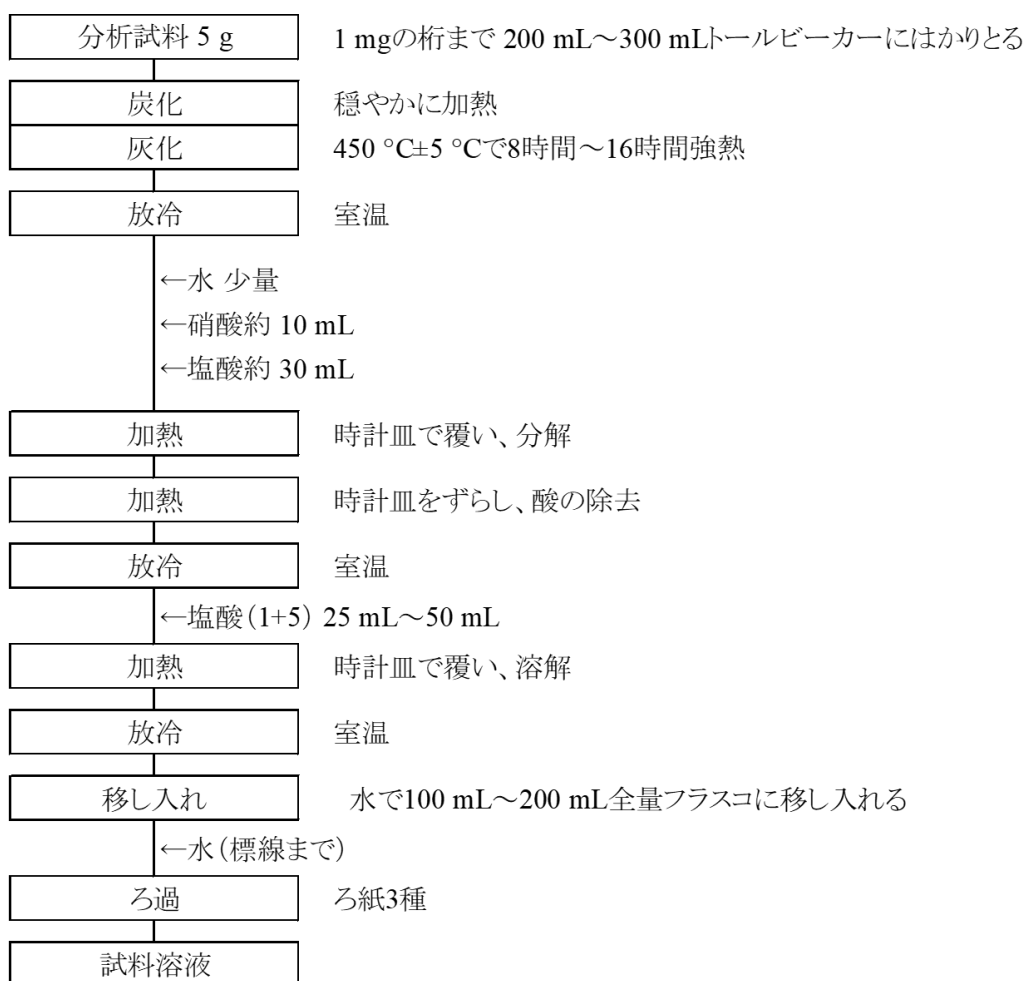


図1-2 肥料中の石灰全量試験法フローシート(灰化-王水分解操作(4.1.2))

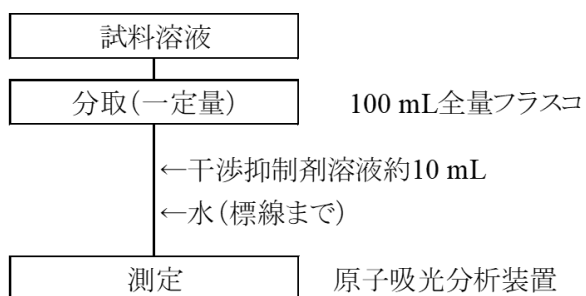


図2 肥料中の石灰全量試験法フローシート(測定)

4.5.2 可溶性石灰

4.5.2.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法はアルカリ分を保証する肥料に適用する。この試験法の分類は **Type B** であり、その記号は 4.5.2.a-2017 又は S-Ca.a-1 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加え、煮沸して抽出し、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、カルシウムによる原子吸光を波長 422.7 nm で測定し、分析試料中の塩酸(1+23)可溶性石灰(可溶性石灰(S-CaO))を定量する。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) **干渉抑制剤溶液**⁽²⁾: JIS K 8132 に規定する塩化ストロンチウム六水和物 60.9 g~152.1 g⁽¹⁾を 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加え、塩酸 420 mL を徐々に加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。
- c) **カルシウム標準液(CaO 1000 µg/mL)**⁽²⁾: JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウムを乾燥器に入れ、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、1.785 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で 1000 mL 全量フラスコに移し入れ、塩酸(1+3)約 20 mL を加えて溶かし、標線まで水を加える。
- d) **検量線用カルシウム標準液(CaO 5 µg/mL~50 µg/mL)**⁽²⁾: カルシウム標準液(CaO 1000 µg/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⁽⁴⁾。
- e) **検量線用空試験液**⁽²⁾: 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⁽⁴⁾。

注(1) 酸化ランタン(原子吸光分析用又は同等の品質の試薬)29 g を用いてもよい。

(2) 調製例であり、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。

(4) 保存する場合は、カルシウムが溶出しにくい JIS R 3503 に規定するほうけい酸ガラス-1、テフロン等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (2)のカルシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用カルシウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用カルシウム標準液の濃度(Ca)又は(4.2)で得られた測定値(Ca)に換算係数(1.3992)を乗じて分析試料中の可溶性石灰(S-CaO)を算出する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) **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**: カルシ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

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。

- a) 分析試料 2 g を 1 mg の桁まではかりとり、500 mL トールビーカーに入れる。
- b) 塩酸(1+23)約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱し、約 5 分間煮沸する⁽⁵⁾。
- c) 速やかに冷却した後、水で 250 mL～500 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。

注(5) 分析試料がビーカーの底部に固結しないように注意する。

備考 2. 副産苦土肥料又はそれを含む肥料において、**d)** の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合は、**a)** の操作の「分析試料 2 g」を「分析試料 1 g～1.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

備考 3. **a)** の操作で 500 mL トールビーカーに代えて 500 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～500 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

備考 4. (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** JIS K 0121 及び次のとおり測定を行う。具体的な測定操作は測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸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: 422.7 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用カルシ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 422.7 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カルシウム標準液及び検量線用空試験液のカルシ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(CaO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) 検量線からカルシウム量を求め、分析試料中の可溶性石灰(S-CaO)を算出する。

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、可溶性石灰(S-CaO)として 20 % (質量分率)及び 1 % (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.9 %及び 101.1 %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。
なお、この試験法の定量下限は、0.05 % (質量分率)程度と推定された。

表1 可溶性石灰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⁾ (%)
消石灰	10(0)	65.95	0.70	1.1	2.22	3.4
熔成りん肥	10(0)	30.31	0.46	1.5	0.79	2.6
鉍さいけい酸質肥料	10(0)	29.49	0.38	1.3	0.88	3.0
配合肥料	9(1)	7.77	0.08	1.0	0.27	3.5
混合りん酸肥料	8(2)	0.823	0.04	4.6	0.05	6.6

- 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) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.167~169, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 五十嵐総一, 木村康晴：石灰及びカルシウム試験法の性能調査 ―フレイム原子吸光法―, 肥料研究報告, **6**, 183~192 (2013)
- 3) 顯谷久典, 加藤公栄：石灰全量及び可溶性石灰の測定法の性能評価 ―室間共同試験成績―, 肥料研究報告, **13**, 76~86 (2020)

- (5) **可溶性石灰試験法フローシート** 肥料中の可溶性石灰試験法のフローシートを次に示す。

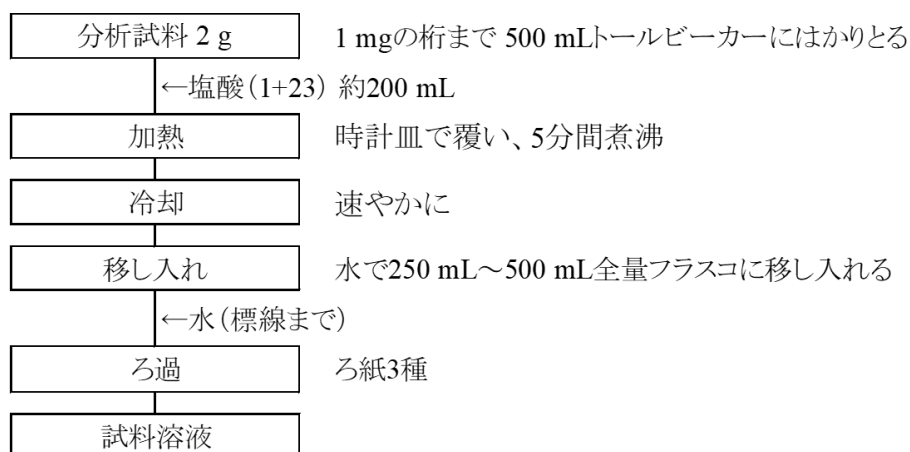


図1 肥料中の可溶性石灰試験法フローシート(抽出操作)

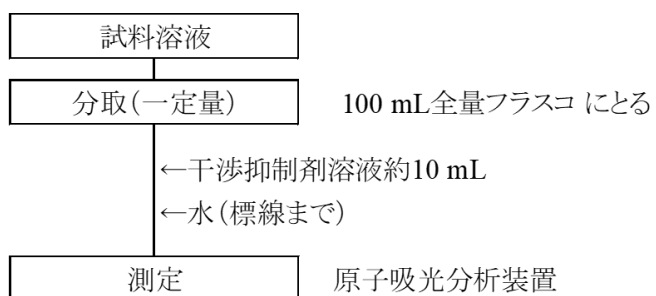


図2 肥料中の可溶性石灰試験法フローシート(測定操作)

4.5.3 く溶性石灰

4.5.3.a フレーム原子吸光法

(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 4.5.3.a-2020 又は C-Ca.a-1 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、カルシウムによる原子吸光を波長 422.7 nm で測定し、分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性石灰(く溶性石灰(C-CaO))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 8132 に規定する塩化ストロンチウム六水和物 152.1 g を 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加え、塩酸 420 mL を徐々に加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。
- d) **カルシウム標準液(CaO 1000 µg/mL)**: JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウムを 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、1.785 g をひょう量皿にはかりとり。少量の水で 1000 mL 全量フラスコに移し入れ、塩酸(1+3) 20 mL を加えて溶かし、標線まで水を加える。
- e) **カルシウム標準液(CaO 100 µg/mL)⁽¹⁾**: カルシウム標準液(CaO 1000 µg/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) **検量線用カルシウム標準液(CaO 1 µg/mL~7 µg/mL)⁽¹⁾**: カルシウム標準液(CaO 100 µg/mL)の 5 mL ~35 mL を 500 mL 全量フラスコに段階的にとり、くえん酸溶液 30 mL⁽²⁾及び干渉抑制剤約 50 mL を加え⁽³⁾、標線まで水を加える⁽⁴⁾。
- g) **検量線用空試験液⁽¹⁾**: くえん酸 30 mL⁽²⁾及び干渉抑制剤溶液約 50 mL を 500 mL 全量フラスコにとり⁽³⁾、標線まで水を加える⁽⁴⁾。

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 6/100 容量のくえん酸溶液を加える。

(3) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

(4) 保存する場合は、カルシウムが溶出しにくい JIS R 3503 に規定するほうけい酸ガラス-1、テフロン等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (2)のカルシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用カルシウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用カルシウム標準液の濃度(Ca)又は(4.2)で得られた測定値(Ca)に換算係数(1.3992)を乗じて分析試料中のく溶性石灰(C-CaO)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り混ぜ恒温水槽。
- 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 全量フラスコを毎分 30 回転~40 回転で上下転倒して回転させられるもの。

ab) 水平往復振り混ぜ恒温水槽: $30\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ に調節でき、振り混ぜラック等を用いて 250 mL 全量フラスコを水面に対して垂直に入れた状態で毎分 160 往復、振幅 25 mm~40 mm で水平往復振り混ぜさせられるもの。

b) 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:** カルシ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

(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 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え⁽⁵⁾、毎分 30 回転~40 回転 ($30\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) 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) 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) 水平往復振り混ぜ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⁽⁶⁾に入れる。

b) 約 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え⁽⁵⁾、毎分 160 往復、振幅 25 mm~40 mm ($30\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) 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(6) 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. 石灰質肥料等において、(4.1.1) d) 及び(4.1.2) d) の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合、(4.1.1) a) 及び(4.1.2) a) の操作の「分析試料 1 g」を「分析試料 0.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

備考 5. 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** JIS K 0121 及び次のとおり測定を行う。具体的な測定操作は測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸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：422.7 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用カルシ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 422.7 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カルシウム標準液及び検量線用空試験液のカルシ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(CaO として 0.1 mg~0.7 mg 相当量で、くえん酸溶液 6 mL 相当量以下)を 100 mL 全量フラスコにとる。
- 2) くえん酸溶液が 6 mL 相当量になるよう同溶液を加える。
- 3) 干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え⁽³⁾、標線まで水を加える。
- 4) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 5) 検量線からカルシウム量を求め、次の式によって分析試料中のく溶性石灰(C-CaO)を算出する。

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、く溶性石灰(C-CaO)として 30 % (質量分率)、1 % (質量分率)~15 % (質量分率)及び 0.2 % (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 99 %、101 %~98 %、96 %であった。

精度の評価のため、炭酸カルシウム及び指定配合肥料 1 銘柄を用いた日を変えての分析結果について、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、0.2 % (質量分率)程度と推定された。

表1 く溶性石灰の日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	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⁾ (%)
炭酸カルシウム	5	55.77	0.47	0.8	0.47	0.8
指定配合肥料	5	4.756	0.091	1.9	0.114	2.4

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値 (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

表2 く溶性石灰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⁾ (%)
指定配合肥料	11(1)	3.14	0.07	2.3	0.09	2.7
汚泥発酵肥料	12(0)	5.82	0.07	2.4	0.14	2.4
化成肥料	12(0)	12.30	0.24	2.0	0.58	4.7
魚かす粉末	12(0)	15.60	0.25	1.6	0.51	3.2
石こう	12(0)	18.84	0.19	1.0	0.75	4.0
混合りん酸肥料	11(1)	31.89	0.40	1.3	0.60	1.9
鉍さいけい酸質肥料	11(1)	40.78	0.18	0.4	0.78	1.9

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) 五十嵐総一, 木村康晴: 石灰及びカルシウム試験法の性能調査 ―フレーム原子吸光法―, 肥料研究報告, **6**, 183~192(2013)
- 2) 加藤まどか, 山西正将, 白井裕治: 肥料中の石灰の測定法の開発, 肥料研究報告, **13**, 36~49(2020)
- 3) 松尾信吾, 八木啓二, 小堀拓也, 吉村英美: く溶性石灰の分析法の性能評価 ―室間共同試験による妥当性確認―, 肥料研究報告, **14**, 70~78(2021)

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

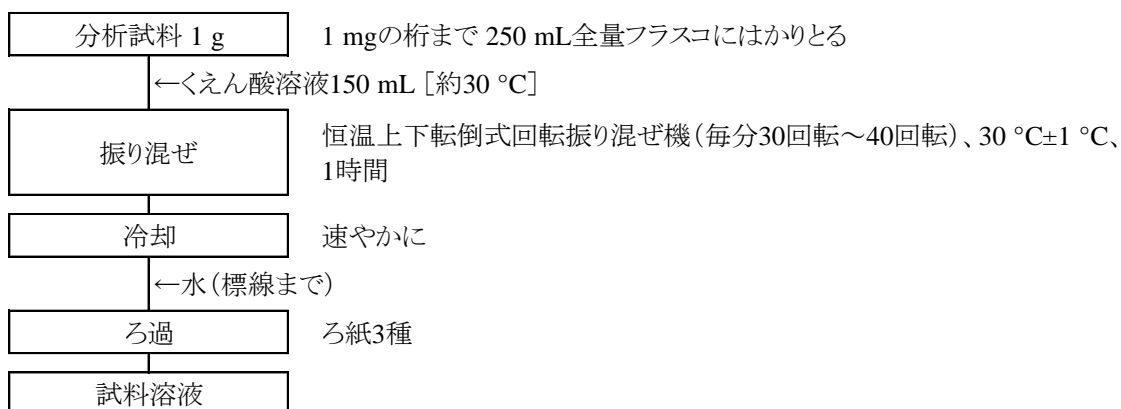


図1-1 肥料中のく溶性石灰試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

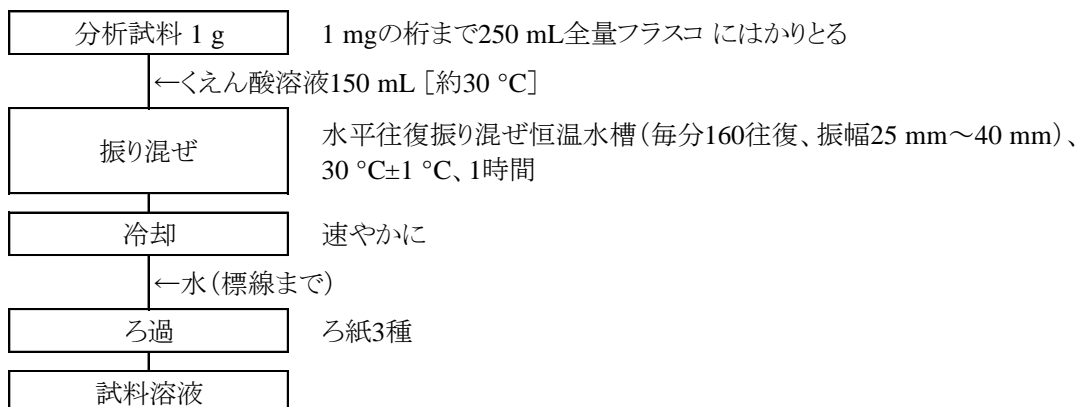


図1-2 肥料中のく溶性石灰試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

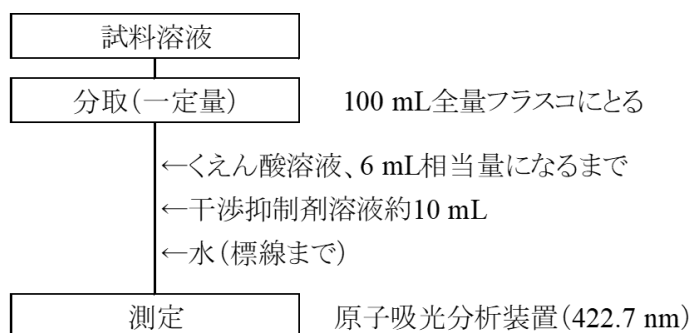


図2 肥料中のく溶性石灰試験法フローシート(測定操作)

4.5.3.b 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 4.5.3.b-2020 又は C-Ca.b-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、カルシウムを波長 393.366 nm で測定して分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性石灰(く溶性石灰(C-CaO))を求める。なお、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 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) カルシウム標準液(CaO 1000 µg/mL): JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウムを 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、1.785 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で 1000 mL 全量フラスコに移し入れ、塩酸(1+3) 20 mL を加えて溶かし、標線まで水を加える。
- e) カルシウム標準液(CaO 100 µg/mL): カルシウム標準液(CaO 1000 µg/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) 検量線用カルシウム標準液(CaO 1 µg/mL~20 µg/mL)⁽¹⁾: カルシウム標準液(CaO 100 µg/mL)の 1 mL ~20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- g) 検量線用カルシウム標準液(CaO 0.1 µg/mL~1 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用カルシウム標準液(CaO 10 µg/mL)の 1 mL~10 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。
- h) 検量線用空試験液⁽¹⁾: e)、f) 及び g) 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)のカルシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(1000 µg/mL 又は Ca 10 000 µg/mL)を用いて検量線用カルシウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用カルシウム標準液の濃度(Ca)又は(4.2)で得られた測定値(Ca)に換算係数(1.3992)を乗じて分析試料中のく溶性石灰(C-CaO)を算出する。

備考 2. 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: 次の恒温上下転倒式回転振り混ぜ機又は水平往復振り混ぜ恒温水槽。
- 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 全量フラスコを毎分 30 回転~40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
- ab) 水平往復振り混ぜ恒温水槽: 30 °C±1 °C に調節でき、振り混ぜラック等を用いて 250 mL 全量フラスコを水面に対して垂直に入れた状態で毎分 160 往復、振幅 25 mm~40 mm で水平往復振り混ぜさせられるもの。

b) **ICP 発光分光分析装置**: JIS K0116 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) 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⁾、毎分 30 回転～40 回転(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 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) 水平往復振り混ぜ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⁾、毎分 160 往復、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 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。

備考 5. 石灰質肥料等において、(4.1.1)d) 及び(4.1.2)d)の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合、(4.1.1)a) 及び(4.1.2)a)の操作の「分析試料 1 g」を「分析試料 0.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

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: 393.366 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用カルシ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 393.366 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カルシウム標準液及び検量線用空試験液のカルシ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(CaOとして14 µg~1.4 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) 検量線からカルシウム量を求め、分析試料中のく溶性石灰(C-CaO)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、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、く溶性石灰(C-CaO)として30% (質量分率)、1% (質量分率)~15% (質量分率)及び0.2% (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ98%、103%~101%、104%であった。

精度の評価のため、炭酸カルシウム及び指定配合肥料 1 銘柄を用いた日を変えての分析結果について、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、0.3% (質量分率)程度と推定された。

表1 く溶性石灰の日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		併行精度	
			s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
炭酸カルシウム	5	56.60	0.43	0.8	0.86	1.5
指定配合肥料	5	4.82	0.13	2.7	0.16	3.3

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(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効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, 9, 1~9 (2016)
- 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)
- 3) 加藤まどか, 山西正将, 白井裕治: 肥料中の石灰の測定法の開発, 肥料研究報告, 13, 36~49 (2020)

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

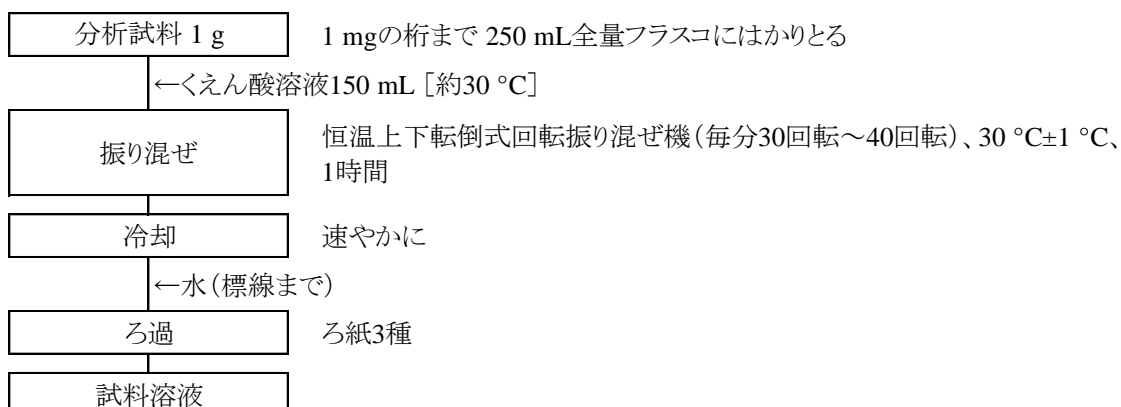


図1-1 肥料中のく溶性石灰試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

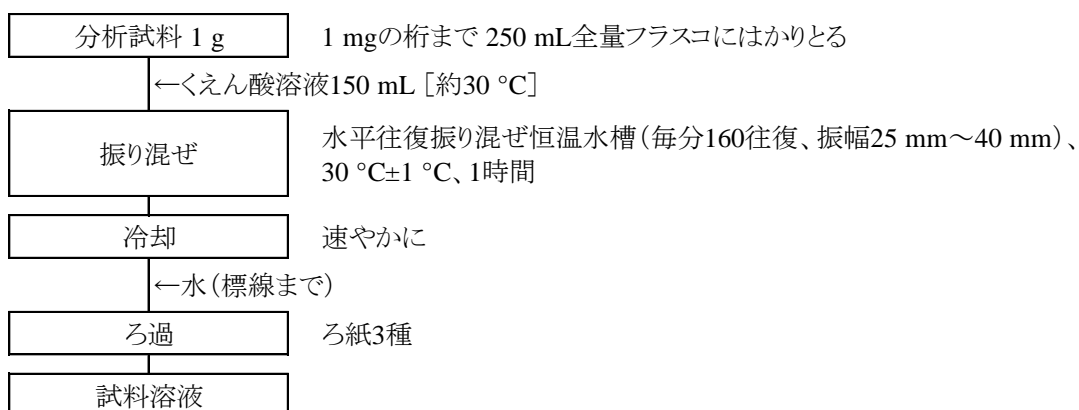


図1-2 肥料中のく溶性石灰試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

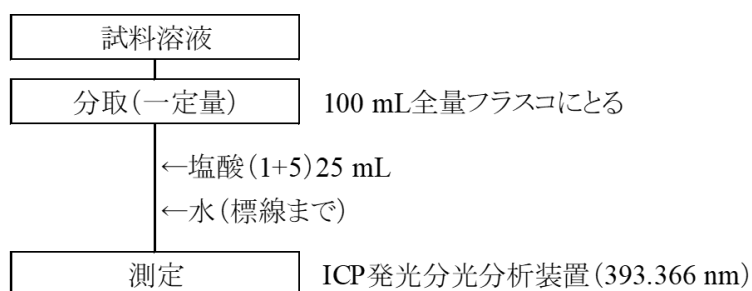


図2 肥料中のく溶性石灰試験法フローシート(測定操作)

4.5.4 水溶性カルシウム

4.5.4.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は効果発現促進材としてカルシウム量を表示する肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.5.3.a-2017 又は W-Ca.a-1 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、カルシウムによる原子吸光を波長 422.7 nm で測定し、分析試料中の水溶性カルシウム(W-Ca)を定量する。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) **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⁽¹⁾**: JIS K 8132 に規定する塩化ストロンチウム六水和物 60.9 g⁽²⁾を 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加え、塩酸 420 mL を徐々に加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。
- c) **カルシウム標準液(Ca 1000 µg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 1000 µg/mL)。
- d) **検量線用カルシウム標準液(Ca 5 µg/mL~50 µg/mL)⁽¹⁾**: カルシウム標準液(Ca 1000 µg/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⁽⁴⁾。
- 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⁽⁴⁾。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 酸化ランタン(原子吸光分析用又は同等の品質の試薬)29 g を用いてもよい。

(3) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

(4) 保存する場合は、カルシウムが溶出しにくい JIS R 3503 に規定するほうけい酸ガラス-1、テフロン等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (2)のカルシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 10 000 µg/mL)を用いて検量線用カルシウム標準液を調製することもできる。

備考 2. (2)のカルシウム標準液に換えて、4.5.1.a の(2)で調製した検量線用カルシウム標準液(CaO 5 µg/mL~50 µg/mL)を使用することもできる。この場合、検量線用カルシウム標準液の濃度(CaO)又は(4.2)で得られた測定値(CaO)に換算係数(0.7147)を乗じて分析試料中の水溶性カルシウム(W-Ca)を算出する。

(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 全量フラスコを毎分 30 回転~40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
- b) **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**: カルシ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

(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、500 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 水約 400 mL を加え、毎分 30 回転～40 回転で約 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。

(4.1.2) **液状分析用試料**

- a) 分析試料 1 g⁽⁵⁾ 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、更に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(5) 家庭園芸用肥料などでカルシウム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 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。

(4.2) **測定** JIS K 0121 及び次のとおり測定を行う。具体的な測定操作は測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸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: 422.7 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用カルシ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 422.7 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カルシウム標準液及び検量線用空試験液のカルシ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 (Ca 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) 検量線からカルシウム量を求め、分析試料中の水溶性カルシウム (W-Ca) を算出する。

備考 4. 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、水溶性カルシウム (W-Ca) として 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 98.1%～101.1% であった。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.07% (質量分率) 及び液状肥料で 0.04% (質量分率) 程度と推定された。

参考文献

- 1) 五十嵐総一, 木村康晴: 石灰及びカルシウム試験法の性能調査 –フレイム原子吸光法–, 肥料研究報告, 6, 183~192 (2013)

(5) 水溶性カルシウム試験法フローシート 肥料中の水溶性カルシウム試験法のフローシートを次に示す。

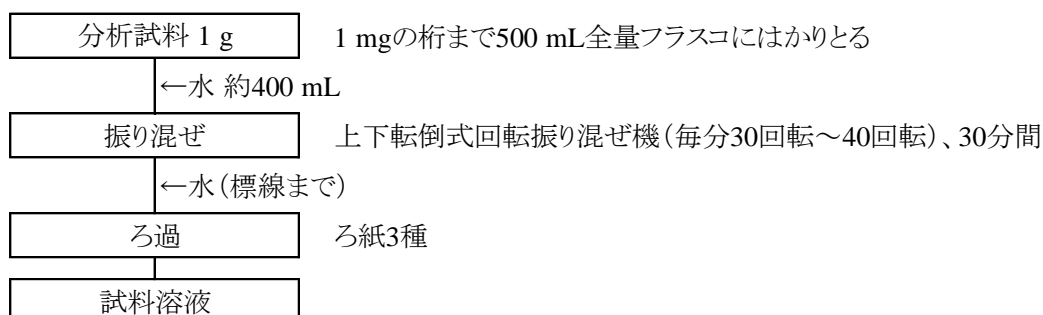


図1-1 肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

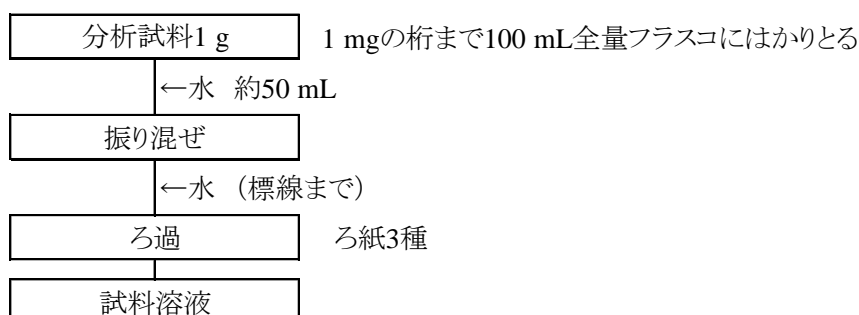


図1-2 肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

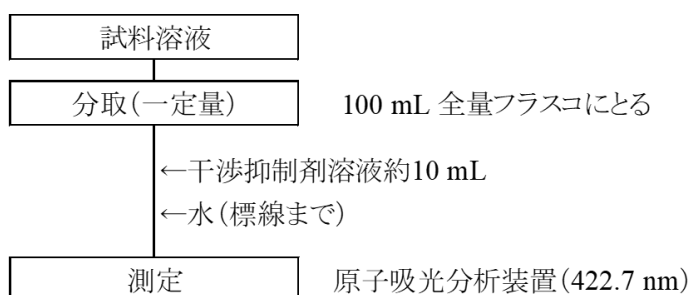


図2 肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート(測定操作)

4.5.4.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は液状複合肥料、液体微量元素複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.5.3.b-2017 又は W-Ca.b-1 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、カルシウムを波長 393.366 nm 等で測定して水溶性カルシウム(W-Ca)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 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) カルシウム標準液(Ca 1000 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 1000 µg/mL)。
- d) カルシウム標準液(Ca 100 µg/mL)⁽¹⁾: カルシウム標準液(Ca 1000 µg/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。
- e) 検量線用カルシウム標準液(Ca 1 µg/mL~20 µg/mL)⁽¹⁾: カルシウム標準液(Ca 100 µg/mL)の 1 mL~20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用カルシウム標準液(Ca 0.1 µg/mL~1 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用カルシウム標準液(Ca 10 µg/mL)の 1 mL~10 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⁾: d)、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)のカルシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 10 000 µg/mL)を用いて検量線用カルシウム標準液を調製することもできる。

備考 2. 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) ICP 発光分光分析装置: JIS K0116 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。

- 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、更に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カルシウム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 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：393.366 nm 又は 317.933 nm⁽³⁾

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用カルシ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) 検量線用カルシウム標準液及び検量線用空試験液のカルシ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(Caとして0.01 mg～2 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) 検量線からカルシウム量を求め、分析試料中の水溶性カルシウム(W-Ca)を算出する。

注(3) 317.933 nm を用いることもできる。ただし、393.366 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 4. 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 5. 真度の評価のため、液状肥料(12点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 0.095%(質量分率)～10.93%(質量分率))及びフレーム原子吸光法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=0.005+0.978x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。また、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、添加回収試験を行った結果、0.01%(質量分率)及び0.1%(質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 105.9%及び106.4%であった。

精度の評価のため、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料を用いた日を変えての分析結果について、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 0.0005%(質量分率)程度と推定された。

表1 水溶性カルシウムの日を変えた試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度	
			s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
			(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
液状複合肥料	7	2.14	0.02	0.7	0.05	2.1
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.103	0.001	0.9	0.001	1.0

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(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

表2 水溶性カルシ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

分析線波長 (nm)	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⁾ (%)
393.366	調製試料(液状)1	9(2)	0.248	0.003	1.3	0.012	4.9
	調製試料(液状)2	9(1)	1.74	0.02	1.2	0.04	2.0
	調製試料(液状)3	8(2)	1.02	0.01	0.9	0.02	2.4
	調製試料(液状)4	8(2)	0.0540	0.0007	1.3	0.0034	6.4
	調製試料(液状)5	8(2)	0.0508	0.0005	1.0	0.0014	2.8
317.933	調製試料(液状)1	10(2)	0.246	0.003	1.3	0.011	4.5
	調製試料(液状)2	10(1)	1.75	0.01	0.7	0.04	2.1
	調製試料(液状)3	10(1)	1.03	0.02	1.5	0.03	2.5
	調製試料(液状)4	9(2)	0.0553	0.0006	1.0	0.0047	8.6
	調製試料(液状)5	11(0)	0.0551	0.0010	1.9	0.0076	13.9

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効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, **9**, 1~9 (2016)
- 2) 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カルシウム試験法のフローシートを次に示す。

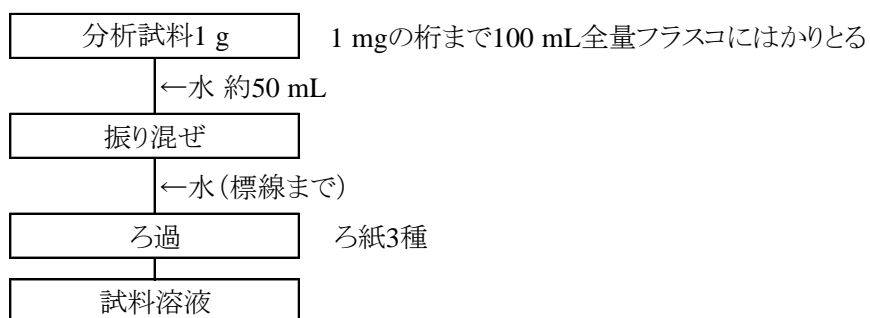


図1 肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート (抽出操作)

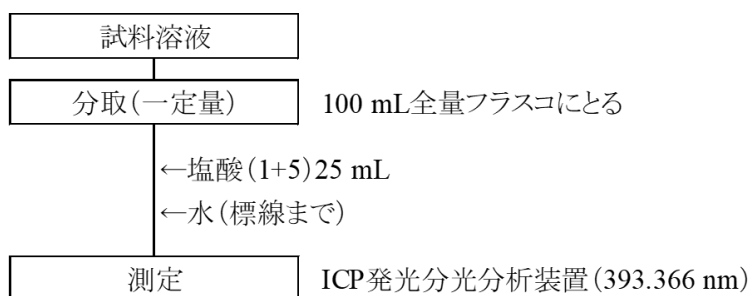


図2 肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート (測定操作)

4.5.5 アルカリ分

4.5.5.a エチレンジアミン四酢酸塩法

(1) 概要

この試験法はアルカリ分を保証する肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.5.4.a-2017 又は AL.a-1 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加え、煮沸して抽出し、2,2',2''-ニトリロトリエタノール及びシアン化カリウム溶液でマスキングし、0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液を加え、0.01 mol/L マグネシウム標準液でキレート滴定し、分析試料中のアルカリ分(AL)を求める。又は、マスキングした後、0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液でキレート滴定し、分析試料中のアルカリ分(AL)を求める。

(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) 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) アスコルビン酸: JIS K 9502 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- d) 2,2',2''-ニトリロトリエタノール⁽¹⁾: JIS K 8663 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) アセトン: JIS K 8034 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- f) アンモニア水: JIS K 8085 に規定する特級(NH₃ 28 % (質量分率))又は同等の品質の試薬。
- g) 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液: 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 3.72 g を水に溶かして 1000 mL とする。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の亜鉛を塩酸(1+3)、水、JIS K 8101 に規定するエタノール(99.5)、JIS K 8103 に規定するジエチルエーテルで順次洗い、直ちにデシケーター中に 2 kPa 以下で約 12 時間放置して乾燥した後、約 0.65 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、1000 mL 全量フラスコに入れ、塩酸約 10 mL を加えて溶かした後、標線まで水を加える。この液 25 mL を 200 mL~300 mL 三角フラスコにとり、水約 15 mL 及び塩化アンモニウム緩衝液約 5 mL を加え、エリオクロムブラック T 溶液を指示薬として、0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液で溶液の色が青色になるまで滴定する。次の式によって 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクターを算出する。

$$\begin{aligned}
 &0.01 \text{ mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクター}(f_i) \\
 &= W_1 \times (A/100) \times (1/65.409) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1) \\
 &= W_1 \times A \times (1/65.409) \times (0.25/V_3)
 \end{aligned}$$

W : 採取した亜鉛の質量(g)

A : 亜鉛の純度(%(質量分率))

V_1 : 分取した亜鉛溶液の容量(25 mL)

V_2 : 亜鉛溶液の定容量(1000 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の容量(mL)

C_1 : 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の設定濃度(0.01 mol/L)

- h) 0.01 mol/L マグネシウム標準液: JIS K 8875 に規定するマグネシウム 0.24 g を 1000 mL ビーカーにとり、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、水適量を加え、メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)を指示薬としてアンモニア水

(1+3)で溶液の色が黄色になるまで中和した後、水を加えて 1000 mL とする。

標定: 0.01 mol/L マグネシウム標準液 25 mL を 200 mL~300 mL 三角フラスコにとり、水 15 mL 及び塩化アンモニウム緩衝液 5 mL を加え、エリオクロムブラック T 溶液を指示薬として、0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液で溶液の色が青色になるまで滴定する。次の式によって 0.01 mol/L マグネシウム標準液のファクターを算出する。

0.01 mol/L マグネシウム標準液のファクター (f_2)

$$= (C_1 \times f_1 \times V_4) \times (1/V_5) \times (1/C_2)$$

$$= (f_1 \times V_4) \times (1/V_5)$$

C_1 : 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の設定濃度 (0.01 mol/L)

C_2 : 0.01 mol/L マグネシウム標準液の設定濃度 (0.01 mol/L)

f_1 : 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクター

V_4 : 滴定に要した 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の容量 (mL)

V_5 : 分取した 0.01 mol/L マグネシウム標準液の容量 (mL)

- i) **塩化アンモニウム溶液:** JIS K 8116 に規定する塩化アンモニウム 70 g 及びアンモニア水 570 mL を水に溶かして 1000 mL とする。
- j) **2-アミノエタノール溶液:** JIS K 8109 に規定する 2-アミノエタノール 150 mL に水 400 mL を加え、これに塩酸を徐々に加え、pH を 10.6 とする。
- k) **シアン化カリウム溶液:** JIS K 8443 に規定するシアン化カリウム 100 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- l) **エリオクロムブラック T 溶液:** JIS K 8736 に規定するエリオクロムブラック T 0.5 g 及び JIS K 8201 に規定する塩化ヒドロキシルアンモニウム 4.5 g をメタノール-水 (95+5) に溶かして 100 mL とする。
- m) **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。
- n) **メタノール:** JIS K 8891 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- o) **くえん酸溶液⁽²⁾:** 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。

注 (1) 肥料分析法 (1992 年版) のトリエタノールアミンに対応する。

(2) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)g) の 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム溶液を用いることもできる。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

a) **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。

a) 分析試料 2 g を 1 mg の桁まではかりとり、500 mL トールビーカーに入れる。

- b) 塩酸(1+23)約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱し、約 5 分間煮沸する⁽³⁾。
- c) 速やかに冷却した後、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる。
- d) 速やかに標線まで水を加える⁽⁴⁾。
- e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(3) 分析試料がトールビーカーの底部に固結しないように注意する。

(4) マンガンを多量に含む場合は**備考 5**の操作を実施する。

備考 2. 副産苦土肥料等において、**d)**の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合、**a)**の操作の「分析試料 2 g」を「分析試料 1 g～1.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

備考 3. **a)**の操作で 500 mL トールビーカーに代えて 500 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～500 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

備考 4. (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 5. (4.1)e)のろ液の一定量を 200 mL トールビーカーにとり、指示薬としてメチルレッド溶液 1 滴を加え、溶液の色が紫みの赤色からうすい黄赤色になるまで JIS K 8085 に規定するアンモニア水(28%(質量分率))を滴加する。ペルオキソ二硫酸アンモニウム水溶液(20 g/100 mL) 20 mL を加えて煮沸する⁽⁵⁾。速やかに水で 100 mL～200 mL 全量フラスコに移し入れ、速やかに冷却した後、標線まで水を加える。ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(5) マンガンの酸化物等の沈殿が生成する。

(4.2) **測定** 測定は、次のとおり行う。なお、滴定による測定操作の二例を次に示す。

(4.2.1) **測定(A):** マグネシウム標準液(0.01 mol/L)で滴定する方法

- a) 試料溶液の一定量(CaO+MgO として 5 mg～20 mg 相当量)を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとる。
- b) 水適量を加え、指示薬としてメチルレッド溶液 1 滴を加え、溶液の色が黄色になるまで水酸化ナトリウム溶液(5 g/100 mL)を滴加して中和する。
- c) アスコルビン酸 0.1 g、2,2',2''-ニトリロトリエタノール水(1+3) 1 mL～10 mL 及びシアン化カリウム溶液 1 mL～10 mL⁽⁶⁾を加える。
- d) 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の一定量を加える⁽⁷⁾。
- e) 塩化アンモニウム溶液又は 2-アミノエタノール溶液 20 mL を加える。
- f) エリオクロムブラック T 溶液数滴を加え、0.01 mol/L マグネシウム標準液で溶液の色が赤色になるまで滴定する。
- g) 次の式によって分析試料中のアルカリ分(AL)量を算出する。

分析試料中のアルカリ分(AL) (%(質量分率))

$$= ((C_1 \times f_1 \times V_6 / 1000) - (C_2 \times f_2 \times V_7 / 1000)) \times (56.077 / W_2) \times (V_8 / V_9) \times 100$$

$$= ((f_1 \times V_6) - (f_2 \times V_7)) \times (56.077 / W_2) \times (V_8 / V_9) \times (1 / 1000)$$

- C_1 : 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の設定濃度(0.01 mol/L)
 C_2 : 0.01 mol/L マグネシウム標準液の設定濃度(0.01 mol/L)
 f_1 : 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクター
 f_2 : 0.01 mol/L マグネシウム標準液のファクター
 V_6 : 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の添加容量(mL)
 V_7 : 滴定に要した 0.01 mol/L マグネシウム標準液の容量(mL)
 V_8 : (4.1 d)における試料溶液の定容量(mL)
 V_9 : (4.2.1 a)において滴定に供した試料溶液の分取量(mL)
 W_2 : 分析試料の質量(g)

- 注(6)** マンガンが存在する場合は、「シアン化カリウム溶液 1 mL~10 mL」を「シアン化カリウム 1 g~5 g」に変える。
 (7) CaO 1 mg につきエチレンジアミン四酢酸塩標準液(0.01 mol/L) 1.8 mL を必要とするので、過剰量を添加する。

(4.2.2) 測定(B): エチレンジアミン四酢酸塩標準液(0.01 mol/L)で滴定する方法

- a) 試料溶液の一定量(CaO+MgOとして 5 mg~20 mg 相当量)を 200 mL~300 mL 三角フラスコにとる。
 b) 水適量及びくえん酸溶液 5 mL⁽⁸⁾を加え、指示薬としてメチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) 1 滴を加え、溶液の色が黄色になるまで水酸化ナトリウム溶液(5 g/100 mL)を滴加して中和する。
 c) アスコルビン酸 0.1 g、2,2',2''-ニトリロトリエタノール水(1+3) 1 mL~10 mL 及びシアン化カリウム溶液 1 mL~10 mL⁽⁶⁾を加える。
 d) 塩化アンモニウム溶液又は 2-アミノエタノール溶液 20 mL を加える。
 e) エリオクロムブラック T 溶液数滴を加え、直ちに 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液で溶液の色が青緑色になるまで滴定する。
 f) 次の式によって分析試料中のアルカリ分(AL)量を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中のアルカリ分(AL) (\% (質量分率))} \\ & = (C_1 \times f_1 \times V_{10}/1000) \times (56.077/W_3) \times (V_{11}/V_{12}) \times 100 \\ & = (f_1 \times V_{10}) \times (56.077/W_3) \times (V_{11}/V_{12}) \times (1/1000) \end{aligned}$$

- C_1 : 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の設定濃度(0.01 mol/L)
 f_1 : 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクター
 V_{10} : 滴定に要した 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の容量(mL)
 V_{11} : (4.1 d)における試料溶液の定容量(mL)
 V_{12} : (4.2.2 a)において滴定に供した試料溶液の分取量(mL)
 W_3 : 分析試料の質量(g)

- 注(8)** 試料溶液にりん酸塩、けい酸塩等を含まない場合はくえん酸溶液を加えなくてもよい。

備考 6. シアン化カリウム及びそれを含む溶液は安全データシート(SDS)に従って十分に注意して作業す

ること。また、毒物及び劇物取締法等の関係法令を遵守すること。

毒物及び劇物取締法廃棄の基準(参考)：水酸化ナトリウムの水溶液を加えて pH 11 以上のアルカリ性にして、酸化剤(次亜塩素酸ナトリウム、さらし粉)の水溶液を加えて酸化分解処理する。CN 成分を分解した後、硫酸で中和し、多量の水で希釈してから廃棄する。CN 成分の分解にはアルカリ性で十分に時間をかける。

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.162~164, 養賢堂, 東京 (1988)

- (5) **アルカリ分試験法フローシート** 肥料中のアルカリ分試験法のフローシートを次に示す。

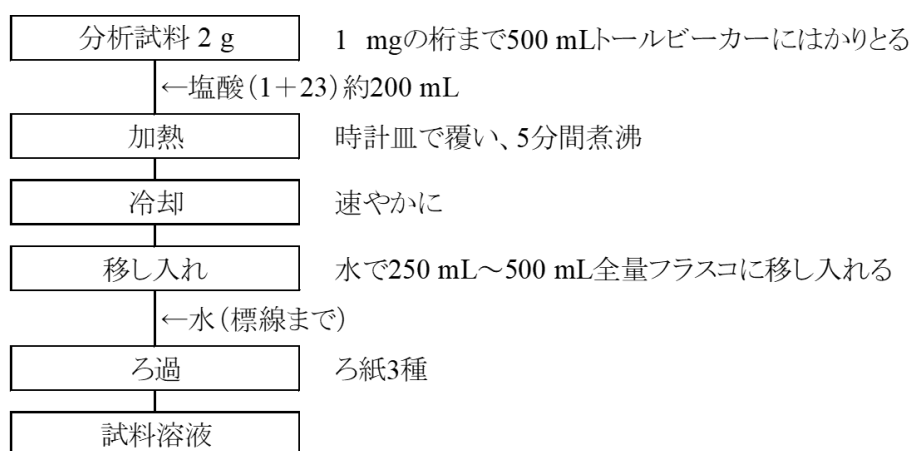


図1 肥料中のアルカリ分試験法フローシート(抽出操作)

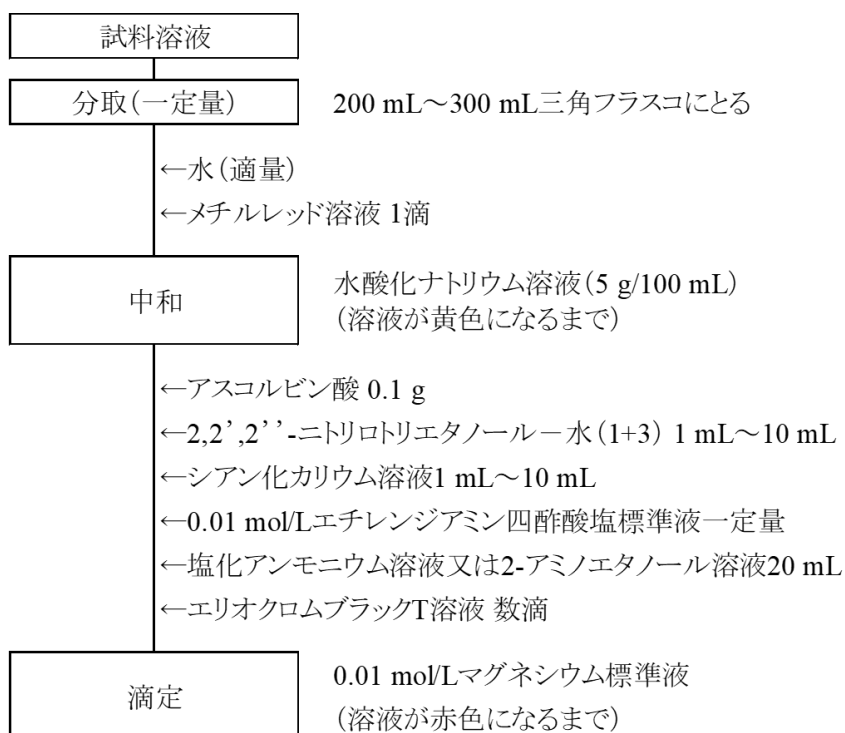


図2-1 肥料中のアルカリ分試験法フローシート (測定操作(4.2.1)(A))

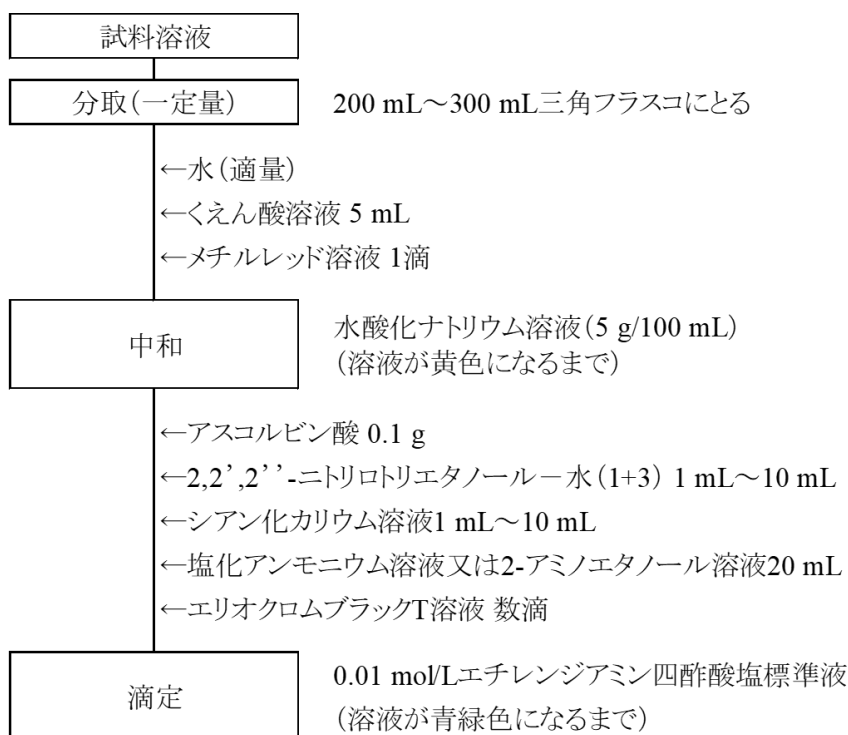


図2-2 肥料中のアルカリ分試験法フローシート (測定操作(4.2.2)(B))

4.5.5.b 可溶性石灰及び可溶性苦土による算出

(1) 概要

この試験法はアルカリ分(AL)を保証する肥料に適用することができる。この試験法の分類は Type A (Def-C) であり、その記号は 4.5.4.b-2017 又は AL.b-1 とする。

4.6.2 で求めた可溶性苦土(S-MgO)に係数(1.3914)を乗じ、4.5.2 で求めた可溶性石灰(S-CaO)に加えて分析試料中のアルカリ分(AL)を算出する。

(2) アルカリ分の計算

a) 次の式によって分析用試料中のアルカリ分(AL)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析用試料中のアルカリ分(AL) (\% (質量分率))} \\ & = (\text{S-CaO}) + 1.3914 \times (\text{S-MgO}) \end{aligned}$$

S-CaO: 4.5.2 で求めた分析試料中の可溶性石灰(%(質量分率))⁽¹⁾

S-MgO: 4.6.2 で求めた分析試料中の可溶性苦土(%(質量分率))⁽¹⁾

注(1) S-CaO 及び S-MgO は数値の丸めを実施しない生データを用いる。

4.6 苦土

4.6.1 苦土全量

4.6.1.a フレーム原子吸光法

(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 4.6.1.a-2021 又は T-Mg.a-2 とする。

分析試料を灰化し塩酸又は硝酸－塩酸(1+3)で前処理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、マグネシウムによる原子吸光を波長 285.2 nm で測定し、分析試料中の苦土全量(T-MgO)を定量する。なお、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 A3 の水。
- b) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- d) 干渉抑制剤溶液⁽¹⁾: JIS K 8132 に規定する塩化ストロンチウム六水和物 60.9 g～152.1 g⁽²⁾を 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加えた後、塩酸 420 mL を徐々に加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。
- e) マグネシウム標準液(MgO 1000 µg/mL)⁽¹⁾: JIS K 8876 に規定するマグネシウム(粉末)0.603 g をひょう量皿にはかりとり、少量の水で 1000 mL 全量フラスコに移し入れ、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。
- f) マグネシウム標準液(MgO 100 µg/mL)⁽¹⁾: マグネシウム標準液(MgO 1000 µg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。
- g) 検量線用マグネシウム標準液(MgO 1 µg/mL～10 µg/mL)⁽¹⁾: マグネシウム標準液(MgO 100 µg/mL)の 2.5 mL～25 mL を 250 mL 全量フラスコに段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 25 mL を加え⁽³⁾、標線まで水を加える。
- h) 検量線用空試験液⁽¹⁾: 干渉抑制剤溶液約 25 mL を 250 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) 酸化ランタン(原子吸光分析用又は同等の品質の試薬)29 g を用いてもよい。

(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)のマグネシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマグネシウム標準液(Mg 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用マグネシウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用マグネシウム標準液の濃度(Mg)又は(4.2)で得られた測定値(Mg)に換算係数(1.6583)を乗じて分析試料中の苦土全量(T-MgO)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) 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**: マグネシ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
- 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、溶解液を水で 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の操作方法による。

a) 原子吸光分析装置の測定条件 原子吸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：285.2 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用マグネシ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 285.2 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用マグネシウム標準液及び検量線用空試験液のマグネシ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(MgO として 0.1 mg～1 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) 検量線からマグネシウム量を求め、分析試料中の苦土全量(T-MgO)を算出する。

備考 7. 分析線波長を低感度の 202.5 nm に設定することができる。202.5 nm における検量線用標準液の調製例は MgO として 0.07 µg/mL～5 µg/mL であり、定量下限は測定溶液中で、0.07 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、苦土全量(T-MgO)として 5 % (質量分率)、1 % (質量分率)及び 0.2 % (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 102.4 %、101.7 %及び 103.0 %であった。

精度の評価のため、豚ふん堆肥及び汚泥発酵肥料及び鶏ふん燃焼灰各 1 点を用いた日を変えての分析結果について、一元配置分散分析を用いて解析し、併行精度及び中間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、0.2 % (質量分率)程度と推定された。

表1 苦土全量の日を変えた試験¹⁾成績の解析結果

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	平均値 ³⁾ (%) ⁴⁾	併行精度		中間精度	
			s_r ⁵⁾ (%) ⁴⁾	RSD_r ⁶⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁷⁾ (%) ⁴⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁸⁾ (%)
豚ふん堆肥	5	3.14	0.03	1.1	0.05	1.5
汚泥発酵肥料	5	0.84	0.01	1.2	0.01	1.3
鶏ふん燃焼灰	5	3.99	0.03	0.8	0.03	0.8

- | | |
|-------------------------------|-------------|
| 1) 測定波長285.2 nmを使用 | 5) 併行標準偏差 |
| 2) 2点併行分析を実施した日数 | 6) 併行相対標準偏差 |
| 3) 平均値(日数(<i>T</i>)×併行数(2)) | 7) 中間標準偏差 |
| 4) 質量分率 | 8) 中間相対標準偏差 |

表2 苦土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	8(2)	3.58	0.02	0.6	0.07	2.0
家畜及び家きんふん	10(0)	2.66	0.04	1.5	0.13	5.0
たい肥	9(1)	1.63	0.02	1.4	0.10	6.2
汚泥発酵肥料	8(2)	0.649	0.006	0.9	0.012	1.9
バーク堆肥	10(0)	0.316	0.009	2.7	0.018	5.7

- | | |
|-----------------------------|---------------|
| 1) 測定波長285.2 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) 平田絵理香, 添田英雄, 吉村英美, 八木啓二: 堆肥及び汚泥肥料等に含まれる苦土全量の測定 ―フレイム原子吸光法の適用―, 肥料研究報告, **11**, 29~38 (2018)
- 2) 八木啓二, 小堀拓也, 添田英雄, 吉村英美: 苦土全量, 可溶性苦土, 可溶性苦土及び水溶性苦土の測定法の性能評価 ―室間共同試験成績―, 肥料研究報告, **13**, 87~101 (2020)

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

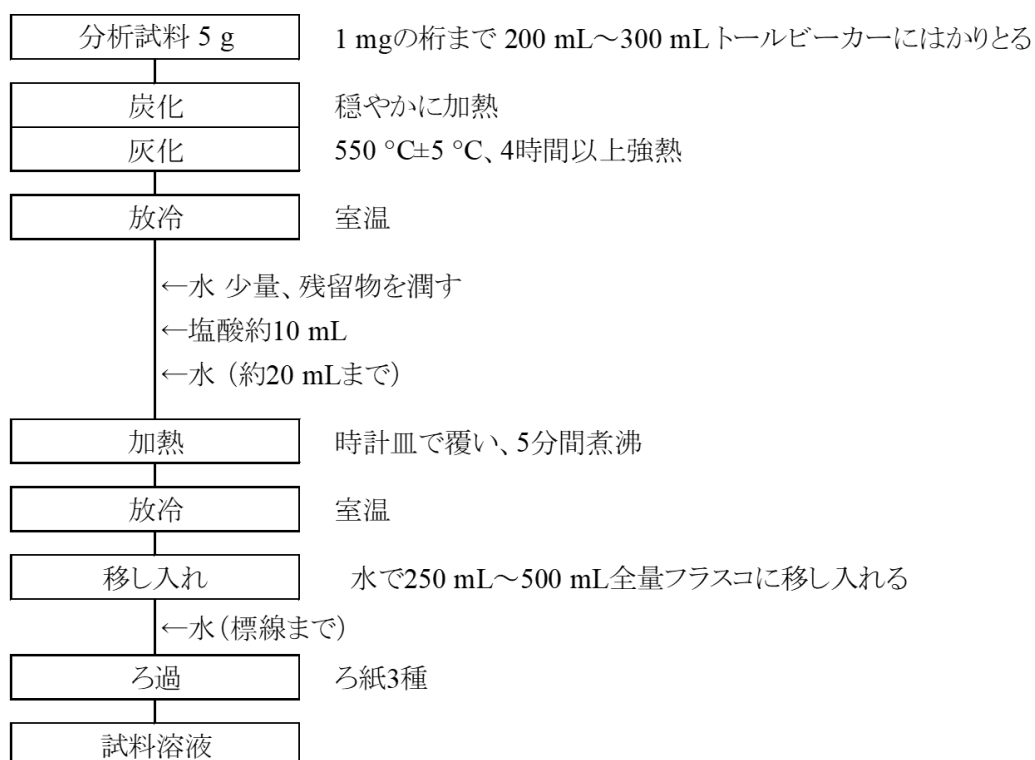


図1-1 肥料中の苦土全量試験法フローシート (灰化—塩酸煮沸操作(4.1.1))

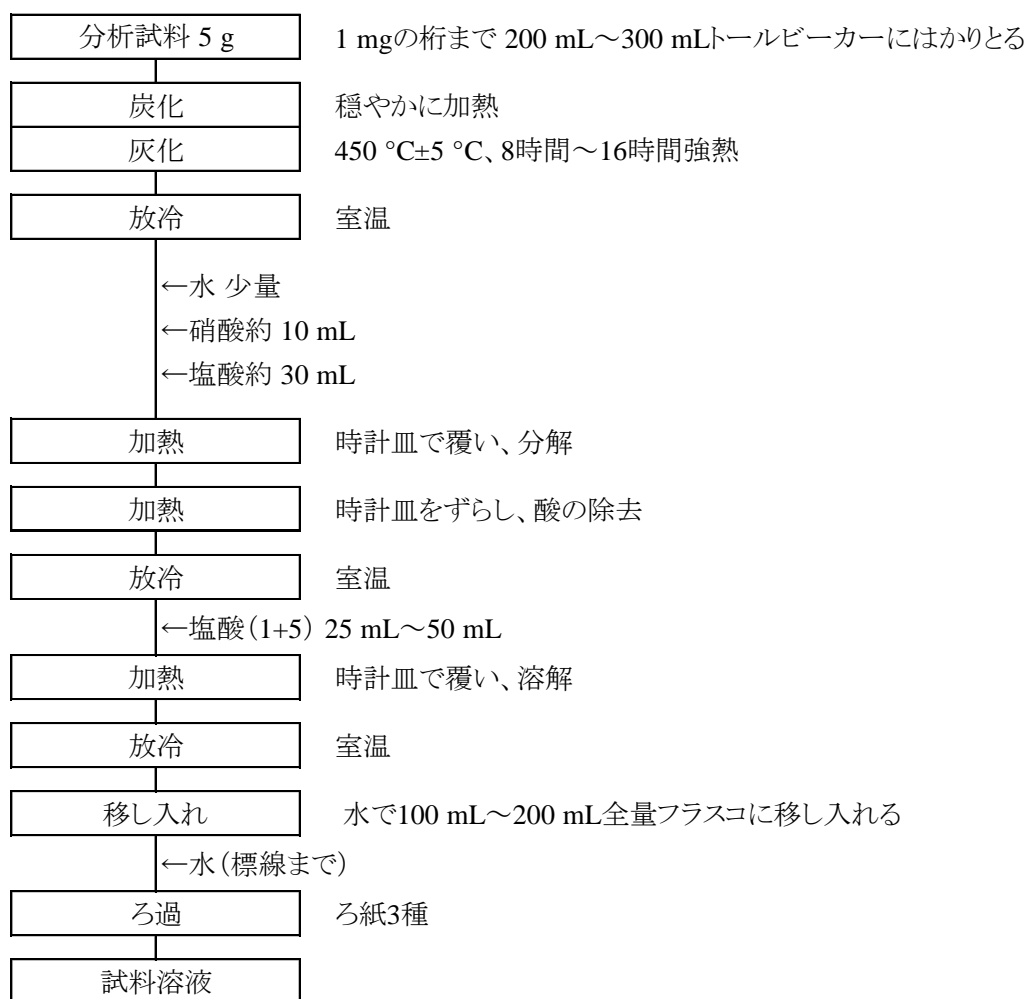


図1-2 苦土全量試験法フローシート(灰化-王水分解操作(4.1.2))

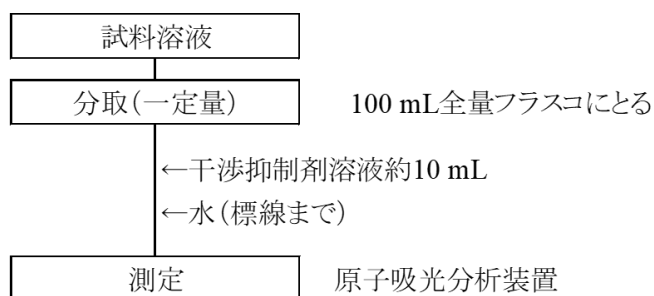


図2 苦土全量試験法フローシート(測定操作)

4.6.2 可溶性苦土

4.6.2.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は副産苦土肥料を含む肥料及びアルカリ分を保証する肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.6.2.a-2021 又は S-Mg.a-2 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加え、煮沸して抽出し、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、マグネシウムによる原子吸光を波長 285.2 nm で測定し、分析試料中の塩酸(1+23)可溶性苦土(可溶性苦土(S-MgO))を求める。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) **干渉抑制剤溶液**⁽¹⁾: JIS K 8132 に規定する塩化ストロンチウム六水和物 60.9 g~152.1 g⁽²⁾を 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加えた後、塩酸 420 mL を徐々に加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。
- c) **マグネシウム標準液(MgO 1000 µg/mL)**⁽¹⁾: JIS K 8876 に規定するマグネシウム(粉末)0.603 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で 1000 mL 全量フラスコに移し入れ、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。
- d) **マグネシウム標準液(MgO 100 µg/mL)**: マグネシウム標準液(MgO 1000 µg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。
- e) **検量線用マグネシウム標準液(MgO 1 µg/mL~10 µg/mL)**⁽¹⁾: マグネシウム標準液(MgO 100 µg/mL)の 2.5 mL~25 mL を 250 mL 全量フラスコに段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 25 mL を加え⁽³⁾、標線まで水を加える。
- f) **検量線用空試験液**⁽¹⁾: e) の操作に使用した干渉抑制剤溶液約 25 mL を 250 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) 酸化ランタン(原子吸光分析用又は同等の品質の試薬) 29 g を用いてもよい。

(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)のマグネシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマグネシウム標準液(Mg 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用マグネシウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用マグネシウム標準液の濃度(Mg)又は(4.2)で得られた測定値(Mg)に換算係数(1.6583)を乗じて分析試料中の可溶性苦土(S-MgO)を算出する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **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**: マグネシ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

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。

- a) 分析試料 2 g を 1 mg の桁まではかりとり、500 mL トールビーカーに入れる。
- b) 塩酸(1+23)約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱し、約 5 分間煮沸する⁽⁴⁾。
- c) 速やかに冷却した後、水で 250 mL～500 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。

注(4) 分析試料がビーカーの底部に固結しないように注意する。

備考 2. 副産苦土肥料又はそれを含む肥料において、**d)** の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合は、**a)** の操作の「分析試料 2 g」を「分析試料 1 g～1.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

備考 3. **a)** の操作で 500 mL トールビーカーに代えて 500 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～500 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

備考 4. (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 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の操作方法による。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸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：285.2 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用マグネシ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 285.2 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用マグネシウム標準液及び検量線用空試験液のマグネシ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(MgO として 0.1 mg～1 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) 検量線からマグネシウム量を求め、分析試料中の可溶性苦土(S-MgO)を算出する。

備考 5. 分析線波長を低感度の 202.5 nm に設定することができる。202.5 nm における検量線用標準液の調製例は MgO として 0.07 µg/mL～5 µg/mL であり、定量下限は測定溶液中で、0.07 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 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、可溶性苦土(S-MgO)として 15 %

(質量分率)及び1%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ101.7%及び99.5%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0.2%(質量分率)及び液状肥料で0.05%(質量分率)程度と推定された。

表1 可溶性苦土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⁾ (%)
消石灰	11(0)	29.42	0.20	0.7	1.11	3.8
炭酸カルシウム肥料	11(0)	22.07	0.28	1.3	1.19	5.4
混合りん酸肥料A	10(1)	12.23	0.09	0.8	0.71	5.8
鉍さいけい酸質肥料A	9(2)	7.30	0.05	0.7	0.21	2.8
鉍さいけい酸質肥料B	10(1)	4.58	0.03	0.7	0.23	5.0

1) 測定波長285.2 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(n =有効試験室数×試料数(2))

4) 質量分率

5) 併行標準偏差

6) 併行相対標準偏差

7) 室間再現標準偏差

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.167~169，養賢堂，東京（1988）
- 2) 五十嵐総一，木村康晴：苦土試験法の性能調査－フレーム原子吸光法－，肥料研究報告，**6**，193~202（2013）
- 3) 八木啓二，小堀拓也，添田英雄，吉村英美：苦土全量，可溶性苦土，く溶性苦土及び水溶性苦土の測定法の性能評価－室間共同試験成績－，肥料研究報告，**13**，87~101（2020）

(5) 可溶性苦土試験法フローシート 肥料中の可溶性苦土試験法のフローシートを次に示す。

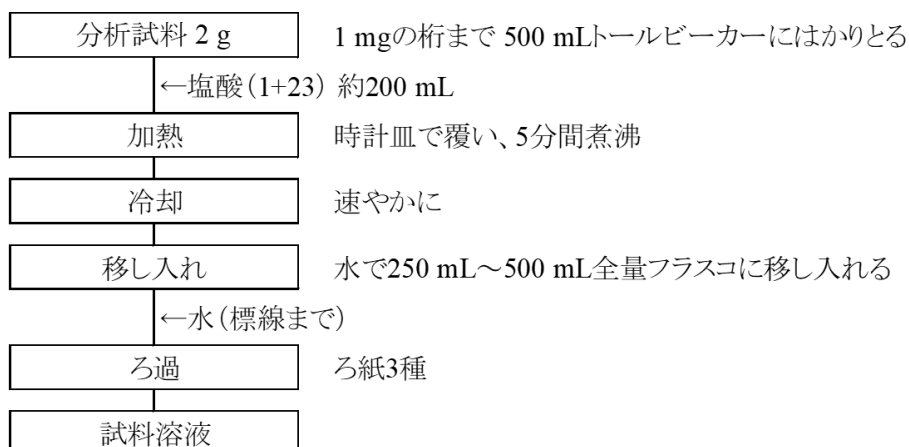


図1 肥料中の可溶性苦土試験法フローシート(抽出操作)

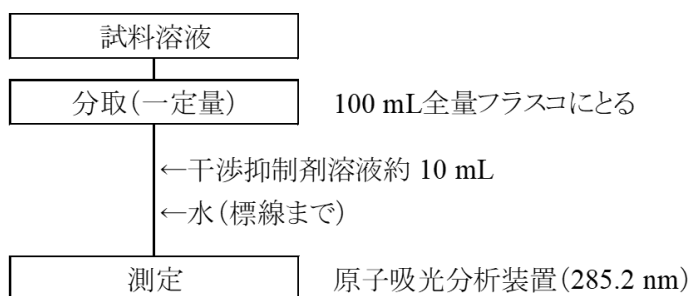


図2 肥料中の可溶性苦土全量試験法フローシート(測定操作)

4.6.3 く溶性苦土

4.6.3.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は水酸化苦土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 4.6.3.a-2021 又は C-Mg.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、マグネシウムによる原子吸光を波長 285.2 nm で測定し、分析試料中のくえん酸溶液 (20 g/L) 可溶性苦土 (く溶性苦土 (C-MgO)) を求める。なお、波長 285.2 nm より低感度の波長 202.5 nm での測定も可能である。その際は備考 8 を参照すること。また、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) 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 8132 に規定する塩化ストロンチウム六水和物 60.9 g~152.1 g⁽²⁾を 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加えた後、塩酸 420 mL を徐々に加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。
- d) マグネシウム標準液 (MgO 1000 µg/mL)⁽¹⁾: JIS K 8876 に規定するマグネシウム (粉末) 0.603 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で 1000 mL 全量フラスコに移し入れ、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。
- e) マグネシウム標準液 (MgO 100 µg/mL): マグネシウム標準液 (MgO 1000 µg/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) 検量線用マグネシウム標準液 (MgO 1 µg/mL~10 µg/mL)⁽¹⁾: マグネシウム標準液 (MgO 100 µg/mL) の 2.5 mL~25 mL を 250 mL 全量フラスコに段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 25 mL を加え⁽³⁾、標線まで水を加える。
- g) 検量線用空試験液⁽¹⁾: f) の操作に使用した干渉抑制剤溶液約 25 mL を 250 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) 酸化ランタン (原子吸光分析用又は同等の品質の試薬) 29 g を用いてもよい。

(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) のマグネシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマグネシウム標準液 (Mg 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL) を用いて検量線用マグネシウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用マグネシウム標準液の濃度 (Mg) 又は (4.2) で得られた測定値 (Mg) に換算係数 (1.6583) を乗じて分析試料中のく溶性苦土 (C-MgO) 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り混ぜ恒温水槽。
- 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 全量フラスコを毎分 30 回転~40 回転で上下転倒して回転させられるもの。

ab) **水平往復振り混ぜ恒温水槽**: 30 °C±1 °C に調節でき、振り混ぜラック等を用いて 250 mL 全量フラスコを水面に対して垂直に入れた状態で毎分 160 往復、振幅 25 mm～40 mm で水平往復振り混ぜさせられるもの。

b) **フレイ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**: マグネシウム中空陰極ランプ

2) **ガス**: フレイム加熱用ガス

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⁾、毎分 30 回転～40 回転(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) 水平往復振り混ぜ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⁾、毎分 160 往復、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. 副産苦土肥料等において、(4.1.1)d) 及び(4.1.2)d) の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合、(4.1.1)a) 及び(4.1.2)a) の操作の「分析試料 1 g」を「分析試料 0.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

備考 5. 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。

備考 6. 一部の鉍さいけい酸質肥料は、くえん酸溶液を加えた後の加温状態の時間の変化によって、く溶性苦土(C-MgO)の測定値が変動することがある。このことから、鉍さいけい酸質肥料においては、(4.1.1)b) 及び(4.1.2)b) の操作の振り混ぜ時間を確認し、(4.1.1)c)～d) 及び(4.1.2)c)～d) の操作を迅速に行う必要がある。

備考 7. キーゼライト(硫酸苦土肥料)を含む肥料においては、**4.6.4.a** の**(4.1)**の水溶性苦土の試料溶液調製の際に得られる不溶解物を水で洗浄後、250 mL 全量フラスコに入れ、次に**(4.1.1) b)～d)**及び**(4.1.2) b)～d)**の操作により試料溶液を調製する。この試料溶液について**(4.2)**で求めた苦土と当該肥料について**4.6.4.a**で求めた水溶性苦土を合計してく溶性苦土とする。

(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の操作方法による。

a) 原子吸光分析装置の測定条件 原子吸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：285.2 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用マグネシ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 285.2 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用マグネシウム標準液及び検量線用空試験液のマグネシ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(MgOとして0.1 mg～1 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) 検量線からマグネシウム量を求め、分析試料中のく溶性苦土(C-MgO)を算出する。

備考 8. 金属等分野の試料と同時に測定する際や、バーナーヘッドの角度変更による感度調節ができない機種などで感度を下げて測定する必要がある場合は、分析線波長を低感度の202.5 nmに設定することができる。202.5 nmにおける検量線用標準液の調製例はMgOとして0.07 µg/mL～5 µg/mLであり、定量下限は測定溶液中で、0.07 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、く溶性苦土(C-MgO)として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98.9%～100.3%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。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0.06% (質量分率)程度と推定された。

表1 く溶性苦土試験法の妥当性確認のための室間共同試験成績の解析結果

分析波長 (nm)	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⁾ (%)
285.2	水酸化苦土肥料	11(0)	38.24	0.42	1.1	1.83	4.8
	化成肥料A	11(0)	20.58	0.18	0.9	0.74	3.6
	腐植酸苦土肥料	11(0)	10.74	0.11	1.0	0.43	4.0
	化成肥料B	11(0)	4.79	0.11	2.2	0.16	3.4
	化成肥料C	11(0)	2.42	0.077	3.2	0.13	5.4
202.5	熔成りん肥	8(1)	12.77	0.06	0.5	0.18	1.4
	加工りん酸肥料	9(0)	9.25	0.12	1.3	0.21	2.3
	鉍さいけい酸質肥料	8(1)	6.80	0.04	0.6	0.08	1.2
	化成肥料D	9(0)	3.43	0.09	2.5	0.10	3.0
	化成肥料E	8(1)	3.22	0.12	3.8	0.12	3.8

- | | |
|-----------------------------|---------------|
| 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 | |

表2 肥料認証標準物質のく溶性苦土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(0)	3.28	0.08	2.3	0.08	2.5	0.11	3.3
FAMIC-A-13	9(1)	3.18	0.04	1.3	0.04	1.4	0.12	3.8

- | | |
|---------------------------------|----------------|
| 1) 測定波長285.2 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.167~169, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 五十嵐総一, 木村康晴：苦土試験法の性能調査 ―フレーム原子吸光法―, 肥料研究報告, **6**, 193~202 (2013)
- 3) 五十嵐総一, 木村康晴：抽出における操作時間が鉍さいけい酸質肥料のく溶性苦土の測定に及ぼす影響, 肥料研究報告, **7**, 145~156 (2014)
- 4) 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)
- 5) 八木啓二, 小堀拓也, 添田英雄, 吉村英美：苦土全量, 可溶性苦土, く溶性苦土及び水溶性苦土の測定法の性能評価 ―室間共同試験成績―, 肥料研究報告, **13**, 87~101 (2020)
- 6) 宮野谷杏, 天野忠雄, 八木寿治：加里, 苦土, マンガンのフレーム原子吸光法の測定波長の追加, 肥料研究報告, **14**, 25~38 (2021)

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

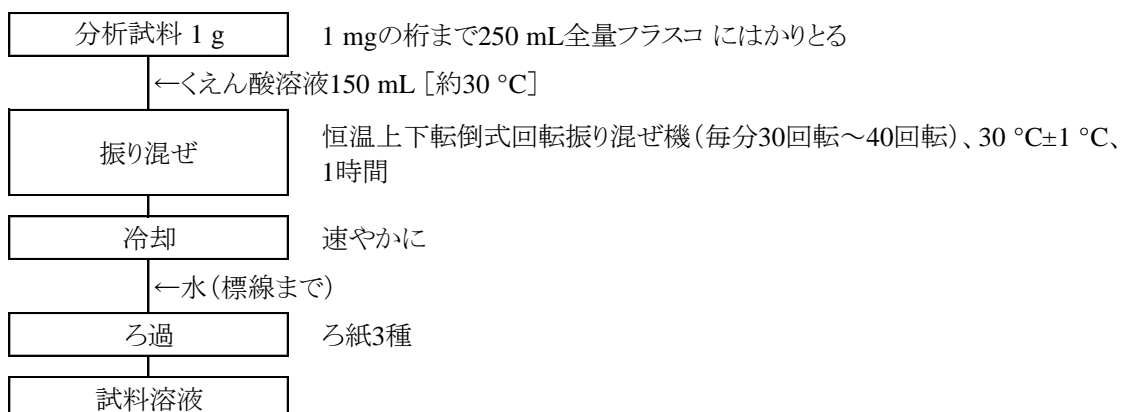


図1-1 肥料中のく溶性苦土試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

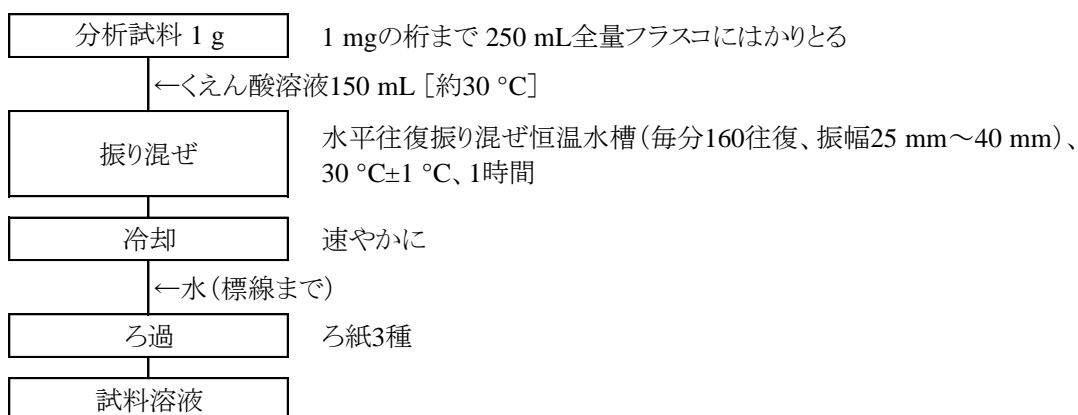


図1-2 肥料中のく溶性苦土試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

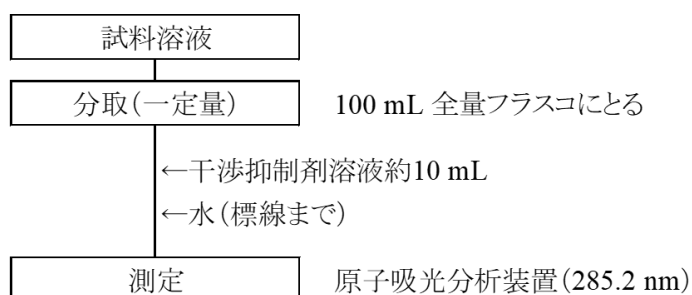


図2 肥料中のく溶性苦土試験法フローシート(測定操作)

4.6.3.b 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 4.6.3.b-2018 又は C-Mg.b-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、マグネシウムを波長 279.553 nm で測定して分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性苦土(く溶性苦土(C-MgO))を求める。なお、この試験法の性能は備考 10 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) マグネシウム標準液(MgO 1000 µg/mL)⁽¹⁾: JIS K 8876 に規定するマグネシウム(粉末)0.603 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で 1000 mL 全量フラスコに移し入れ、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。
- e) マグネシウム標準液(MgO 100 µg/mL): マグネシウム標準液(MgO 1000 µg/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) 検量線用マグネシウム標準液(MgO 2 µg/mL~16 µg/mL)⁽¹⁾: マグネシウム標準液(MgO 100 µg/mL)の 2 mL~16 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) 検量線用マグネシウム標準液(MgO 0.2 µg/mL~2 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用マグネシウム標準液(MgO 10 µg/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。
- h) 検量線用空試験液⁽¹⁾: e)~g)の操作に使用した塩酸(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)のマグネシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマグネシウム標準液(Mg 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用マグネシウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用マグネシウム標準液の濃度(Mg)又は(4.2)で得られた測定値(Mg)に換算係数(1.6583)を乗じて分析試料中のく溶性苦土(C-MgO)を算出する。

備考 2. 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り混ぜ恒温水槽。
 - 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毎分 30 回転~40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
 - bb) 水平往復振り混ぜ恒温水槽: 30 °C±1 °C に調節でき、振り混ぜラック等を用いて 250 mL 全量フラスコ

を水面に対して垂直に入れた状態で毎分 160 往復、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⁾、毎分 30 回転～40 回転(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 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) 水平往復振り混ぜ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⁾、毎分 160 往復、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 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。

備考 5. 副産苦土肥料等において、(4.1.1) d) 及び(4.1.2) d) の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合、(4.1.1) a) 及び(4.1.2) a) の操作の「分析試料 1 g」を「分析試料 0.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

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。

備考 7. 一部の鉍さいけい酸質肥料は、くえん酸溶液を加えた後の加温状態の時間の変化によって、く溶性苦土(C-MgO)の測定値が変動することがある。このことから、鉍さいけい酸質肥料においては、(4.1.1) b) 及び(4.1.2) b) の操作の振り混ぜ時間を確認し、(4.1.1) c)～d) 及び(4.1.2) c)～d) の操作を迅速に行う必要がある。

備考 8. キーゼライト(硫酸苦土肥料)を含む肥料においては、4.6.4.a の(4.1)の水溶性苦土の試料溶液調製の際に得られる不溶解物を水で洗浄後、250 mL 全量フラスコに入れ、次に(4.1.1) b)～d) 及び(4.1.2) b)～d) の操作により試料溶液を調製する。この試料溶液について(4.2)で求めた苦土と当該肥料について4.6.4.a で求めた水溶性苦土を合計してく溶性苦土とする。

(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: 279.553 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用マグネシ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 279.553 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用マグネシウム標準液及び検量線用空試験液のマグネシ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(MgOとして0.02 mg～1.6 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) 検量線からマグネシウム量を求め、分析試料中のく溶性苦土(C-MgO)を算出する。

備考 9. 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 10. 真度の評価のため、加工りん酸肥料(2点)、化成肥料(11点)、鉍さいけい酸質肥料(1点)、混合堆肥複合肥料(1点)、混合りん酸肥料(2点)、指定配合肥料(1点)、配合肥料(5点)、副産複合肥料(1点)、有機化成肥料(1点)及び熔成りん肥(1点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 1.59 % (質量分率)～15.06 % (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 $y = 0.0271 + 1.0124x$ 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、0.232 % (質量分率)～18.81 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 94.9 %～102.7 %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た日を変えての分析結果について、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 0.03 % (質量分率)程度と推定された。

表1 く溶性苦土の日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数 ¹⁾ T	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⁾ (%)
配合肥料	7	8.41	0.09	1.1	0.10	1.1
化成肥料	7	1.66	0.03	1.6	0.03	1.8

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(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) 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) く溶性苦土試験法フローシート 肥料中のく溶性苦土試験法のフローシートを次に示す。

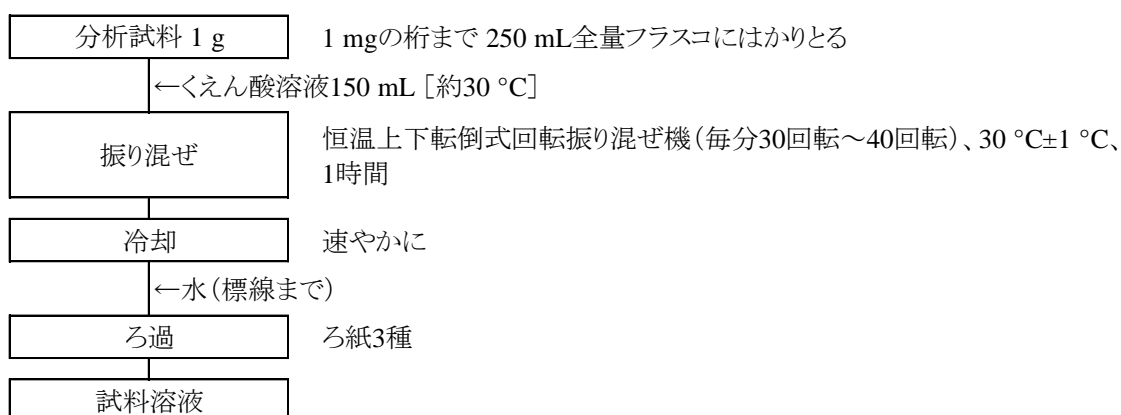


図1-1 肥料中のく溶性苦土試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

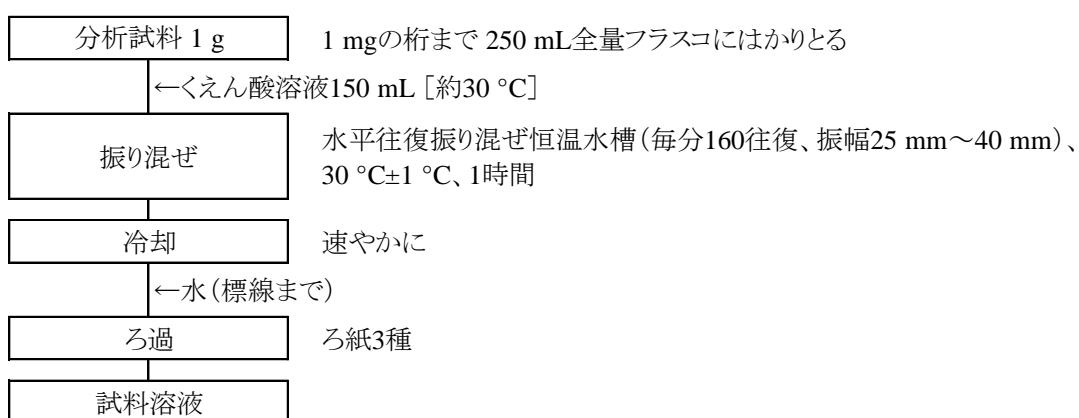


図1-2 肥料中のく溶性苦土試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

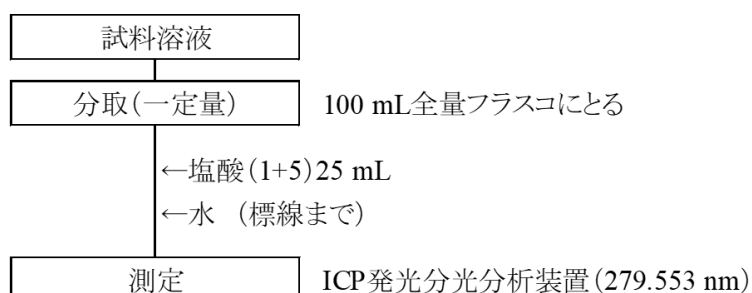


図2 肥料中のく溶性苦土試験法フローシート(測定操作)

4.6.4 水溶性苦土

4.6.4.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は硫酸苦土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 4.6.4.a-2021 又は W-Mg.a-2 とする。

分析試料に水を加え、煮沸して抽出し、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、マグネシウムによる原子吸光を波長 285.2 nm で測定し、分析試料中の水溶性苦土(W-MgO)を求める。なお、波長 285.2 nm より低感度の波長 202.5 nm での測定も可能である。その際は備考 5 を参照すること。また、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) 干渉抑制剤溶液⁽¹⁾: JIS K 8132 に規定する塩化ストロンチウム六水和物 60.9 g~152.1 g⁽²⁾を 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加えた後、塩酸 420 mL を徐々に加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。
- c) マグネシウム標準液(MgO 1000 µg/mL)⁽¹⁾: JIS K 8876 に規定するマグネシウム(粉末)0.603 g をひょう量皿にはかりとり、少量の水で 1000 mL 全量フラスコに移し入れ、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。
- d) マグネシウム標準液(MgO 100 µg/mL): マグネシウム標準液(MgO 1000 µg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。
- e) 検量線用マグネシウム標準液(MgO 1 µg/mL~10 µg/mL)⁽¹⁾: マグネシウム標準液(MgO 100 µg/mL)の 2.5 mL~25 mL を 250 mL 全量フラスコに段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 25 mL を加え⁽³⁾、標線まで水を加える。
- f) 検量線用空試験液⁽¹⁾: d) の操作に使用した干渉抑制剤溶液約 25 mL を 250 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) 酸化ランタン(原子吸光分析用又は同等の品質の試薬)29 g を用いてもよい。
- (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)のマグネシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマグネシウム標準液(Mg 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用マグネシウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用マグネシウム標準液の濃度(Mg)又は(4.2)で得られた測定値(Mg)に換算係数(1.6583)を乗じて分析試料中の水溶性苦土(W-MgO)を算出する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 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: マグネシ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

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) 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、500 mL トールビーカーに入れる。
- b) 水 400 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱し、約 30 分間煮沸する⁽⁴⁾。
- c) 速やかに冷却した後、水で 500 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。

注(4) 分析試料がビーカーの底部に固結しないように注意する。

備考 2. (4.1.1) の操作は、4.6.4.b の(4.1.1)と同様の操作である。

備考 3. a) の操作で 500 mL トールビーカーに代えて 500 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 500 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g⁽⁵⁾ 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(5) 家庭園芸用肥料などで苦土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 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、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の操作方法による。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸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：285.2 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用マグネシ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 285.2 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用マグネシウム標準液及び検量線用空試験液のマグネシ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(MgO として 0.1 mg~1 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) 検量線からマグネシウム量を求め、分析試料中の水溶性苦土(W-MgO)を算出する。

備考 5. 金属等他分野の試料と同時に測定する際や、バーナーヘッドの角度変更による感度調節ができない機種などで感度を下げて測定する必要がある場合は、分析線波長を低感度の 202.5 nm に設定することができる。202.5 nm における検量線用標準液の調製例は MgO として 0.07 µg/mL～5 µg/mL であり、定量下限は測定溶液中で、0.07 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 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、水溶性苦土(W-MgO)として 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 100.4 %～100.9 %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、0.07 % (質量分率)程度と推定された。

表1 水溶性苦土試験法の妥当性確認のための室間共同試験成績の解析結果

分析波長 (nm)	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⁾ (%)
285.2	硫酸苦土肥料	8(2)	25.70	0.02	0.1	0.44	1.7
	混合微量元素肥料	10(0)	15.16	0.31	2.0	0.33	2.1
	混合りん酸肥料	9(1)	5.56	0.05	0.9	0.15	2.7
	加工苦土肥料	10(0)	3.46	0.05	1.5	0.10	3.0
	腐植酸苦土肥料	8(2)	2.38	0.03	1.3	0.04	1.5
202.5	硫酸加里苦土	10(0)	18.61	0.14	0.7	0.30	1.6
	混合苦土肥料	10(0)	11.98	0.08	0.6	0.33	2.8
	指定配合肥料A	9(1)	5.51	0.11	2.0	0.28	5.1
	化成肥料	10(0)	3.33	0.02	0.7	0.06	1.9
	指定配合肥料B	8(2)	2.19	0.03	1.6	0.09	4.3

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) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.167～169，養賢堂，東京（1988）
- 2) 五十嵐総一，木村康晴：苦土試験法の性能調査－フレーム原子吸光法－，肥料研究報告，**6**，193～202（2013）
- 3) 八木啓二，小堀拓也，添田英雄，吉村英美：苦土全量，可溶性苦土，く溶性苦土及び水溶性苦土の測定法の性能評価－室間共同試験成績－，肥料研究報告，**13**，87～101（2020）
- 4) 宮野谷杏，天野忠雄，八木寿治：加里，苦土，マンガンのフレーム原子吸光法の測定波長の追加，肥料研究報告，**14**，25～38（2021）

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

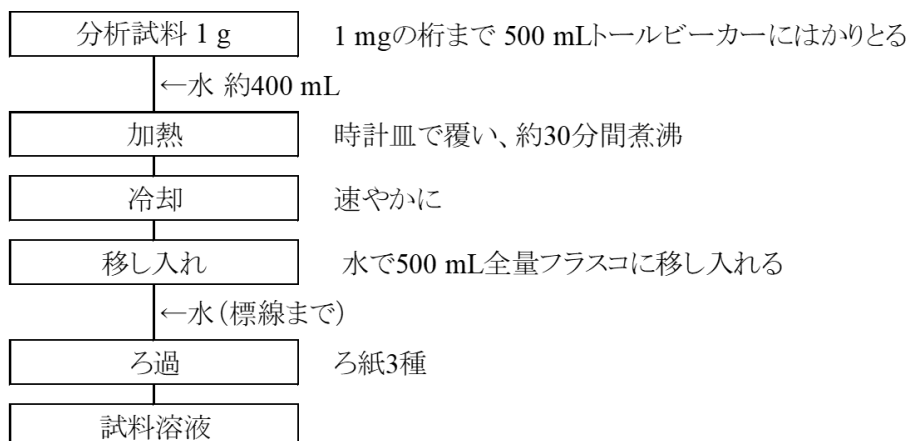


図1-1 肥料中の水溶性苦土試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

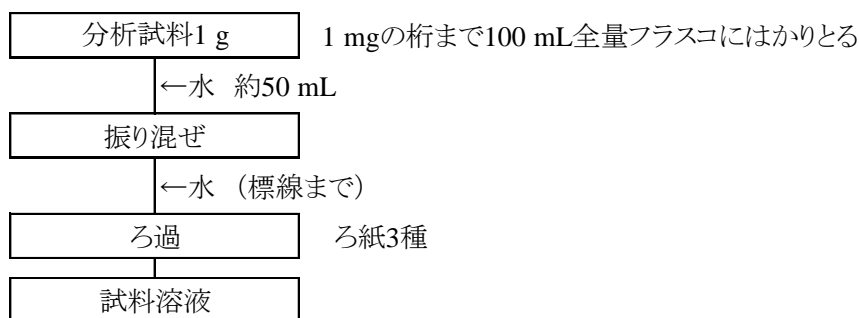


図1-2 肥料中の水溶性苦土試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

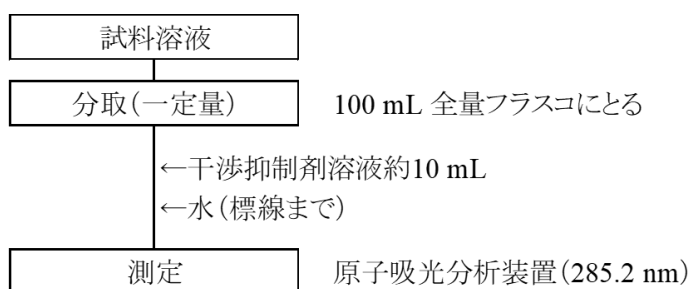


図2 肥料中の水溶性苦土試験法フローシート(測定操作)

4.6.4.b 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 4.6.4.b-2019 又は W-Mg.b-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、マグネシウムを波長 279.553 nm 等で測定し、分析試料中の水溶性苦土(W-MgO)を求める。なお、この試験法の性能は備考 7 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) マグネシウム標準液(MgO 1000 µg/mL)⁽¹⁾: JIS K 8876 に規定するマグネシウム(粉末)0.603 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で 1000 mL 全量フラスコに移し入れ、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。
- d) マグネシウム標準液(MgO 100 µg/mL): マグネシウム標準液(MgO 1000 µg/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。
- e) 検量線用マグネシウム標準液(MgO 2 µg/mL~16 µg/mL)⁽¹⁾: マグネシウム標準液(MgO 100 µg/mL)の 2 mL~16 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) 検量線用マグネシウム標準液(MgO 0.2 µg/mL~2 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用マグネシウム標準液(MgO 10 µg/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) の操作に使用した塩酸(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)のマグネシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマグネシウム標準液(Mg 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用マグネシウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用マグネシウム標準液の濃度(Mg)又は(4.2)で得られた測定値(Mg)に換算係数(1.6583)を乗じて分析試料中の水溶性苦土(W-MgO)を算出する。

備考 2. 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) 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 250 °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。

(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、500 mL トールビーカーに入れる。

- b) 水 400 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱し、約 30 分間煮沸する⁽²⁾。
- c) 速やかに冷却した後、水で 500 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。

注(2) 分析試料がビーカーの底部に固結しないように注意する。

備考 3. (4.1.1)の操作は、4.6.4.a の(4.1.1)と同様の操作である。

備考 4. a)の操作で 500 mL トールビーカーに代えて 500 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 500 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g⁽³⁾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(3) 家庭園芸用肥料などで苦土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 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。

(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：279.553 nm 又は 280.270 nm⁽⁴⁾

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用マグネシ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) 検量線用マグネシウム標準液及び検量線用空試験液のマグネシ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(MgOとして 0.02 mg～1.6 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) 検量線からマグネシウム量を求め、分析試料中の水溶性苦土(W-MgO)を算出する。

注(4) 280.270 nm を用いることもできる。ただし、279.553 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 6. 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 7. 真度の評価のため、固形肥料(28 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 0.361 % (質量分率)～14.51 % (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 $y = -0.0263 + 1.004x$ であり、その相関係数(r)は 1.000 であった。液状肥料(12 点)を用いて同様に測定値(y_i : 0.160 % (質量分率)～9.36 % (質量分率))及び測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.006 + 0.985x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。また、調製肥料 5 点を用いて添加回収試験を実施した結果、0.846 % (質量分率)～18.79 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率は 97.7 %～103.0 %であった。液状複合肥料 1 銘柄、家庭園芸用複合肥料 1 銘柄及び液体微量要素複合肥料 1 銘柄を用いて添加回収試験を実施した結果は、1 % (質量分率)及び 0.15 % (質量分率)の添加レベルで平均回収率が 98.7 %～102.8 %及び 102.3 %であった。

精度の評価のため、混合微量要素肥料、配合肥料、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料(液状)を用いた日を変えての分析結果について、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 0.06 % (質量分率)程度であり、液状肥料で 0.002 % (質量分率)程度と推定された。

表1-1 水溶性苦土の日を変えた試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	日数 ¹⁾ T	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⁾ (%)
混合微量要素肥料	5	7.99	0.22	2.8	0.22	2.8
配合肥料	5	0.986	0.026	2.6	0.026	2.6

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(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

表1-2 水溶性苦土の日を変えた試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	日数 ¹⁾ T	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⁾ (%)
液状複合肥料	7	1.18	0.004	0.3	0.01	1.2
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.392	0.002	0.5	0.008	2.2

脚注は表1-1参照

表2 水溶性苦土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 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
279.553	調製試料(液状)1	8(1)	5.31	0.07	1.4	0.13	2.4
	調製試料(液状)2	9(1)	2.13	0.009	0.4	0.17	7.9
	調製試料(液状)3	11(0)	1.03	0.01	1.2	0.06	5.5
	調製試料(液状)4	8(1)	0.517	0.008	1.5	0.011	2.2
	調製試料(液状)5	10(1)	0.0508	0.0005	1.0	0.0025	4.9
280.27	調製試料(液状)1	9(0)	5.28	0.07	1.2	0.29	5.5
	調製試料(液状)2	11(0)	2.13	0.01	0.6	0.14	6.5
	調製試料(液状)3	10(1)	1.00	0.01	1.3	0.03	3.4
	調製試料(液状)4	9(0)	0.515	0.008	1.5	0.025	4.8
	調製試料(液状)5	10(1)	0.0498	0.0006	1.3	0.0026	5.2

- 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苦土試験法のフローシートを次に示す。

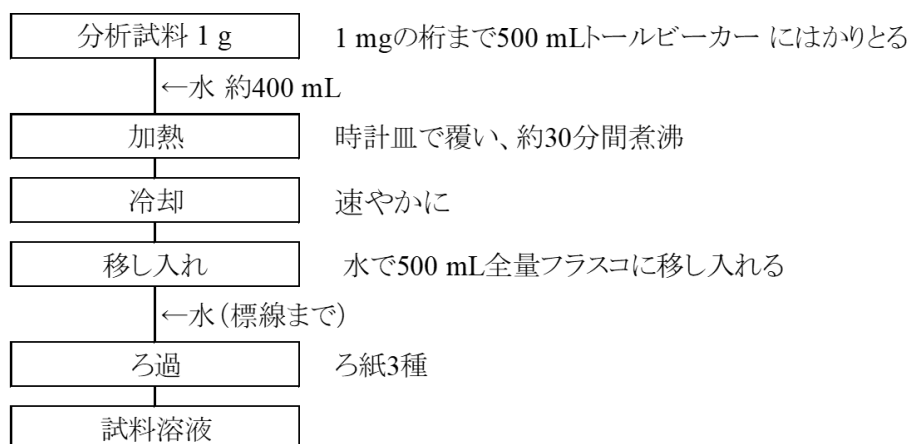


図1-1 肥料中の水溶性苦土試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

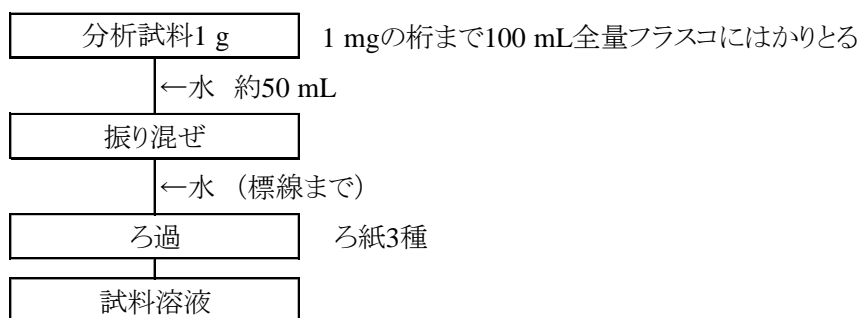


図1-2 肥料中の水溶性苦土試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

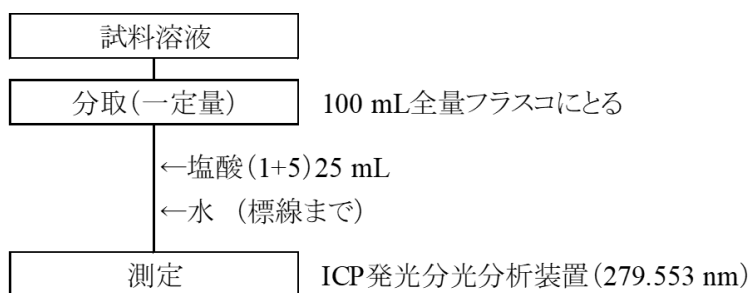


図2 肥料中の水溶性苦土試験法フローシート (測定操作)

4.7 マンガン

4.7.1 可溶性マンガン

4.7.1.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は炭酸マンガン肥料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 4.7.1.a-2017 又は S-Mn.a-1 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加え、煮沸して抽出し、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、マンガンによる原子吸光を波長 279.5 nm で測定し、分析試料中の塩酸(1+23)可溶性マンガン(可溶性マンガン(S-MnO))を求める。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) **マンガン標準液(MnO 1000 µg/mL)⁽¹⁾**: マンガン粉末(純度 99 % (質量分率)以上)0.775 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で 1000 mL 全量フラスコに移し入れ、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。
- c) **マンガン標準液(MnO 100 µg/mL)⁽¹⁾**: マンガン標準液(MnO 1000 µg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。
- d) **検量線用マンガン標準液(MnO 1 µg/mL~10 µg/mL)⁽¹⁾**: マンガン標準液(MnO 100 µg/mL)の 2.5 mL ~25 mL を 250 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⁽²⁾。
- e) **検量線用空試験液**: 塩酸(1+23)を使用する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 塩酸(1+5)を調製する容量の 1/4 の容量加え、標線まで水を加えてもよい。

備考 1. (2)のマンガン標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマンガン標準液(Mn 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用マンガン標準液を調製することもできる。この場合、検量線用マンガン標準液の濃度(Mn)又は(4.2)で得られた測定値(Mn)に換算係数(1.2912)を乗じて分析試料中の可溶性マンガン酸(S-MnO)を算出する。

備考 2. 同一溶液でカルシウム又はマグネシウムを測定する場合は、4.5.1.a で調製した干渉抑制剤溶液を調製する容量の 1/10 容量添加すること。すなわち、検量線用マンガン標準液(MnO 1 µg/mL~10 µg/mL)の調製方法で「標線まで塩酸(1+23)を加える。」を「4.5.1.a で調製した干渉抑制剤溶液 25 mL を加え、標線まで水を加える。」に変える。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **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**: マンガン中空陰極ランプ
 - 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
- 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。

- a) 分析試料 2 g を 1 mg の桁まではかりとり、500 mL トールビーカーに入れる。
- b) 塩酸(1+23)約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱し、約 5 分間煮沸する⁽³⁾。
- c) 速やかに冷却した後、水で 250 mL～500 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。

注(3) 分析試料がトールビーカーの底部に固結しないように注意する。

備考 3. a) の操作で 500 mL トールビーカーに代えて 500 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～500 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

備考 4. (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 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の操作方法による。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸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：279.5 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用マンガン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 279.5 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用マンガン標準液及び検量線用空試験液のマンガ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(MnO として 0.1 mg～1 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⁽²⁾。
- 3) b) 1) と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からマンガン量を求め、分析試料中の可溶性マンガン(S-MnO)を算出する。

備考 5. 同一溶液でカルシウムなど他元素を測定する場合は、4.5.1.a で調製した干渉抑制剤溶液を調製する容量の 1/10 容量を添加すること。すなわち、(4.2)c) 2) の操作で「標線まで塩酸(1+23)を加える。」を「4.5.1.a で調製した干渉抑制剤溶液 25 mL を加え、標線まで水を加える。」に変える。

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、可溶性マンガン(S-MnO)として 5%(質量分率)及び 0.1%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.5%及び 101.3%であった。

なお、この試験法の定量下限は、0.006%(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.176~177, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 八木啓二, 豊留夏紀, 鈴木時也, 添田英雄：マンガン試験法の性能調査 ―フレーム原子吸光法―, 肥料研究報告, 6, 203~212 (2013)

(5) **可溶性マンガン試験法フローシート** 肥料中の可溶性マンガン試験法のフローシートを次に示す。

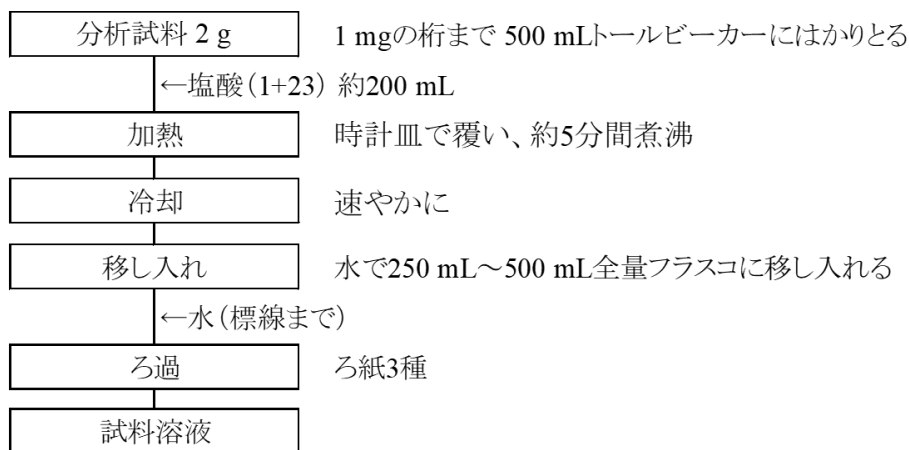


図1 肥料中の可溶性マンガン試験法フローシート(抽出操作)

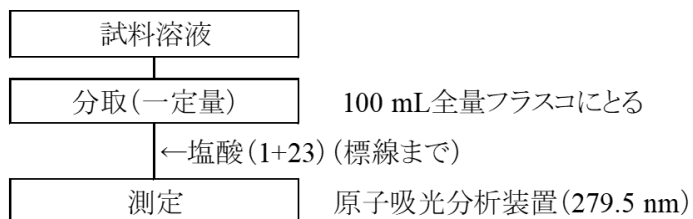


図2 肥料中の可溶性マンガン試験法フローシート(測定操作)

4.7.2 く溶性マンガ

4.7.2.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は鉍さいけい酸質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 4.7.2.a-2021 又は C-Mn.a-3 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、マンガによる原子吸光を波長 279.5 nm で測定し、くえん酸溶液 (20 g/L) 可溶性マンガ(く溶性マンガ(C-MnO))を求める。なお、波長 279.5 nm より低感度の波長 403.1 nm での測定も可能である。その際は**備考 7**を参照すること。また、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) **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) **マンガ標準液(MnO 1000 µg/mL)⁽¹⁾**: マンガ粉末(純度 99 % (質量分率)以上)0.775 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で 1000 mL 全量フラスコに移し入れ、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。
- d) **マンガ標準液(MnO 100 µg/mL)⁽¹⁾**: マンガ標準液(MnO 1000 µg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。
- e) **検量線用マンガ標準液(MnO 1 µg/mL~10 µg/mL)⁽¹⁾**: マンガ標準液(Mn 100 µg/mL)の 2.5 mL~25 mL を 250 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⁽²⁾。
- f) **検量線用空試験液**: 塩酸(1+23)を使用する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 「塩酸(1+5)を調製する容量の 1/4 の容量加え、標線まで水を加えてもよい。

備考 1. (2)のマンガ標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマンガ標準液(Mn 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用マンガ標準液を調製することもできる。この場合、検量線用マンガ標準液の濃度(Mn)又は(4.2)で得られた測定値(Mn)に換算係数(1.2912)を乗じて分析試料中のく溶性マンガ(C-MnO)を算出する。

備考 2. 同一溶液でカルシウム又はマグネシウムを測定する場合は、4.5.1.a で調製した干渉抑制剤溶液を調製する容量の 1/10 容量添加すること。すなわち、検量線用マンガ標準液(MnO 1 µg/mL~10 µg/mL)の調製方法で「標線まで塩酸(1+23)を加える。」を「4.5.1.a で調製した干渉抑制剤溶液 25 mL を加え、標線まで水を加える。」に変える。

(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り混ぜ恒温水槽。
 - 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 全量フラスコを毎分 30 回転~40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
 - ab) **水平往復振り混ぜ恒温水槽**: 30 °C±1 °C に調節でき、振り混ぜラック等を用いて 250 mL 全量フラスコを水面に対して垂直に入れた状態で毎分 160 往復、振幅 25 mm~40 mm で水平往復振り混ぜさせられる

もの。

b) **フレイ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**: マンガン中空陰極ランプ
- 2) **ガス**: フレイム加熱用ガス
 - 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** 試料溶液の調製は次のとおり行う。

(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⁽³⁾、毎分 30 回転～40 回転(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) 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 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) 水平往復振り混ぜ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⁽⁴⁾に入れる。
- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え⁽³⁾、毎分 160 往復、振幅 25 mm～40 mm(30 °C±1 °C)で 1 時間振り混ぜる。
- c) 放冷後、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) 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 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。

備考 5. 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の操作方法による。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸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: 279.5 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用マンガン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 279.5 nm の指示値を読み取る。

2) 検量線用マンガン標準液及び検量線用空試験液のマンガ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(MnOとして0.1 mg～1 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) 検量線からマンガン量を求め、分析試料中のく溶性マンガン(C-MnO)を算出する。

備考 6. 同一溶液でカルシウムなど他元素を測定する場合は4.5.1.aで調製した干渉抑制剤溶液を調製する容量の1/10容量を添加すること。すなわち、(4.2)c)2)の操作で「標線まで塩酸(1+23)を加える。」を「4.5.1.aで調製した干渉抑制剤溶液25 mLを加え、標線まで水を加える。」に変える。

備考 7. 金属等他分野の試料と同時に測定する際や、バーナーヘッドの角度変更による感度調節ができない機種などで感度を下げて測定する必要がある場合は、分析線波長を低感度の403.1 nmに設定することができる。403.1 nmにおける検量線用標準液の調製例はMnOとして0.3 µg/mL～19 µg/mLであり、定量下限は測定溶液中で、0.3 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、く溶性マンガン(C-MnO)として5%(質量分率)及び0.1%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ101.9%及び100.5%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分析結果及び解析結果を表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推定した結果を表2に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.006%(質量分率)程度と推定された。

表1 く溶性マンガンを試験法の妥当性確認のための室間共同試験成績の解析結果

分析波長 (nm)	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⁾ (%)
279.5	鉍さいマンガ肥料1	10(2)	32.03	0.36	1.1	0.68	2.1
	熔成微量元素複合肥料	12(0)	22.17	0.20	0.9	0.73	3.3
	混合りん酸肥料	11(1)	1.83	0.02	1.1	0.06	3.2
	化成肥料1	10(2)	0.82	0.01	0.6	0.04	4.3
	化成肥料2	11(1)	0.28	0.004	1.4	0.02	7.4
403.1	鉍さいマンガ肥料2	9(0)	13.03	0.29	2.2	0.62	4.7
	混合微量元素肥料	9(0)	12.88	0.15	1.2	0.54	4.2
	鉍さいけい酸質肥料	8(1)	4.32	0.08	1.7	0.18	4.2
	化成肥料3	9(0)	1.46	0.04	2.6	0.08	5.1
	配合肥料	9(0)	0.39	0.01	2.0	0.02	3.9

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

表2 肥料認証標準物質のく溶性マンガン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	9(2)	0.403	0.005	1.2	0.005	1.3	0.010	2.4
FAMIC-A-13	10(0)	0.356	0.012	3.4	0.014	3.9	0.018	4.9

1) 測定波長279.5 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.176~177, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 八木啓二, 豊留夏紀, 鈴木時也, 添田英雄: マンガン試験法の性能調査 —フレイム原子吸光法—, 肥料研究報告, **6**, 203~212 (2013)
- 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) 平原稔夫, 恵智正宏, 小林涼斗: く溶性マンガ及び水溶性マンガンの測定法の性能評価 —室間共同試験成績—, 肥料研究報告, **13**, 102~111 (2020)
- 5) 宮野谷杏, 天野忠雄, 八木寿治: 加里, 苦土, マンガンのフレイム原子吸光法の測定波長の追加, 肥料研究報告, **14**, 25~38 (2021)
- 6) 八木寿治, 天野忠雄: く溶性マンガ及び水溶性マンガ測定のためのフレイム原子吸光法(波長403.1 nm)の性能評価 —室間共同試験による妥当性確認—, 肥料研究報告, **15**, 44~53 (2022)

(5) く溶性マンガン試験法フローシート 肥料中のく溶性マンガン試験法のフローシートを次に示す。

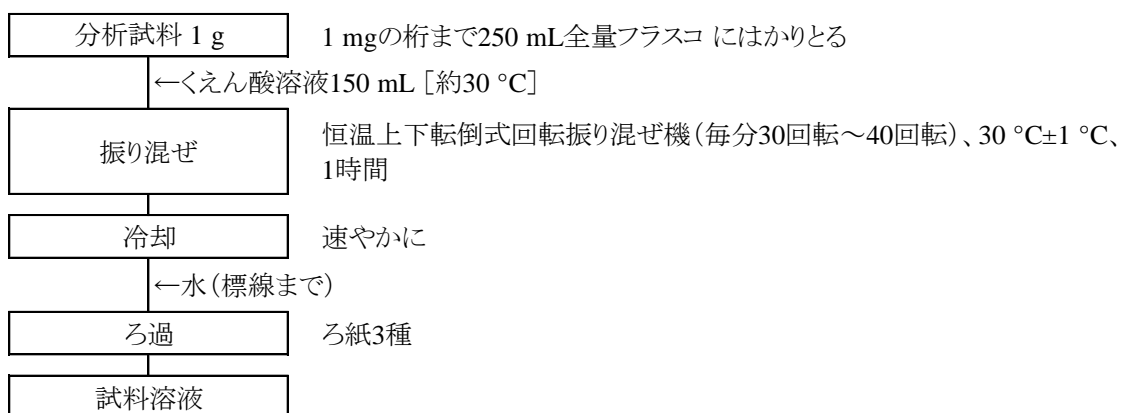


図1-1 肥料中のく溶性マンガン試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

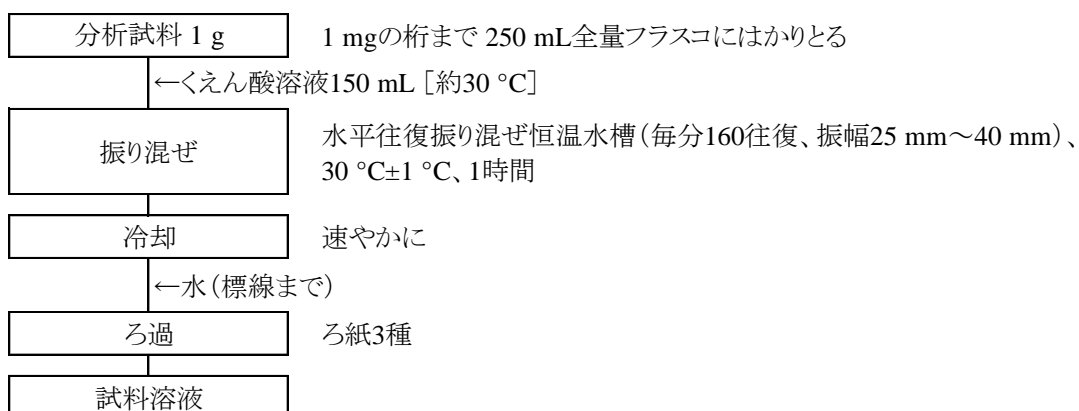


図1-2 肥料中のく溶性マンガン試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

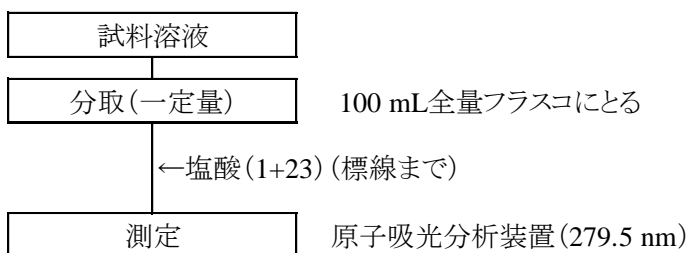


図2 肥料中のく溶性マンガン試験法フローシート(測定操作)

4.7.2.b 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 4.7.2.b-2018 又は C-Mn.b-1 とする。

くえん酸溶液を分析試料に加えて抽出し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、マンガンを波長 257.610 nm で測定して分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性マンガン(く溶性マンガン(C-MnO))を求めらる。なお、この試験法の性能は備考 7 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) マンガン標準液(MnO 1000 µg/mL)⁽¹⁾: マンガン粉末(純度 99 % (質量分率)以上)0.775 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で 1000 mL 全量フラスコに移し入れ、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、更に塩酸(1+23)まで水を加える。
- e) マンガン標準液(MnO 100 µg/mL)⁽¹⁾: マンガン標準液(MnO 1000 µg/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) 検量線用マンガン標準液(MnO 2 µg/mL～8 µg/mL)⁽¹⁾: マンガン標準液(MnO 100 µg/mL)の 2 mL～8 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) 検量線用マンガン標準液(MnO 0.1 µg/mL～2 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用マンガン標準液(MnO 10 µg/mL)の 1 mL～20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- h) 検量線用空試験液⁽¹⁾: e)～g)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)のマンガン標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマンガン標準液(Mn 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用マンガン標準液を調製することもできる。この場合、検量線用マンガン標準液の濃度(Mn)又は(4.2)で得られた測定値(Mn)に換算係数(1.2912)を乗じて分析試料中のく溶性マンガン(C-MnO)を算出する。

備考 2. 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り混ぜ恒温水槽。
- 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毎分 30 回転～40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
- bb) 水平往復振り混ぜ恒温水槽: 30 °C±1 °C に調節でき、振り混ぜラック等を用いて 250 mL 全量フラスコを

水面に対して垂直に入れた状態で毎分 160 往復、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⁾、毎分 30 回転～40 回転(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 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) 水平往復振り混ぜ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⁾、毎分 160 往復、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 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。

備考 5. 分析試料が 250 mL 全量フラスコ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：257.610 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用マンガ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 257.610 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用マンガン標準液及び検量線用空試験液のマンガ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(MnO として 0.01 mg～0.8 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) 検量線からマンガン量を求め、分析試料中の可溶性マンガン(C-MnO)を算出する。

備考 6. 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 7. 真度の評価のため、化成肥料(7 点)、混合りん酸肥料(2 点)、成形複合肥料(2 点)、配合肥料(4 点)及び有機化成肥料(1 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 0.089 % (質量分率)～1.88 % (質量分率))及びフレーム原子吸光法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=0.0015+0.9988x$ 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、0.595 % (質量分率)～28.94 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率は 98.5 %～105.5 %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た日を変えての分析結果について、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 0.01 % (質量分率)程度と推定された。

表1 く溶性マンガンの日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数 ¹⁾ T	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⁾ (%)
化成肥料	7	0.54	0.01	2.3	0.02	3.1
配合肥料	7	0.089	0.002	1.9	0.002	2.4

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(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) 杉村 靖: 汎用的な機器を用いた肥料中の可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)法による可溶性主成分の測定, 肥料研究報告, **11**, 14~28 (2018)

(5) く溶性マンガンを試験法フローシート 肥料中のく溶性マンガンを試験法のフローシートを次に示す。

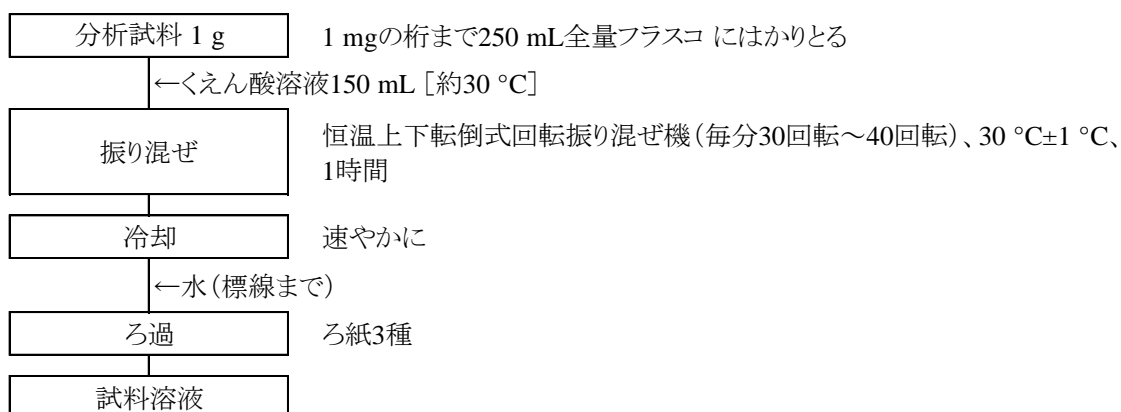


図1-1 肥料中のく溶性マンガンを試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

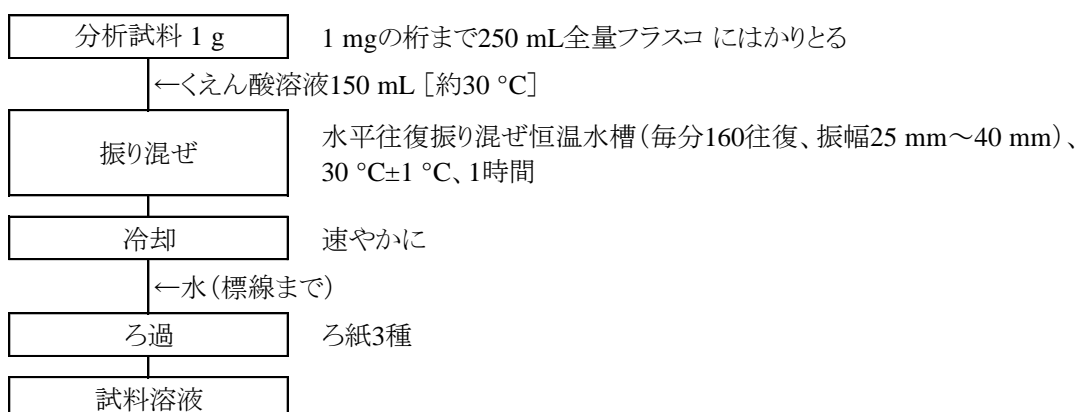


図1-2 肥料中のく溶性マンガンを試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

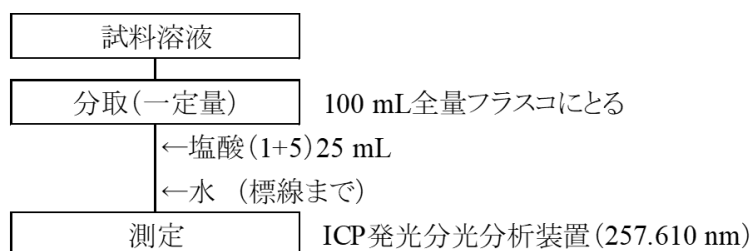


図2 肥料中のく溶性マンガンを試験法フローシート(測定操作)

4.7.3 水溶性マンガ

4.7.3.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は硫酸マンガ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 4.7.3.a-2021 又は W-Mn.a-2 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、マンガによる原子吸光を波長 279.5 nm で測定し、分析試料中の水溶性マンガ(W-MnO)を求める。なお、波長 279.5 nm より低感度の波長 403.1 nm での測定も可能である。その際は備考 8 を参照すること。また、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) **マンガ標準液(MnO 1000 µg/mL)⁽¹⁾**: マング粉末(純度 99 % (質量分率)以上)0.775 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で 1000 mL 全量フラスコに移し入れ、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。
- c) **マンガ標準液(MnO 100 µg/mL)⁽¹⁾**: マング標準液(MnO 1000 µg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。
- d) **検量線用マンガ標準液(MnO 1 µg/mL~10 µg/mL)⁽¹⁾**: マング標準液(MnO 100 µg/mL)の 2.5 mL ~25 mL を 250 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⁽²⁾。
- e) **検量線用空試験液⁽¹⁾**: 塩酸(1+23)を使用する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 「塩酸(1+5)を調製する容量の 1/4 の容量加え、標線まで水を加えてもよい。

備考 1. (2)のマンガ標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマンガ標準液(Mn 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用マンガ標準液を調製することもできる。この場合、検量線用マンガ標準液の濃度(Mn)又は(4.2)で得られた測定値(Mn)に換算係数(1.2912)を乗じて分析試料中の水溶性マンガ(W-MnO)を算出する。

備考 2. 同一溶液でカルシウム又はマグネシウムを測定する場合は、4.5.1.a で調製した干渉抑制剤溶液を調製する容量の 1/10 容量添加すること。すなわち、検量線用マンガ標準液(MnO 1 µg/mL~10 µg/mL)の調製方法で「標線まで塩酸(1+23)を加える。」を「4.5.1.a で調製した干渉抑制剤溶液 25 mL を加え、標線まで水を加える。」に変える。

(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り混ぜ機。
 - aa) **上下転倒式回転振り混ぜ機**: 250 mL~500 mL 全量フラスコを毎分 30 回転~40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
 - ab) **垂直往復振り混ぜ機**: フラスコ用アダプターを用いて 250 mL 全量フラスコを毎分 300 往復(振幅 40 mm)で垂直往復振り混ぜさせられるもの。
- b) **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**: マング中空陰極ランプ

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

(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**(4.1.1.1) **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、毎分 30 回転～40 回転で約 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. (4.1.1.1) 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 4. (4.1.1.1) 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。

(4.1.1.2) **垂直往復振り混ぜ機を用いる場合**

- 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、毎分 300 往復(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 5. (4.1.1.2) 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。

(4.1.2) **液状分析用試料**

- a) 分析試料 1 g⁽³⁾ 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(3) 家庭園芸用肥料などでマンガン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 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** JIS K 0121 及び次のとおり測定を行う。具体的な測定操作は測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

- a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸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: 279.5 nm
- b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用マンガン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 279.5 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用マンガン標準液及び検量線用空試験液のマンガ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(MnOとして0.1 mg～1 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⁽²⁾。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からマンガン量を求め、分析試料中の水溶性マンガン(W-MnO)を算出する。

備考 7. 同一溶液でカルシウムなど他元素を測定する場合は 4.5.1.a で調製した干渉抑制剤溶液を調製する容量の 1/10 容量を添加すること。すなわち、(4.2)c)2)の操作で「標線まで塩酸(1+23)を加える。」を「4.5.1.a で調製した干渉抑制剤溶液 25 mLを加え、標線まで水を加える。」に変える。

備考 8. 金属等他分野の試料と同時に測定する際や、バーナーヘッドの角度変更による感度調節ができない機種などで感度を下げて測定する必要がある場合は、分析線波長を低感度の 403.1 nm に設定することができる。403.1 nm における検量線用標準液の調製例は MnO として 0.3 µg/mL～19 µg/mL であり、定量下限は測定溶液中で、0.3 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、水溶性マンガン(W-MnO)として 6%(質量分率)及び 0.1%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 101.2%及び 101.1%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り混ぜ機による抽出の測定値(y_i : 0.0330%(質量分率)～6.18%(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 $y = -0.009 + 1.011x$ 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、液状肥料(12点)を用いて簡易抽出の測定値(y_i : 0.0590%(質量分率)～1.27%(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 $y = -0.001 + 1.006x$ 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、化成肥料及び混合微量要素肥料を用いた日を変えての分析結果について、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 1-1 に示す。液状肥料の抽出の精度の評価のための、液状複合肥料及び液体微量要素複合肥料を用いた日を変えての分析結果について、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 1-2 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分析結果及び解析結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.004%(質量分率)程度と推定された。

表1-1 水溶性マンガンの日を変えた試験¹⁾成績の解析結果(固形肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	平均値 ³⁾ (%) ⁴⁾	併行精度		中間精度	
			s_r ⁵⁾	RSD_r ⁶⁾	$s_{I(T)}$ ⁷⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁸⁾
			(%) ⁴⁾	(%)	(%) ⁴⁾	(%)
混合微量元素肥料	7	3.57	0.03	0.7	0.05	1.5
化成肥料	7	0.226	0.002	1.0	0.004	1.7

1) 測定波長279.5 nmを使用

2) 2点併行分析を実施した日数

3) 平均値(日数(*T*)×併行数(2))

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

表1-2 水溶性マンガンの日を変えた試験¹⁾成績の解析結果(液状肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	平均値 ³⁾ (%) ⁴⁾	併行精度		中間精度	
			s_r ⁵⁾	RSD_r ⁶⁾	$s_{I(T)}$ ⁷⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁸⁾
			(%) ⁴⁾	(%)	(%) ⁴⁾	(%)
液状複合肥料	7	1.28	0.01	0.4	0.02	1.3
液体微量元素複合肥料	7	0.232	0.001	0.5	0.003	1.5

脚注は表1-1参照

表2 水溶性マンガン試験法の妥当性確認のための室間共同試験成績の解析結果

分析波長 (nm)	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⁾ (%)
279.5	硫酸マンガン肥料	12(0)	11.07	0.17	1.5	0.44	3.9
	混合微量元素肥料1	12(0)	5.11	0.05	1.0	0.12	2.4
	指定配合肥料	12(0)	0.47	0.005	1.0	0.01	2.2
	化成肥料1	11(1)	0.43	0.004	0.8	0.01	2.1
	硫酸苦土肥料1	11(1)	0.11	0.002	1.4	0.004	3.4
403.1	混合微量元素肥料2	9(0)	6.54	0.04	0.7	0.15	2.3
	混合微量元素肥料3	9(0)	4.24	0.03	0.7	0.08	1.9
	混合微量元素肥料4	8(1)	2.52	0.03	1.1	0.04	1.6
	配合肥料	8(1)	0.47	0.01	1.4	0.01	1.9
	化成肥料2	9(0)	0.19	0.004	1.9	0.01	5.5

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(p)×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) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.176~177, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 八木啓二, 豊留夏紀, 鈴木時也, 添田英雄：マンガン試験法の性能調査 ―フレイム原子吸光法―, 肥料研究報告, **6**, 203~212 (2013)
- 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)
- 5) 平原稔夫, 恵智正宏, 小林涼斗：く溶性マンガ及び水溶性マンガンの測定法の性能評価 ―室間共同試験成績―, 肥料研究報告, **13**, 102~111 (2020)
- 6) 宮野谷杏, 天野忠雄, 八木寿治：加里, 苦土, マンガンのフレイム原子吸光法の測定波長の追加, 肥料研究報告, **14**, 25~38 (2021)
- 7) 八木寿治, 天野忠雄：く溶性マンガ及び水溶性マンガ測定のためのフレイム原子吸光法(波長403.1 nm)の性能評価 ―室間共同試験による妥当性確認―, 肥料研究報告, **15**, 44~53 (2022)

(5) **水溶性マンガ試験法フローシート** 肥料中の水溶性マンガ試験法のフローシートを次に示す。

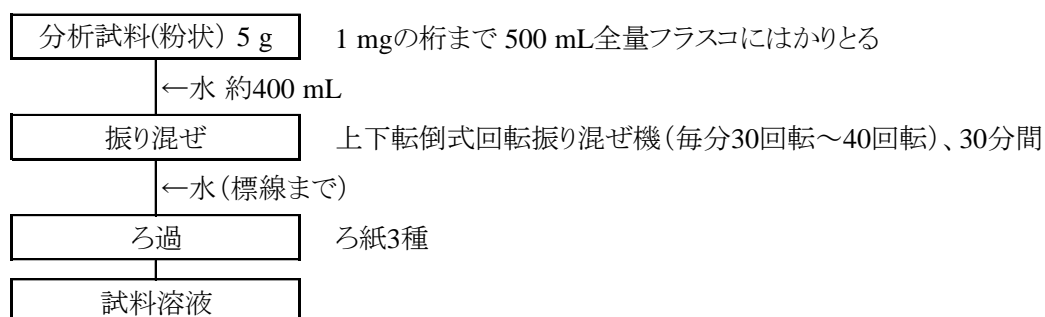


図1-1 肥料中の水溶性マンガ試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.1))

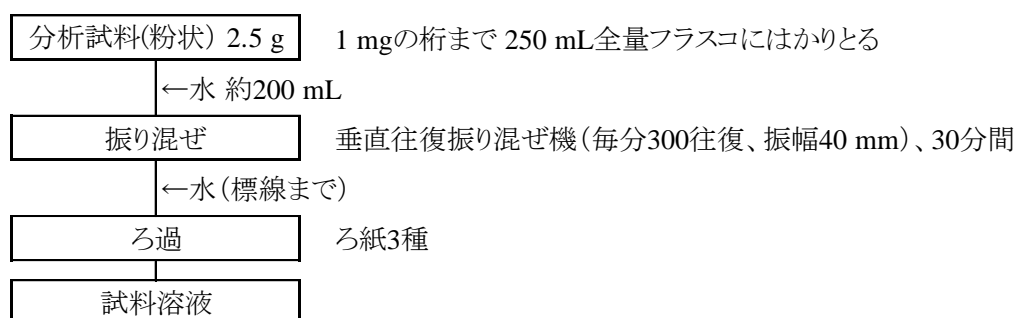


図1-2 肥料中の水溶性マンガ試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.2))

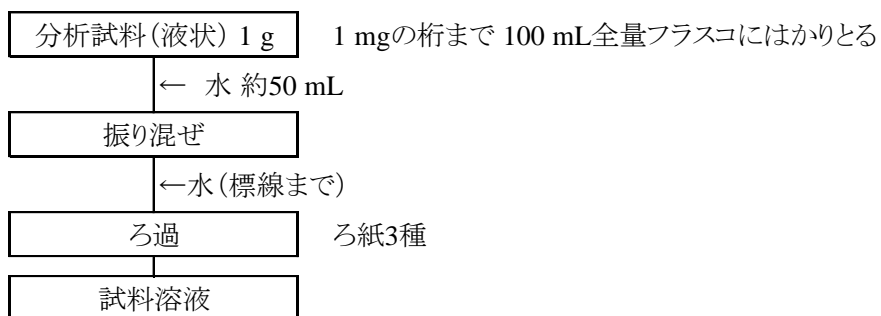


図1-3 肥料中の水溶性マンガンを抽出操作(4.1.2))

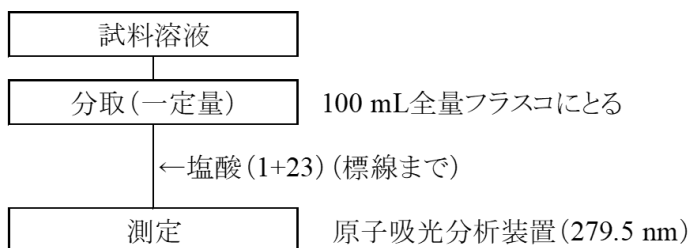


図2 肥料中の水溶性マンガンを測定操作)

4.7.3.b 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 4.7.3.b-2019 又は W-Mn.b-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、マンガンを波長 257.610 nm 等で測定し、分析試料中の水溶性マンガン(W-MnO)を求める。なお、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 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) マンガン標準液(MnO 1000 µg/mL)⁽¹⁾: マンガン粉末(純度 99 % (質量分率)以上)0.775 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で 1000 mL 全量フラスコに移し入れ、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、更に塩酸(1+23)まで水を加える。
- d) マンガン標準液(MnO 100 µg/mL)⁽¹⁾: マンガン標準液(MnO 1000 µg/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。
- e) 検量線用マンガン標準液(MnO 2 µg/mL~8 µg/mL)⁽¹⁾: マンガン標準液(MnO 100 µg/mL)の 2 mL~8 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) 検量線用マンガン標準液(MnO 0.1 µg/mL~2 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用マンガン標準液(MnO 10 µg/mL)の 1 mL~20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- g) 検量線用空試験液⁽¹⁾: d)、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)のマンガン標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマンガン標準液(Mn 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用マンガン標準液を調製することもできる。この場合、検量線用マンガン標準液の濃度(Mn)又は(4.2)で得られた測定値(Mn)に換算係数(1.2912)を乗じて分析試料中の水溶性マンガン(W-MnO)を算出する。

備考 2. 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り混ぜ機。
 - aa) 上下転倒式回転振り混ぜ機: 250 mL~500 mL 全量フラスコを毎分 30 回転~40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
 - ab) 垂直往復振り混ぜ機: フラスコ用アダプターを用いて 250 mL 全量フラスコを毎分 300 往復(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**(4.1.1.1) 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、毎分 30 回転～40 回転で約 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. (4.1.1.1)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 4. (4.1.1.1) 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。

(4.1.1.2) 垂直往復振り混ぜ機を用いる場合

- 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、毎分 300 往復(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 5. (4.1.1.2) 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。

(4.1.2) 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マンガン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 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 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：257.610 nm 又は 260.569 nm⁽³⁾

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用マンガ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 257.610 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用マンガン標準液及び検量線用空試験液のマンガ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(MnOとして0.01 mg~0.8 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) 検量線からマンガン量を求め、分析試料中の水溶性マンガン(W-MnO)を算出する。

注(3) 260.569 nmを用いることもできる。ただし、257.610 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、粉状分析用肥料(14点)を用いてICP発光分光分析法の測定値(y_i : 0.0145%(質量分率)~0.260%(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 $y = -0.0035 + 0.972x$ であり、その相関係数(r)は0.997であった。液状肥料(12点)を用いて測定値(y_i : 0.027%(質量分率)~1.49%(質量分率))及び測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.0013 + 1.025x$ であり、その相関係数(r)は0.999であった。また、調製肥料6点を用いて添加回収試験を実施した結果、0.0907%(質量分率)~41.97%(質量分率)の添加レベルでの平均回収率は96.9%~101.0%であった。液状複合肥料1銘柄、家庭園芸用複合肥料1銘柄及び液体微量要素複合肥料1銘柄を用いて添加回収試験を行った結果は、0.15%(質量分率)~0.2%(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96.3%~96.5%及び107.0%であった。

精度の評価のため、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)を用いた日を変えての分析結果について、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0.005%(質量分率)程度であり、液状肥料で0.0002%(質量分率)程度と推定された。

表1-1 水溶性マンガンの日を変えた試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	日数 ¹⁾ T	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⁾ (%)
家庭園芸用複合肥料(固形)	5	0.238	0.007	3.1	0.009	3.8
配合肥料	5	0.0649	0.0020	3.0	0.0043	6.7

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(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

表1-2 水溶性マンガンの日を変えた試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度	
			s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
			(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
液状複合肥料	7	0.15	0.001	0.5	0.002	1.0
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.017	0.0001	0.6	0.0003	1.5

脚注は表1-1参照

表2 水溶性マンガן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 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
257.610	調製試料(液状)1	10(2)	0.518	0.004	0.8	0.013	2.5
	調製試料(液状)2	10(2)	1.06	0.01	0.8	0.02	2.3
	調製試料(液状)3	10(1)	2.11	0.02	0.9	0.08	3.8
	調製試料(液状)4	10(2)	0.0518	0.0006	1.2	0.0027	5.2
	調製試料(液状)5	11(1)	0.0108	0.0001	1.0	0.0002	2.3
260.569	調製試料(液状)1	11(1)	0.518	0.004	0.8	0.015	2.9
	調製試料(液状)2	10(2)	1.06	0.01	0.9	0.02	2.2
	調製試料(液状)3	11(1)	2.13	0.03	1.2	0.08	3.8
	調製試料(液状)4	10(2)	0.0512	0.0006	1.2	0.0014	2.6
	調製試料(液状)5	11(1)	0.0108	0.0001	0.7	0.0003	2.5

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 肥料中の水溶性マンガンの試験法のフローシートを次に示す。

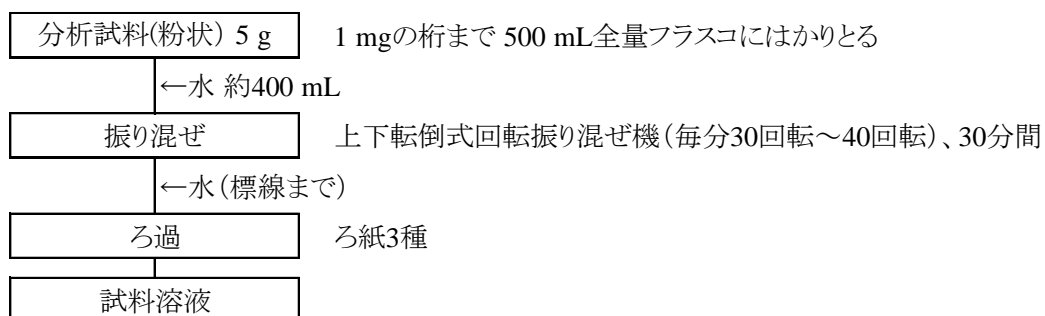


図1-1 肥料中の水溶性マンガンの試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.1))

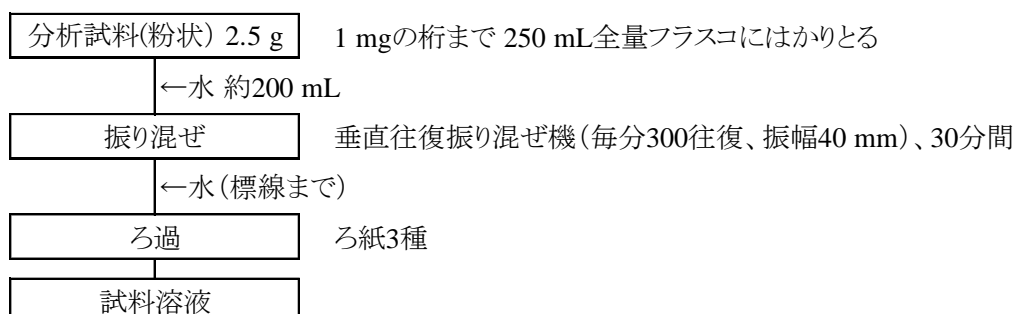


図1-2 肥料中の水溶性マンガンの試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.2))

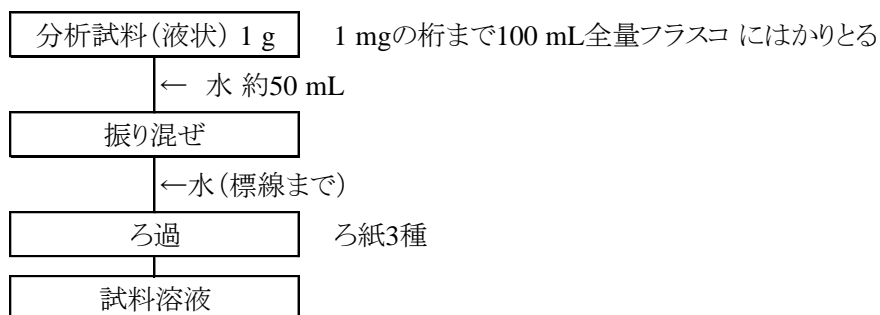


図1-3 肥料中の水溶性マンガンの試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

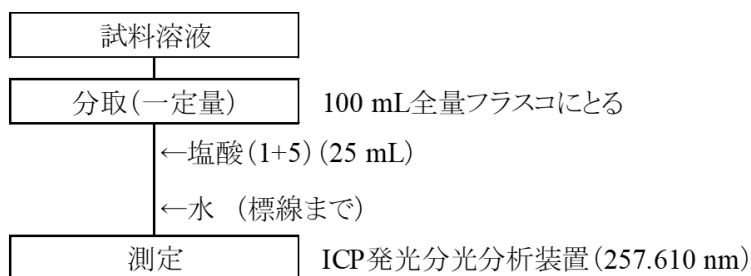


図2 肥料中の水溶性マンガンの試験法フローシート(測定操作)

4.8 ほう素

4.8.1 く溶性ほう素

4.8.1.a アゾメチン H 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 4.8.1.a-2019 又は C-B.a-3 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、共存する銅、鉄、その他塩類をエチレンジアミン四酢酸塩でマスクし、アゾメチン H と反応して生ずるアゾメチン H ほう酸塩の吸光度を測定し、試料液の着色由来の吸光度を補正し、分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L) 可溶性ほう素(く溶性ほう素(C-B₂O₃))を求める。なお、この試験法の性能は備考 7 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) **エチレンジアミン四酢酸塩溶液**⁽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 37.2 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- c) **酢酸アンモニウム溶液**⁽¹⁾: JIS K 8359 に規定する酢酸アンモニウム 250 g を水に溶かして 500 mL とし、硫酸(1+4)で pH を 5.2±0.1 に調整する。
- d) **アゾメチン H 溶液**: アゾメチン H 0.6 g 及び JIS K 9502 に規定する L(+)-アスコルビン酸 2 g に水を加え、35 °C~40 °C に加温して溶かし、冷却した後水を加えて 100 mL とする。
- e) **ほう素標準液(B₂O₃ 2.5 mg/mL)**⁽¹⁾: JIS K 8863 に規定するほう酸をデシケーター中に約 24 時間放置して乾燥した後、4.441 g ひょう量皿にとる。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。
- f) **ほう素標準液(B₂O₃ 0.1 mg/mL)**: ほう素標準液(B₂O₃ 2.5 mg/mL)の一定量を水で正確に 25 倍に希釈する。
- g) **ほう素標準液(B₂O₃ 0.01 mg/mL)**: ほう素標準液(B₂O₃ 0.1 mg/mL)の一定量を水で正確に 10 倍に希釈する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)のほう素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなほう素標準液(B 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用ほう素標準液を調製することもできる。この場合、検量線用ほう素標準液の濃度(B)又は(4.3)で得られた測定値(B)に換算係数(3.2199)を乗じて分析試料中のく溶性ほう素(C-B₂O₃)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り混ぜ恒温水槽。
 - 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 全量フラスコを毎分 30 回転~40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
 - ab) **水平往復振り混ぜ恒温水槽**: 30 °C±1 °C に調節でき、振り混ぜラック等を用いて 250 mL 全量フラスコを水面に対して垂直に入れた状態で毎分 160 往復、振幅 25 mm~40 mm で水平往復振り混ぜさせられるもの。

の。

b) **分光光度計**: JIS K 0115 に規定する分光光度計。

(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⁾、毎分 30 回転～40 回転(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 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) 水平往復振り混ぜ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⁾、毎分 160 往復、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 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) **発色** 発色は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(B₂O₃として 0.01 mg～0.8 mg 相当量で、くえん酸溶液 15 mL 相当量以下)を 100 mL 全量フラスコにとる。
- b) くえん酸溶液が 15 mL 相当量になるよう同溶液を加える。
- c) エチレンジアミン四酢酸塩溶液 25 mL 及び酢酸アンモニウム溶液 10 mL を順次加える。
- d) アゾメチン H 溶液 10 mL を加える。
- e) 標線まで水を加えた後、約 2 時間放置し⁽⁴⁾、測定用試料溶液とする。
- f) 別の 100 mL 全量フラスコを用いて a)～c) 及び e) と同様の操作を行い、補正用試料溶液とする。

注(4) 溶液が濁っている場合は、e) の操作を行った後、遠心力約 1700×g で約 5 分間遠心分離⁽⁵⁾又はろ紙 3 種でろ過する。

(5) 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 5. ホルムアルデヒド加工尿素、多量のアルミニウム、銅、鉄、亜鉛、有機物等が共存して定量に影響がある場合は、試料溶液の一定量 (B_2O_3 として 0.1 mg~0.8 mg 相当量、溶液量 10 mL 以下) を 100 mL 分液漏斗にとり、塩酸(1+3) 10 mL を加え、水を加えて約 20 mL とし、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール-4-メチル-2-ペンタノン(1+9) 20 mL を加え、振り混ぜ機で約 1 分間振り混ぜる。静置後、下層(水相)を除去し、水酸化ナトリウム溶液(20 g/L) 20 mL を加え、振り混ぜ機で約 1 分間振り混ぜる。静置後、下層(水相)を 100 mL 全量フラスコに移し、フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL) 1 滴~2 滴を加え、溶液の色が無色になるまで塩酸(1+3)を加えて中和し、(4.2) b) の操作を実施する。

(4.3) **測定** 測定は、JIS K 0115 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分光光度計の操作方法による。

a) **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長: 415 nm

b) **検量線の作成**

- 1) ほう素標準液 (B_2O_3 0.1 mg/mL) 1 mL~8 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。
- 2) ほう素標準液 (B_2O_3 0.01 mg/mL) 1 mL~10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。
- 3) くえん酸溶液 15 mL を加え、(4.2) c) ~e) と同様の操作を行って B_2O_3 0.01 mg/100 mL~0.8 mg/100 mL の検量線用ほう素標準液とする。
- 4) 別の 100 mL 全量フラスコについて、3) と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。
- 5) 更に別の 100 mL 全量フラスコについて、くえん酸溶液 15 mL をとり、(4.2) c) 及び e) と同様の操作を行って対照用試験液とする。
- 6) 対照用試験液を対照として検量線用空試験液及び検量線用ほう素標準液の波長 415 nm の吸光度を測定する。
- 7) 検量線用ほう素標準液及び検量線用空試験液のほう素濃度と吸光度との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) (4.2) e) の測定用試料溶液及び(4.2) f) の補正用試料溶液について、b) 6) と同様の操作を行って吸光度を測定する。
- 2) 測定用試料溶液の吸光度から補正用試料溶液の吸光度を差し引いた吸光度を用いて検量線からほう素 (B_2O_3) 量を求め、分析試料中のく溶性ほう素 (C- B_2O_3) を算出する。

備考 6. 品質管理分析の成績等から、試料溶液の着色が分析試料中のく溶性ほう素の分析値に影響を与えないことが予め判明している場合は、補正用試料溶液 ((4.2) f) を調製しなくてもよい。その場合、(4.3) c) 2) は「測定用試料溶液の吸光度を用いて検量線からほう素 (B_2O_3) 量を求め、分析試料中のく溶性ほう素 (C- B_2O_3) を算出する。」とする。

備考 7. 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、く溶性ほう素 (C- B_2O_3) として 10.22 % (質量分率)、1.02 %~5.11 % (質量分率) 及び 0.20 % (質量分率) の含有量レベルでの平均回収率は 99 %、97 %~99 %、106 %であった。

精度の評価のため、ほう酸塩肥料及び化成肥料各 1 銘柄を用いた日を変えての分析結果について、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、0.01% (質量分率)程度と推定された。

表1 く溶性ほう素の日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	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⁾ (%)
ほう酸塩肥料	5	39.35	0.49	1.2	0.68	1.7
化成肥料	5	0.117	0.001	1.0	0.005	4.7

- | | |
|----------------------------------|-------------|
| 1) 2点併行分析を実施した日数 | 5) 併行相対標準偏差 |
| 2) 平均値 (日数(<i>T</i>) × 併行数(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 く溶性ほう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⁾ (%)
混合微量要素複合肥料	10(0)	1.87	0.05	2.7	0.07	4.0
化成肥料A	10(0)	0.540	0.010	1.3	0.030	5.3
混合堆肥複合肥料	8(2)	0.320	0.010	2.7	0.010	4.4
化成肥料B	10(0)	0.120	0.010	5.7	0.010	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) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.184~187, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 加藤公栄, 高橋佐貴子, 白井裕治：吸光度分析による窒素, リン酸及びほう素試験法の妥当性確認 — 検量線の評価 —, 肥料研究報告, **2**, 137~144 (2009)
- 3) 清水 昭：ほう素試験法の性能調査 —アゾメチンH法—, 肥料研究報告, **6**, 174~182 (2013)
- 4) 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)
- 5) 山西正将：肥料中のほう素の測定方法の改良, 肥料研究報告, **22**, 10~27 (2019)
- 6) 青山恵介：く溶性ほう素及び水溶性ほう素の測定法の性能評価 —室間共同試験成績—, 肥料研究報告, **13**, 112~122 (2020)

(5) く溶性ほう素試験法フローシート 肥料中のく溶性ほう素試験法のフローシートを次に示す。

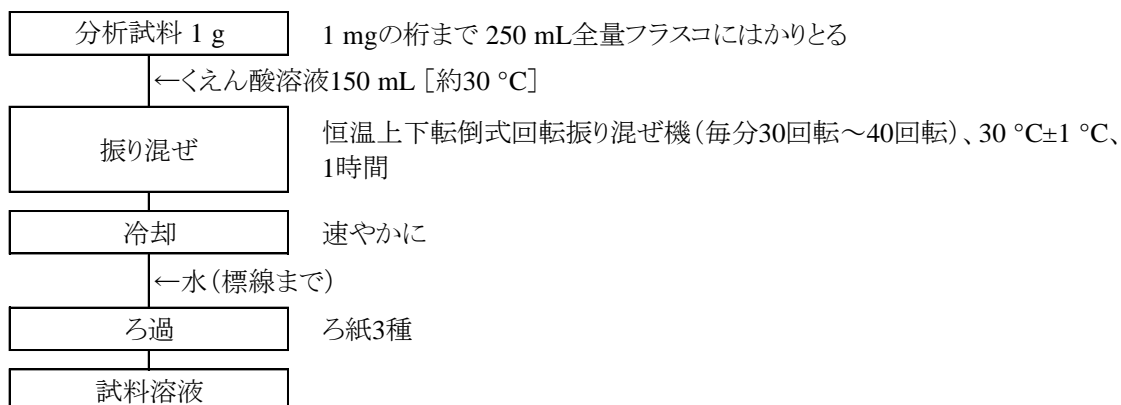


図1-1 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

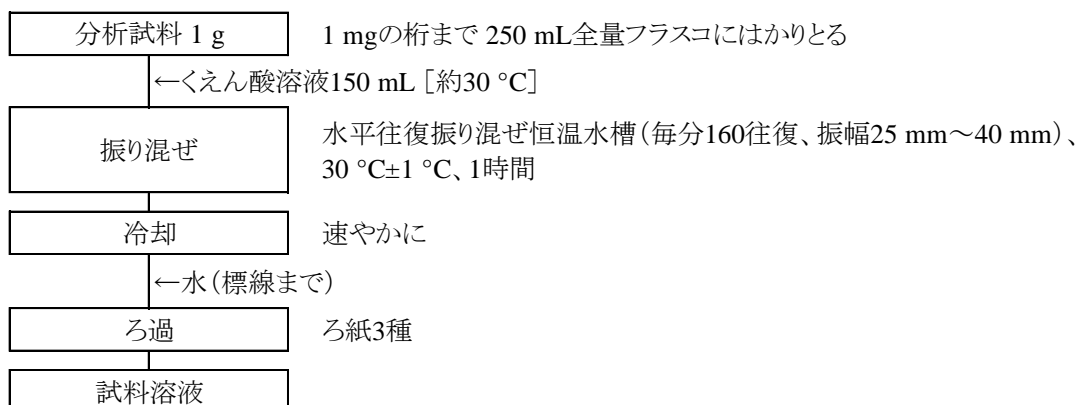


図1-2 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

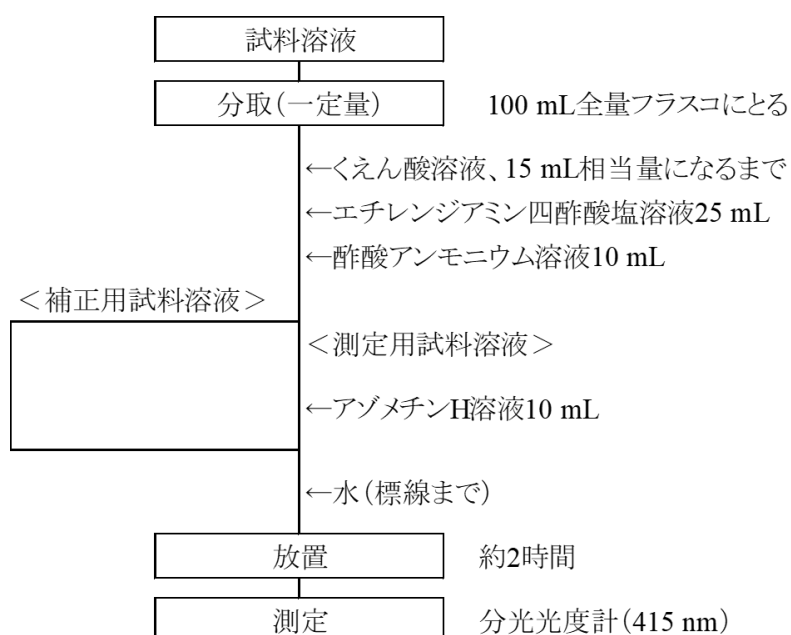


図2-1 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート
(測定用試料溶液及び補正用試料溶液の調製及び測定操作)

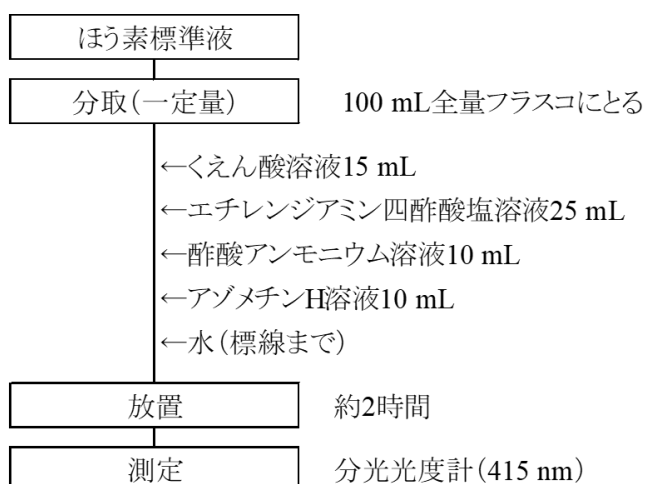


図2-2 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート
(検量線用ほう素標準液の調製及び測定操作)

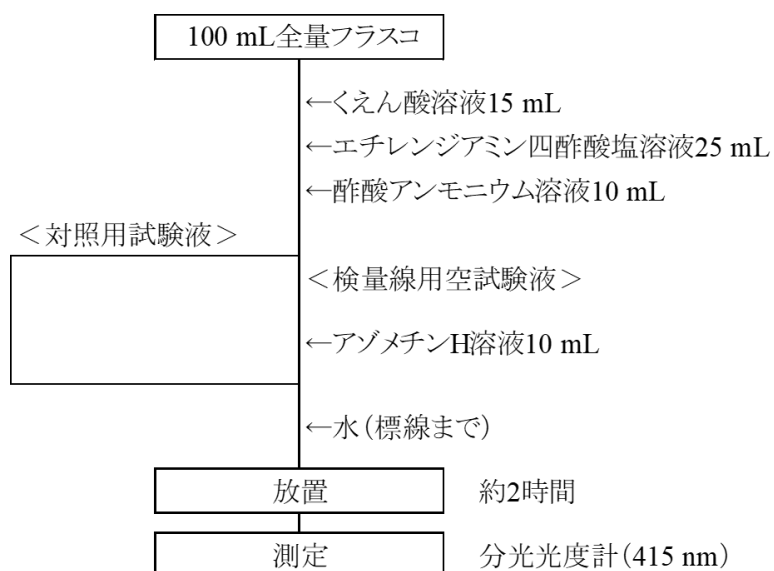


図2-3 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート
(対照用試験液及び検量線用空試験液の調製及び測定操作)

参考 分析用試料中のく溶性ほう素含有量の算出例を次に示す。

- a) 対照用試験液を対照とした検量線用標準液及び検量線用空試験液の吸光度(例)を参考表 1-1 に示す。また、検量線を参考図 1 に示し、その回帰式の回帰係数を参考表 1-2 に示す。
- b) 分析試料の採取量、抽出液定容量、抽出液分取量及び測定用試料溶液定容量並びに対照用試験液を対照とした測定用試料溶液及び補正用試料溶液の吸光度(例)を参考表 2 に示す。
- c) 式(1)によって測定用試料溶液中のほう素(B_2O_3)量を求め(参考図 1 参照)、式(2)によって分析試料中のく溶性ほう素($C-B_2O_3$)を算出する。

測定用試料溶液中のほう素(B_2O_3)量(C_1)

$$\begin{aligned} &= ((A_s - A_b) - a) / b \\ &= (A_c - a) / b \quad \dots\dots (1) \end{aligned}$$

分析試料中のく溶性ほう素(C- B_2O_3) (C_2)

$$= C_1 \times (V_1/V_2) \times (1/W) \times (100/1000) \quad \dots\dots (2)$$

C_1 : 測定用試料溶液 100 mL 中のほう素(B_2O_3)量(mg)

A_s : 対照用試験液((4.3)b5))を対照とした測定用試料溶液((4.2)e))の吸光度

A_b : 対照用試験液((4.3)b5))を対照とした補正用試料溶液((4.2)f))の吸光度

A_c : 補正吸光度

a : 検量線の回帰式の切片

b : 検量線の回帰式の傾き

C_2 : 分析試料中のく溶性ほう素(C- B_2O_3) (%(質量分率))

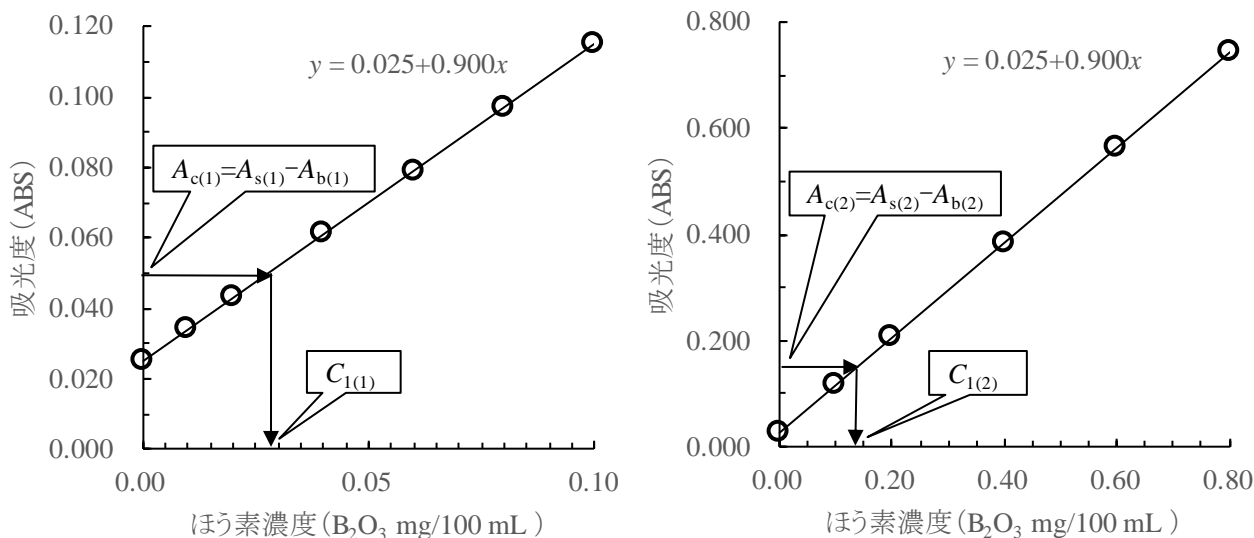
V_1 : (4.1.1)c) 又は(4.1.2)c)における試料溶液の定容量(mL)

V_2 : (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)

参考表1-1 く溶性ほう素の検量線(例)

	低濃度用検量線		中・高濃度用検量線	
	ほう素(B_2O_3)濃度 (mg/100 mL)	吸光度 (ABS)	ほう素(B_2O_3)濃度 (mg/100 mL)	吸光度 (ABS)
検量線用空試験液	0	0.025	0.0	0.025
検量線用標準液	0.01	0.034	0.1	0.115
検量線用標準液	0.02	0.043	0.2	0.205
検量線用標準液	0.04	0.061	0.4	0.385
検量線用標準液	0.06	0.079	0.6	0.565
検量線用標準液	0.08	0.097	0.8	0.745
検量線用標準液	0.1	0.115		



1) 低濃度範囲

(B_2O_3 0 mg/100 mL ~ 0.10 mg/100 mL)

2) 高濃度範囲

(B_2O_3 0 mg/100 mL ~ 0.80 mg/100 mL)

参考図1 く溶性ほう素(C- B_2O_3)の検量線(例)

参考表1-2 く溶性ほう素の検量線(例)の回帰式¹⁾

	回帰係数($y=a+bx$)	
	a	b
低濃度範囲	0.025	0.900
高濃度範囲	0.025	0.900

1) 最小二乗法より算出した回帰式

参考表2 試料溶液の測定(例)及びく溶性ほう素の算出

	単位	配合肥料(1)	化成肥料(2)	ほう酸塩肥料
分析試料採取量(W)	g	1	1	1
抽出液定容量(V_1)	mL	250	250	250
抽出液分取量(V_2) ¹⁾	mL	25	10	0.25
測定用試料溶液等定容量(V_3) ¹⁾	mL	100	100	100
測定用試料溶液の吸光度(A_s)	ABS	0.055	0.170	0.400
補正用試料溶液の吸光度(A_b)	ABS	0.005	0.020	0.000
補正吸光度($A_c=A_s-A_b$)	ABS	0.050	0.150	0.400
測定用試料溶液中のほう素濃度(C_1) ²⁾	mg/100 mL	0.028	0.139	0.417
分析試料中のく溶性ほう素含有量(C_2) ³⁾	%	0.03	0.35	41.7

1) ほう酸塩肥料は2段希釈する。例: (5 mL→50 mL) (2.5 mL→100 mL)

2) 表1-2の回帰係数(切片(a)及び傾き(b))を式1に代入して C_1 を算出する。

3) C_1 、 W 、 V_1 及び V_2 を式2に代入して C_2 を算出する。

4.8.1.b 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 4.8.1.b-2018 又は C-B.b-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、ほう素を波長 249.773 nm で測定して分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性ほう素(く溶性ほう素(C-B₂O₃))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) ほう素標準液(B₂O₃ 2.5 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 8863 に規定するほう酸をデシケーター中に約 24 時間放置して乾燥した後、4.441 g ひょう量皿にとる。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) ほう素標準液(B₂O₃ 0.1 mg/mL): ほう素標準液(B₂O₃ 2.5 mg/mL) 4 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⁽²⁾。
- f) 検量線用ほう素標準液(B₂O₃ 2 µg/mL～16 µg/mL)⁽¹⁾: ほう素標準液(B₂O₃ 0.1 mg/mL)の 2 mL～16 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⁽²⁾。
- g) 検量線用ほう素標準液(B₂O₃ 0.2 µg/mL～2 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用ほう素標準液(B₂O₃ 10 µg/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⁽²⁾。
- h) 検量線用空試験液⁽¹⁾: e)～g)の操作で使用した塩酸(1+23)⁽²⁾。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 保存する場合は、ほう素が溶出しにくい PTFE 等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (2)のほう素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなほう素標準液(B 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用ほう素標準液を調製することもできる。この場合、検量線用ほう素標準液の濃度(B)又は(4.2)で得られた測定値(B)に換算係数(3.2199)を乗じて分析試料中のく溶性ほう素(C-B₂O₃)を算出する。

備考 2. 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り混ぜ恒温水槽。
- 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毎分 30 回転～40 回転で上下転倒して回転させられるもの。

bb) 水平往復振り混ぜ恒温水槽: 30 °C±1 °C に調節でき、振り混ぜラック等を用いて 250 mL 全量フラスコを水面に対して垂直に入れた状態で毎分 160 往復、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⁽³⁾、毎分 30 回転~40 回転(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) 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 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) 水平往復振り混ぜ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⁽⁴⁾に入れる。
- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え⁽³⁾、毎分 160 往復、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(4) 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 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。

備考 5. 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: 249.773 nm

- b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用ほう素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 249.773 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用ほう素標準液及び検量線用空試験液のほう素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(B_2O_3 として 0.02 mg~1.6 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) 検量線からほう素量を求め、分析試料中のく溶性ほう素($C-B_2O_3$)を算出する。

備考 6. ほう素はメモリー効果が発生しやすいことから、分析ごとに ICP-OES の試料導入部を水で十分に洗浄すること。

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(7点)、混合りん酸肥料(1点)、成形複合肥料(2点)、配合肥料(3点)及び有機化成肥料(1点)及びを用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 0.073 % (質量分率)~0.51 % (質量分率))及びフレーム原子吸光法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.0408 + 1.0456x$ であり、その相関係数(r)は 0.992 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、0.601 % (質量分率)~36.51 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率は 97.0 %~102.0 %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た日を変えての分析結果について、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 0.01 % (質量分率)程度と推定された。

表1 く溶性ほう素の日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数 ¹⁾ T	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⁾ (%)
化成肥料	7	0.38	0.01	1.9	0.01	3.1
配合肥料	7	0.076	0.003	4.2	0.006	7.5

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(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) 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) く溶性ほう素試験法フローシート 肥料中のく溶性ほう素試験法のフローシートを次に示す。

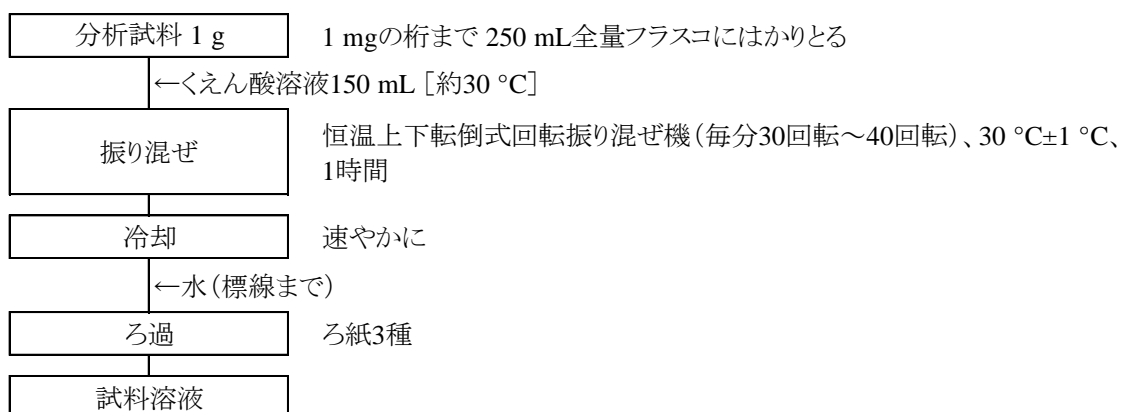


図1-1 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

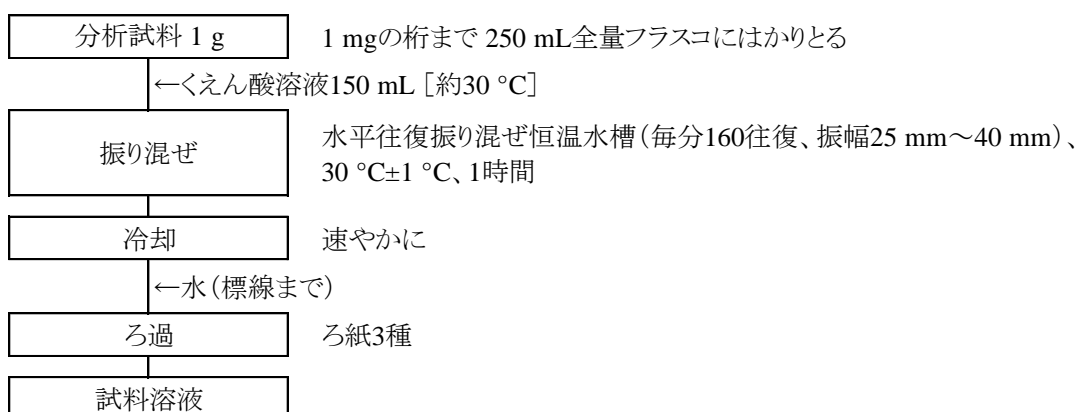


図1-2 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

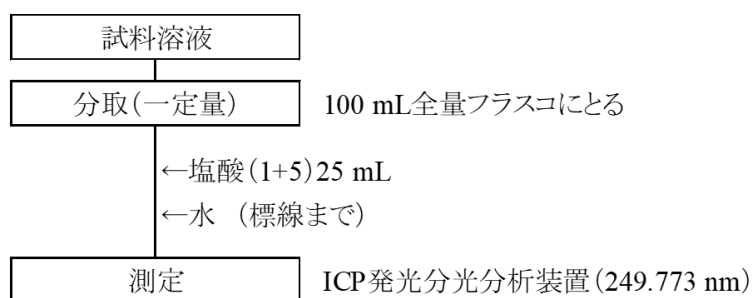


図2 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート(測定操作)

4.8.2 水溶性ほう素

4.8.2.a アゾメチン H 法

(1) 概要

この試験法はほう酸塩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 4.8.2.a-2019 又は W-B.a-2 とする。

分析試料に水を加え、煮沸して抽出し、共存する銅、鉄、その他塩類をエチレンジアミン四酢酸塩でマスクングし、アゾメチン H と反応して生ずるアゾメチン H ほう酸塩の吸光度を測定し、試料溶液の着色由来の吸光度を補正し、水溶性ほう素 (W-B₂O₃) を求める。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) エチレンジアミン四酢酸塩溶液⁽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 37.2 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- b) 酢酸アンモニウム溶液⁽¹⁾: JIS K 8359 に規定する酢酸アンモニウム 250 g を水に溶かして 500 mL とし、硫酸(1+4)で pH を 5.2±0.1 に調整する。
- c) アゾメチン H 溶液⁽¹⁾: アゾメチン H 0.6 g 及び JIS K 9502 に規定する L(+)-アスコルビン酸 2 g に水を加え、35 °C~40 °C に加温して溶かし、冷却した後水を加えて 100 mL とする。
- d) ほう素標準液 (B₂O₃ 2.5 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 8863 に規定するほう酸をデシケーター中に約 24 時間放置して乾燥した後、4.441 g ひょう量皿にとる。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) ほう素標準液 (B₂O₃ 0.1 mg/mL): ほう素標準液 (B₂O₃ 2.5 mg/mL) の一定量を水で正確に 25 倍に希釈する。
- f) ほう素標準液 (B₂O₃ 0.01 mg/mL): ほう素標準液 (B₂O₃ 0.1 mg/mL) の一定量を水で正確に 10 倍に希釈する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)のほう素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなほう素標準液 (B 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL) を用いて検量線用ほう素標準液を調製することもできる。この場合、検量線用ほう素標準液の濃度 (B) 又は(4.3) で得られた測定値 (B) に換算係数 (3.2199) を乗じて分析試料中の水溶性ほう素 (W-B₂O₃) を算出する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 分光光度計: JIS K 0115 に規定する分光光度計。
- b) ホットプレート: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。

(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 2.5 g⁽²⁾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。

注(2) ほう酸塩肥料及びほう酸肥料などでほう酸含有量が高い場合は、分析試料の採取量を 1 g とする。

備考 2. (4.1.1) a) 及び(4.1.1) b) 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) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g⁽³⁾ 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(3) 家庭園芸用肥料などでほう素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 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) 発色 発色は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(B₂O₃として 0.01 mg～0.8 mg 相当量)を 100 mL 全量フラスコにとる。
- b) エチレンジアミン四酢酸塩溶液 25 mL 及び酢酸アンモニウム溶液 10 mL を順次加える。
- c) アゾメチン H 溶液 10 mL を加える。
- d) 標線まで水を加えた後、約 2 時間放置⁽⁴⁾、測定用試料溶液とする。
- e) 別の 100 mL 全量フラスコについて、a)～b) 及び d) と同様の操作を行い、補正用試料溶液とする。

注(4) 溶液が濁っている場合は、d) の操作を行った後、遠心力約 1700×g で約 5 分間遠心分離⁽⁵⁾又はろ紙 3 種でろ過する。

(5) 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×g 程度となる。

備考 5. ホルムアルデヒド加工尿素、多量のアルミニウム、銅、鉄、亜鉛、有機物等が共存して定量に影響がある場合は、試料溶液の一定量(B₂O₃として 0.01 mg～0.8 mg 相当量、溶液量 10 mL 以下)を 100 mL 分液漏斗にとり、塩酸(1+3) 10 mL を加え、水を加えて約 20 mL とし、2-エチル-1,3-ヘキサジオール-4-メチル-2-ペンタノン(1+9) 20 mL を加え、振り混ぜ機で約 1 分間振り混ぜる。静置後、下層(水相)を除去し、水酸化ナトリウム溶液(20 g/L) 20 mL を加え、振り混ぜ機で約 1 分間振り混ぜる。静置後、下層(水相)を 100 mL 全量フラスコに移し、フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL) 1 滴～2 滴を加え、溶液の色が無色になるまで塩酸(1+3)を加えて中和し、(4.2) b) の操作を実施する。

備考 6. (4.2) b) の操作の前にくえん酸溶液 15 mL を加えて、く溶性ほう素と同時に測定することもできる。

(4.3) **測定** 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

a) **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長：415 nm

b) **検量線の作成**

- 1) ほう素標準液(B_2O_3 0.1 mg/mL) 1 mL～8 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。
- 2) ほう素標準液(B_2O_3 0.01 mg/mL) 1 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。
- 3) (4.2) b)～d) と同様の操作を行って B_2O_3 0.01 mg/100 mL～0.8 mg/100 mL の検量線用ほう素標準液とする。
- 4) 別の 100 mL 全量フラスコについて、3) と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。
- 5) 更に別の 100 mL 全量フラスコについて、(4.2) b) 及び d) と同様の操作を行って対照用試験液とする。
- 6) 対照用試験液を対照として検量線用空試験液及び検量線用ほう素標準液の波長 415 nm の吸光度を測定する。
- 7) 検量線用ほう素標準液及び検量線用空試験液のほう素濃度と吸光度との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) (4.2) d) の測定用試料溶液及び(4.2) e) の補正用試料溶液について、b) 6) と同様の操作を行って吸光度を測定する。
- 2) 測定用試料溶液の吸光度から補正用試料溶液の吸光度を差し引いた吸光度を用いて検量線からほう素(B_2O_3) 量を求め、分析試料中の水溶性ほう素(W- B_2O_3)を算出する。

備考 7. (4.2) b)、(4.3) b) 3)、(4.3) b) 4) 及び(4.3) b) 5) の操作の前にくえん酸溶液 15 mL を加えて、く溶性ほう素と同時に測定することもできる。

備考 8. 品質管理分析の成績等から、試料溶液の着色が分析試料中の水溶性ほう素の分析値に影響を与えないことが予め判明している場合は、補正用試料溶液((4.2) e))を調製しなくてもよい。その場合、(4.3) c) 2) は「測定用試料溶液の吸光度を用いて検量線からほう素(B_2O_3) 量を求め、分析試料中の水溶性ほう素(W- B_2O_3)を算出する。」とする。

備考 9. 真度の評価のため、粉状の調製試料を用いて回収試験を実施した結果、水溶性ほう素(W- B_2O_3)として 10.22 % (質量分率)、1.02 %～5.11 % (質量分率) 及び 0.20 % (質量分率) の含有量レベルでの平均回収率は 99 %、101 %～103 %、102 %であった。液状試料を用いて回収試験を実施した結果、水溶性ほう素(W- B_2O_3)として 5 % (質量分率)、0.1 % (質量分率) 及び 0.01 % (質量分率) の含有量レベルでの平均回収率は 102 %、99 % 及び 93 % であった。

精度の評価のため、ほう酸肥料、化成肥料、家庭園芸用複合肥料及び液状複合肥料各 1 銘柄を用いた日を変えての分析結果について、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、固形肥料で 0.01 % (質量分率) 程度であり、液状肥料で 0.003 % (質量分率) 程度と推定された。

表1-1 水溶性ほう素の日を変えた試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	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⁾ (%)
ほう酸肥料	5	56.25	0.43	0.8	0.43	0.8
化成肥料	5	0.29	0.00	0.7	0.00	0.8

- 1) 2点併行分析を実施した日数
 2) 平均値(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

表1-2 水溶性ほう素の日を変えた試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	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⁾ (%)
家庭園芸用複合肥料	5	4.096	0.03	0.6	0.10	2.4
液状複合肥料	5	0.018	0.00	1.9	0.00	2.4

脚注は表1-1参照

表2 水溶性ほう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⁾ (%)
混合微量要素複合肥料2	9(1)	1.82	0.08	4.4	0.10	5.6
化成肥料A	9(1)	0.520	0.007	1.4	0.021	4.0
化成肥料B	10(0)	0.324	0.008	2.4	0.024	7.5
混合堆肥複合肥料	10(0)	0.113	0.004	3.2	0.008	7.4

- 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) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.184~187, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 加藤公栄, 高橋佐貴子, 白井裕治: 吸光度分析による窒素, リン酸及びほう素試験法の妥当性確認 — 検量線の評価 —, 肥料研究報告, **2**, 137~144 (2009)
- 3) 清水 昭: ほう素試験法の性能調査 —アゾメチンH法—, 肥料研究報告, **6**, 174~182 (2013)
- 4) 山西正将: 肥料中のほう素の測定法の改良, 肥料研究報告, **12**, 10~27 (2019)
- 5) 青山恵介: <溶性ほう素及び水溶性ほう素の測定法の性能評価 — 室間共同試験成績 —, 肥料研究報告, **13**, 112~122 (2020)

(5) 水溶性ほう素試験法フローシート 肥料中の水溶性ほう素試験法のフローシートを次に示す。

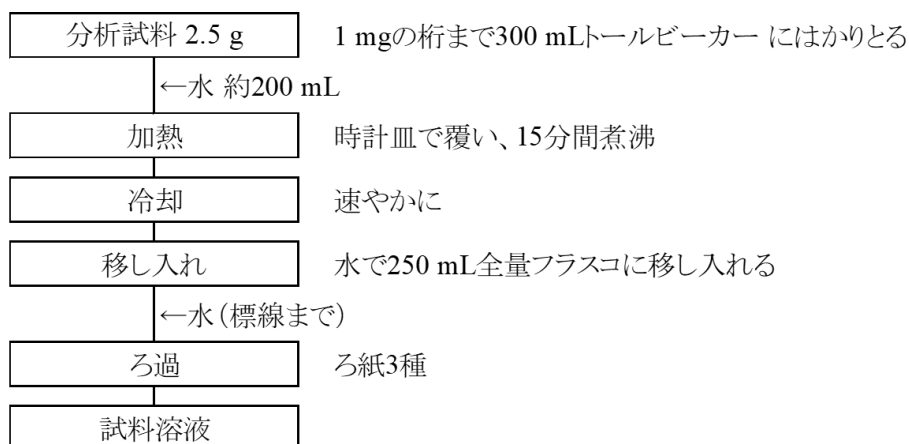


図1-1 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

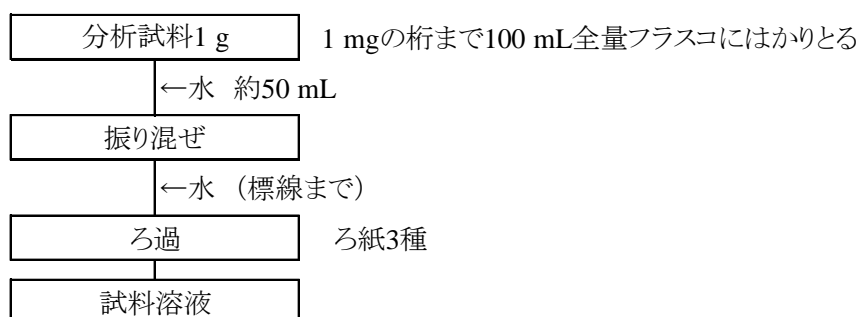


図1-2 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

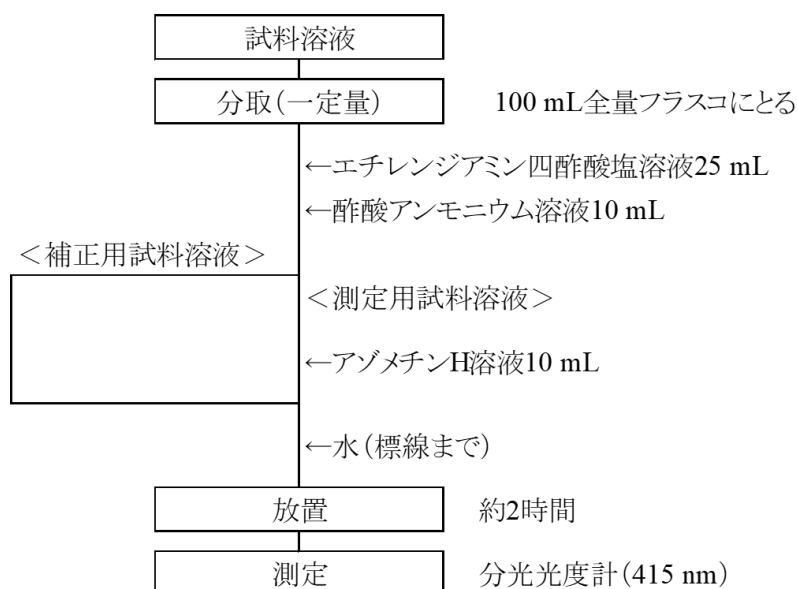


図2-1 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート
(測定用試料溶液及び補正用試料溶液の調製及び測定操作)

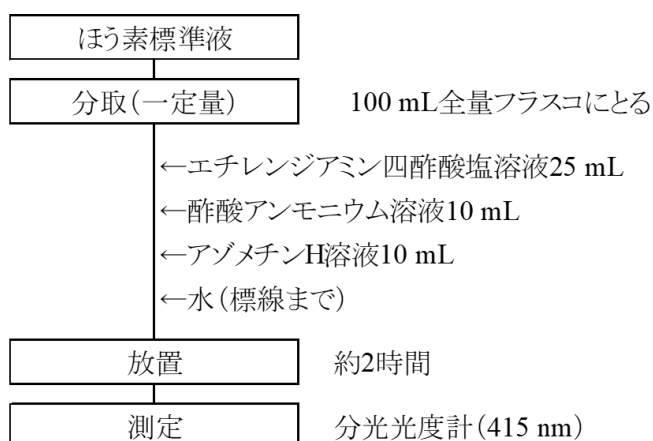


図2-2 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート
(検量線用ほう素標準液の調製及び測定操作)

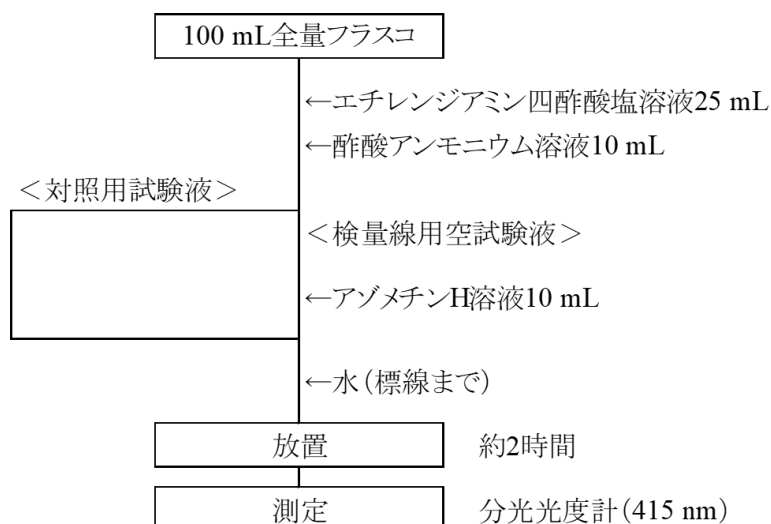


図2-3 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート
(対照用試験液及び検量線用空試験液の調製及び測定操作)

参考 分析用試料中の水溶性ほう素含有量の算出例を次に示す。

- a) 対照用試験液を対照とした検量線用標準液及び検量線用空試験液の吸光度(例)を参考表 1-1 に示す。また、検量線を参考図 1 に示し、その回帰式の回帰係数を参考表 1-2 に示す。
- b) 分析試料の採取量、抽出液定容量、抽出液分取量及び測定用試料溶液定容量並びに対照用試験液を対照とした測定用試料溶液及び補正用試料溶液の吸光度(例)を参考表 2 に示す。
- c) 式(1)によって測定用試料溶液中のほう素(B_2O_3)量を求め(参考図 1 参照)、式(2)によって分析試料中の水溶性ほう素($W-B_2O_3$)を算出する。

測定用試料溶液中のほう素(B_2O_3)量(C_1)

$$\begin{aligned} &= ((A_s - A_b) - a) / b \\ &= (A_c - a) / b \quad \dots\dots (1) \end{aligned}$$

分析試料中の水溶性ほう素(W- B_2O_3)(C_2)

$$= C_1 \times (V_1/V_2) \times (1/W) \times (100/1000) \quad \dots\dots (2)$$

C_1 : 測定用試料溶液 100 mL 中のほう素(B_2O_3)量(mg)

A_s : 対照用試験液((4.3)b5)を対照とした測定用試料溶液((4.2)d)の吸光度

A_b : 対照用試験液((4.3)b5)を対照とした補正用試料溶液((4.2)e)の吸光度

A_c : 補正吸光度

a : 検量線の回帰式の切片

b : 検量線の回帰式の傾き

C_2 : 分析試料中の水溶性ほう素(W- B_2O_3)(%(質量分率))

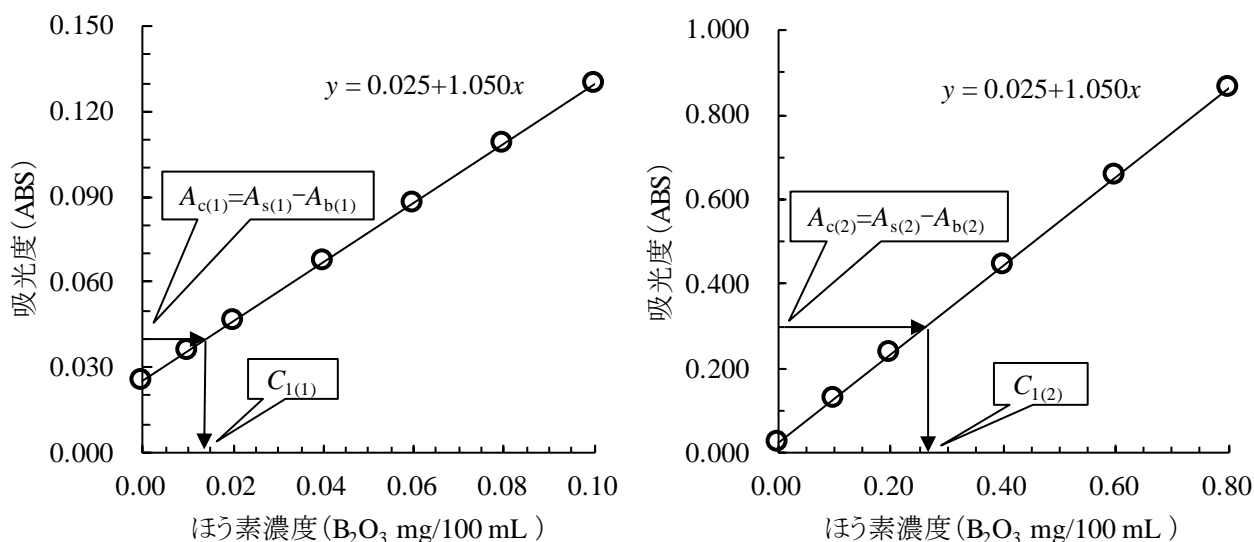
V_1 : (4.1.1)d)又は(4.1.2)c)における試料溶液の定容量(mL)

V_2 : (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)

参考表1 水溶性ほう素の検量線(例)及び回帰式

試料名	低濃度用検量線		高濃度用検量線	
	ほう素(B_2O_3)濃度 (mg/100 mL)	吸光度 (ABS)	ほう素(B_2O_3)濃度 (mg/100 mL)	吸光度 (ABS)
検量線用空試験液	0	0.025	0.0	0.025
検量線用標準液	0.01	0.036	0.1	0.130
検量線用標準液	0.02	0.046	0.2	0.235
検量線用標準液	0.04	0.067	0.4	0.445
検量線用標準液	0.06	0.088	0.6	0.655
検量線用標準液	0.08	0.109	0.8	0.865
検量線用標準液	0.1	0.130		



1) 低濃度範囲

(B_2O_3 0 mg/100 mL ~ 0.10 mg/100 mL)

2) 高濃度範囲

(B_2O_3 0 mg/100 mL ~ 0.80 mg/100 mL)

参考図1 水溶性ほう素(W- B_2O_3)の検量線(例)

参考表1-2 水溶性ほう素の検量線(例)の回帰式¹⁾

	回帰係数 ($y=a+bx$)	
	a	b
低濃度範囲	0.025	1.050
高濃度範囲	0.025	1.050

1) 最小二乗法より算出した回帰式

参考表2 試料溶液の測定(例)及び水溶性ほう素の算出

	単位	液状複合肥料(1)	化成肥料(2)	ほう酸肥料
分析試料採取量(W)	g	1	2.5	2.5
抽出液定容量(V_1)	mL	100	250	250
抽出液分取量(V_2) ¹⁾	mL	25	5	0.05
測定用試料溶液等定容量(V_3) ¹⁾	mL	100	100	100
測定用試料溶液の吸光度(A_s)	ABS	0.045	0.320	0.315
補正用試料溶液の吸光度(A_b)	ABS	0.005	0.020	0.000
補正吸光度($A_c=A_s-A_b$)	ABS	0.040	0.300	0.315
測定用試料溶液中のほう素濃度(C_1) ²⁾	mg/100 mL	0.014	0.262	0.276
分析試料中の水溶性ほう素含有量(C_2) ³⁾	%	0.006	0.52	55.2

1) ほう酸肥料は2段希釈する。例：(2 mL→100 mL) (2.5 mL→100 mL)

2) 表1-2の回帰係数(切片(a)及び傾き(b))を式1に代入して C_1 を算出する。

3) C_1 、W、 V_1 及び V_2 を式2に代入して C_2 を算出する。

4.8.2.b 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 4.8.2.b-2019 又は W-B.b-2 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、ろ過した溶液をさらに希釈した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、ほう素を波長 249.773 nm 等で測定し、分析試料中の水溶性ほう素(W-B₂O₃)を求める。なお、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 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) ほう素標準液(B₂O₃ 2.5 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 8863 に規定するほう酸をデシケーター中に約 24 時間放置して乾燥した後、4.441 g ひょう量皿にとる。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) ほう素標準液(B₂O₃ 0.1 mg/mL): ほう素標準液(B₂O₃ 2.5 mg/mL) 4 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⁽²⁾。
- e) 検量線用ほう素標準液(B₂O₃ 2 µg/mL～16 µg/mL)⁽¹⁾: ほう素標準液(B₂O₃ 0.1 mg/mL) の 2 mL～16 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⁽²⁾。
- f) 検量線用ほう素標準液(B₂O₃ 0.2 µg/mL～2 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用ほう素標準液(B₂O₃ 10 µg/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⁽²⁾。
- g) 検量線用空試験液⁽¹⁾: d)、e) 及び f) の操作で使用した塩酸(1+23)⁽²⁾。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 保存する場合は、ほう素が溶出しにくい PTFE 等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (2)のほう素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなほう素標準液(B 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用ほう素標準液を調製することもできる。この場合、検量線用ほう素標準液の濃度(B)又は(4.2)で得られた測定値(B)に換算係数(3.2199)を乗じて分析試料中の水溶性ほう素(W-B₂O₃)を算出する。

備考 2. 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) 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 250 °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。

(4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 2.5 g⁽³⁾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。

注(3) ほう酸塩肥料及びほう酸肥料などでほう酸含有量が高い場合は、分析試料の採取量を 1 g とする。

備考 3. (4.1.1)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 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) 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、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(4) 家庭園芸用肥料などでほう素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 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。

(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：249.773 nm 又は 249.678 nm⁽⁵⁾

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用ほう素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) 検量線用ほう素標準液及び検量線用空試験液のほう素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(B₂O₃として 0.02 mg～1.6 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) 検量線からほう素量を求め、分析試料中の水溶性ほう素(W-B₂O₃)を算出する。

注(5) 249.678 nm を用いることもできる。ただし、249.773 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 6. ほう素はメモリー効果が発生しやすいことから、分析毎に ICP-OES の試料導入部を水で十分に洗浄すること。

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、固形肥料(21 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 0.0165 % (質量分率) ~ 0.590 % (質量分率)) 及びアゾメチン H 法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=0.0002+0.993x$ であり、その相関係数(r)は 0.998 であった。液状肥料(12 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 0.013 % (質量分率) ~ 0.530 % (質量分率)) 及びアゾメチン H 法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=-0.0041+0.986x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。また、調製肥料 6 点を用いて添加回収試験を実施した結果、0.0912 % (質量分率) ~ 56.30 % (質量分率) の添加レベルでの平均回収率は 97.4 % ~ 101.2 % であった。液状複合肥料 1 銘柄、家庭園芸用複合肥料 1 銘柄及び液体微量要素複合肥料 1 銘柄を用いて添加回収試験を行った結果は、0.15 % (質量分率) ~ 0.2 % (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 95.5 % ~ 99.4 % 及び 96.5 % であった。

精度の評価のため、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を用いた日を変えての分析結果について、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 0.005 % (質量分率) 程度であり、液状肥料で 0.0005 % (質量分率) 程度と推定された。

表1-1 水溶性ほう素の日を変えた試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	日数 ¹⁾ T	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⁾ (%)
化成肥料	5	0.365	0.008	2.3	0.016	4.3
配合肥料	5	0.0456	0.0019	4.1	0.0028	6.1

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値 (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

表1-2 水溶性ほう素の日を変えた試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度	
			s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
			(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
液状複合肥料	7	0.166	0.001	0.7	0.002	1.2
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.0134	0.0001	1.0	0.0001	1.0

脚注は表1-1参照

表2 水溶性ほう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

分析線波長 (nm)	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⁾ (%)
249.773	調製試料(液状)1	11(1)	0.515	0.004	0.8	0.008	1.5
	調製試料(液状)2	12(0)	1.03	0.02	1.7	0.02	2.2
	調製試料(液状)3	11(1)	2.06	0.02	0.9	0.03	1.6
	調製試料(液状)4	10(2)	0.0515	0.0008	1.6	0.0010	2.0
	調製試料(液状)5	12(0)	0.0121	0.0004	3.5	0.0007	6.1
249.678	調製試料(液状)1	11(1)	0.515	0.005	0.9	0.007	1.3
	調製試料(液状)2	11(1)	1.03	0.02	1.7	0.01	1.4
	調製試料(液状)3	12(0)	2.07	0.05	2.2	0.07	3.2
	調製試料(液状)4	10(2)	0.0513	0.0008	1.5	0.0011	2.1
	調製試料(液状)5	11(1)	0.0118	0.0003	2.7	0.0006	4.9

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 肥料中の水溶性ほう素試験法のフローシートを次に示す。

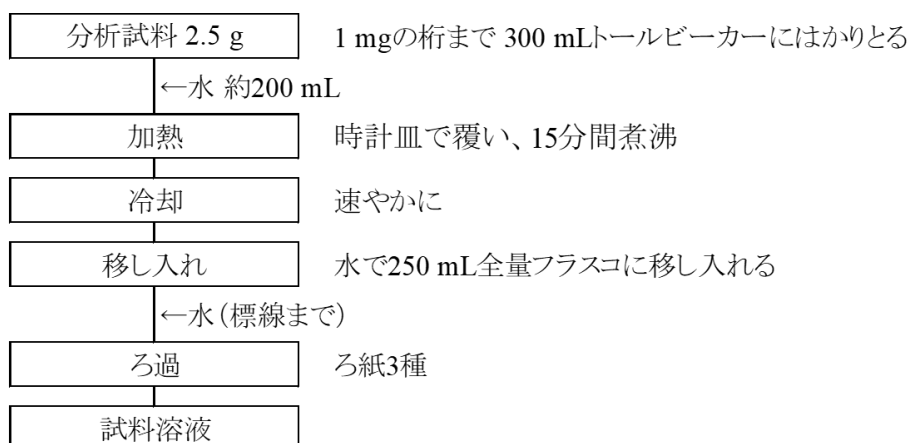


図1-1 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

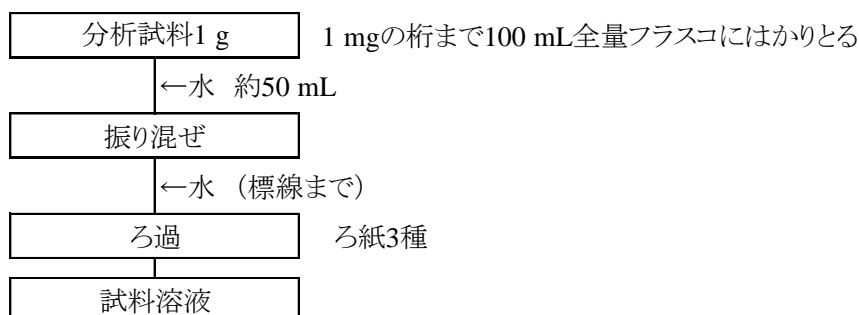


図1-2 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

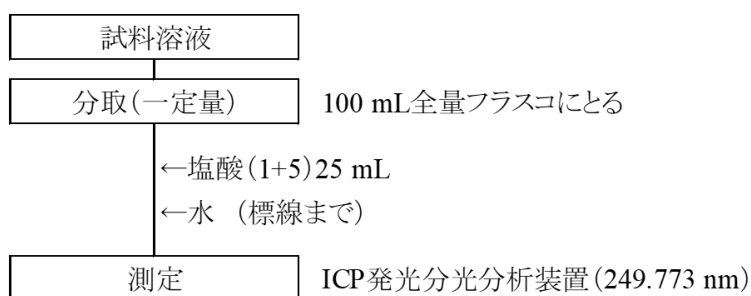


図2 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート (測定操作)

4.9 亜鉛

4.9.1 亜鉛全量

4.9.1.a フレーム原子吸光法

(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 C であり、その記号は 4.9.1.a-2017 又は T-Zn.a-1 とする。

分析試料を灰化、硝酸-塩酸(1+3)で前処理した後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、亜鉛による原子吸光を波長 213.9 nm で測定して亜鉛全量(T-Zn)を定量する。なお、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 A3 の水。
- b) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) 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。
- d) 亜鉛標準液(Zn 100 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 100 µg/mL)。
- e) 検量線用亜鉛標準液(Zn 0.5 µg/mL~5 µg/mL)⁽¹⁾: 亜鉛標準液(Zn 100 µg/mL)の 2.5 mL~25 mL を 500 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)の亜鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用亜鉛標準液を調製することもできる。

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) 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でバックグラウンド補正⁽²⁾機能を有するもの。
 - 1) 光源部: 亜鉛中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
 - 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
- 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。

注(2) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

(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⁽³⁾。
- c) 550 °C±5 °C で 4 時間以上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、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) 冷却した後、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(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 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⁽⁴⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間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、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⁽⁵⁾、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⁽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 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(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 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(5) 時計皿を外してもかまわない。

(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 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 JIS K 0121 及び次のとおり測定を行う。具体的な測定操作は測定に使用する原子吸光分析装置

の操作方法による。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸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：213.9 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用亜鉛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 213.9 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用亜鉛標準液及び検量線用空試験液の亜鉛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⁽⁷⁾を b) 1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 検量線から亜鉛量を求め、分析試料中の亜鉛全量(T-Zn)を算出する。

注(7) 試料溶液中の亜鉛濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、一定量を塩酸(1+23)で希釈する。

備考 7. 空試験溶液を c) 1)と同様に操作し、空試験溶液中の亜鉛量を求め、分析試料中の亜鉛濃度を補正してもよい。

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、亜鉛全量(T-Zn)として 1.2 % (質量分率)及び 90 mg/kg の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 99.5 % 及び 97.8 %であった。

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 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 5 mg/kg 程度と推定された。

表1 肥料認証標準物質の亜鉛全量の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準 物質の名称	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ mg/kg	s_r ³⁾ mg/kg	RSD_r ⁴⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁵⁾ mg/kg	$RSD_{I(T)}$ ⁶⁾ (%)	s_R ⁷⁾ mg/kg	RSD_R ⁸⁾ (%)
FAMIC-C-12	12(0)	992	14.7	1.5	17	1.7	32	3.3

1) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)

2) 平均値(有効試験室数×試験日数(2)×併行試験数(3))

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 中間標準偏差

6) 中間相対標準偏差

7) 室間再現標準偏差

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.193~194, 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) 阿部進, 須永善行：亜鉛試験法の性能調査 —フレーム原子吸光法—, 肥料研究報告, **6**, 156~164 (2013)

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

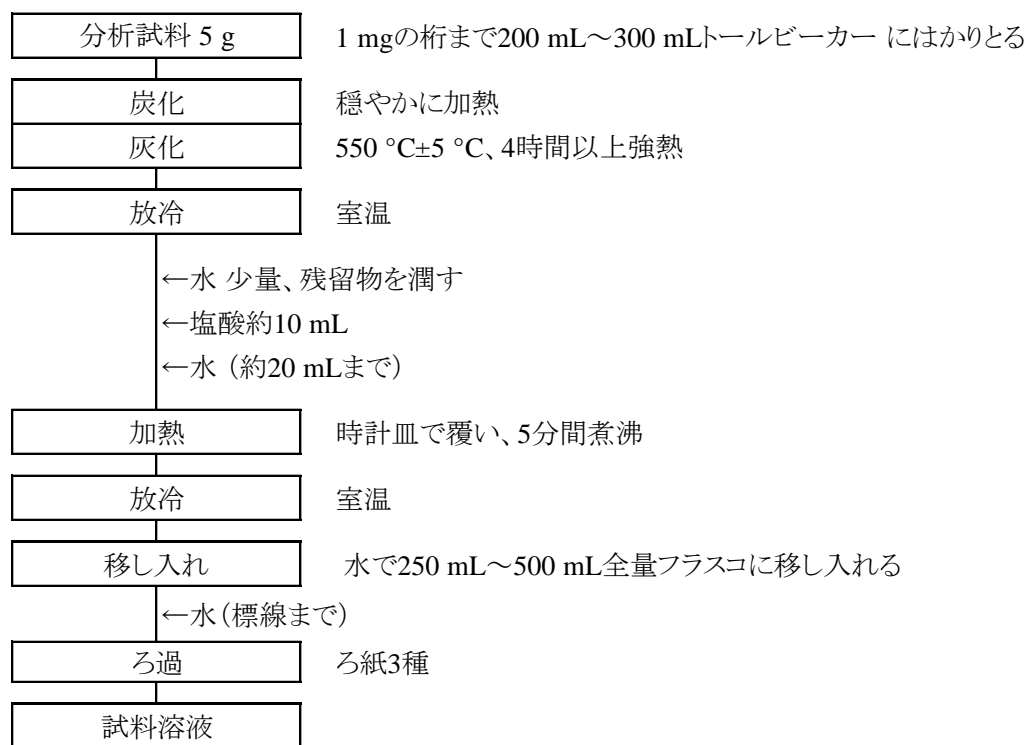


図1-1 肥料中の亜鉛全量試験法フローシート (灰化-塩酸煮沸操作(4.1.1))

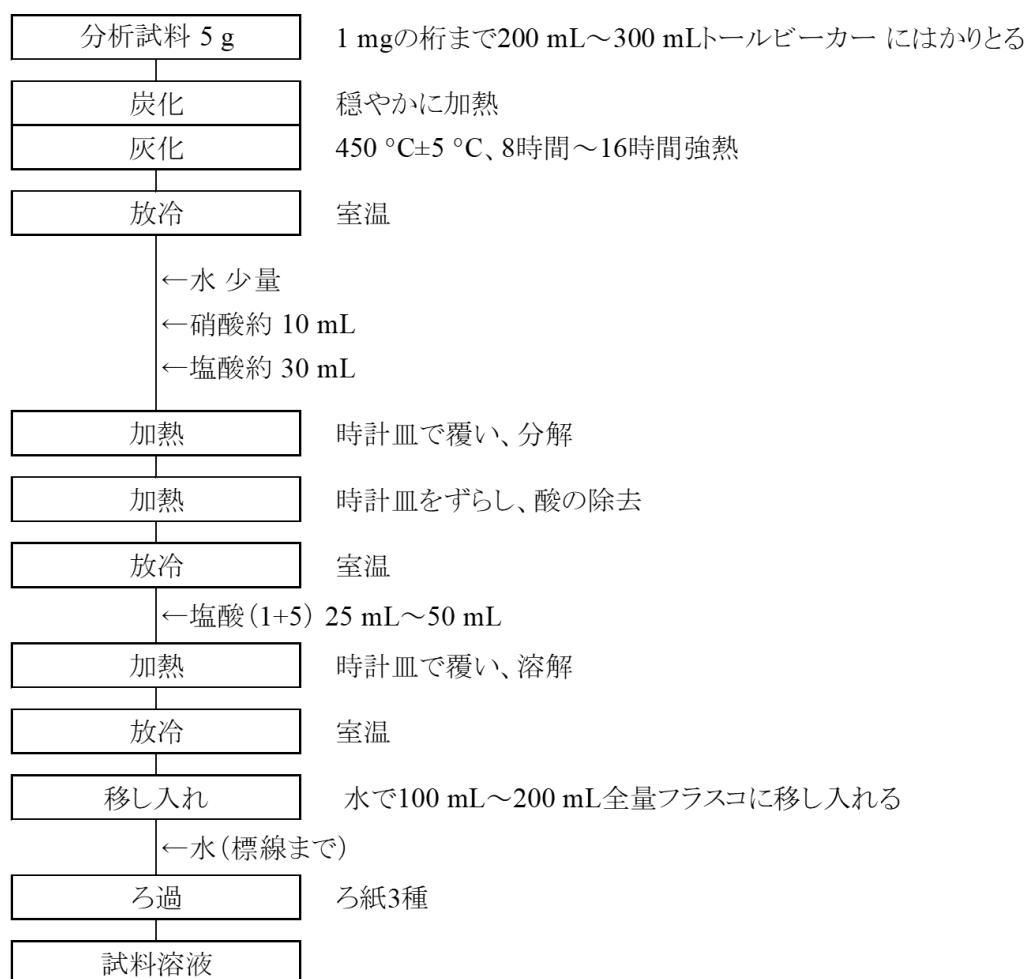


図1-2 肥料中の亜鉛全量試験法フローシート(灰化-王水分解操作(4.1.2))

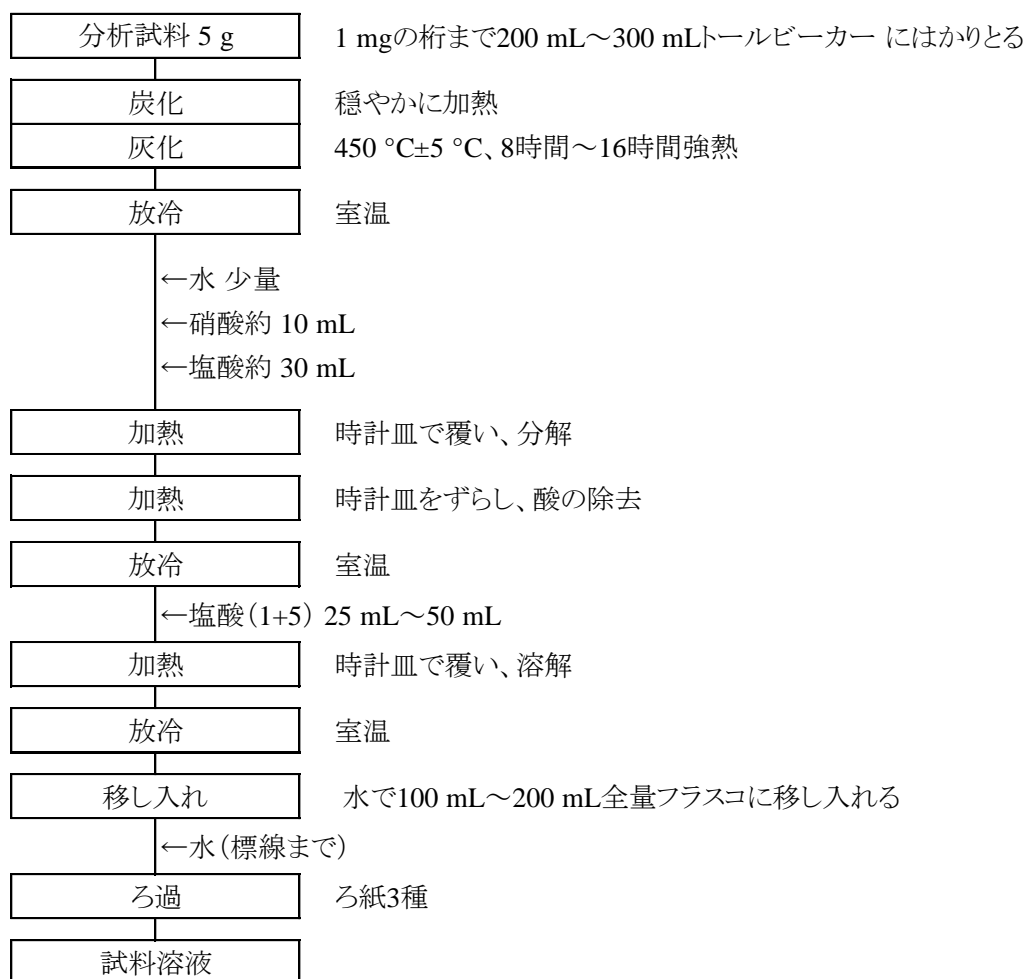


図1-2 肥料中の亜鉛全量試験法フローシート(灰化-王水分解操作(4.1.2))

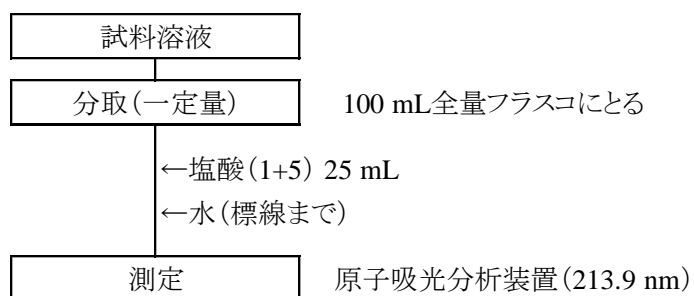


図2 肥料中の亜鉛全量試験法フローシート(測定操作)

4.9.1.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は汚泥肥料等に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.9.1.b-2017 又は T-Zn.b-1 とする。

分析試料を灰化、硝酸-塩酸(1+3)で前処理した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、亜鉛による発光を波長 206.191 nm で測定し、分析試料中の亜鉛全量(T-Zn)を求める。なお、この試験法の性能は備考 7 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) 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) 亜鉛標準液(Zn 100 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 100 µg/mL)。
- e) 亜鉛標準液(Zn 25 µg/mL)⁽¹⁾: 亜鉛標準液(100 µg/mL)一定量を塩酸(1+23)で希釈し、亜鉛標準液(Zn 25 µg/mL)を調製する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)の亜鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用亜鉛標準液を調製することもできる。

備考 2. 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) 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 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⁽²⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間~16 時間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、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⁽³⁾、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⁽⁴⁾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、溶解液を水で 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。
- 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) 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。

(3) 時計皿を外してもかまわない。

(4) 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 3. 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 4. (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(標準添加法)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：206.191 nm

b) 検量線の作成及び試料の測定

- 1) 試料溶液 5 mL をそれぞれ 3 個の 10 mL 全量フラスコにとる。
- 2) 亜鉛標準液(25 µg/mL) 2 mL 及び 4 mL を 1) の全量フラスコに加え、更に塩酸(1+23)を標線まで加えて標準添加法の試料溶液とする。
- 3) 1) の残りの全量フラスコに、塩酸(1+23)を標線まで加えて標準液無添加の試料溶液とする。
- 4) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液を誘導プラズマ中に噴霧し、波長 206.191 nm の指示値を読み取る。
- 5) 空試験溶液 5 mL を 10 mL 全量フラスコにとり、3)～4)と同様に操作して指示値を読み取り、各試料溶液で得たの指示値を補正する。
- 6) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液について、添加した亜鉛濃度と補正した指示値との検量線を作成する。
- 7) 検量線の切片から亜鉛量を求め、分析試料中の亜鉛全量(T-Zn)を算出する。

備考 5. 空試験溶液を **b) 1)**～**b) 4)** 及び **b) 6)**～**b) 7)**と同様に操作し、空試験溶液中の亜鉛量を求め、分析試料中の亜鉛全量(T-Zn)を補正してもよい。

備考 6. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)、亜鉛標準液(Zn 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)、カドミウム標準液(Cd 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)、ニッケル標準液(Ni 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)、クロム標準液(Cr 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)及び鉛標準液(Pb 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)の一定量を全量フラスコに入れて混合し、酸濃度として 0.5 mol/L となるように塩酸(1+5)を加え、更に標線まで水を加えて一次混合標準液を調製する。一次混合標準液の一定量を全量フラスコにとり、標線まで塩酸(1+23)を加え、表 1 の濃度範囲の添加

用混合標準液を調製する。ただし、各元素の測定波長は表 1 による。

また、添加用混合標準液の添加量と試料溶液中の各元素の添加濃度を表に示す。

表1 添加用混合標準液の調製濃度、試料溶液中の各元素の添加濃度及び測定波長

試験項目名	添加用混合 標準液濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	試料溶液中の元素添加濃度 ($\mu\text{g/mL}$)			測定波長 (nm)
		添加量 ¹⁾	添加量 ¹⁾	添加量 ¹⁾	
		0 mL	2 mL	4 mL	
亜鉛全量	Zn 25	0	5	10	206.191
銅全量	Cu 25	0	5	10	324.754
カドミウム	Cd 0.25	0	0.05	0.1	228.802
ニッケル	Ni 2.5	0	0.5	1	231.604
クロム	Cr 2.5	0	0.5	1	205.552
鉛	Pb 2.5	0	0.5	1	220.351

1) 添加用混合標準液の添加量

備考 7. 真度の評価のため、汚泥肥料(49 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(x_i : 65.0 mg/kg～3310 mg/kg) 及びフレイム原子吸光法の測定値(y_i)を比較した結果、回帰式は $y = -47.6 + 1.080x$ であり、その相関係数(r)は 0.995 であった。下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、混合汚泥肥料、焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料各 1 点について、3 点併行で測定して得られた併行精度は、相対標準偏差で 0.1%～2.3%である。

なお、この試験法の定量下限は 8 mg/kg 程度と推定された。

参考文献

- 1) 恵智正宏, 井上智江, 田淵 恵, 野村哲也: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 銅及び亜鉛の同時測定 -ICP 発光分光分析装置の適用-, 肥料研究報告, 4, 30~35 (2011)

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

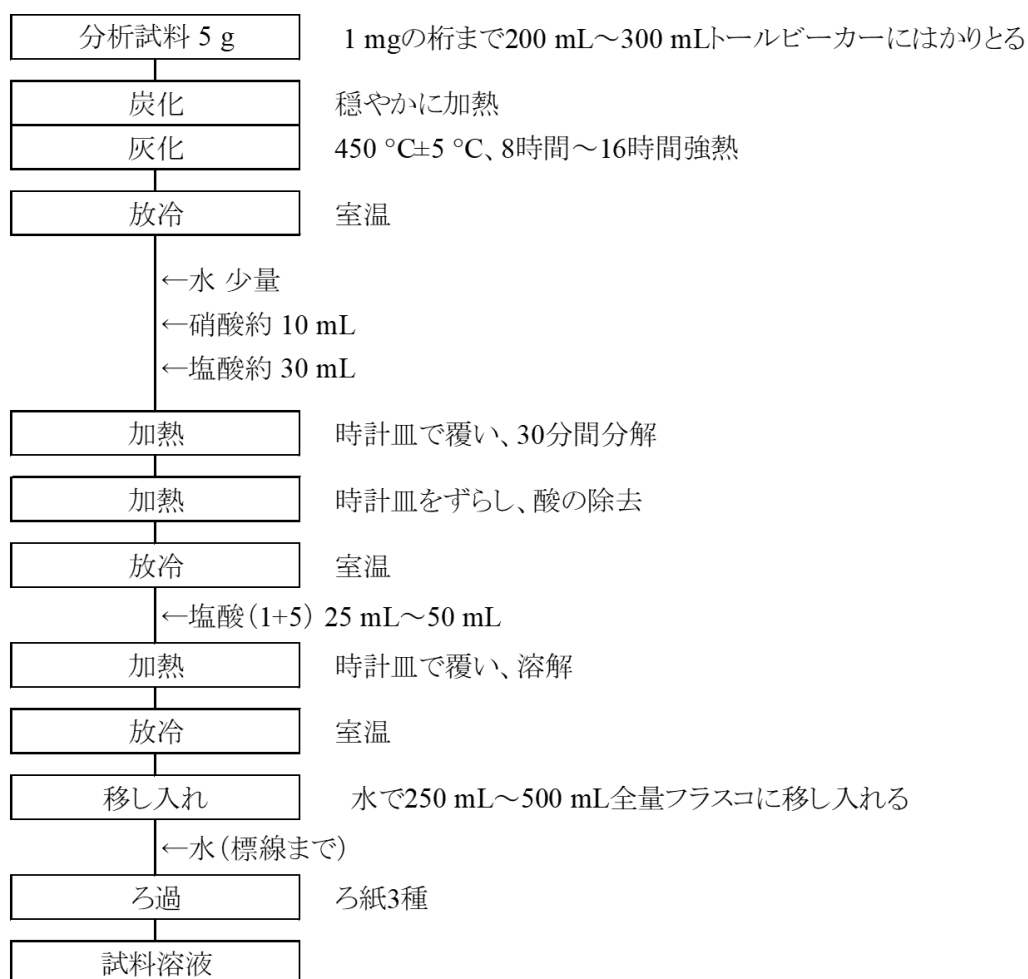


図1 肥料中の亜鉛全量試験法フローシート(抽出操作)

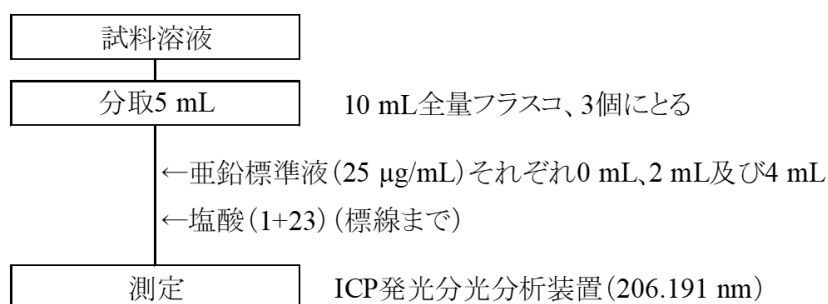


図2 肥料中の亜鉛全量試験法フローシート(測定操作)

4.9.2 水溶性亜鉛

4.9.2.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は効果発現促進材として亜鉛量を表示する肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.9.2.a-2017 又は W-Zn.a-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、亜鉛による原子吸光を波長 213.9 nm で測定し、分析試料中の水溶性亜鉛(W-Zn)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 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: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) 亜鉛標準液(Zn 100 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 100 µg/mL)。
- d) 検量線用亜鉛標準液(Zn 0.5 µg/mL~5 µg/mL)⁽¹⁾: 亜鉛標準液(Zn 100 µg/mL)の 2.5 mL~25 mL を 500 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。
- e) 検量線用空試験液⁽¹⁾: d)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)の亜鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用亜鉛標準液を調製することもできる。

(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: 250 mL~500 mL 全量フラスコを毎分 30 回転~40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
- b) 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でバックグラウンド補正⁽²⁾機能を有するもの。
 - 1) 光源部: 亜鉛中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
 - 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

注(2) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

(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 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、毎分 30 回転~40 回転で約 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 2. (4.1.1) a) の操作で、分析試料 2.5 g をはかりとり、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 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) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g⁽³⁾ 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(3) 家庭園芸用肥料などで亜鉛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 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 JIS K 0121 及び次のとおり測定を行う。具体的な測定操作は測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸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：213.9 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用亜鉛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 213.9 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用亜鉛標準液及び検量線用空試験液の亜鉛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(Znとして0.05 mg～0.5 mg相当量)を100 mL全量フラスコにとる。
- 2) 塩酸(1+5)約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) 検量線から亜鉛量を求め、分析試料中の水溶性亜鉛(W-Zn)を算出する。

備考 5. 真度の評価のため、調製試料(固形)を用いて回収試験を実施した結果、水溶性亜鉛(W-Zn)として10%(質量分率)、2%(質量分率)及び0.01%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ101.6%、101.9%及び98.9%であった。また、調製試料(液状)を用いて回収試験を実施した結果、水溶性亜鉛(W-Zn)として1%(質量分率)、0.05%(質量分率)及び20 mg/kgの含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ99.6%、100.4%及び100.6%であった。

液状肥料の抽出の精度の評価のため、液状複合肥料及び液体微量要素複合肥料を用いた日を変えての分析結果について、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、固形肥料で10 mg/kg及び液状肥料で0.9 mg/kg程度と推定された。

表1 水溶性亜鉛の日を変えた試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	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⁾ (%)
液状複合肥料	7	0.059	0.0004	0.7	0.001	1.0
液体微量元素複合肥料	7	0.031	0.0001	0.4	0.0002	0.7

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(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) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.192~194，養賢堂，東京（1988）
- 2) 阿部進，須永善行：亜鉛試験法の性能調査－フレーム原子吸光法－，肥料研究報告，**6**，156~164（2013）
- 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）

- (5) **水溶性亜鉛試験法フローシート** 肥料中の水溶性亜鉛試験法のフローシートを次に示す。

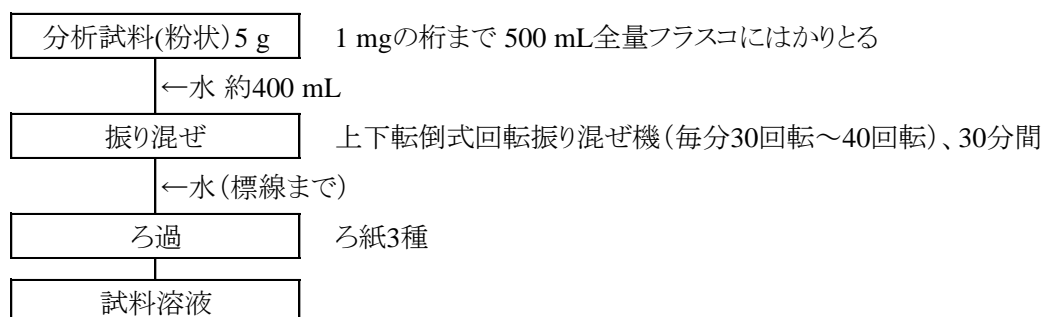


図1-1 肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

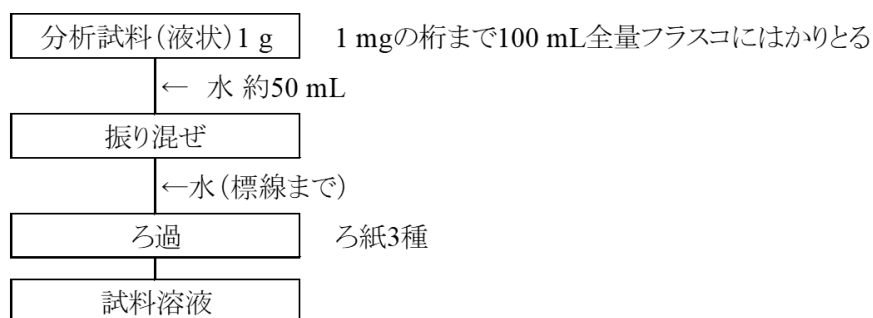


図1-2 肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

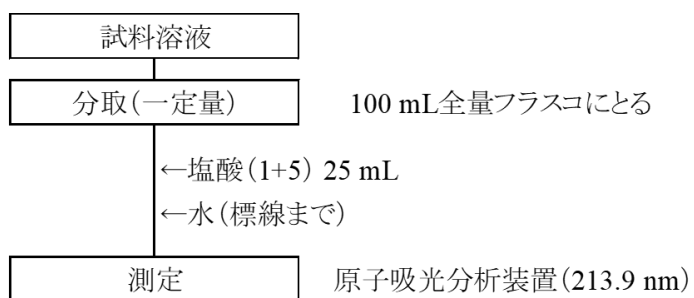


図2 肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート(測定操作)

4.9.2.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は液状複合肥料、液体微量要素複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.9.2.b-2017 又は W-Zn.b-1 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、亜鉛を波長 213.856 nm 等で測定して水溶性亜鉛(W-Zn)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5**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) **亜鉛標準液(Zn 1000 µg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 1000 µg/mL)。
- d) **亜鉛標準液(Zn 100 µg/mL)**⁽¹⁾: 亜鉛標準液(Zn 1000 µg/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。
- e) **検量線用亜鉛標準液(Zn 1 µg/mL~20 µg/mL)**⁽¹⁾: 亜鉛標準液(Zn 100 µg/mL)の 1 mL~20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) **検量線用亜鉛標準液(Zn 0.1 µg/mL~1 µg/mL)**⁽¹⁾: 検量線用亜鉛標準液(Zn 10 µg/mL)の 1 mL~10 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⁾: d)、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)の亜鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 10 000 µg/mL)を用いて検量線用亜鉛標準液を調製することもできる。

備考 2. 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) **ICP 発光分光分析装置**: JIS K0116 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。

- 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、更に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亜鉛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 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：213.856 nm 又は 206.200 nm⁽³⁾

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用亜鉛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) 検量線用亜鉛標準液及び検量線用空試験液の亜鉛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(Znとして 0.01 mg～2 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) 検量線から亜鉛量を求め、分析試料中の水溶性亜鉛(W-Zn)を算出する。

注(3) 206.200 nm を用いることもできる。ただし、213.856 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 4. 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 5. 真度の評価のため、液状肥料(12点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 0.0109%(質量分率)～0.0827%(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 $y = -0.0007 + 0.984x$ であり、その相関係数(r)は 0.998 であった。また、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、添加回収試験を行った結果、0.01%(質量分率)及び 0.1%(質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 91.6%及び 95.9%であった。

精度の評価のため、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料を用いた日を変えての分析結果について、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 0.0005%(質量分率)程度と推定された。

表1 水溶性亜鉛の日を変えた試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度	
			s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
			(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
液状複合肥料	7	0.0677	0.0004	0.6	0.0005	0.7
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.0107	0.0003	2.3	0.0004	4.2

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(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

表2 水溶性亜鉛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 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
	調製試料(液状)2	12(0)	2.14	0.02	0.8	0.06	2.9
	調製試料(液状)3	11(1)	0.525	0.002	0.4	0.011	2.0
	調製試料(液状)4	10(2)	0.106	0.0005	0.5	0.003	2.5
	調製試料(液状)5	11(1)	0.0522	0.0005	1.0	0.0012	2.3
206.200	調製試料(液状)1	12(0)	1.07	0.02	1.5	0.04	3.6
	調製試料(液状)2	12(0)	2.14	0.02	0.9	0.07	3.1
	調製試料(液状)3	10(2)	0.530	0.002	0.4	0.011	2.1
	調製試料(液状)4	10(2)	0.105	0.0004	0.3	0.003	2.8
	調製試料(液状)5	11(1)	0.0517	0.0005	1.1	0.0014	2.7

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効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, **9**, 1~9 (2016)
- 2) 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) 水溶性亜鉛試験法フローシート 液状肥料中の水溶性亜鉛試験法のフローシートを次に示す。

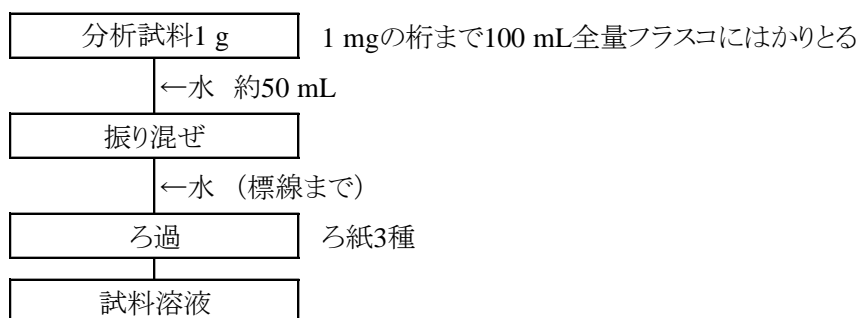


図1 液状肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート (抽出操作)

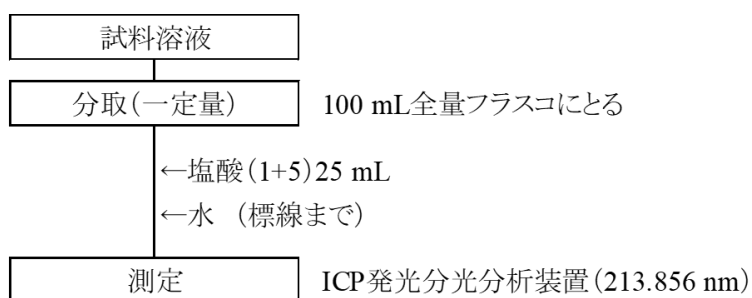


図2 液状肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート (測定操作)

4.10 銅

4.10.1 銅全量

4.10.1.a フレーム原子吸光法

(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 C であり、その記号は 4.10.1.a-2017 又は T-Cu.a-1 とする。

分析試料を灰化、硝酸－塩酸(1+3)で前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、銅による原子吸光を波長 324.8 nm で測定し、分析試料中の銅全量(T-Cu)を求める。なお、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 A3 の水。
- b) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級(HNO_3 60 % (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- d) 銅標準液(Cu 100 $\mu\text{g/mL}$): 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 100 $\mu\text{g/mL}$)。
- e) 検量線用銅標準液(Cu 0.5 $\mu\text{g/mL}$ ～5 $\mu\text{g/mL}$)⁽¹⁾: 銅標準液(Cu 100 $\mu\text{g/mL}$)の 2.5 mL～25 mL を 500 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)の銅標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 1000 $\mu\text{g/mL}$ 又は 10 000 $\mu\text{g/mL}$)を用いて検量線用銅標準液を調製することもできる。

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) 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でバックグラウンド補正⁽²⁾機能を有するもの。
 - 1) 光源部: 銅中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
 - 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
- b) 電気炉: 450 $^{\circ}\text{C} \pm 5$ $^{\circ}\text{C}$ 又は 550 $^{\circ}\text{C} \pm 5$ $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ にできるようにしたもの。

注(2) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

(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⁽³⁾。
- c) 550 °C±5 °C で 4 時間以上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、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) 冷却した後、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(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 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⁽⁴⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間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、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⁽⁵⁾、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⁽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、溶解液を水で 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(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 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(5) 時計皿を外してもかまわない。

(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 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の操作方法による。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸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：324.8 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用銅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 324.8 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用銅標準液及び検量線用空試験液の銅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⁽⁷⁾を b) 1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 検量線から銅量を求め、分析試料中の銅全量(T-Cu)を算出する。

注(7) 試料溶液中の銅濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、一定量を塩酸(1+23)で希釈する。

備考 7. 空試験溶液を c) 1)と同様に操作し、空試験溶液中の銅量を求め、分析試料中の銅濃度を補正してもよい。

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、銅全量(T-Cu)として0.15%(質量分率)及び0.03%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ100.4%及び99.6%であった。

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1に示す。

なお、この試験法の定量下限は、4 mg/kg 程度と推定された。

表1 肥料認証標準物質の銅全量の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準 物質の名称	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ mg/kg	s_r ³⁾ mg/kg	RSD_r ⁴⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁵⁾ mg/kg	$RSD_{I(T)}$ ⁶⁾ (%)	s_R ⁷⁾ mg/kg	RSD_R ⁸⁾ (%)
FAMIC-C-12	11(1)	583	9.6	1.6	11	1.9	22	3.8

- | | |
|---------------------------------|---------------|
| 1) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数) | 5) 中間標準偏差 |
| 2) 平均値(有効試験室数×試験日数(2)×併行試験数(3)) | 6) 中間相対標準偏差 |
| 3) 併行標準偏差 | 7) 室間再現標準偏差 |
| 4) 併行相対標準偏差 | 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.254~255，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) 阿部進，須永善行：銅試験法の性能調査 —フレーム原子吸光法—，肥料研究報告，6，165~173（2013）

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

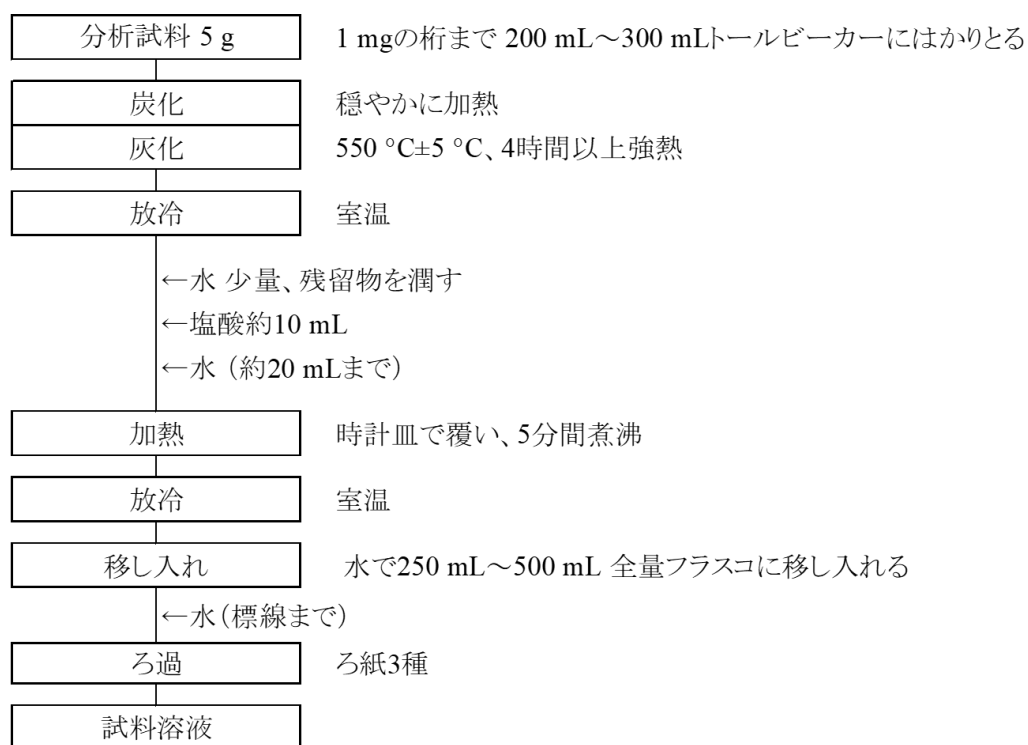


図1-1 肥料中の銅全量試験法フローシート(灰化-塩酸煮沸操作(4.1.1))

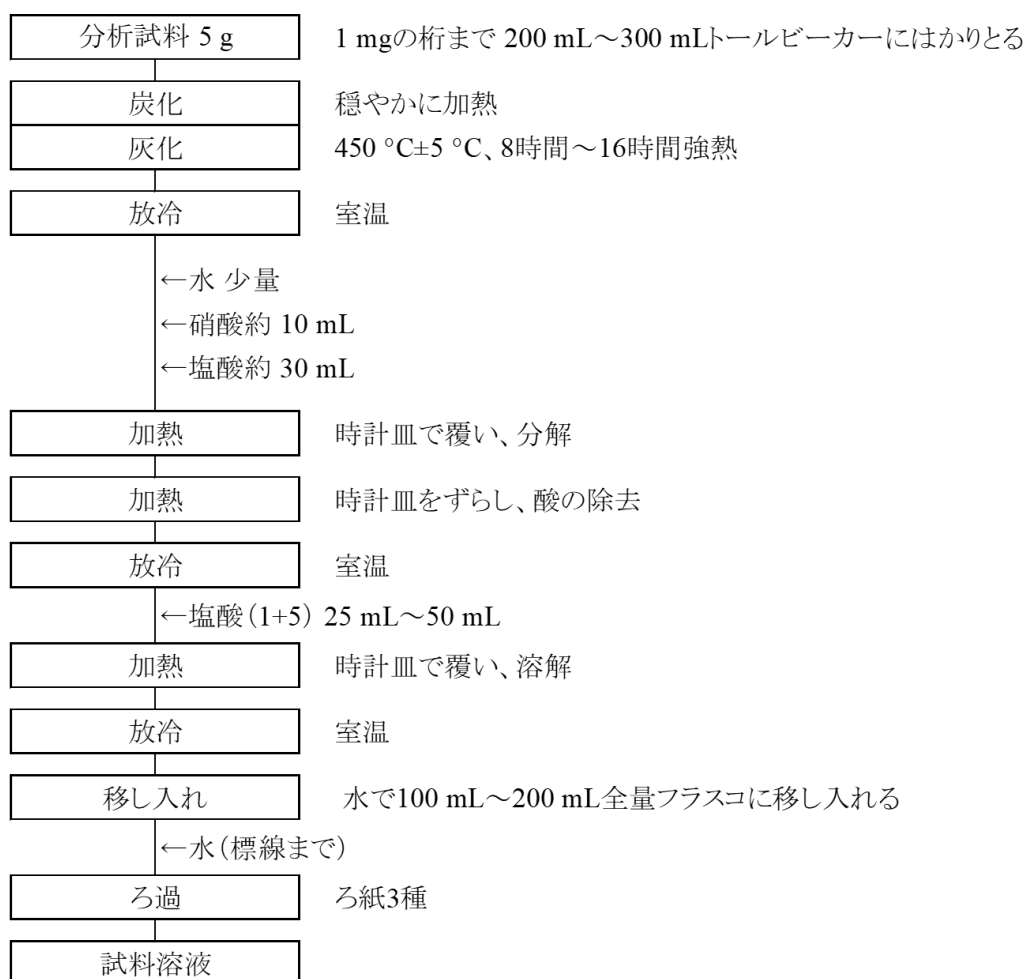


図1-2 肥料中の銅全量試験法フローシート(灰化-王水分解操作(4.1.2))

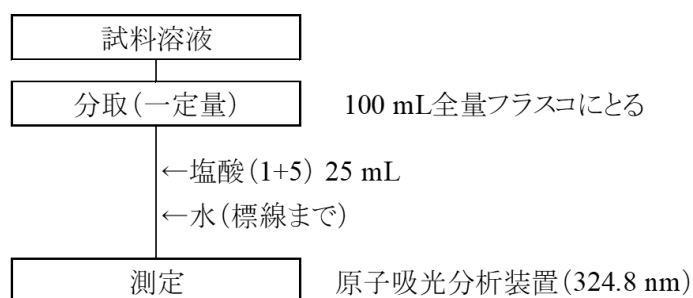


図2 肥料中の銅全量試験法フローシート(測定操作)

4.10.1.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は汚泥肥料等に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.10.1.b-2017 又は T-Cu.b-1 とする。

分析試料を灰化、硝酸-塩酸(1+3)で前処理した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、銅による発光を波長 324.754 nm で測定し、分析試料中の銅全量(T-Cu)を求める。なお、この試験法の性能は備考 7 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) 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) 銅標準液(Cu 100 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 100 µg/mL)。
- e) 銅標準液(Cu 25 µg/mL)⁽¹⁾: 銅標準液(Cu 100 µg/mL)一定量を塩酸(1+23)で希釈し、銅標準液(Cu 25 µg/mL)を調製する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)の銅標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用銅標準液を調製することもできる。

備考 2. 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) 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 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⁽²⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間~16 時間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、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⁽³⁾、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⁽⁴⁾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、溶解液を水で 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。
- 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) 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。

(3) 時計皿を外してもかまわない。

(4) 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 3. 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 4. (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(標準添加法)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：324.754 nm

b) 検量線の作成及び試料の測定

- 1) 試料溶液 5 mL をそれぞれ 3 個の 10 mL 全量フラスコにとる。
- 2) 銅標準液(25 µg/mL) 2 mL 及び 4 mL を 1) の全量フラスコに加え、更に塩酸(1+23)を標線まで加えて標準添加法の試料溶液とする。
- 3) 1) の残りの全量フラスコに、塩酸(1+23)を標線まで加えて標準液無添加の試料溶液とする。
- 4) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液を誘導プラズマ中に噴霧し、波長 324.754 nm の指示値を読み取る。
- 5) 空試験溶液 5 mL を 10 mL 全量フラスコにとり、3)～4)と同様に操作して指示値を読み取り、各試料溶液で得たの指示値を補正する。
- 6) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液について、添加した銅濃度と補正した指示値との検量線を作成する。
- 7) 検量線の切片から銅量を求め、分析試料中の銅全量(T-Cu)を算出する。

備考 5. 空試験溶液を **b) 1)**～**b) 4)** 及び **b) 6)**～**b) 7)** と同様に操作し、空試験溶液中の銅量を求め、分析試料中の銅全量(T-Cu)を補正してもよい。

備考 6. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.9.1.b **備考 6** を参照のこと。

備考 7. 真度の評価のため、汚泥肥料(49 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(x_i : 12.0 mg/kg～1400 mg/kg)及びフレーム原子吸光法の測定値(y_i)を比較した結果、回帰式は $y = -5.5 + 1.062x$ であり、その相関係数(r)は 0.997 であった。下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、混合汚泥肥料、焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料各 1 点について、3 点併行で測定して得られた併行精度は、相対標準偏差で 0.6%～1.8%である。

なお、この試験法の定量下限は 3 mg/kg 程度と推定された。

参考文献

- 1) 恵智正宏, 井上智江, 田淵 恵, 野村哲也: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 銅及び亜鉛の同時測定 -ICP 発光分光分析装置の適用-, 肥料研究報告, 4, 30~35 (2011)

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

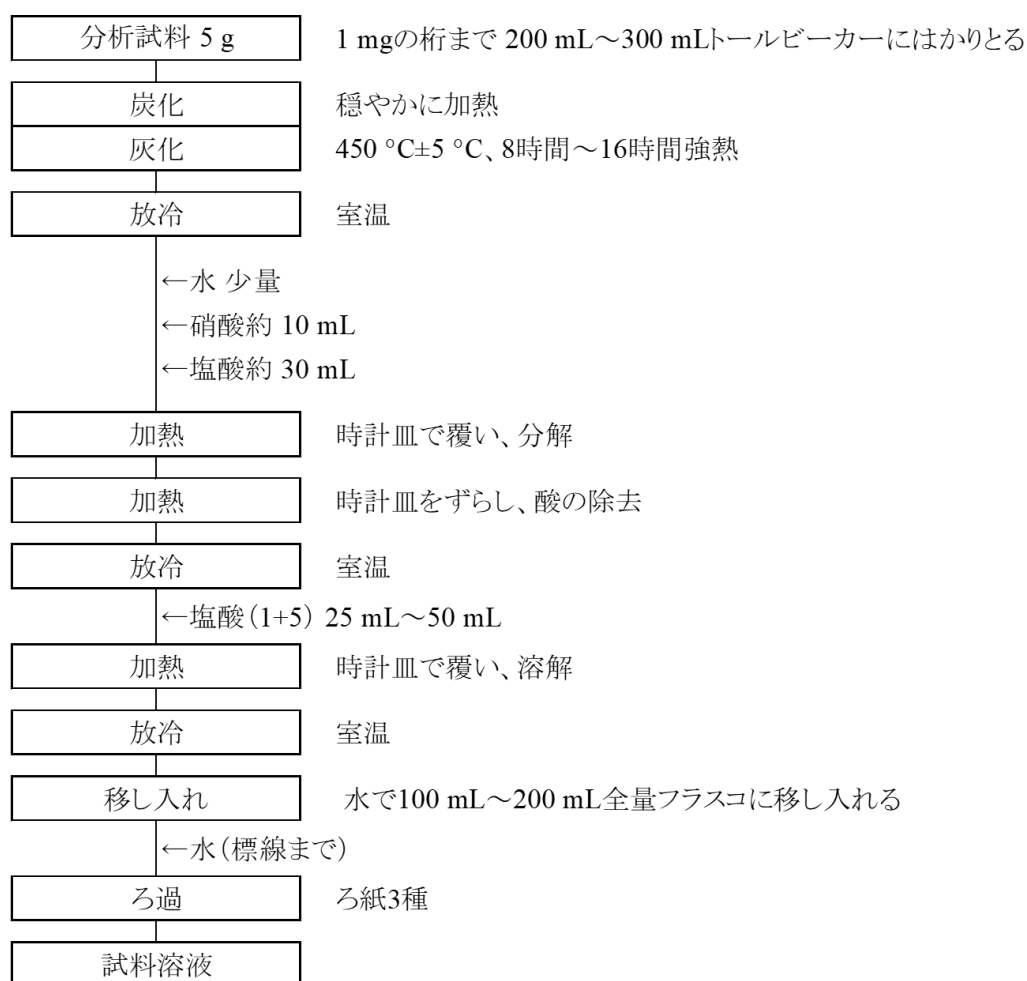


図1 肥料中の銅全量試験法フローシート(抽出操作)

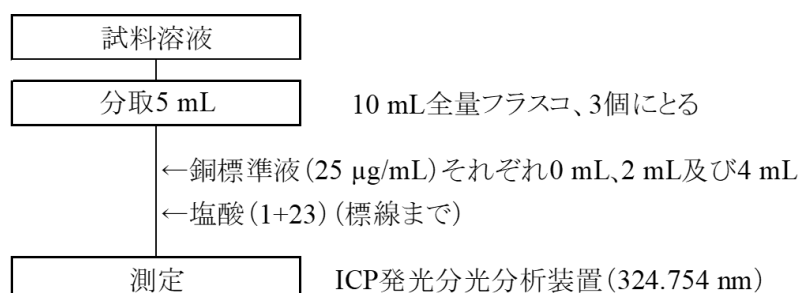


図2 肥料中の銅全量試験法フローシート(測定操作)

4.10.2 水溶性銅

4.10.2.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は効果発現促進材として銅量を表示する肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.10.2.a-2017 又は W-Cu.a-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、銅による原子吸光を波長 324.8 nm で測定し、分析試料中の水溶性銅(W-Cu)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 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: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) 銅標準液(Cu 100 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 100 µg/mL)。
- d) 検量線用銅標準液(Cu 0.5 µg/mL~5 µg/mL)⁽¹⁾: 銅標準液(Cu 100 µg/mL)の 2.5 mL~25 mL を 500 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。
- e) 検量線用空試験液⁽¹⁾: d)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)の銅標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用銅標準液を調製することもできる。

(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: 250 mL~500 mL 全量フラスコを毎分 30 回転~40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
- b) 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でバックグラウンド補正⁽²⁾機能を有するもの。
 - 1) 光源部: 銅中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
 - 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

注(2) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

(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 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、毎分 30 回転~40 回転で約 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 2. (4.1.1) a) の操作で、分析試料 2.5 g をはかりとり、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 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) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g⁽³⁾ 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(3) 家庭園芸用肥料などで銅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 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、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の操作方法による。

- a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸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：324.8 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用銅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 324.8 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用銅標準液及び検量線用空試験液の銅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(Cuとして0.05 mg～0.5 mg相当量)を100 mL全量フラスコにとる。
- 2) 塩酸(1+5)約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) 検量線から銅量を求め、分析試料中の水溶性銅(W-Cu)を算出する。

備考 5. 真度の評価のため、調製試料(固形)を用いて回収試験を実施した結果、水溶性銅(W-Cu)として10%(質量分率)、1%(質量分率)及び0.03%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ100.7%、99.4%及び102.6%であった。また、調製試料(液状)を用いて回収試験を実施した結果、水溶性銅として1%(質量分率)、0.05%(質量分率)、20 mg/kgの含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ98.8%、99.3%及び101.4%であった。

液状肥料の抽出の精度の評価のため、液状複合肥料及び液体微量要素複合肥料を用いた日を変えての分析結果について、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、固形肥料で10 mg/kg及び液状肥料で3 mg/kg程度と推定された。

表1 水溶性銅の日を変えた試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	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⁾ (%)
液状複合肥料	7	0.0540	0.0003	0.6	0.0007	1.3
液体微量要素複合肥料	7	0.0172	0.0001	0.7	0.0003	1.5

- | | |
|-------------------------------|-------------|
| 1) 2点併行分析を実施した日数 | 5) 併行相対標準偏差 |
| 2) 平均値(日数(<i>T</i>)×併行数(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 | |

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.254~255, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 阿部進, 須永善行：銅試験法の性能調査 -フレーム原子吸光法-, 肥料研究報告, **6**, 165~173 (2013)
- 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)

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

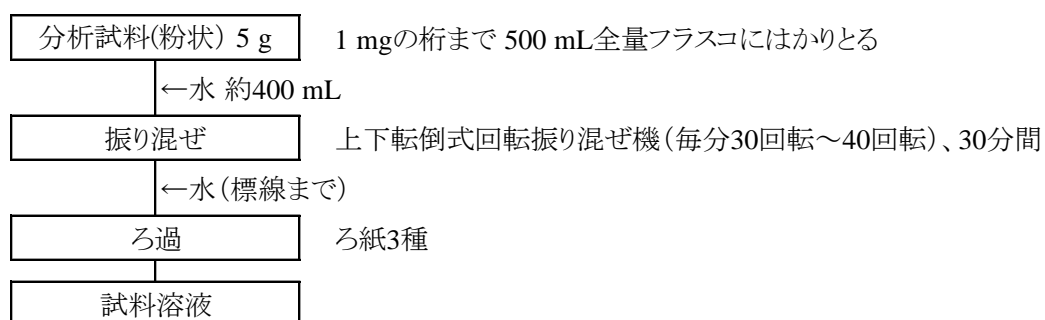


図1-1 肥料中の水溶性銅試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

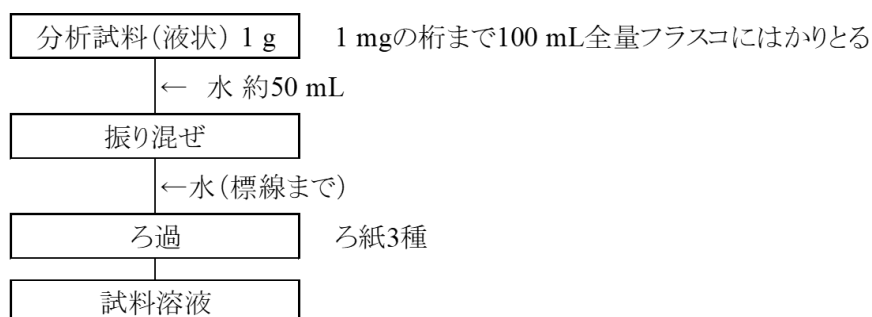


図1-2 肥料中の水溶性銅試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

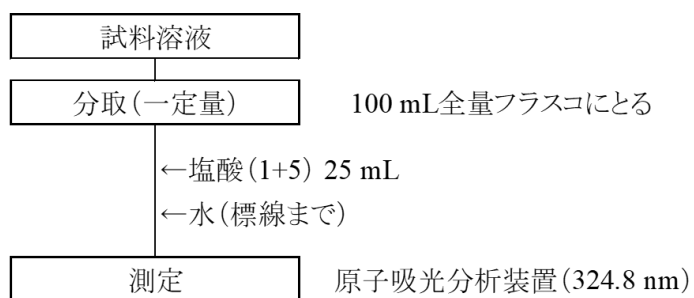


図2 肥料中の水溶性銅試験法フローシート(測定操作)

4.10.2.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は液状複合肥料、液体微量元素複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.10.2.b -2017 又は W-Cu.b-1 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、銅を波長 327.396 nm 等で測定して水溶性銅(W-Cu)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 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) 銅標準液(Cu 1000 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 1000 µg/mL)。
- d) 銅標準液(Cu 100 µg/mL)⁽¹⁾: 銅標準液(Cu 1000 µg/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。
- e) 検量線用銅標準液(Cu 1 µg/mL~20 µg/mL)⁽¹⁾: 銅標準液(Cu 100 µg/mL)の 1 mL~20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用銅標準液(Cu 0.1 µg/mL~1 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用銅標準液(Cu 10 µg/mL)の 1 mL~10 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⁾: d)、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)の銅標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 10 000 µg/mL)を用いて検量線用銅標準液を調製することもできる。

備考 2. 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) 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。

- 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、更に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銅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 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：327.396 nm、224.700 nm 又は 324.754 nm⁽³⁾

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用銅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) 検量線用銅標準液及び検量線用空試験液の銅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(Cuとして0.01 mg～2 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) 検量線から銅量を求め、分析試料中の水溶性銅(W-Cu)を算出する。

注(3) 224.700 nm 又は 324.754 nm を用いることもできる。ただし、327.396 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 4. 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 5. 真度の評価のため、液状肥料(12点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 0.009 82 % (質量分率)～0.0819 % (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 $y = -0.0006 + 0.966x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。また、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、添加回収試験を行った結果、0.01 % (質量分率)及び 0.1 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 93.5 % 及び 95.3 % であった。

精度の評価のため、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料を用いた日を変えての分析結果について、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 0.0005 % (質量分率)程度と推定された。

表1 水溶性銅の日を変えた試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	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⁾ (%)
液状複合肥料	7	0.0643	0.0006	0.9	0.0011	1.7
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.009 76	0.000 06	0.6	0.000 33	3.4

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(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

表2 水溶性銅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 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
327.396	調製試料(液状)1	12(0)	2.14	0.03	1.2	0.06	2.6
	調製試料(液状)2	11(1)	0.533	0.006	1.1	0.010	1.8
	調製試料(液状)3	11(1)	1.09	0.007	0.6	0.02	1.6
	調製試料(液状)4	11(1)	0.113	0.0005	0.4	0.005	4.1
	調製試料(液状)5	11(1)	0.0530	0.0005	1.0	0.0010	1.9
224.700	調製試料(液状)1	10(2)	2.12	0.01	0.7	0.03	1.2
	調製試料(液状)2	10(2)	0.535	0.005	1.0	0.008	1.4
	調製試料(液状)3	10(2)	1.09	0.006	0.6	0.01	1.0
	調製試料(液状)4	10(2)	0.111	0.0005	0.4	0.002	1.5
	調製試料(液状)5	10(2)	0.0527	0.0006	1.1	0.0008	1.5
324.754	調製試料(液状)1	12(0)	2.14	0.03	1.2	0.05	2.4
	調製試料(液状)2	11(1)	0.534	0.005	0.8	0.011	2.0
	調製試料(液状)3	11(1)	1.09	0.007	0.7	0.02	1.7
	調製試料(液状)4	11(1)	0.111	0.0011	1.0	0.002	1.8
	調製試料(液状)5	11(1)	0.0532	0.0004	0.8	0.0009	1.8

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効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, **9**, 1~9 (2016)
- 2) 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) 水溶性銅試験法フローシート 液状肥料中の水溶性銅試験法のフローシートを次に示す。

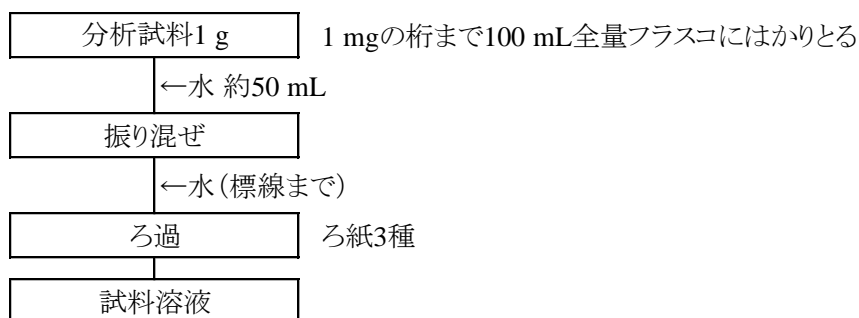


図1 液状肥料中の水溶性銅試験法フローシート (抽出操作)

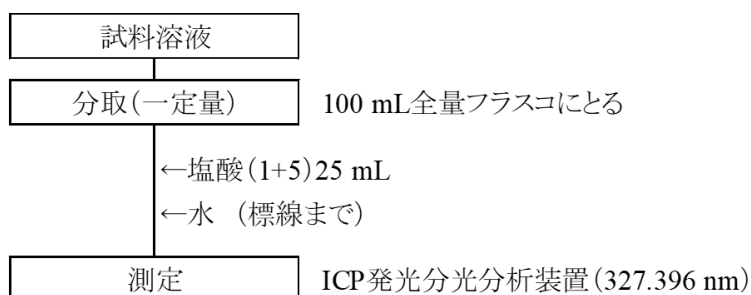


図2 液状肥料中の水溶性銅試験法フローシート (測定操作)

4.11 有機炭素及び炭素窒素比

4.11.1 有機炭素

4.11.1.a ニクロム酸酸化法

(1) 概要

この試験法は汚泥肥料、堆肥等に適用する。この試験法の分類は Type C であり、その記号は 4.11.1.a-2017 又は O-C.a-1 とする。

分析試料にニクロム酸カリウム-硫酸溶液を加えて加熱し、有機炭素をニクロム酸カリウムで酸化する。酸化還元滴定によって消費されなかったニクロム酸カリウムを測定し、分析試料中の有機炭素(O-C)を求める。この試験法は、チューリン法とも呼ばれている。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) **水**: JIS K 0557 に規定する A3 の水。

b) **硫酸**: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) **0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液⁽¹⁾**: JIS K 8979 に規定する硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物 80 g を 2000 mL ビーカーにはかりとり、硫酸(1+50) 1000 mL を加えて溶かす。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のニクロム酸カリウムをめのう乳鉢で粉末にし、150 °C±2 °C で 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、約 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。少量の水で溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加えてニクロム酸カリウム標準液とする⁽¹⁾⁽²⁾。0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の使用日ごとに、ニクロム酸カリウム標準液 10 mL を 100 mL 三角フラスコにとり、硫酸(1+2)約 5 mL を加え、以下、(4.2)b)～c)の操作を実施し、次の式によって 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液のファクターを算出する。

$$\begin{aligned} & \text{0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液のファクター}(f) \\ & = W_1 \times (A/100) \times (6/294.18) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) / C \\ & = (W_1 \times A / V_3) \times (30/294.18) \end{aligned}$$

W_1 : 採取したニクロム酸カリウムの質量(g)

A : ニクロム酸カリウムの純度(%(質量分率))

V_1 : 分取したニクロム酸カリウム溶液の容量(10 mL)

V_2 : ニクロム酸カリウム溶液の定容量(100 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の容量(mL)

C : 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の設定濃度(0.2 mol/L)

d) **ニクロム酸カリウム-硫酸溶液⁽¹⁾**: JIS K 8517 に規定するニクロム酸カリウム 40 g を 3000 mL ビーカーにはかりとり、水 1000 mL を加えて溶かし、更に冷却しながら硫酸 1000 mL を徐々に混合しながら加える。

e) **N-フェニルアントラニル酸溶液**: 純度 98%(質量分率)以上の N-フェニルアントラニル酸 0.2 g 及び JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.2 g を少量の水で溶かし、水で 100 mL とする。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 肥料分析法(1992年版)の**7.1 B 1)**の標準ニクロム酸カリウム溶液(0.2 M(1/6 K₂Cr₂O₇)溶液)に対応

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) **ホットプレート**: 表面温度 250 °C まで調節できるもの。
- b) **試料分解フラスコ**⁽³⁾: 100 mL ほうけい酸ガラス製全量フラスコ(全高 180 mm、口径 13 mm)

注(3) 分解に使用する全量フラスコは試料分解フラスコとして区別し、他の用途に用いないようにする。

(4) **試験操作**

(4.1) **ニクロム酸酸化** 酸化は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 0.05 g を 0.1 mg の桁まではかりとり⁽⁴⁾、試料分解フラスコに入れる。
- b) ニクロム酸カリウム-硫酸溶液 25 mL を加える。
- c) 200 °C のホットプレート上で有機物が完全に分解するまで加熱する⁽⁵⁾。
- d) 速やかに冷却した後、水を加えて 100 mL に定容し、試料溶液とする。
- e) 空試験として、別の試料分解フラスコを用いて **b)** 及び **d)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(4) 有機炭素(O-C)として 28 mg 程度まで。

- (5) 沸騰してから、1 時間以上加熱する。

備考 1. 分析試料は、**2.3.3 粉砕**の**(3.1)**の操作において目開き 500 μm のふるいを全量通過するまで粉砕機で粉砕して調製した分析用試料又は **2.3.3 粉砕**の**備考 1**により調製した分析用試料から採取する。

(4.2) **測定** 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の 20 mL を 100 mL 三角フラスコにとる。
- b) ニクロム酸イオンの褐色が試料溶液からほぼ消失するまで 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液を滴加する。
- c) N-フェニルアントラニル酸溶液約 0.25 mL を加え⁽⁶⁾、溶液の色が暗赤紫色から青緑色になるまで 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液で滴定する。
- d) 空試験溶液 20 mL を 100 mL 三角フラスコに入れ、**b)~c)**の操作を実施し、滴定する。
- e) 次の式によって分析試料中の有機炭素(O-C)を算出する。

分析試料中の有機炭素(%(質量分率))

$$= (V_4 - V_5) \times C \times f \times (12.011/4) / W_2 \times (100/1000) \times (V_6 / V_7)$$

$$= (V_4 - V_5) \times f \times (12.011/40) / W_2$$

V_4 : 空試験溶液の滴定に要した 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の容量(mL)

V_5 : 試料溶液の滴定に要した 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の容量(mL)

C : 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の設定濃度(0.2 mol/L)

f : 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液のファクター

V_6 : **(4.1 d)**における試料溶液及び空試験溶液の定容量(100 mL)

V_1 : (4.2 a) 及び(4.2 d)において滴定に供した試料溶液及び空試験溶液の分取量(20 mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

注(6) 1 mL~2 mL 駒込ピペットで5滴程度。試料溶液と空試験溶液は同じ量を加える。

備考2. 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1に示す。

なお、この試験法の定量下限は1.5%(質量分率)程度と推定された。

表1 肥料認証標準物質の有機炭素の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準 物質の名称	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)	s_R ⁸⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁹⁾ (%)
FAMIC-C-12	12(0)	20.2	0.4	2.0	0.5	2.3	0.6	3.1

1) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)

2) 平均値(有効試験室数×試験日数(2)×併行試験数(3))

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

8) 室間再現標準偏差

9) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 白井裕治, 関根優子, 廣井利明: 汚泥肥料及びたい肥中の有機炭素試験法の妥当性確認, 肥料研究報告, 3, 117~122 (2010)

- (5) 有機炭素試験法フローシート 汚泥肥料、堆肥等中の有機炭素試験法のフローシートを次に示す。

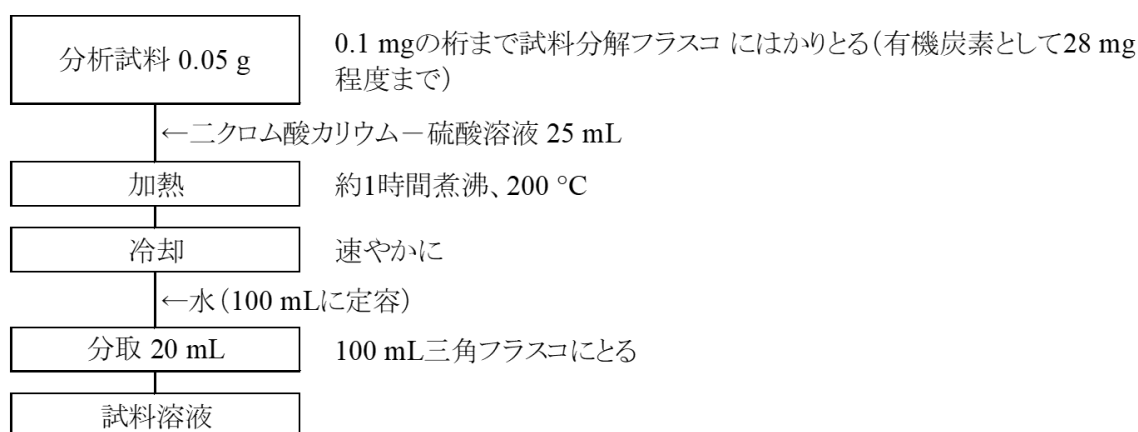


図1 汚泥肥料、堆肥等中の有機炭素試験法フローシート(二クロム酸酸化操作)

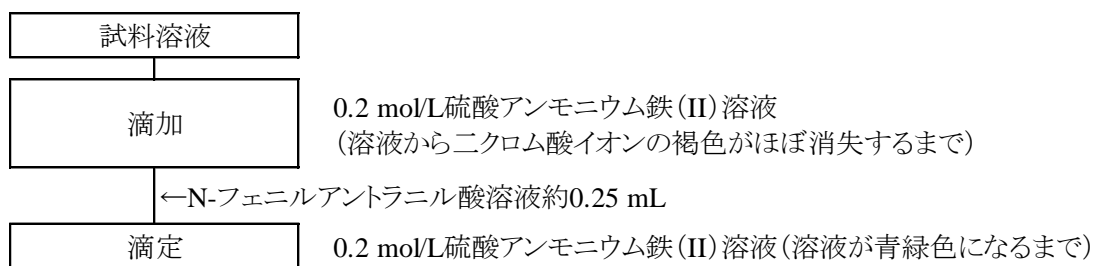


図2 汚泥肥料、堆肥等中の有機炭素試験法フローシート(測定操作)

4.11.1.b 燃焼法

(1) 概要

この試験法は堆肥及び汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.11.1.b-2017 又は O-C.b-1 とする。

分析試料に塩酸(1+3)を滴加し無機炭素を二酸化炭素として揮発させた後、燃焼法全窒素全炭素測定装置を用いて炭素化合物を熱分解し、発生した二酸化炭素ガスを熱伝導度検出器で測定し、分析試料中の有機炭素(O-C)を求める。なお、この試験法の性能は備考 4 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) 海砂： 粒径 425 μm～850 μm のもの。
- b) 塩酸： JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

備考 1. 海砂(粒径 425 μm～850 μm)は富士フイルム和光純薬及び米山薬品工業より市販されている。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **燃焼法全窒素全炭素測定装置**： 燃焼法(改良デュマ法)の原理に基づいて構成された全窒素全炭素測定装置。
 - 1) 燃焼法全窒素全炭素測定装置⁽¹⁾を作動し、安定した指示値が得られるように調整する。
 - ① 燃焼ガス： 純度 99.99 % (体積分率) 以上の酸素
 - ② キャリヤーガス： 純度 99.99 % (体積分率) 以上の機器メーカーが推奨するガス(例としてヘリウム、アルゴン等)
- b) **ホットプレート**： 表面温度 250 °C まで調節できるもの。
- c) **乾燥器**： 105 °C±2 °C に調節できるもの。

注(1) 装置のプログラム及びパラメーターの設定は、使用する燃焼法全窒素全炭素測定装置の仕様及び操作方法による。

(4) **試験操作** 測定は、次のとおり行う。ただし、予め分析試料を用いて 4.11.1.a に従って求めた有機炭素の測定値との差がないことを確認する。

(4.1) 塩酸処理

- a) 分析試料 0.05 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、燃焼用容器に入れる。
- b) 分析試料を海砂 0.2 g 程度で覆い、数滴の水を滴加して分析試料を潤す。
- c) 塩酸(1+3) 0.5 mL～0.7 mL を少しずつ滴加⁽²⁾した後、水 0.3 mL 程度を滴加する⁽³⁾⁽⁴⁾。
- d) 燃焼用容器を 100 °C のホットプレート上で 90 分間加熱し、乾固させる。
- e) 燃焼用容器を 105 °C±2 °C の乾燥器に入れ、30 分加熱乾燥する⁽⁵⁾。
- f) 加熱後、放冷して測定用試料とする。

注(2) 塩酸(1+3)添加量は目安であり、分析試料全体に塩酸を接触させればよい。発泡する場合は少時静置する。

- (3) 容器の大きさにより水を加えなくてもよい場合がある。
- (4) 燃焼用容器を静かに揺すって分析試料を完全に塩酸と接触させる。
- (5) 塩酸を完全に除去する。

備考 2. 分析試料は、2.3.3 粉碎の(3.1)の操作において目開き 500 μm のふるいを全量通過するまで粉碎機で粉碎して調製した分析用試料又は 2.3.3 粉碎の備考 1 により調製した分析用試料から採取する。

備考 3. d)の操作において、試験紙等で塩化水素の揮発が認められない等の塩酸が完全に除去されたことを確認できた場合は、e)の操作を省略することができる。

(4.2) **測定** 具体的な測定操作は、測定に使用する燃焼法全窒素全炭素燃焼装置の操作方法による。

a) **燃焼法全窒素全炭素測定装置の測定条件** 燃焼法全窒素全炭素測定装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

燃焼温度：870 $^{\circ}\text{C}$ 以上

b) **検量線の作成**

- 1) 燃焼法全窒素全炭素測定装置を作動⁽¹⁾し、安定した指示値が得られるように調整する。
- 2) 検量線用標準品⁽⁶⁾の一定量を 0.1 mg の桁まで燃焼用容器にはかりとる。
- 3) 燃焼用容器を燃焼法全窒素全炭素測定装置に挿入し、指示値を読み取る。
- 4) 別の空試験用の燃焼用容器について、3)の操作を行い、指示値を読み取る。
- 5) 検量線用標準品及び検量線用空試験の炭素量と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 測定用試料の入った燃焼用容器を燃焼法全窒素全炭素測定装置に挿入し、指示値を読み取る。
- 2) 検量線から炭素量を求め、分析試料中の有機炭素量を算出する。

注(6) 検量線用標準品：使用する燃焼法全窒素全炭素測定装置で推奨する純度の試薬(例：DL-アスパラギン酸(純度 99 % (質量分率)以上)、EDTA(純度 99 % (質量分率)以上)、馬尿酸(純度 98 % (質量分率)以上))

備考 4. 真度の評価のため、汚泥肥料及び堆肥(合計 25 点)を用いて燃焼法の測定値(y_i : 0.21 % (質量分率)~45.40 % (質量分率))及び二クロム酸酸化法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=0.004+1.009x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。

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。

なお、この試験法の定量下限は 0.05 % (質量分率)程度と推定された。

表1 有機炭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⁾ (%)
し尿汚泥肥料	8(1)	34.96	0.07	0.2	0.62	1.8
工業汚泥肥料	8(1)	15.13	0.20	1.3	0.42	2.8
焼成汚泥肥料	9(0)	9.45	0.17	1.8	0.38	4.0
汚泥発酵肥料	9(0)	38.20	0.27	0.7	0.73	1.9
堆肥	9(0)	20.50	0.76	3.7	0.94	4.6

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) 矢野愛子, 秋元里乃, 白井裕治: 燃焼法による汚泥肥料及び堆肥中の有機炭素の測定, 肥料研究報告, 6, 9~19 (2013)
- 2) 矢野愛子, 白井裕治: 燃焼法による汚泥肥料及び堆肥中の有機炭素の測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, 7, 22~27 (2014)

(5) **有機炭素試験法フローシート** 堆肥及び汚泥肥料中の有機炭素試験法のフローシートを次に示す。

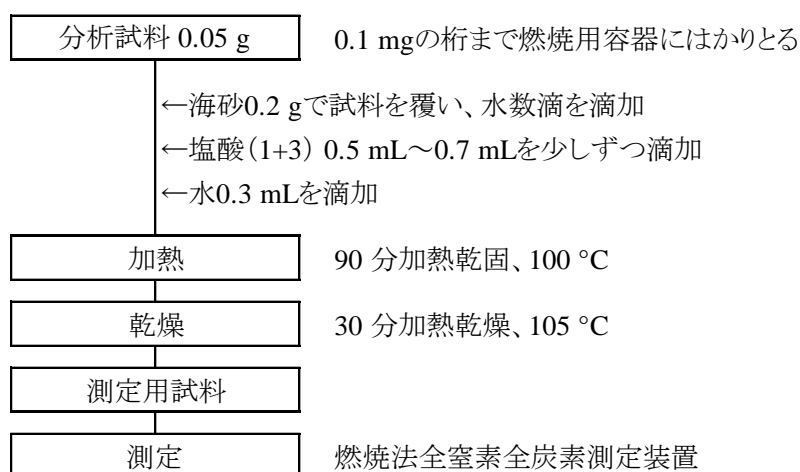
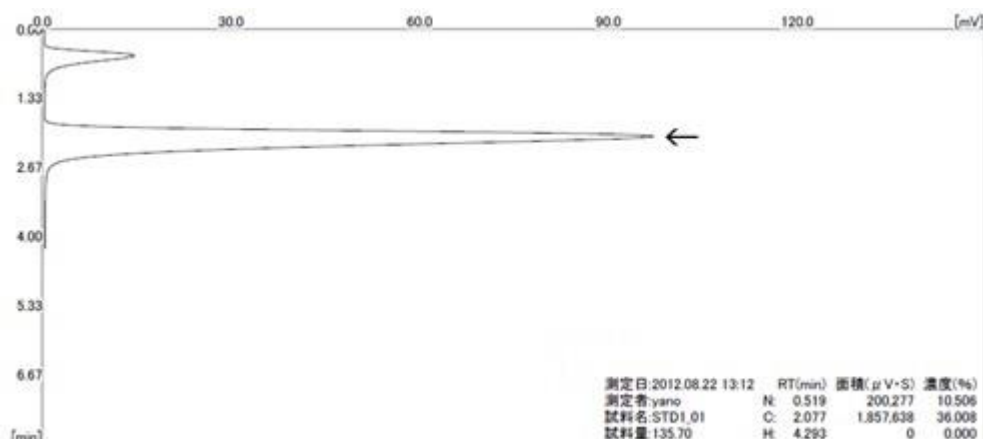
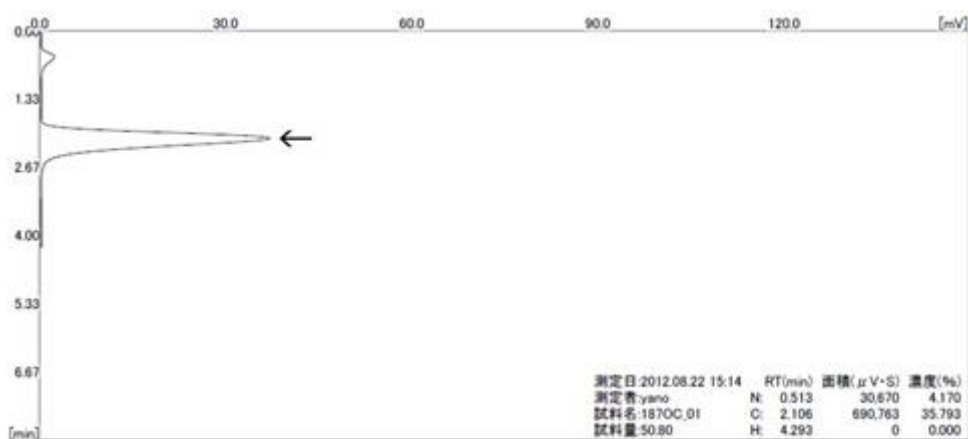


図 燃焼法による有機炭素試験法フローシート

参考 検量線用標準品及び分析試料のクロマトグラムを次に示す。



1) 検量線用標準品(DL-アスパラギン酸)中の炭素全量



2) 分析試料(汚泥肥料)中の有機炭素量

参考図 炭素量のクロマトグラム例

燃焼法全窒素全炭素測定装置の測定条件

燃焼ガス: 高純度酸素、純度 99.999 95 % (体積分率) 以上、流量 200 mL/min

キャリアーガス: 高純度ヘリウム、純度 99.9999 % (体積分率) 以上、流量 80 mL/min

分離カラム: シリカゲル系ステンレスカラム(長さ 1 m)

検出部: 熱伝導度検出器(TCD)

測定サイクル: パージ時間 60 秒、循環燃焼時間 300 秒、計測時間 270 秒

検出器電流値: 160 mA

温度条件: 反応炉温度: 870 °C

還元炉温度: 600 °C

カラム槽温度: 70 °C

検出器温度: 100 °C

4.11.2 炭素窒素比

4.11.2.a 有機炭素及び窒素全量による算出

(1) 概要

この試験法は堆肥及び汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type A (Def-C)であり、その記号は 4.11.2.a-2017 又は C/N.a-1 とする。

4.11.1 で求めた有機炭素量を 4.1.1 で求めた窒素全量で除して炭素窒素比(CN 比)を算出する。

(2) 炭素窒素比の計算

a) 次の式によって分析用試料中の炭素窒素比(CN 比)を算出する。

分析用試料中の炭素窒素比

$$=O-C/T-N$$

O-C: 4.11.1 で求めた分析試料中の有機炭素量(%(質量分率))⁽¹⁾

T-N: 4.1.1 で求めた分析試料中の窒素全量(%(質量分率))⁽¹⁾

注(1) O-C 及び T-N は数値の丸めを実施しない生データを用いる。

4.12 硫黄

4.12.1 硫黄分全量

4.12.1.a 過マンガン酸カリウム法

(1) 概要

この試験法は硫黄及びその化合物のうち硫酸第一鉄(硫酸鉄(II) (FeSO_4))を主体とする肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.12.1.a-2017 又は T-S.a-1 とする。

分析試料を水及び希硫酸に溶かし、りん酸を加えた後、硫酸鉄(II) (FeSO_4)を過マンガン酸カリウム溶液で酸化還元滴定し、分析試料中の硫黄分全量(T-SO₃)を求める。なお、この試験法の性能は備考 1 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: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) りん酸: JIS K 9005 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液: JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム 3.16 g を水約 800 mL に溶かして煮沸し、水を加えて 1000 mL とし 1 日間～2 日間放置する。更に、漏斗型ガラスろ過器(G4)でろ過して着色瓶に貯蔵する。又は市販の同等の品質の試薬(容量分析用)。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のしゅう酸ナトリウムを 200 °C で 1 時間乾燥させデシケーター中で放冷した後、約 0.3 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。煮沸してから 25 °C～30 °C に冷却した硫酸(1+20)約 250 mL を加えて溶かす。これに 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液約 40 mL をゆっくりかき混ぜながら約 1 分間かけて加える。過マンガン酸カリウム溶液の紅色が消えてから 55 °C～60 °C に加温する。温度を保ちながら 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液で滴定を行い、溶液の色が薄い紅色となるまで滴定する⁽¹⁾。次の式によって 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液のファクターを算出する。

$$\begin{aligned} &0.02 \text{ mol/L 過マンガン酸カリウム溶液のファクター } (f) \\ &= W_1 \times (A/100) \times ((2/5)/133.999) \times ((1000/V_1)/C) \\ &= W_1 \times (A/V_1) \times 1.4925 \end{aligned}$$

W_1 : 採取したしゅう酸ナトリウムの質量(g)

A : 採取したしゅう酸ナトリウムの純度(%(質量分率))

V_1 : 滴定に要した 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の容量(mL)

C : 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液

注(1) 終点は、溶液の色が着色して 30 秒間保つ点とする。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) マグネチックスターラー

(4) 試験操作

(4.1) 測定 測定は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 0.5 g～1 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、200 mL トールビーカーに入れる。
- b) 水約 50 mL 及び硫酸(1+5)約 15 mL を加え、マグネチックスターラーでかき混ぜて溶かす。
- c) 直ちにりん酸約 1 mL を加えた後、溶液の色が薄い紅色となるまで 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液で滴定する⁽²⁾。
- d) 空試験として、別の 200 mL トールビーカーを用いて b)～c) の操作を実施し、滴定する⁽²⁾。
- e) 次の式によって分析試料中の硫黄分全量(T-SO₃)を算出する。

$$\begin{aligned} \text{硫黄分全量}(\%(\text{質量分率})) &= (5 \times 0.02 \times f \times (V_2 - V_3) / 1000 \times 80.064) / W_2 \times 100 \\ &= (f \times (V_2 - V_3)) / W_2 \times 0.80064 \end{aligned}$$

W_2 : 採取した分析試料の質量(g)

V_2 : 滴定に要した 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の容量(mL)

V_3 : 空試験の滴定に要した 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の容量(mL)

f : 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液のファクター

注(2) 褐色ビュレットを用いて滴定する。

備考 1. 試薬(硫酸第一鉄七水和物)を用いて回収試験を実施した結果、硫黄分全量(T-SO₃)として 29.1 % (質量分率)で、理論値に対する回収率は 101.0 %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) 杉村 靖, 井塚進次郎: 硫黄化合物肥料中の硫黄分全量測定, 肥料研究報告, **3**, 25~29 (2010)
- 2) JIS K 8978: 硫酸鉄(II)七水和物(試薬) (2008)

(5) **硫黄分全量試験法フローシート** 硫酸第一鉄を主体とする肥料中の硫黄分全量試験法のフローシートを次に示す。

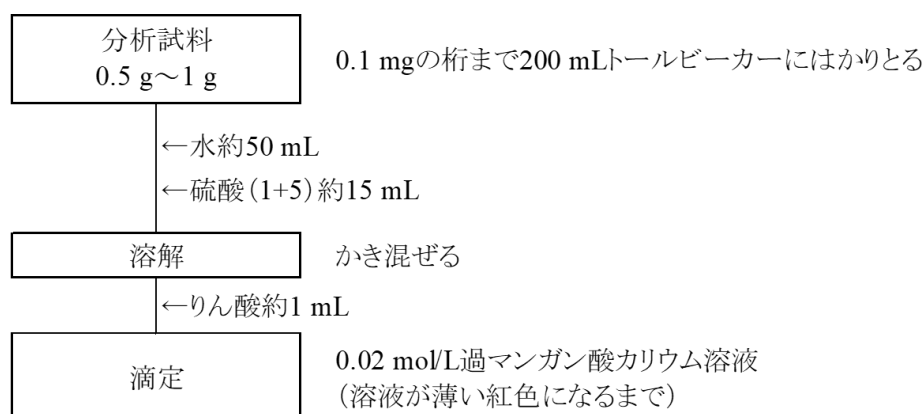


図 硫黄分全量試験法フローシート(原料:硫酸第一鉄)

4.12.1.b 塩化バリウム重量法

(1) 概要

この試験法は硫黄及びその化合物のうち硫黄又は硫酸を主体とする肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.12.1.b-2017 又は T-S.b-1 とする。

分析試料を水酸化カリウム・エタノール溶液に溶かし、更に過酸化水素を加えて酸化し、塩化バリウムと反応して生ずる硫酸バリウム(BaSO_4)の質量を測定し、分析試料中の硫黄分全量(T-SO₃)を求める。なお、この試験法の性能は備考 1 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **水酸化カリウム・エタノール溶液**: JIS K 8574 に規定する水酸化カリウム 10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 50 mL に溶かし、さらに水 50 mL を加える。
- b) **過酸化水素**: JIS K 8230 に規定する特級(30%(質量分率))又は同等の品質の試薬。
- c) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- d) **硝酸**: JIS K 8541 に規定する特級(HNO_3 60%(質量分率))又は同等の品質の試薬。
- e) **塩化バリウム溶液**⁽¹⁾: JIS K 8155 に規定する塩化バリウム二水和物 100 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- f) **硝酸銀溶液(2 g/100 mL)**: JIS K 8550 に規定する硝酸銀 2 g を水に溶かして 100 mL とする。
- g) **フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)**: JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 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) **ホットプレート**: 表面温度 250 °C まで調節できるもの。
- b) **水浴**: 80 °C~90 °C に調節できるもの。
- c) **ろつぼ**: 磁器ろつぼ又は白金ろつぼを予め 800 °C の電気炉で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 0.1 mg の桁まで測定しておく。
- d) **乾燥器**: 110 °C~120 °C に調節できるもの。
- e) **電気炉**: 800 °C±5 °C に調節できるもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う⁽²⁾。

- a) 分析試料 1 g~5 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、200 mL トールビーカーに入れる。
- b) 水酸化カリウム・エタノール溶液約 50 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱して煮沸する⁽³⁾。
- c) 放冷した後、水で 250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し⁽⁴⁾、試料溶液とする。

注(2) 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している場合は、抽出を省略する。

(3) 硫黄分が溶解するまで。材料等が溶解しない場合は、約 5 分間。

(4) 全て溶解している場合は、d) の操作を省略する。

(4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(SO₃として 30 mg～170 mg 程度)を 300 mL トールビーカーにとる⁽⁵⁾。
- b) 水約 50 mL 及び過酸化水素約 5 mL を加え、80 °C～90 °C の水浴上で時々かき混ぜながら約 1 時間加熱する⁽⁶⁾。
- c) 放冷後、フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)を 1 滴～2 滴を加え⁽⁷⁾、溶液の色が消失するまで塩酸(2+1)を加える⁽⁸⁾。
- d) 更に塩酸(2+1)約 1 mL を加え、水を加えて約 100 mL とし、ホットプレート上で加熱し、約 5 分間煮沸する。
- e) 直ちに、80 °C～90 °C の水浴上で熱塩化バリウム溶液⁽⁹⁾約 6 mL を混ぜながら加える⁽¹⁰⁾。
- f) 数分放置した⁽¹¹⁾後、熱塩化バリウム溶液を数滴加え、新たな硫酸バリウムの沈殿が生じないことを確認する。
- g) 更に、熱塩化バリウム溶液(100 g/L)約 2 mL をかき混ぜながら加える⁽¹²⁾。
- h) 80 °C～90 °C の水浴上で約 2 時間加熱した後、水浴の熱源を止め、4 時間以上かけて放冷する⁽⁶⁾。
- i) ろ紙(5 種 C)でろ過し、容器を水で洗浄して沈殿を全てろ紙上に移し入れる。
- j) 沈殿及びろ紙を(5 種 C)水で数回洗浄する⁽¹³⁾。
- k) 沈殿をろ紙ごとろつぼに入れる。
- l) ろつぼを乾燥器に入れ、110 °C～120 °C で 1 時間乾燥する。
- m) 放冷後、ろつぼを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽¹⁴⁾。
- n) 800 °C±5 °C で 2 時間強熱する⁽¹⁴⁾。
- o) 強熱後⁽¹⁵⁾、ろつぼをデシケーターに移して放冷する⁽¹⁶⁾。
- p) ろつぼの質量を 0.1 mg の桁まで測定する。
- q) 次の式によって分析試料中の硫黄分全量(T-SO₃)を算出する。

$$\begin{aligned} \text{硫黄分全量}(\%(\text{質量分率})) &= (A \times 0.343) / (W \times V_2 / V_1) \times 100 \\ &= 34.3 \times A \times V_1 / (W \times V_2) \end{aligned}$$

A: p)における沈殿の質量(g)

W: 分析試料の質量(g)

V₁: 試料溶液の定容量(mL)

V₂: 試料溶液の分取量(mL)

注(5) 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している分析試料の場合は、分析試料 1 g～5 g を 0.1 mg の桁まではかりとる。

(6) 操作終了後に中断することができる。

(7) 中和は pH 計を用いてもよい。

(8) 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している分析試料の場合は、c) の操作を省略する。

(9) 水浴上で 70 °C～80 °C に加温しておいたもの。

(10) 1 滴ずつ滴加する。

(11) 沈殿が沈降するまで。

- (12) 塩化バリウム溶液をわずかに過剰に添加して、硫酸バリウムの溶解度を減少させる。
- (13) 沈殿物の洗浄は、洗液約 20 mL に硝酸(1+2)約 5 mL 及び硝酸銀溶液(2 g/100 mL)約 1 mL を加えたときに白濁しなくなるまで行う。
- (14) 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 800 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。
- (15) るつぼの破損を防止するため、電気炉温度が 200 °C 以下になるまで電気炉中で緩やかに放冷するとよい。
- (16) デシケーター内での放冷の時間は一定とする。磁器るつぼの場合は、45～60 分程度。

備考 1. 材料を含まない硫黄単体の肥料(2 点)を用いて試験した結果、硫黄分全量(T-SO₃)の定量値は理論値に対して 99.9 %～100.1 %であった。

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。

なお、この試験法の定量下限は、0.4 % (質量分率)程度と推定された。

表1 塩化バリウム重量法による硫黄分全量の共同試験の解析結果(硫黄(S)として解析)

試料	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ⁸⁾	平均値 ³⁾ (%) ⁸⁾	s_r ⁴⁾ (%) ⁸⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ⁸⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
硫黄資材 a	8(2)	8.32	3.33	0.02	0.7	0.05	1.4
硫黄資材 b	10(0)	12.71	5.09	0.03	0.6	0.14	2.8
硫黄資材 c	9(1)	247.6	99.17	0.24	0.2	1.39	1.4
硫黄資材 d	8(2)	245.6	98.37	0.18	0.2	0.30	0.3
硫酸資材 e	8(2)	1.41	0.564	0.002	0.4	0.003	0.6
硫酸資材 f	9(1)	2.89	1.157	0.001	0.1	0.010	0.9

1) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)

2) 三酸化硫黄(SO₃)としての総平均値(n =有効試験室数×繰り返し数(2))

3) 注記2)の総平均値を2.4969で除した硫黄(S)としての総平均値

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

8) 質量分率

参考文献

- 1) JIS K 8088: 硫黄(試薬) (2010)
- 2) JIS M 8217: 鉄鉱石—硫黄定量方法 (1994)
- 3) 関東化学株式会社編: 試薬に学ぶ化学分析技術 現場で役立つ基礎技術と知識, p.112～120 (2009)
- 4) 杉村 靖: 硫黄及び硫黄化合物を含む肥料中の硫黄分全量測定 —重量法の適用—, 肥料研究報告, 4, 9～15 (2011)
- 5) 阿部 進, 鈴木知華, 白井裕治: 硫黄分全量試験法 —共同試験成績—, 肥料研究報告, 7, 28～35 (2014)

(5) **硫黄分全量試験法フローシート** 硫黄及び硫酸を主体とする肥料中の硫黄分全量試験法のフローシートを次に示す。

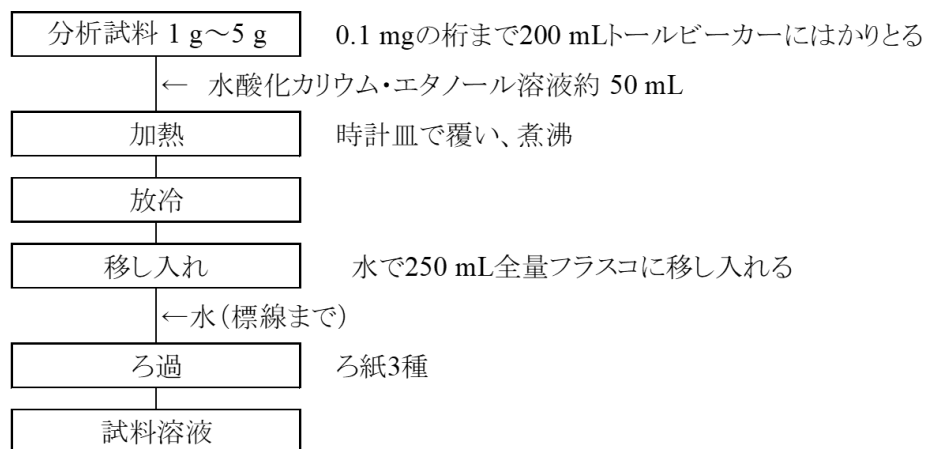


図1 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート(抽出操作)

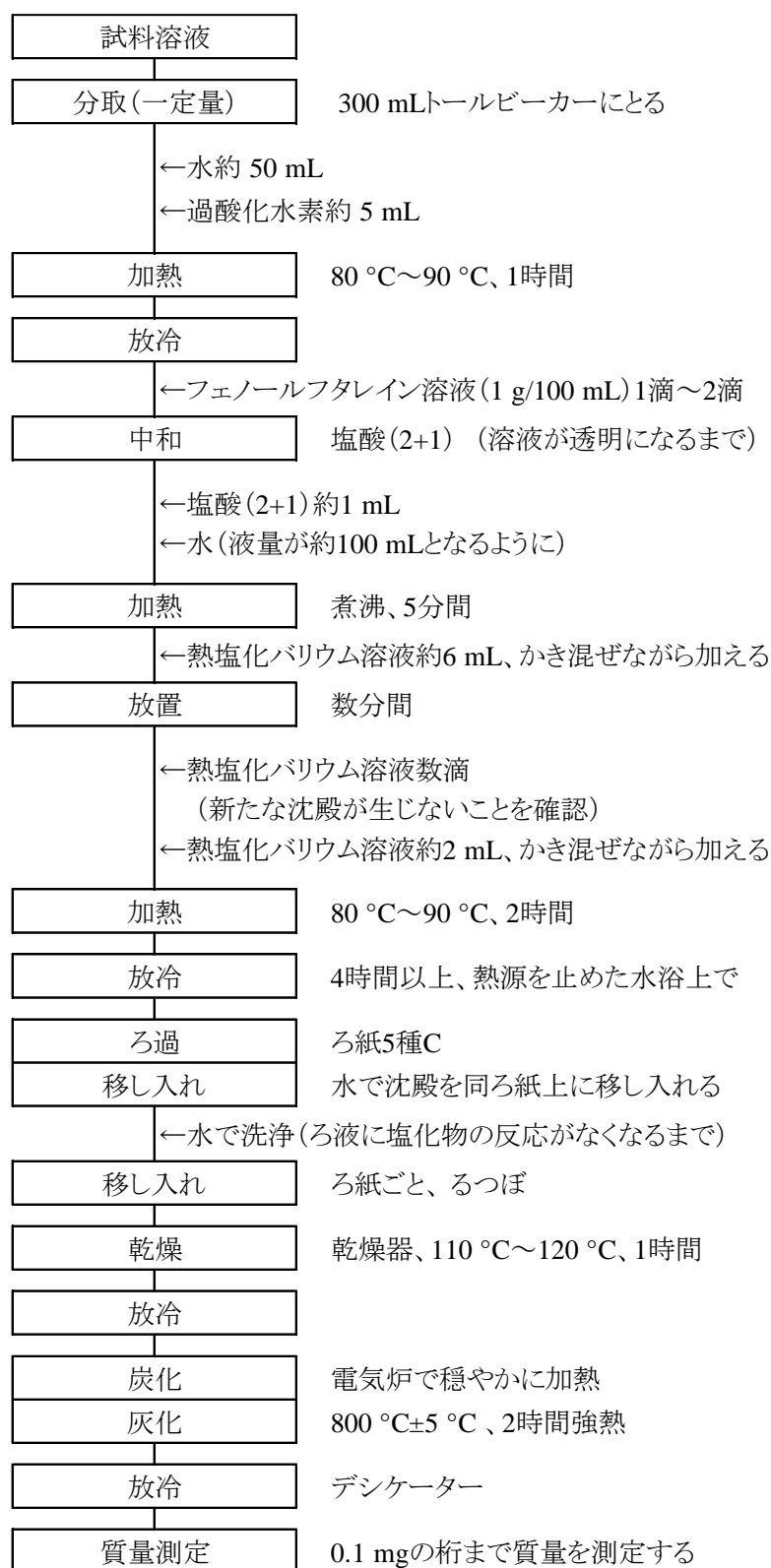


図2 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート(測定操作)

4.12.1.c 透過光測定法

(1) 概要

この試験法は硫黄及びその化合物のうち硫黄又は硫酸を主体とする肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.12.1.c-2017 又は T-S.c-1 とする。

分析試料を水酸化カリウム・エタノール溶液に溶かしさらに過酸化水素を加え酸化し、塩化バリウムと反応して生じる硫酸バリウム(BaSO_4)の懸濁液の透過光の強度を吸光度として測定し、分析試料中の硫黄分全量(T-SO₃)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 試薬は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 水酸化カリウム・エタノール溶液: JIS K 8574 に規定する水酸化カリウム 10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 50 mL に溶かし、さらに水 50 mL を加える。
- c) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級(H_2O_2 30 % (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- d) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) グリセリン・エタノール溶液(1+1): JIS K 8295 に規定するグリセリン 250 mL に JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 250 mL を加える。
- f) 塩化ナトリウム溶液⁽¹⁾: JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム 240 g を JIS K 8180 に規定する塩酸 20 mL を含む水に溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。
- g) 塩化バリウム: JIS K 8155 に規定する塩化バリウム二水和物をふるい分け、粒子径 500 μm ~ 710 μm の間に入る大きさのもの。
- h) 硫酸塩標準液(SO_3 2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$)⁽¹⁾: JIS K 8962 に規定する硫酸カリウムをあらかじめ 800 °C で恒量となるまで加熱し、デンケーター中で放冷した後、4.3531 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。
- i) 硫酸塩標準液(SO_3 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ~ 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$): 硫酸塩標準液(SO_3 2000 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 2 mL ~ 10 mL を 200 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで水を加える。
- j) フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL): JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 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) 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。
- b) 水浴: 30 °C \pm 2 °C、80 °C ~ 90 °C に調節できるもの。
- c) マグネチックスターラー
- d) 分光光度計: JIS K 0115 に規定する分光光度計。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う⁽²⁾。

- a) 分析試料 1 g ~ 2 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、200 mL トールビーカーに入れる。
- b) 水酸化カリウム・エタノール溶液約 50 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱して煮沸する⁽³⁾。

- c) 放冷後、水で 250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し⁽⁴⁾、抽出液とする。

注(2) 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している場合は、抽出を省略する。

(3) 硫黄分が溶解するまで。材料等が溶解しない場合は、約 5 分間。

(4) 全て溶解している場合は、**d)**の操作を省略する。

(4.2) 酸化 酸化は、次のとおり行う。

- a) 抽出液の一定量(SO₃として 5 mg~200 mg の量)を 300 mL トールビーカーにとる⁽⁵⁾。
- b) 水約 50 mL 及び過酸化水素約 5 mL を加え、80 °C~90 °C の水浴上で時々かき混ぜながら約 1 時間加熱する⁽⁶⁾。
- c) 放冷後、フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)を 1 滴~2 滴を加え⁽⁷⁾、溶液の色が消失するまで塩酸(2+1)を加える⁽⁸⁾。
- d) 放冷後、200 mL 全量フラスコに水で移し入れ、標線まで水を加える。
- e) 0.3 μm のガラスろ紙でろ過する。

注(5) 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している分析試料の場合は、分析試料 1 g~5 g を 0.1 mg の桁まではかりとる。

(6) 操作終了後に中断することができる。

(7) 中和は pH 計を用いてもよい。

(8) 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している分析試料の場合は、**c)**の操作を省略する。

(4.3) 沈殿生成 沈殿生成は、次のとおり行う。

- a) ろ液 50 mL を 100 mL ネジロ三角フラスコにとる。
- b) ネジロ三角フラスコにグリセリン・エタノール溶液(1+1)約 10 mL 及び塩化ナトリウム溶液約 5 mL を加える。
- c) 30 °C±2 °C の水浴上で加温する。
- d) 加温後、塩化バリウム 0.30 g を加え、マグネチックスターラーで約 2 分間かき混ぜる。
- e) 30 °C±2 °C の水浴上で約 4 分間加温する。
- f) 加温後、マグネチックスターラーで約 3 分間かき混ぜて試料溶液とする。
- g) 空試験として、別の 100 mL ネジロ三角フラスコを用いて **a)~c)**及び **f)**の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

(4.4) 測定 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

a) **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長： 450 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 硫酸塩標準液(SO₃ 20 μg/mL~100 μg/mL) 50 mL をそれぞれ 100 mL ネジロ三角フラスコにとり、**(4.3) b)~f)**の操作を行って SO₃ 1 mg/65 mL~5 mg/65 mL の検量線用硫酸塩標準液とする。
- 2) 別の 100 mL ネジロ三角フラスコに水 50 mL をとり、**1)**と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。

- 3) 検量線用空試験液を対照として検量線用硫酸塩標準液の波長 450 nm の吸光度を測定する⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。
- 4) 検量線用硫酸塩標準液の硫酸塩濃度と吸光度との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液について、b)3)と同様の操作を行って吸光度を測定する。
- 2) 空試験溶液を1)と同様に操作して吸光度を読み取り、試料溶液について得た吸光度を補正する。
- 3) 検量線から硫酸塩(SO₃)量を求め、分析試料中の硫黄分全量(T-SO₃)を算出する。

注(9) 硫酸バリウムは沈殿しやすいため、かき混ぜ後直ちに測定する。

(10) 自動試料導入装置を付属しているものがよい。

備考 1. 直線性を有する検量線の範囲は SO₃ 1 mg/65 mL～5 mg/65 mL であり、原点付近を通過しない。

備考 2. 材料を含まない硫黄単体の肥料(2点)を用いて試験した結果、硫黄分全量(T-SO₃)の定量値は理論値に対して 98.4%～99.4%であった。

なお、この試験法の定量下限は、1%(質量分率)程度と推定された。

参考文献

- 1) JIS K 8001: 試薬試験方法通則 (2009)
- 2) JIS K 8088: 硫黄(試薬) (2010)
- 3) 日本下水道協会: 下水汚泥分析方法 -2007年版-, p132~134, 東京 (2007)
- 4) 関東化学株式会社編: 試薬に学ぶ化学分析技術 現場で役立つ基礎技術と知識, p131~135 (2009)
- 5) 杉村 靖: 硫黄及び硫黄化合物を含む肥料中の硫黄分全量測定 -透過光測定法の適用-, 肥料研究報告, 6, 20~26 (2013)

- (5) 硫黄分全量試験法フローシート 硫黄及び硫酸を主体とする肥料中の硫黄分全量試験法のフローシートを次に示す。

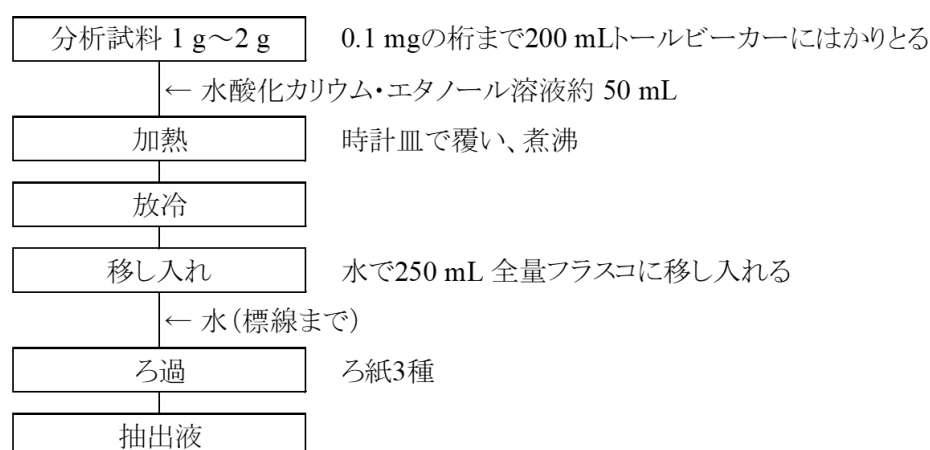


図1 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート(抽出操作)

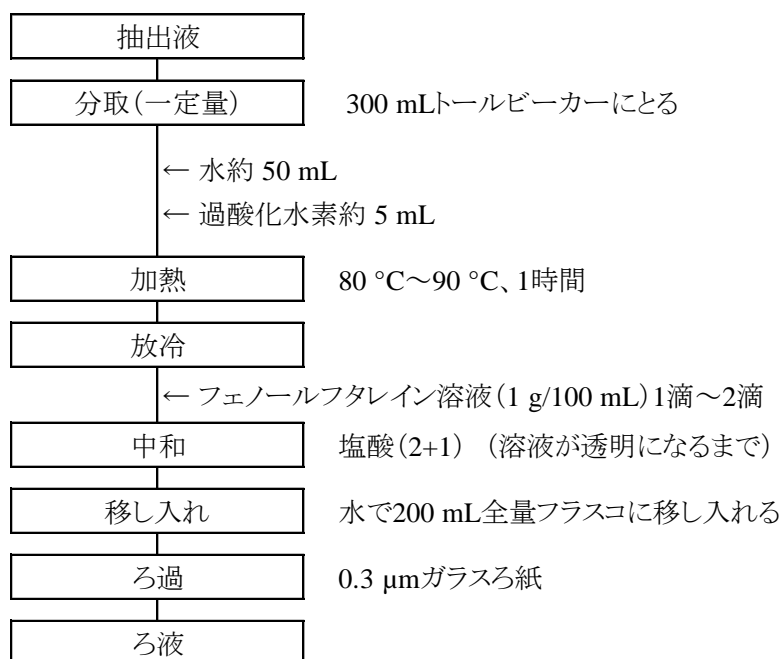


図2 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート(酸化操作)

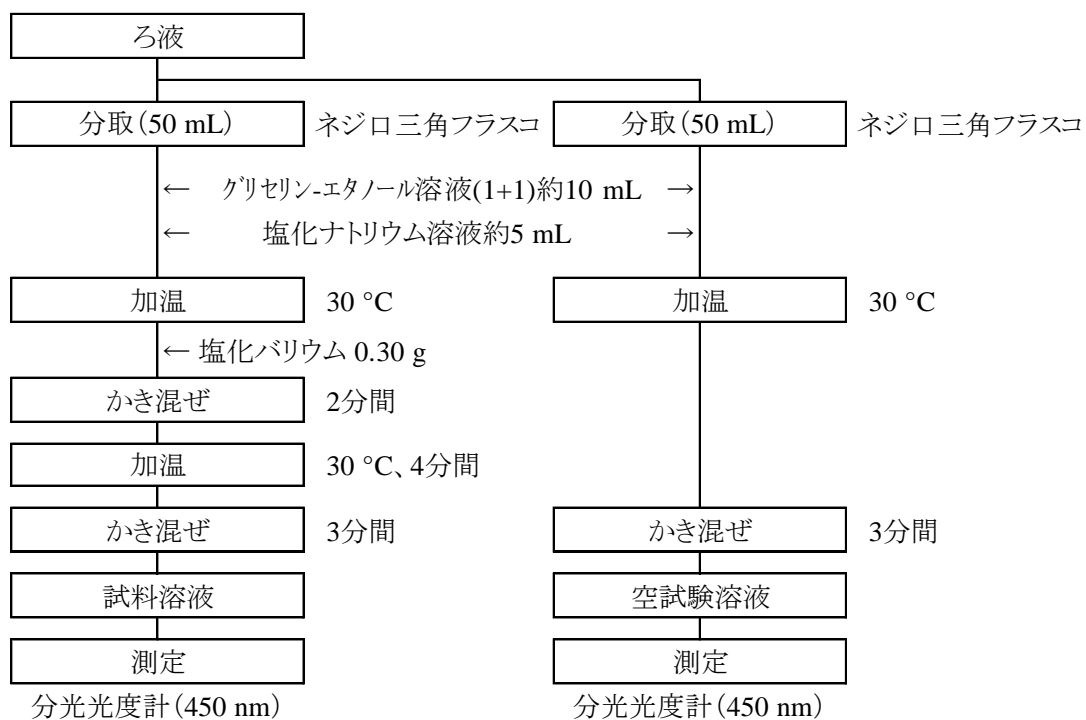


図3 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート(沈殿生成及び測定操作)

4.12.2 可溶性硫黄

4.12.2.a イオンクロマトグラフ法

(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 4.12.2.a-2021 又は S-S.a-2 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加えて硫酸イオンを抽出し、イオンクロマトグラフ(IC)に導入し、イオン交換カラムで分離した後、電気伝導度検出器で測定し、分析試料中の硫酸イオン(SO_4^{2-})を求め、塩酸(1+23)可溶性硫黄(可溶性硫黄(S-S))を算出する。なお、この試験法の性能は備考 6 に示す。また、使用するカラムや測定条件及び IC クロマトグラムの一列を附属書 D1 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) 炭酸ナトリウム: JIS K 8625 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) 炭酸水素ナトリウム: JIS K 8622 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- d) 溶離液⁽¹⁾: 使用するカラムに対応した組成の溶離液を調製する。イオンクロマトグラフの溶離液に使用する場合は、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。
- e) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- f) 硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 1000 $\mu\text{g/mL}$): 国家計量標準にトレーサブルな硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 1000 $\mu\text{g/mL}$)。
- g) 硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 50 $\mu\text{g/mL}$)⁽¹⁾: 硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 1000 $\mu\text{g/mL}$)の一定量を全量フラスコにとり、標線まで水を加える。
- h) 検量線用硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 2 $\mu\text{g/mL}$ ~5 $\mu\text{g/mL}$)⁽¹⁾: 硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 50 $\mu\text{g/mL}$)4 mL~10 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。
- i) 検量線用硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 0.2 $\mu\text{g/mL}$ ~1 $\mu\text{g/mL}$)⁽¹⁾: 検量線用硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 5 $\mu\text{g/mL}$)4 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。

備考 1. 溶離液には、炭酸塩緩衝液と水酸化物系溶液がある。炭酸ナトリウム 0.191 g 及び炭酸水素ナトリウム 0.143 g を水に溶かして 1000 mL 全量フラスコで調製した炭酸塩緩衝液は約 pH 10 となり、この炭酸塩緩衝液 1000 mL 中には炭酸ナトリウム 1.8 mmol 及び炭酸水素ナトリウム 1.7 mmol を含む。
また、溶離液自動調製システムを用いて溶離液を調製する方法もあり、使用する原液は EGC-KOH 等の名称で市販されている。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 垂直往復振り混ぜ機: 200 mL 共栓三角フラスコを毎分 300 往復(振幅 40 mm)で垂直往復振り混ぜさせられるもの。
- b) 遠心分離機: 1700×g で遠心分離可能なもの。
- c) イオンクロマトグラフ: JIS K 0127 に規定するイオンクロマトグラフで次の要件を満たすもの。
 - 1) カラム: 内径 4.0 mm 以上、長さ 7.5 mm 以上、粒径 3.5 μm 以上に第 4 級アンモニウム基、第 4 級アル

キルアミン類又は第4級アルカノールアミン類を結合したポリマー系粒子を充填したもの⁽³⁾。

- 2) **カラム槽**
- 3) **サプレッサー**: 陽イオン交換膜又は樹脂を用いたものであること。
- 4) **検出部**: 電気伝導度検出器。
- d) **メンブレンフィルター**: 孔径 0.45 μm 以下、親水性 PTFE 製

備考 2. 炭酸塩緩衝液を溶離液とするカラムは Shodex IC SI-90 4E、TSKgel SuperIC-Anion HS、PCI-205、IonPac AS22、Shim-pack IC-SA2 等の名称で、水酸化物系溶液を溶離液とするカラムは IonPac AS20 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、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。
- b) 塩酸(1+23) 100 mL を加え、垂直往復振り混ぜ機を用いて毎分 300 往復(振幅 40 mm)で約 10 分間振り混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液を 50 mL 共栓遠心沈殿管に 50 mL 程度とる⁽²⁾。
- d) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 10 分間遠心分離し⁽³⁾、上澄み液を抽出液とする。
- e) 抽出液の一定量をとって、溶離液又は水で 100 倍に希釈する⁽⁴⁾⁽⁵⁾。
- f) メンブレンフィルター(孔径 0.45 μm 以下)でろ過し、試料溶液とする。

注(2) ポリプロピレン製等の容器で測定に影響しないものを用いてもよい。

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

(4) 検量線を越える場合には 100 倍以上で希釈する。

(5) あらかじめ試料溶液がカラムの適用 pH 範囲内であることを確認すること。

備考 3. 溶離液に炭酸塩緩衝液を用いるカラムでは、適用 pH 範囲が限定されていることから、(4.1) e) の操作では溶離液を用いて希釈した方がよい。

備考 4. (4.1) f) の操作に代えて、希釈液を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管⁽⁴⁾に 1.5 mL 程度とり、遠心力 $8000 \times g$ ~ $10\,000 \times g$ で約 5 分間遠心分離し、上澄み液を試料溶液としてもよい。

(4.2) **測定** 測定は、サプレッサー法を用い JIS K 0127 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の操作方法による。

- a) **イオンクロマトグラフの測定条件**: 測定条件の一例を附属書 D1 の表 1 に示す。実際の測定条件は使用する機器やカラム等に合わせて附属書 D1 を参考に以下の項目を設定する。
 - 1) **カラム**: 第4級アンモニウム基、第4級アルキルアミン類又は第4級アルカノールアミン類を結合したポリマー系粒子を充填したイオン交換カラム
 - 2) **カラム槽温度**: 25 $^{\circ}\text{C}$ ~ 40 $^{\circ}\text{C}$
 - 3) **溶離液**: 炭酸塩緩衝液又は水酸化物系溶液
 - 4) **流量**: 0.8 mL/min ~ 1.5 mL/min

5) 検出器: 電気伝導度検出器

備考 5. カラム槽温度、溶離液、流量及び注入量等は使用するカラムの性能に合わせて設定する。

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用標準液 20 μL ⁽⁶⁾をイオン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、ピーク面積又はピーク高さを求める。
- 2) 各検量線用標準液の濃度と電気伝導度のピーク面積又はピーク高さとの検量線を作成する⁽⁷⁾。
検量線の作成は、試料の測定時に行う。

注(6) 注入量は使用するカラムに応じて変更する。

(7) 腐植酸加里肥料及びこれを含む肥料については測定条件によってピーク形状が変形している場合があるため、ピーク高さで算出すること。

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) ピーク面積又はピーク高さから検量線より硫酸イオン濃度を求め、分析試料中の硫酸イオン (SO_4^{2-}) を算出する⁽⁷⁾。
- 3) 次の式によって可溶性硫黄 (S-S) を算出する。

分析試料中の可溶性硫黄 (S-S) (%(質量分率))

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

$$=A \times 0.3338$$

A: 分析試料中の硫酸イオン (SO_4^{2-}) (%(質量分率))

MW_1 : 硫黄の原子量(32.066)

MW_2 : 硫酸イオンの分子量(96.063)

備考 6. 真度評価のため、硫酸アンモニア(1点)、硫酸グアニル尿素(1点)、過りん酸石灰(1点)、重過りん酸石灰(1点)、硫酸加里(1点)、化成肥料(1点)、硫酸苦土肥料(2点)、腐植酸苦土肥料(1点)、混合苦土肥料(1点)、硫酸マンガン肥料(1点)、指定配合肥料(1点)、石こう(1点)、10%調製試料(1点)を用いて塩酸(1+23)で抽出した本法(6.10.1.a-2021)による分析値(y_i : 3.90%(質量分率)~73.09%(質量分率))及び肥料等試験法(2020)の6.10.1.a イオンクロマトグラフ法(6.10.1.a-2020)による分析値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=1.001x+0.423$ であり、その相関係数(r)は0.999であった。

硫酸加里及び重過りん酸石灰を用いた反復実験で得た分析値について、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。また、室間再現精度を推定するために国際的に標準とされる共同試験を実施して得られた分析値を用いて統計解析した結果を表2に示す。

また、この試験法の定量下限は0.2%(質量分率)程度と推定された。

なお、この試験法の妥当性評価は硫酸イオン(SO_4^{2-})による評価である。

表1 可溶性硫黄の日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	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⁾ (%)
硫酸加里	5	56.69	0.66	1.16	0.97	1.71
重過りん酸石灰	5	3.74	0.03	0.76	0.05	1.33

1) 2点併行分析を実施した日数
2) 平均値(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

表2 室間共同試験の結果から推定した併行精度及び室間再現精度

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		室間再現精度	
			s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
硫酸アンモニア	9(1)	71.77	2.14	3.0	2.81	3.9
石こう	9(1)	48.80	0.61	1.3	1.35	2.8
化成肥料1	10(0)	32.96	0.49	1.5	1.89	5.7
化成肥料2	9(1)	15.99	0.38	2.4	1.34	8.4
重過りん酸石灰	9(1)	3.64	0.05	1.4	0.35	9.7
化成肥料3	10(0)	1.90	0.07	3.8	0.27	14.3

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) 坂井田里子, 小塚健志, 白井裕治: イオンクロマトグラフィーによる硫酸イオンの測定法の開発, 肥料研究報告, **13**, 50~64 (2020)
- 2) 平田絵理香: イオンクロマトグラフィーによる硫酸イオン分析における抽出方法の改良, 肥料研究報告, **14**, 79~86 (2021)
- 3) 平田絵理香, 野崎友春, 白井裕治: 硫酸イオンの分析法の性能評価 — 室間共同試験による妥当性確認 —, 肥料研究報告, **14**, 87~98 (2021)

(5) **試験法フローシート** 肥料中の可溶性硫黄試験法のフローシートを次に示す。

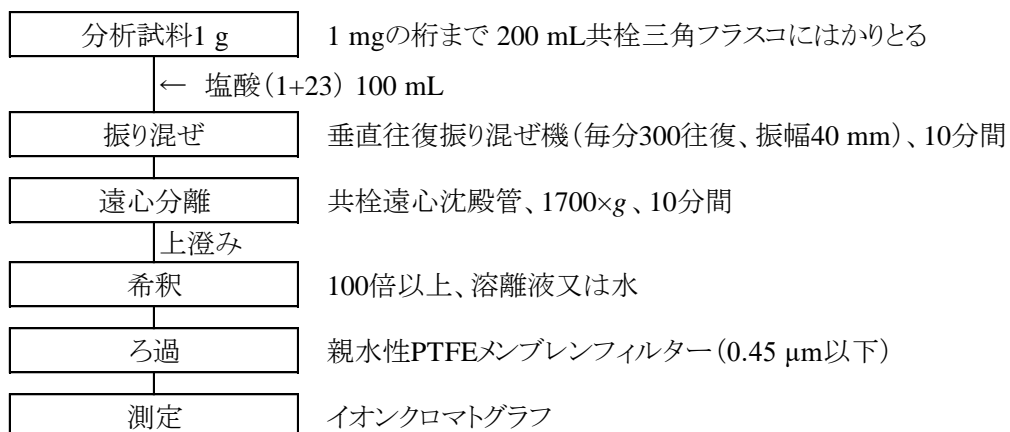


図 肥料中の可溶性硫黄試験法フローシート

4.13 鉄

4.13.1 水溶性鉄

4.13.1.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は効果発現促進材として鉄量を表示する肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.13.1.a-2017 又は W-Fe.a-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、鉄による原子吸光を波長 248.3 nm で測定し、分析試料中の水溶性鉄(W-Fe)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 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) 鉄標準液(Fe 100 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな鉄標準液(Fe 100 µg/mL)。
- d) 検量線用鉄標準液(Fe 0.5 µg/mL~5 µg/mL)⁽¹⁾: 鉄標準液(Fe 100 µg/mL) 2.5 mL~25 mL を 500 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。
- e) 検量線用空試験液⁽¹⁾: d)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)の鉄標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな鉄標準液(Fe 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用鉄標準液を調製してもよい。

(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: 250 mL~500 mL 全量フラスコを毎分 30 回転~40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
- b) 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でバックグラウンド補正⁽²⁾機能を有するもの。
 - 1) 光源部: 鉄中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
 - 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

注(2) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

(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 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、毎分 30 回転～40 回転で約 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 2. (4.1.1) a) の操作で、分析試料 2.5 g をはかりとり、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 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) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g⁽³⁾ 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(3) 家庭園芸用肥料などで鉄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 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、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の操作方法による。

- a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸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：248.3 nm
- b) **検量線の作成**
 - 1) 検量線用鉄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 248.3 nm の指示値を読み取る。
 - 2) 検量線用鉄標準液及び検量線用空試験液の鉄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(Fe として 0.05 mg～0.5 mg 相当量)を 100 mL 全量フラスコにとる。
 - 2) 塩酸(1+5)約 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) 検量線から鉄量を求め、分析試料中の水溶性鉄(W-Fe)を算出する。

備考 5. 真度の評価のため、調製試料(固形)を用いて回収試験を実施した結果、水溶性鉄(W-Fe)として 10%(質量分率)、5%(質量分率)及び 0.05%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 101.1%、102.8%及び 107.0%であった。また、調製試料(液状)を用いて回収試験を実施した結果、水溶性鉄(W-Fe)として 1%(質量分率)、0.1%(質量分率)及び 0.01%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 103.6%、105.7%及び 105.1%であった。

液状肥料の抽出の精度の評価のため、液状複合肥料及び液体微量元素複合肥料を用いた日を変えての分析結果について、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、固形肥料で 40 mg/kg 及び液状肥料で 4 mg/kg 程度と推定された。

表1 水溶性鉄の日を変えた試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	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⁾ (%)
液状複合肥料	7	0.244	0.002	0.6	0.003	1.4
液体微量要素複合肥料	7	0.099	0.001	0.5	0.003	2.9

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(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) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.252, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 高橋伸英, 鈴木知華, 佐々木徳幸：鉄試験法の性能調査 —フレイム原子吸光法—, 肥料研究報告, 7, 131~137(2014)
- 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)

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

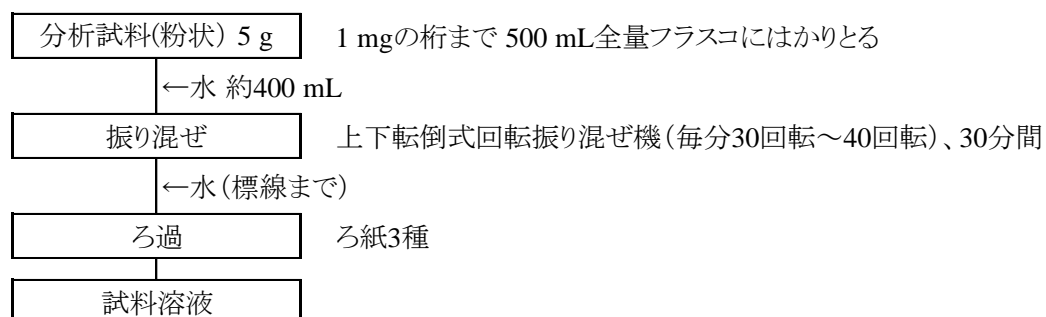


図1-1 肥料中の水溶性鉄試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

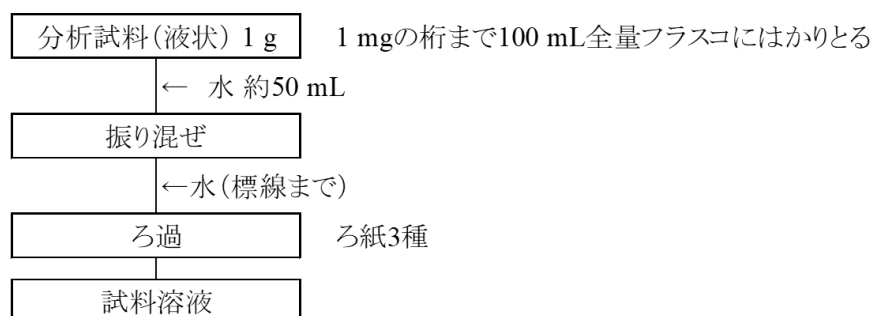


図1-2 肥料中の水溶性鉄試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

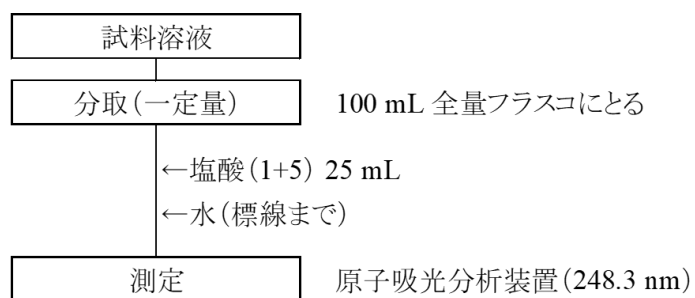


図2 肥料中の水溶性鉄試験法フローシート(測定操作)

4.13.1.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は液状複合肥料、液体微量要素複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.13.1.b-2017 又は W-Fe.b-1 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、鉄を波長 259.940 nm 等で測定して水溶性鉄(W-Fe)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 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) 鉄標準液(Fe 1000 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな鉄標準液(Fe 1000 µg/mL)。
- d) 鉄標準液(Fe 100 µg/mL)⁽¹⁾: 鉄標準液(Fe 1000 µg/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。
- e) 検量線用鉄標準液(Fe 1 µg/mL~20 µg/mL)⁽¹⁾: 鉄標準液(Fe 100 µg/mL)の 1 mL~20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用鉄標準液(Fe 0.1 µg/mL~1 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用鉄標準液(Fe 10 µg/mL)の 1 mL~10 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⁾: d)、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)の鉄標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな鉄標準液(Fe 10 000 µg/mL)を用いて検量線用鉄標準液を調製してもよい。

備考 2. 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) 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。

- 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、更に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鉄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 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：259.940 nm 又は 238.204 nm⁽³⁾

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用鉄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) 検量線用鉄標準液及び検量線用空試験液の鉄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(鉄として 0.01 mg～2 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) 検量線から鉄量を求め、分析試料中の水溶性鉄(W-Fe)を算出する。

注(3) 238.204 nm を用いることもできる。ただし、259.940 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 4. 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 5. 真度の評価のため、液状肥料(12 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 0.0191%(質量分率)～0.517%(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 $y=0.001+0.968x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。また、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、添加回収試験を行った結果、0.01%(質量分率)及び 0.1%(質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 96.5%及び 93.9%であった。

精度の評価のため、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料を用いた日を変えての分析結果について、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 0.0005%(質量分率)程度と推定された。

表1 水溶性鉄の日を変えた試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度	
			s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
			(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
液状複合肥料	7	0.145	0.001	0.6	0.002	1.1
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.0485	0.0003	0.5	0.0005	0.9

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(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

表2 水溶性鉄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 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
259.940	調製試料(液状)1	11(1)	2.09	0.03	1.2	0.03	1.6
	調製試料(液状)2	11(1)	0.511	0.004	0.8	0.008	1.5
	調製試料(液状)3	11(1)	1.05	0.007	0.7	0.01	1.3
	調製試料(液状)4	11(1)	0.111	0.0008	0.8	0.002	2.2
	調製試料(液状)5	11(1)	0.0530	0.0005	1.0	0.0009	1.6
238.204	調製試料(液状)1	11(1)	2.08	0.02	1.2	0.03	1.5
	調製試料(液状)2	11(1)	0.509	0.005	1.0	0.012	2.3
	調製試料(液状)3	11(1)	1.05	0.007	0.7	0.02	1.9
	調製試料(液状)4	10(2)	0.110	0.0008	0.7	0.002	1.7
	調製試料(液状)5	11(1)	0.0528	0.0006	1.1	0.0010	1.8

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効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, **9**, 1~9 (2016)
- 2) 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鉄試験法のフローシートを次に示す。

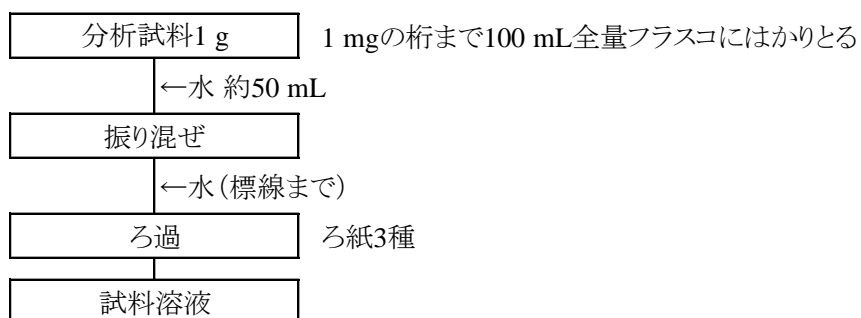


図1 液状肥料中の水溶性鉄試験法フローシート (抽出操作)

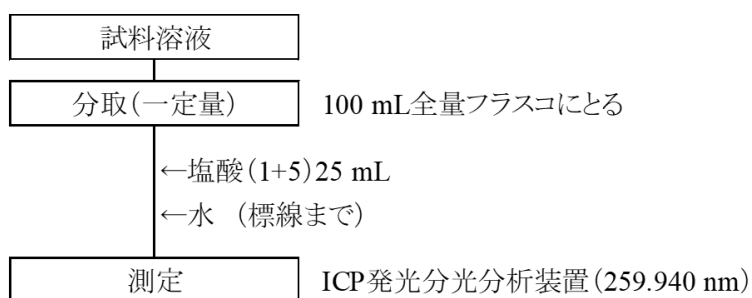


図2 液状肥料中の水溶性鉄試験法フローシート (測定操作)

4.14 モリブデン

4.14.1 水溶性モリブデン

4.14.1.a チオシアン酸ナトリウム吸光光度法

(1) 概要

この試験法は効果発現促進材としてモリブデン量を表示する肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.14.1.a-2017 又は W-Mo.a-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、硫酸(1+1)及び過塩素酸を加え、更にチオシアン酸ナトリウム溶液及び塩化すず(II)溶液を加え、還元されたモリブデン(V)がチオシアン酸イオンと反応して生ずるチオシアン酸錯体の吸光度を測定し、分析試料中の水溶性モリブデン(W-Mo)を求める。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) **硫酸**: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) **過塩素酸**: JIS K 8223 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) **硫酸鉄(III)溶液⁽¹⁾**: JIS K 8981 に規定する定する硫酸鉄(III) 5 g を硫酸(1+1) 約 10 mL 及び適量の水に溶かし、更に水を加えて 100 mL とする。
- d) **チオシアン酸ナトリウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 9002 に規定するチオシアン酸ナトリウム 50 g を水に溶かして 500 mL とする。
- e) **塩化すず(II)溶液⁽¹⁾**: JIS K 8136 に規定する塩化すず(II) 二水和物 20 g を塩酸(1+1) 80 mL に加温して溶かしたのち、水を加えて 200 mL とする。
- f) **モリブデン標準液(Mo 1000 µg/mL)⁽¹⁾**: 酸化モリブデン(VI)⁽²⁾をデシケーター中に約 24 時間放置して乾燥した後、1.5 g を 1 mg の桁まで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、JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 5 g を加えて溶かし、標線まで水を加える。
- g) **モリブデン標準液(Mo 10 µg/mL)**: モリブデン標準液(Mo 1000 µg/mL)の一定量を水で正確に 100 倍に希釈する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 酸化モリブデン(VI)として 99.5 % (質量分率)以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. (2)のモリブデン標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなモリブデン標準液(Mo 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用モリブデン標準液を調製することもできる。

(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**: 250 mL～500 mL 全量フラスコを毎分 30 回転～40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
- b) **分光光度計**: JIS K 0115 に規定する分光光度計。

(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 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、毎分 30 回転～40 回転で約 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 2. (4.1.1) a) の操作で、分析試料 2.5 g をはかりとり、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 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。

備考 4. d) の試料溶液に定量に影響がある有機物が含まれる場合は、その試料溶液の一定量を 100 mL トールビーカーにとり、少量の硫酸及び硝酸を加えて加熱し、硫酸の白煙が生ずるまで有機物を分解する。放冷後、溶液を水で 100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、ろ過する。ろ液を(4.2) a) の試料溶液とする。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g⁽³⁾ 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(3) 家庭園芸用肥料などでモリブデン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 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。

(4.2) 発色 発色は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(Moとして 0.01 mg～0.3 mg 相当量)を 100 mL 全量フラスコにとる。
- b) 硫酸(1+1)約 5 mL、過塩素酸約 5 mL 及び硫酸鉄(III)溶液約 2 mL を加える。
- c) チオシアン酸ナトリウム溶液約 16 mL 及び塩化すず(II)溶液約 10 mL を順次振り混ぜながら加え、更に標線まで水を加える⁽⁴⁾。

注(4) 溶液が混濁している場合は、c) の操作を行った後遠心分離する。ただし、チオシアン酸銅(I)による混濁と推定される場合は、1 時間放置した後遠心分離する。

(4.3) 測定 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

- a) **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長：460 nm

b) 検量線の作成

- 1) モリブデン標準液(Mo 10 µg/mL) 1 mL～30 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。
- 2) (4.2) b)～c) と同様の操作を行って 10 µg/100 mL～300µg/100 mL の検量線用モリブデン標準液とする。
- 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) 検量線用空試験液を対照として検量線用モリブデン標準液の波長 460 nm の吸光度を測定する。

5) 検量線用モリブデン標準液のモリブデン濃度と吸光度との検量線を作成する。

c) 試料の測定

1) (4.2)c)の溶液について、b)4)と同様の操作を行って吸光度を測定する。

2) 検量線からモリブデン(Mo)量を求め、分析試料中の水溶性モリブデン(W-Mo)を算出する。

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、水溶性モリブデン(W-Mo)として 2.5%(質量分率)及び 0.1%(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%及び 100.8%であった。

液状肥料の抽出の精度の評価のため、液状複合肥料及び液体微量要素複合肥料を用いた日を変えての分析結果について、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、固形肥料で 60 mg/kg 及び液状肥料で 6 mg/kg 程度と推定された。

表1 水溶性モリブデンの日を変えた試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度	
			s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
			(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
液状複合肥料	7	0.242	0.001	0.4	0.002	1.0
液体微量要素複合肥料	7	0.0228	0.0001	0.4	0.0002	0.8

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(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) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.281~283，養賢堂，東京（1988）

2) 八木啓二，豊留夏紀，鈴木時也，添田英雄：モリブデン試験法の性能調査—チオシアン酸ナトリウム吸光度法—，肥料研究報告，7，138~144（2014）

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）

(5) 水溶性モリブデン試験法フローシート 肥料中の水溶性モリブデン試験法のフローシートを次に示す。

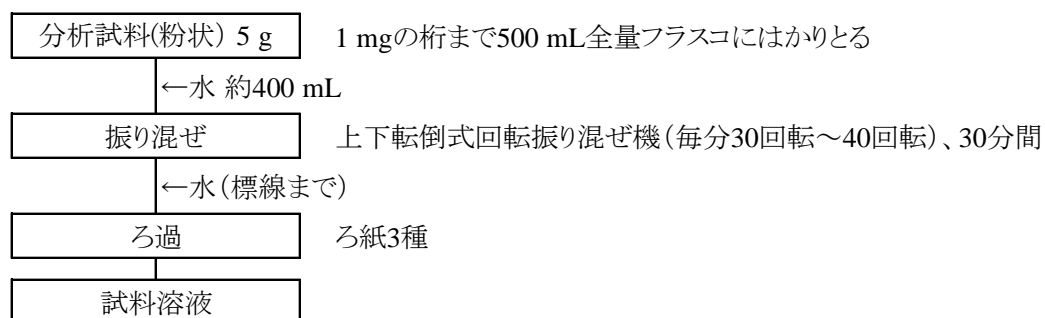


図1-1 肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

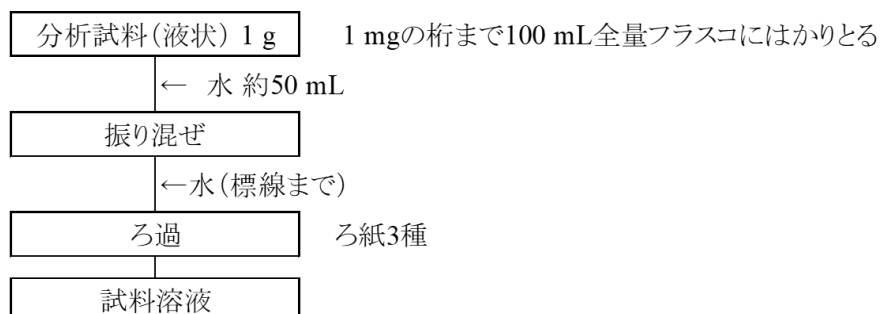


図1-2 肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

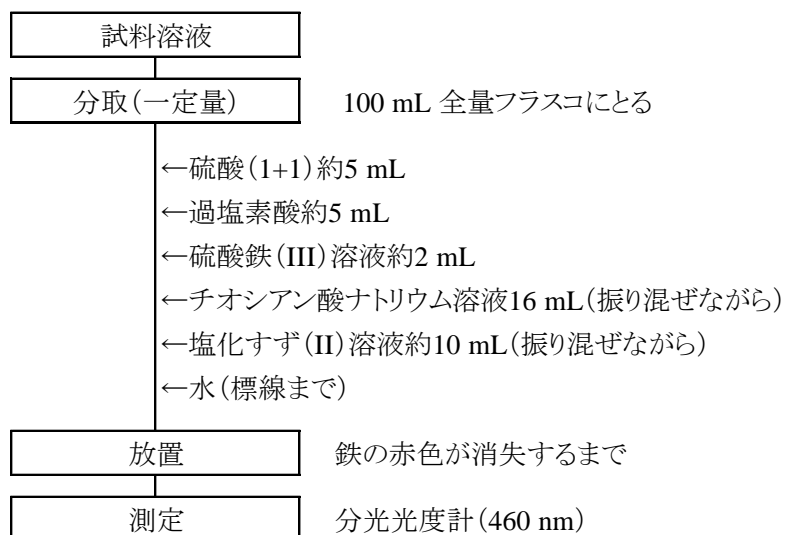


図2 肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート(測定操作)

4.14.1.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は液状複合肥料、液体微量元素複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.14.1.b-2017 又は W-Mo.b-1 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、モリブデンを波長 202.030 nm 等で測定して水溶性モリブデン(W-Mo)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 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) モリブデン標準液(Mo 1000 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなモリブデン標準液(Mo 1000 µg/mL)。
- d) モリブデン標準液(Mo 100 µg/mL)⁽¹⁾: モリブデン標準液(Mo 1000 µg/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。
- e) 検量線用モリブデン標準液(Mo 1 µg/mL~20 µg/mL)⁽¹⁾: モリブデン標準液(Mo 100 µg/mL)の 1 mL~20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用モリブデン標準液(Mo 0.1 µg/mL~1 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用モリブデン標準液(Mo 10 µg/mL)の 1 mL~10 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⁾: d)、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)のモリブデン標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなモリブデン標準液(Mo 10 000 µg/mL)を用いて検量線用モリブデン標準液を調製することもできる。

備考 2. 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) 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。

- 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、更に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モリブデン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 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：202.030 nm 又は 277.540 nm⁽³⁾

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用モリブデ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 202.030 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用モリブデン標準液及び検量線用空試験液のモリブデ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(Moとして0.01 mg～2 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) 検量線からモリブデン量を求め、分析試料中の水溶性モリブデン(W-Mo)を算出する。

注(3) 277.540 nm を用いることもできる。ただし、202.030 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 4. 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 5. 真度の評価のため、液状肥料(12点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 0.003 42 % (質量分率)～0.20374 % (質量分率))及びチオシアン酸ナトリウム吸光度法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=0.0004+0.982x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。また、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、添加回収試験を行った結果、0.01 % (質量分率)及び 0.1 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 95.4 %及び 97.6 %であった。

精度の評価のため、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料を用いた日を変えての分析結果について、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 0.0005 % (質量分率)程度と推定された。

表1 水溶性モリブデンの日を変えた試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度	
			s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
			(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
液状複合肥料	7	0.124	0.001	0.5	0.001	1.2
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.003 59	0.000 01	0.3	0.000 14	4.0

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(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

表2 水溶性モリブデン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 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
202.030	調製試料(液状)1	12(0)	1.03	0.02	1.5	0.03	2.5
	調製試料(液状)2	11(1)	0.499	0.006	1.1	0.012	2.3
	調製試料(液状)3	11(1)	1.96	0.02	0.9	0.05	2.3
	調製試料(液状)4	11(1)	0.0471	0.0006	1.2	0.0012	2.6
	調製試料(液状)5	10(2)	0.0544	0.0003	0.5	0.0009	1.6
277.540	調製試料(液状)1	11(0)	1.04	0.01	1.3	0.02	2.4
	調製試料(液状)2	10(1)	0.501	0.004	0.8	0.012	2.4
	調製試料(液状)3	10(1)	1.95	0.02	1.0	0.04	2.2
	調製試料(液状)4	9(2)	0.0478	0.0003	0.7	0.0008	1.6
	調製試料(液状)5	10(1)	0.0540	0.0005	1.0	0.0010	1.8

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効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, **9**, 1~9 (2016)
- 2) 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モリブデン試験法のフローシートを次に示す。

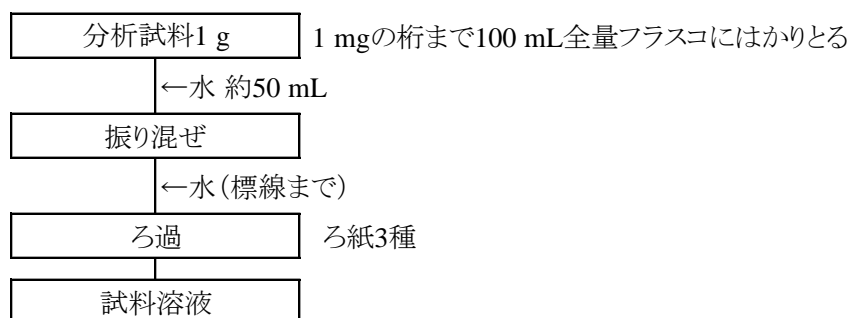


図1 液状肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート (抽出操作)

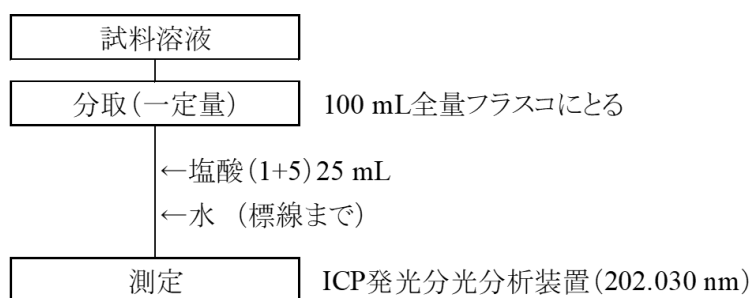


図2 液状肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート (測定操作)

4.15 コバルト

4.15.1 水溶性コバルト

4.15.1.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は液状複合肥料、液体微量元素複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.15.1.a-2017 又は W-Co.a-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、コバルトによる原子吸光を波長 240.7 nm で測定し、分析試料中の水溶性コバルト(W-Co)を求める。

(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) コバルト標準液(Co 100 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなコバルト標準液(Co 100 µg/mL)。
- d) 検量線用コバルト標準液(Co 0.5 µg/mL~5 µg/mL)⁽¹⁾: コバルト標準液(Co 100 µg/mL)の 2.5 mL~25 mL を 500 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。
- e) 検量線用空試験液⁽¹⁾: d)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)のコバルト標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなコバルト標準液(Co 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用コバルト標準液を調製してもよい。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 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でバックグラウンド補正⁽²⁾機能を有するもの。
 - 1) 光源部: コバルト中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
 - 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

注(2) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

(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⁽³⁾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、更に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(3) 家庭園芸用肥料などでコバルト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 2. (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 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の操作方法による。

a) 原子吸光分析装置の測定条件 原子吸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：240.7 nm

b) 検量線の作成

1) 検量線用コバルト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 240.7 nm の指示値を読み取る。

2) 検量線用コバルト標準液及び検量線用空試験液のコバルト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(Coとして 0.01 mg～2 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) 検量線からコバルト量を求め、分析試料中の水溶性コバルト(W-Co)を算出する。

(5) 試験法フローシート 液状肥料中の水溶性コバルト試験法のフローシートを次に示す。

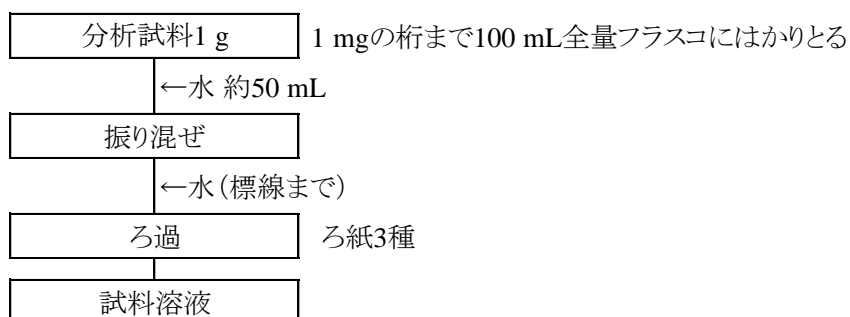


図1 液状肥料中の水溶性コバルト試験法フローシート(抽出操作)

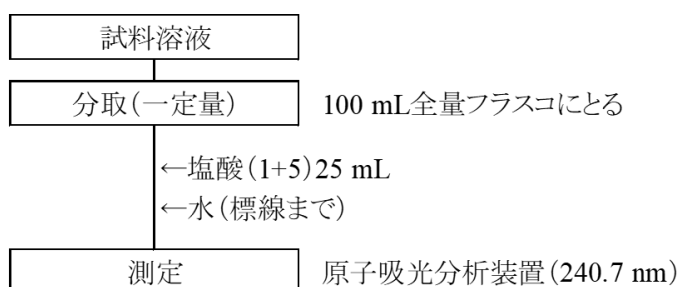


図2 液状肥料中の水溶性コバルト試験法フローシート(測定操作)

4.15.1.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は液状複合肥料、液体微量要素複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.15.1.b-2017 又は W-Co.b-1 とする。

水を分析試料に加えて抽出し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、コバルトを波長 228.616 nm で測定して水溶性コバルト(W-Co)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 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) コバルト標準液(Co 1000 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなコバルト標準液(Co 1000 µg/mL)。
- d) コバルト標準液(Co 100 µg/mL)⁽¹⁾: コバルト標準液(Co 1000 µg/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。
- e) 検量線用コバルト標準液(Co 1 µg/mL~20 µg/mL)⁽¹⁾: コバルト標準液(Co 100 µg/mL)の 1 mL~20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用コバルト標準液(Co 0.1 µg/mL~1 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用コバルト標準液(Co 10 µg/mL)の 1 mL ~10 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⁾: d)、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)のコバルト標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなコバルト標準液(Co 10 000 µg/mL)を用いて検量線用コバルト標準液を調製してもよい。

備考 2. 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) 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。

- 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、更に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コバルト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 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：228.616 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用コバルト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 228.616 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用コバルト標準液及び検量線用空試験液のコバルト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(Coとして 0.01 mg～2 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) 検量線からコバルト量を求め、分析試料中の水溶性コバルト(W-Co)を算出する。

備考 4. 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 5. 真度の評価のため、液状肥料(12 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 0.001 05 % (質量分率)～0.0213 % (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 $y=0.0001+0.927x$ であり、その相関係数(r)は 0.996 であった。また、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、添加回収試験を行った結果、0.01 % (質量分率)及び 0.1 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 94.6 %及び 98.4 %であった。

精度の評価のため、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料を用いた日を変えての分析結果について、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 0.0005 % (質量分率)程度と推定された。

表1 水溶性コバルトの日を変えた試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	日数 ¹⁾ T	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⁾ (%)
液状複合肥料	7	0.0554	0.0010	1.7	0.0024	4.4
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.0105	0.0003	3.3	0.0005	4.8

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(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

表2 水溶性コバルト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⁾ (%)
調製試料(液状)1	11(1)	0.524	0.006	1.2	0.009	1.7
調製試料(液状)2	11(1)	1.08	0.01	0.7	0.02	1.9
調製試料(液状)3	10(2)	2.15	0.005	0.2	0.03	1.2
調製試料(液状)4	10(2)	0.108	0.0003	0.3	0.002	1.4
調製試料(液状)5	11(1)	0.0521	0.0005	1.1	0.0014	2.6

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) 青山恵介: ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による液状肥料中の効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, 9, 1~9 (2016)
- 2) 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コバルト試験法のフローシートを次に示す。

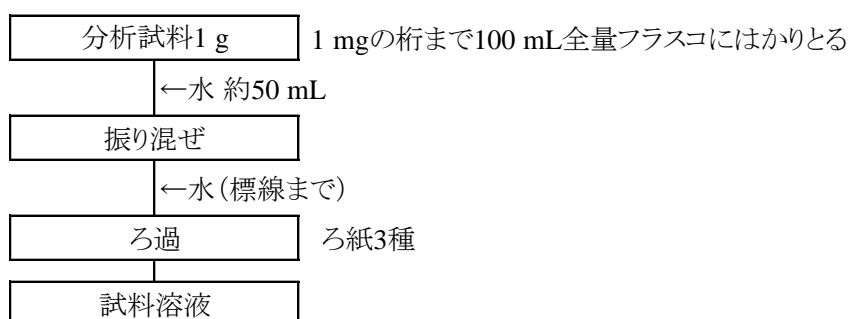


図1 液状肥料中の水溶性コバルト試験法フローシート(抽出操作)

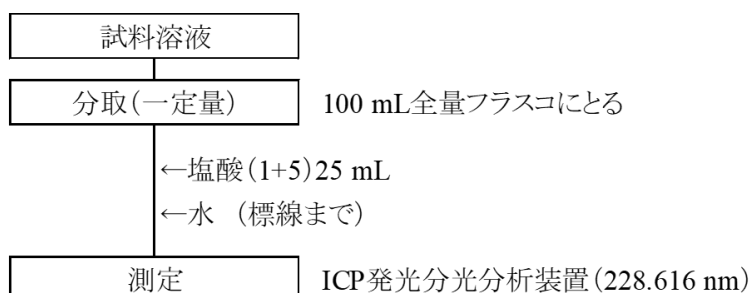


図2 液状肥料中の水溶性コバルト試験法フローシート(測定操作)