

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－塩酸煮沸又は灰化－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(1.399)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、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) の操作を実施しなくてもよい。

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)**の操作を実施しなくてもよい。

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 段枝分かれ分散分析を用いて解析し、併行精度、中間精度及び室間再現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。

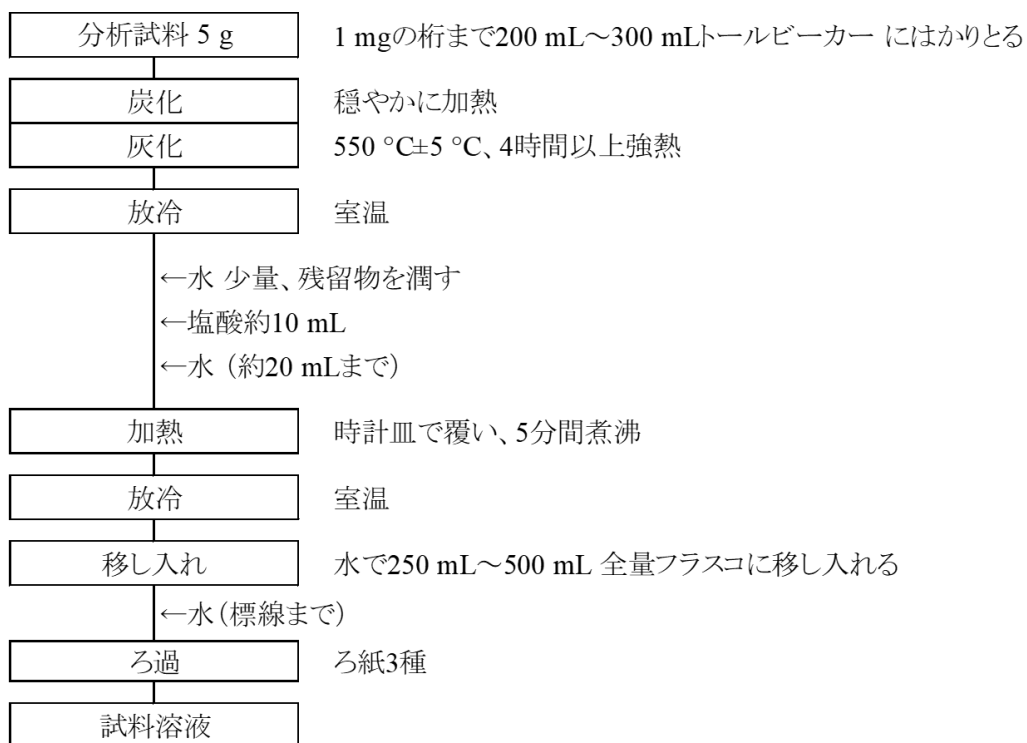


図1-1 肥料中の石灰全量試験法フローシート (灰化-塩酸煮沸操作(4.1.1))

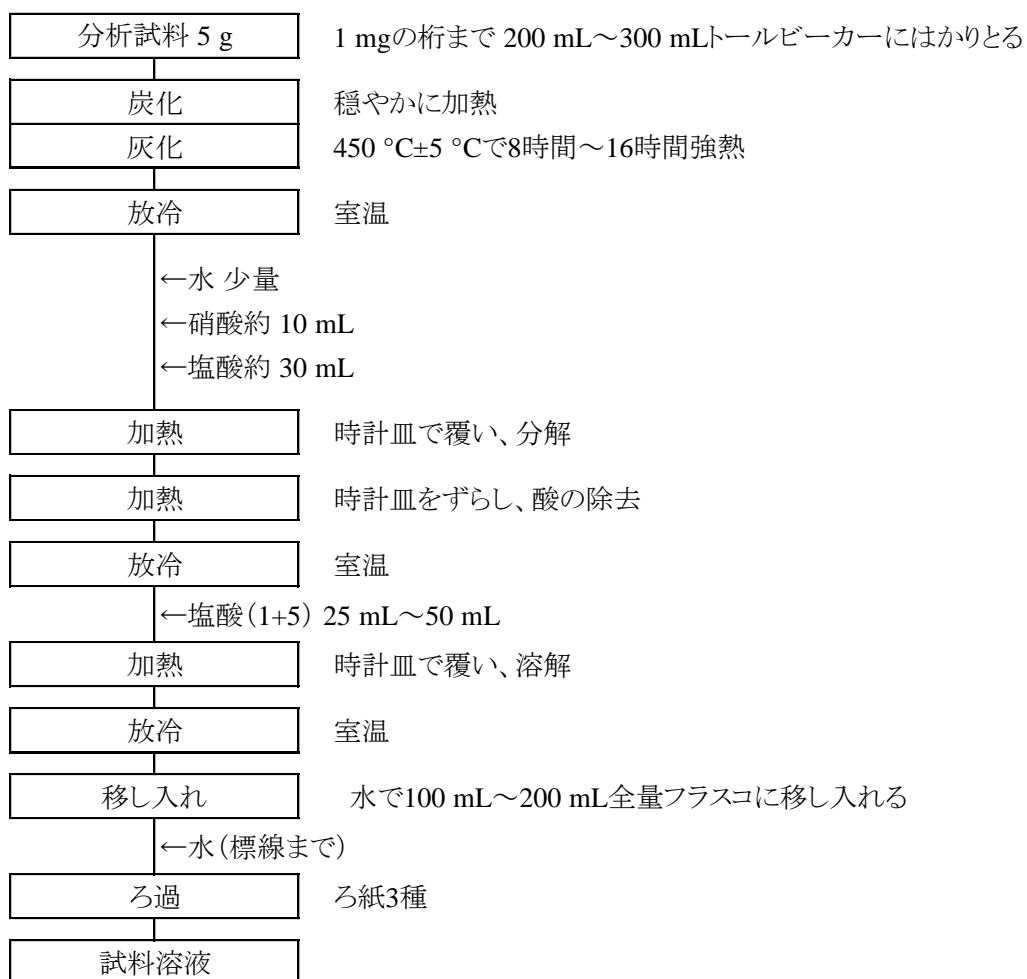


図1-2 肥料中の石灰全量試験法フローシート(灰化-王水分解操作(4.1.2))

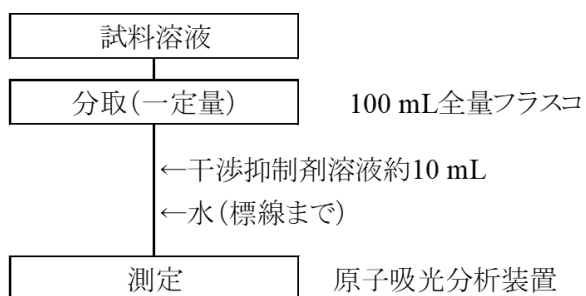


図2 肥料中の石灰全量試験法フローシート(測定)

4.5.1.b ICP 発光分光分析法(内標準法)

(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 4.5.1.b-2024 又は T-Ca.b-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、カルシウム(396.847 nm)及び内標準(イッテルビウム(328.937 nm))のそれぞれの波長における指示値を測定し、内標準法を用いて分析試料中のカルシウム濃度(Ca)を求め、石灰全量(T-CaO)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) イッテルビウム標準液(Yb 1000 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなイッテルビウム標準液(Yb 1000 µg/mL)、又はこれと同等な高純度イッテルビウム標準液(Yb 1000 µg/mL)。
- e) 内標準用イッテルビウム標準液(Yb 10 µg/mL)⁽¹⁾: イッテルビウム標準液(Yb 1000 µg/mL)の 1 mL を 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。
- f) 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)。
- g) 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)を水で希釈し、カルシウム標準液(Ca 100 µg/mL)を調製する。
- h) 検量線用カルシウム標準液(Ca 1 µg/mL~10 µg/mL)⁽¹⁾: カルシウム標準液(Ca 100 µg/mL)の 1 mL~10 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。
- i) 検量線用カルシウム標準液(Ca 0.05 µg/mL~0.5 µg/mL)⁽¹⁾: カルシウム標準液(Ca 5 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。
- j) 検量線用空試験液⁽¹⁾: 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. イッテルビウム標準液(Yb 10 µg/mL)を調製する際に金標準液(Au 1000 µg/mL) 1 mL を加えて混合した溶液(Yb 及び Au 各 10 µg/mL)を用いてもよい。

備考 2. カルシウム標準液(Ca 100 µg/mL)に換えて、混合標準液(XSTC-22、Al、B、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Sb、Si、Ti、V 及び Zn を各 100 µg/mL 含有、SPEX 社製)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 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 K0116 に規定する ICP 発光分光分析装置。

b) **ガス**: 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。

- 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。
- 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⁾。
- 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる⁽²⁾。
- 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。
- 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。
- 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。
- 放冷後、塩酸(1+5) 50 mL 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。
- 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⁽⁴⁾。

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) 試料溶液中のカルシウム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、塩酸(1+23)を用いて希釈する。なお、ICP-OES の測定において、マトリックスの干渉が大きい場合は 10 倍以上希釈すること。

備考 4. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1) b)～c) の操作を実施しなくてもよい。

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

Ca 分析線波長: 396.847 nm

Yb 分析線波長: 328.937 nm

b) 検量線の作成

- 検量線用カルシウム標準液及び検量線用空試験液 10 mL を 20 mL 全量フラスコにとり、内標準液 1 mL を加えた後、標線まで塩酸(1+23)を加える。調製した溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し⁽⁵⁾、カルシウムとイッテルビ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。
- カルシウムの濃度と指示値の比で検量線を作成する。

c) 試料の測定

- b) 1) と同様に操作して指示値の比を読み取る。
- 検量線からカルシウム量を求め、分析試料中のカルシウム(Ca)を算出する。
- 次の式によって石灰全量(T-CaO)を算出する。

分析試料中の石灰全量(T-CaO) (% (質量分率))

$$=A \times 56.08/40.08$$

$$=A \times 1.399$$

A: 分析試料中のカルシウム(Ca) (%(質量分率))

注(5) 検量線用カルシウム標準液あるいは検量線用空試験液と内標準液とを一定の体積比(10:1 等)で混合してICP-OESにオンラインで導入してもよい。

備考 6. 汚泥肥料(14 点)、化成肥料(3 点)、牛ふん堆肥(1 点)、発酵鶏糞(1 点)、魚かす(1 点)、かに殻(1 点)、過りん酸石灰(1 点)、鉍さいけい酸質肥料(1 点)、石灰窒素(1 点)、石こう(1 点)、熔成りん肥(1 点)、ゼオライト(1 点)、バーミキュライト(1 点)、ベントナイト(1 点)、木炭(1 点)を用いて本法の分析値(y_i : 0.75 % (質量分率) ~ 62.3 % (質量分率))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。

汚泥肥料及び化成肥料を用いた日を変えての繰り返し分析の結果について一元配置分散分析を用いて解析し、併行精度及び中間精度を推定した結果を表 1 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、これらの結果は、試料溶液と内標準溶液を体積比 10:1 で混合し、ICP-OES の観測方向が横方向かつシーケンシャル形分光器を使用した場合のものである。

表1 石灰全量の日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度	
			$s_r^{4)}$ (%) ³⁾	$RSD_r^{5)}$ (%)	$s_{I(T)}^{6)}$ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}^{7)}$ (%)
汚泥肥料	5	1.43	0.04	2.7	0.05	3.3
化成肥料	5	26.7	0.5	1.7	0.5	1.7

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

(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。

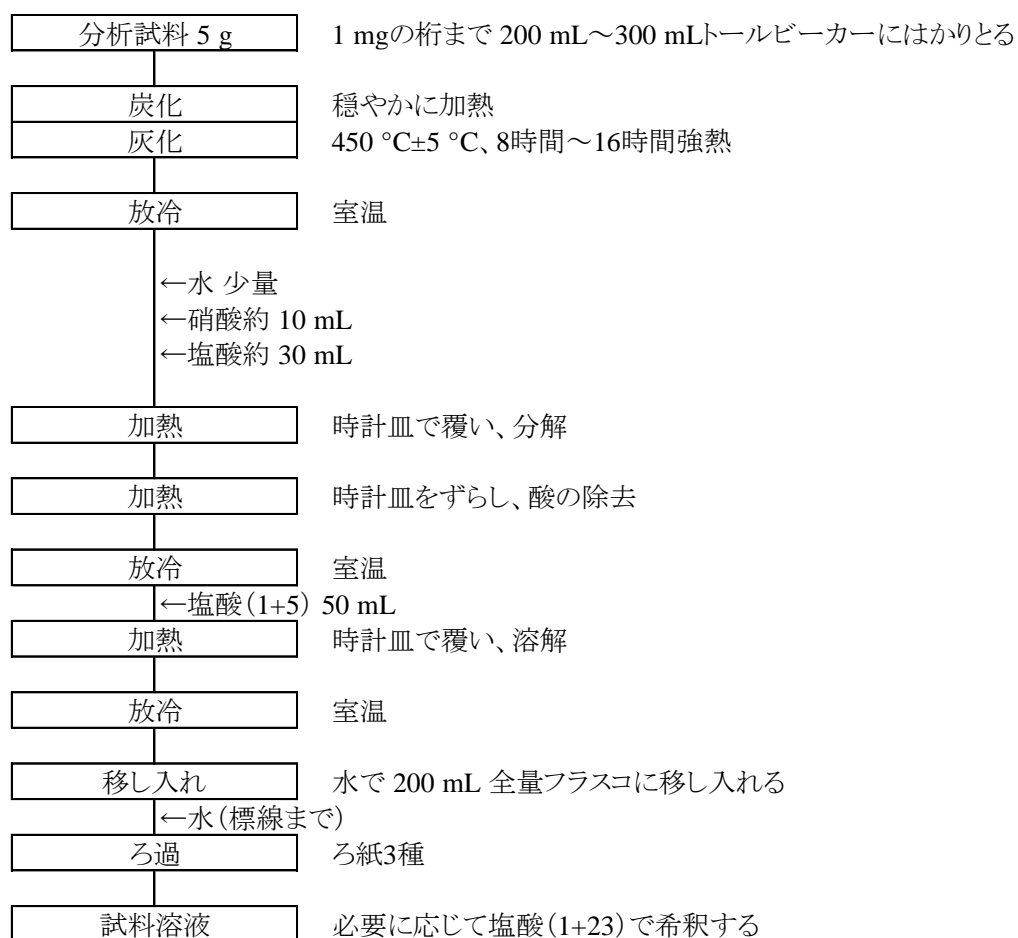


図1 肥料中の石灰全量試験法のフローシート(抽出操作)

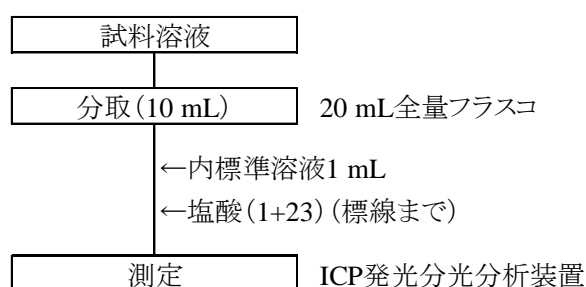


図2 肥料中の石灰全量試験法のフローシート(測定操作)

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り。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(1.399)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。

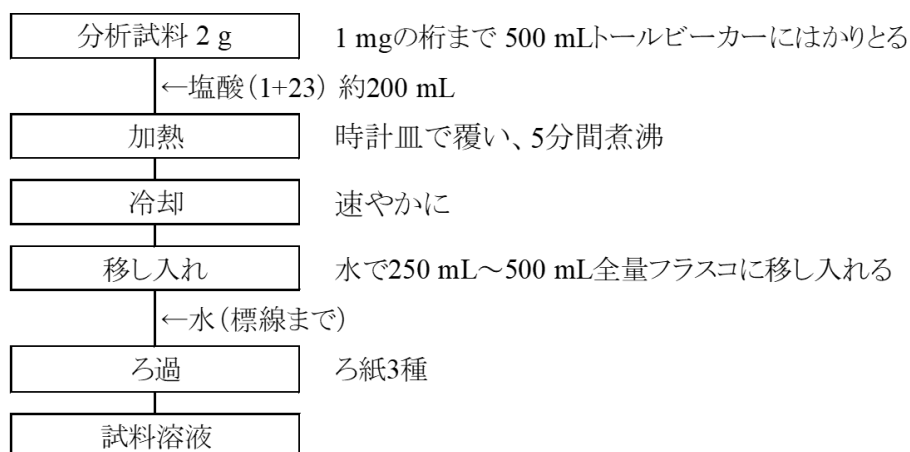


図1 肥料中の可溶性石灰試験法フローシート(抽出操作)

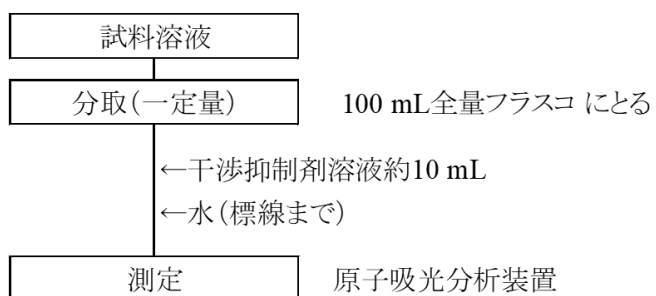


図2 肥料中の可溶性石灰試験法フローシート(測定操作)

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(1.399)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、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 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。

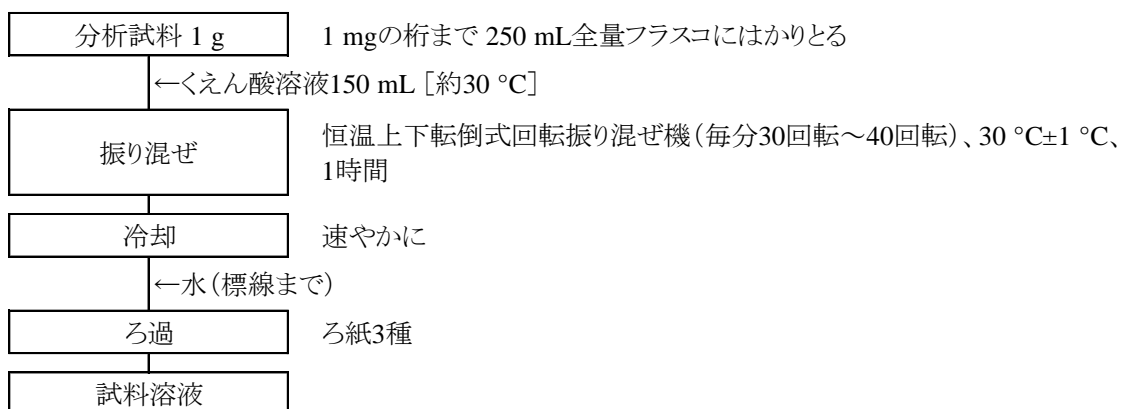


図1-1 肥料中のく溶性石灰試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

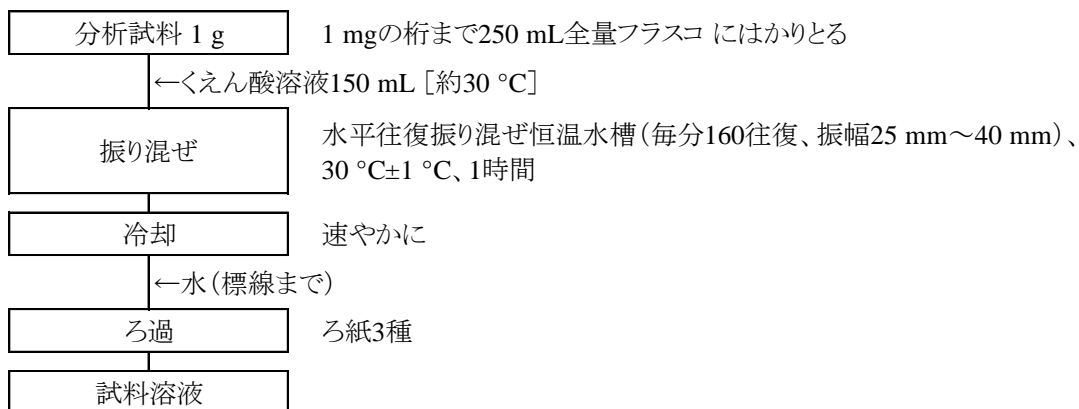


図1-2 肥料中のく溶性石灰試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

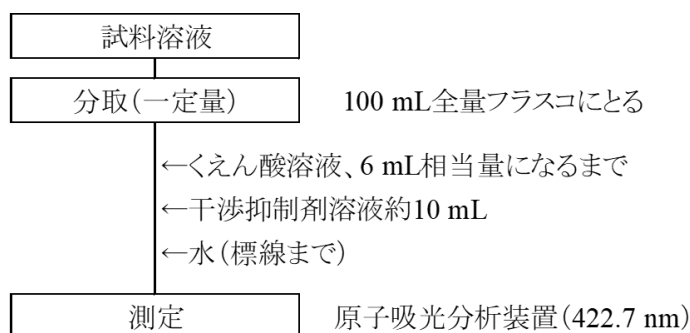


図2 肥料中のく溶性石灰試験法フローシート(測定操作)

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(1.399)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**: 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

- 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。
- 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。
- 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(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

- 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。
- 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。
- 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(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

- 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。
- 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、併行精度及び中間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。

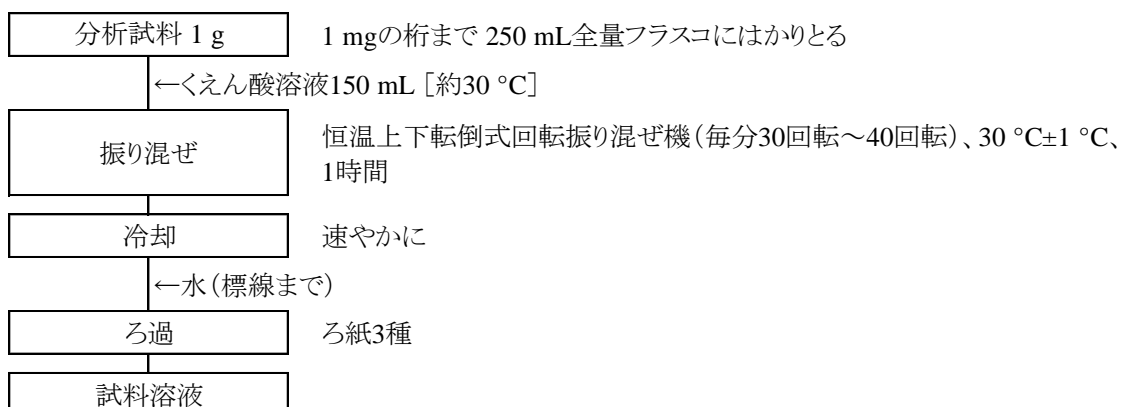


図1-1 肥料中のく溶性石灰試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

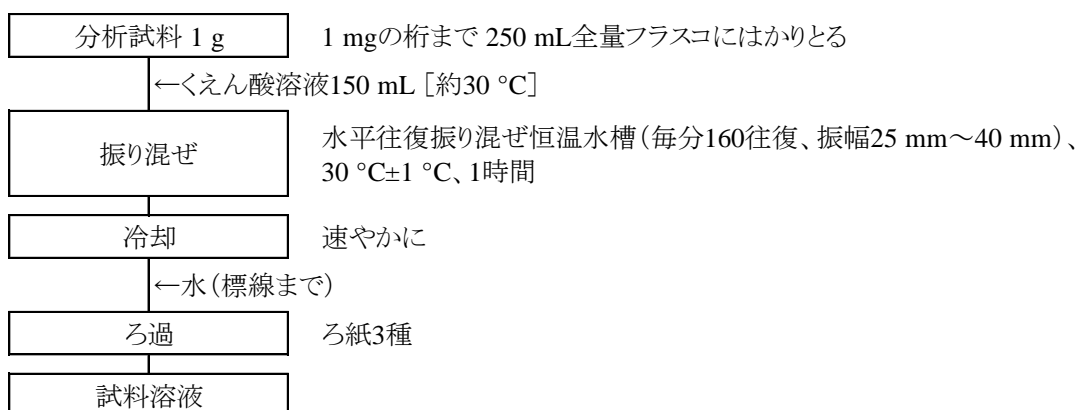


図1-2 肥料中のく溶性石灰試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

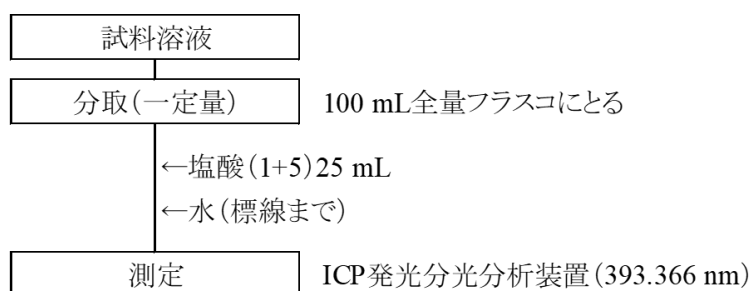


図2 肥料中のく溶性石灰試験法フローシート(測定操作)

4.5.4 水溶性石灰(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 4.5.4.a-2024 又は W-Ca.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石灰(W-CaO)又は水溶性カルシウム(W-Ca)を定量する。なお、この試験法の性能は備考 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) **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。
- 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、標線まで水を加える。
- e) **検量線用カルシウム標準液(Ca 1 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⁾、標線まで水を加えて検量線用カルシウム標準液(Ca 5 µg/mL~50 µg/mL)を作成する⁽⁴⁾。カルシウム標準液(Ca 100 µg/mL)の 5 mL、10 mL を 500 mL 全量フラスコにとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え⁽³⁾、標線まで水を加えて検量線用カルシウム標準液(Ca 1 µg/mL、2 µg/mL)を作成する⁽⁴⁾。
- 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⁽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を使用して水溶性石灰(W-CaO)を算出する場合は、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(1.399)を乗じて分析試料中の水溶性石灰(W-CaO)を算出する。

備考 3. (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。この標準液を使用して水溶性カルシウム(W-Ca)を算出する場合は、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(0.715)

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) **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**: 500 mL 全量フラスコ又は 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) **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

(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 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。

備考 4. (4.1.1.1) a) の操作で、分析試料 0.5 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. (4.1.1.1) 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 0.5 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. (4.1.1.2) 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⁽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 7. (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石灰(W-CaO)又は水溶性カルシウム(W-Ca)を算出する。

備考 8. 真度の評価のため、調製試料等を用いて回収試験を実施した結果、水溶性石灰(W-CaO)として 1%(質量分率)～30.11%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率は 98.0%～100.4%であった。また、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。

精度の評価のため、抽出操作(4.1.1.1)及び抽出操作(4.1.1.2)で硫酸カルシウム、硝酸石灰、化成肥料及び調製肥料を用いた日を変えての水溶性石灰(W-CaO)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。

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 0.04%(質量分率)程度と推定された。

表1 水溶性石灰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		
				<i>s_r</i> ⁴⁾	<i>RSD_r</i> ⁵⁾	<i>s_{I(T)}</i> ⁶⁾	<i>RSD_{I(T)}</i> ⁷⁾	
				(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)	
上下転倒式回転振り混ぜ機	1 g-500 mL	硫酸カルシウム	5	28.08	0.06	0.2	0.28	1.0
		硝酸石灰	5	24.73	0.08	0.3	0.17	0.7
		化成肥料	5	12.43	0.02	0.2	0.07	0.6
		くえん酸カルシウム	5	0.86	0.02	2.8	0.03	3.4
	0.5 g-250 mL	硫酸カルシウム	5	28.28	0.15	0.5	0.33	1.1
		硝酸石灰	5	24.62	0.09	0.4	0.21	0.9
		化成肥料	5	12.32	0.03	0.2	0.04	0.3
		くえん酸カルシウム	5	0.87	0.03	3.1	0.03	3.8
往復垂直振り混ぜ機	1 g-500 mL	硫酸カルシウム	5	28.81	0.10	0.4	0.21	0.7
		硝酸石灰	5	25.00	0.04	0.1	0.10	0.4
		化成肥料	5	12.48	0.06	0.5	0.07	0.6
		くえん酸カルシウム	5	0.93	0.01	1.5	0.03	3.4
	0.5 g-250 mL	硫酸カルシウム	5	28.64	0.14	0.5	0.28	1.0
		硝酸石灰	5	24.83	0.19	0.8	0.38	1.5
		化成肥料	5	12.45	0.04	0.4	0.13	1.0
		くえん酸カルシウム	5	0.90	0.02	2.0	0.03	3.0

- 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) 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)

(5) 水溶性石灰(カルシウム)試験法フローシート 固形肥料中の水溶性石灰(カルシウム)試験法のフローシートを次に示す。

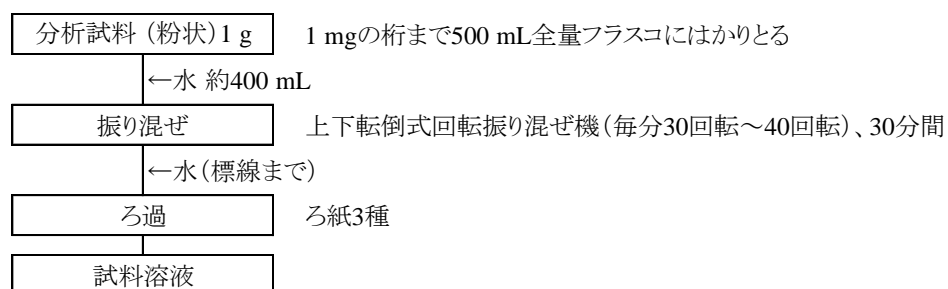


図1-1 肥料中の水溶性(石灰)カルシウム試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.1))

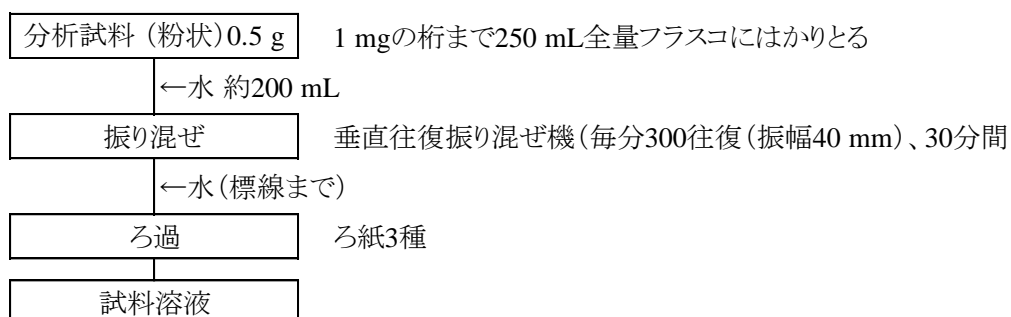


図1-2 肥料中の水溶性(石灰)カルシウム試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.2))

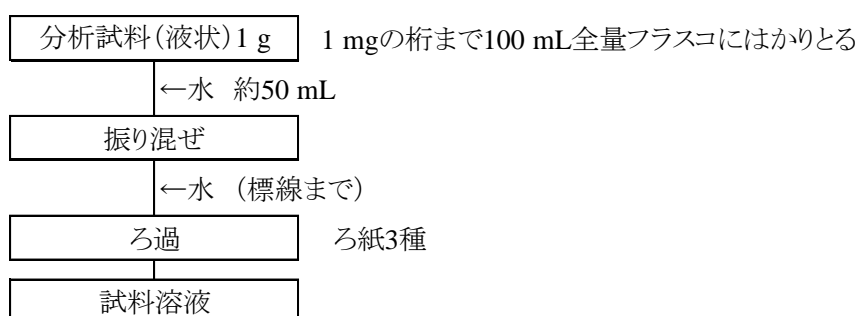


図1-3 液状肥料中の水溶性(石灰)カルシウム試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

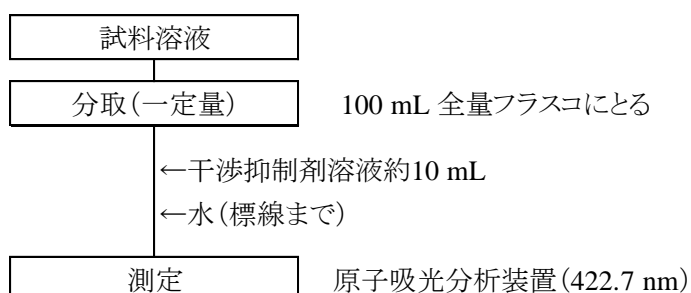


図2 肥料中の水溶性(石灰)カルシウム試験法フローシート(測定操作)

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: 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 $y=0.005+0.978x$ 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、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。

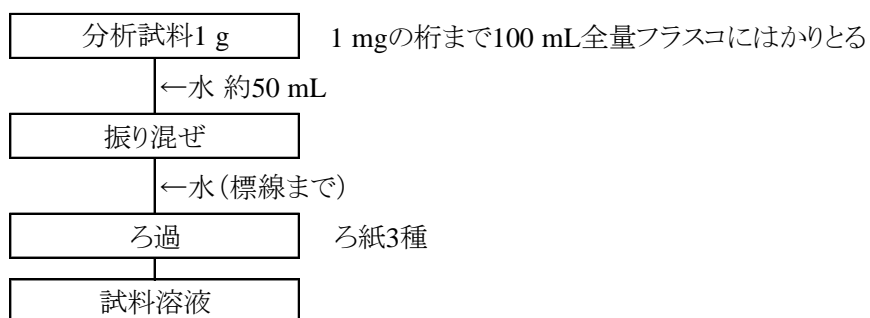


図1 肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート (抽出操作)

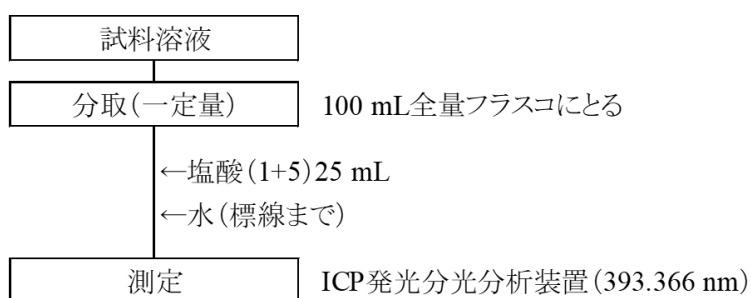


図2 肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート (測定操作)

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。

$$\begin{aligned}
 &0.01 \text{ mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクター}(f_i) \\
 &= W_1 \times (A/100) \times (1/65.38) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1) \\
 &= W_1 \times A \times (1/65.38) \times (0.25/V_3)
 \end{aligned}$$

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。ペルオキシ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))

$$= ((C_1 \times f_1 \times V_6 / 1000) - (C_2 \times f_2 \times V_7 / 1000)) \times (56.08 / W_2) \times (V_8 / V_9) \times 100$$

$$= ((f_1 \times V_6) - (f_2 \times V_7)) \times (56.08 / W_2) \times (V_8 / V_9) \times (1 / 1000)$$

- 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。

$$\begin{aligned}
 & \text{分析試料中のアルカリ分(AL) (\% (質量分率))} \\
 & = (C_1 \times f_1 \times V_{10} / 1000) \times (56.08 / W_3) \times (V_{11} / V_{12}) \times 100 \\
 & = (f_1 \times V_{10}) \times (56.08 / W_3) \times (V_{11} / V_{12}) \times (1 / 1000)
 \end{aligned}$$

- 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。

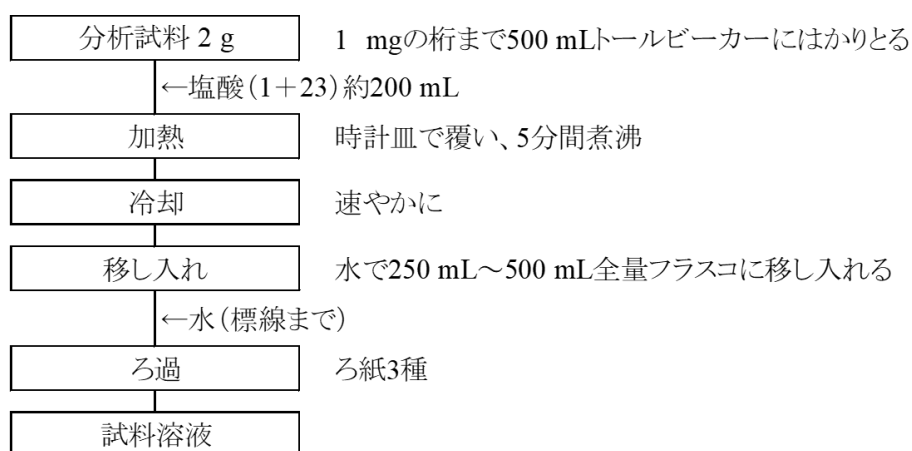


図1 肥料中のアルカリ分試験法フローシート(抽出操作)

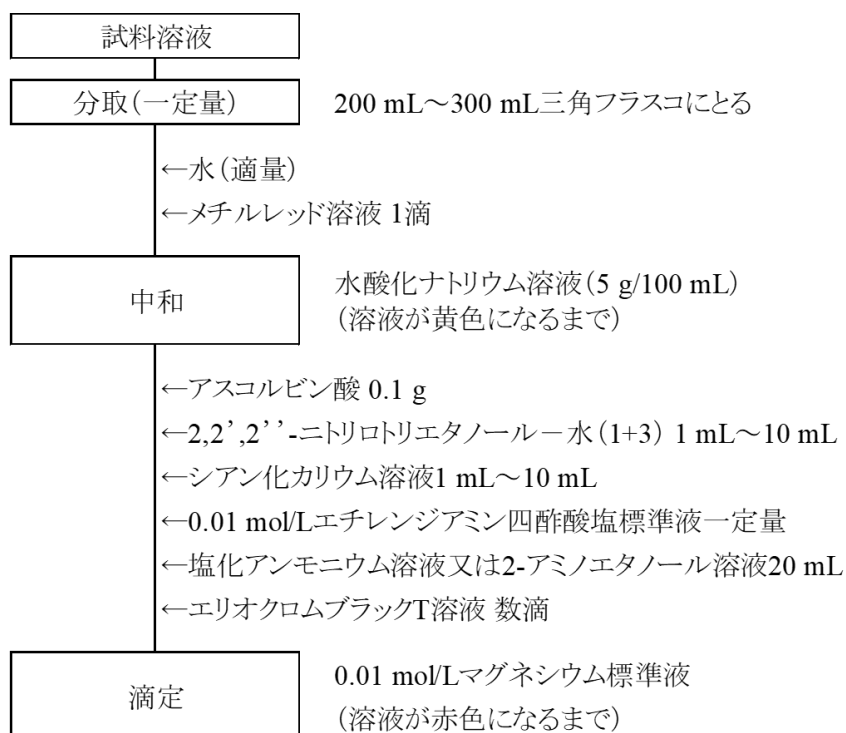


図2-1 肥料中のアルカリ分試験法フローシート (測定操作(4.2.1)(A))

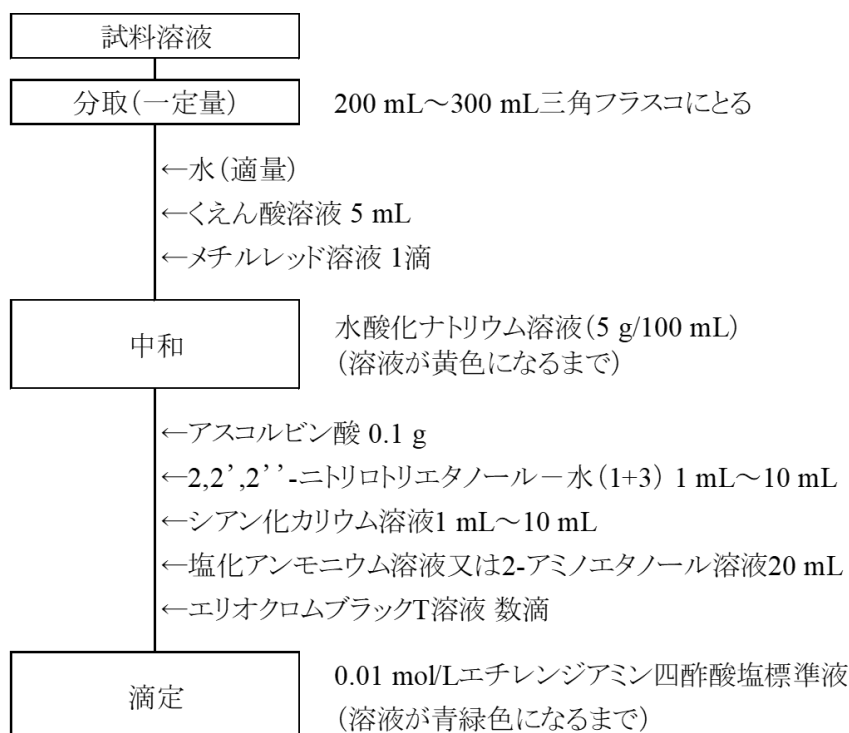


図2-2 肥料中のアルカリ分試験法フローシート (測定操作(4.2.2)(B))

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(1.391)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。

$$\begin{aligned} & \text{分析用試料中のアルカリ分(AL) (\% (質量分率))} \\ & = (\text{S-CaO}) + 1.391 \times (\text{S-MgO}) \end{aligned}$$

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。