

肥料等試験法
(2016)

Testing Methods for Fertilizers
(2016)

独立行政法人
農林水産消費安全技術センター

序

農林水産省が定めた「肥料分析法」は、肥料の主成分、有害成分等の評価方法として、日本における唯一の分析法として肥料の品質保全と安全性の確保に貢献してきました。しかしながら、「肥料分析法 1992 年版」が発行されて以降は、新たな改訂版が発行されておられません。その間、公定規格への新たな肥料の種類や肥料成分の追加及び分析機器や分析技術が進歩してきていることから、肥料生産業者や検査指導機関など肥料関係各方面から「肥料分析法」の改定が望まれておりました。

独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC) は、肥料分析法を時代に即応した分析条件や分析方法等を導入したものに書き改めました。また、肥料分析法に掲載されていない新たな有効成分や有害成分と新規肥料等に対応できる分析方法や新たな分析機器の導入などの検討を試み、新規試験法を確立しました。その際 ISO/IEC 17025 の要求事項等に従い妥当性確認試験を実施し、得られた成績と新たな試験法について外部有識者を含む「肥料等技術検討会」で審議・承認されたものを、2008 年に「肥料等試験法(2008)」として FAMIC ホームページに掲載いたしました。その後、毎年追加・更新を行っています。本年度は、2015 年度に新たに検討した液状肥料中の効果促進発現材の ICP 発光分光分析法等を加え、「肥料等試験法(2016)」として FAMIC のホームページに掲載いたしました。

「肥料等試験法」は、使用する試薬、機器等を JIS 規格等で規定し、IUPAC 等のプロトコールを参照して試験法の妥当性を確認していることと、2010 年 8 月に農林水産省から発行された「汚泥肥料中の重金属管理手引書」にも妥当性が確認された分析法として記載されていることから、肥料等の品質管理・分析業務に携わる方々の実用書として活用していただければ幸いです。

2016 年 7 月

独立行政法人農林水産消費安全技術センター
理事長 木村 真人

2015 年度肥料等技術検討会検討委員

(敬称略、五十音順、所属は 2016 年 3 月当時)

- 相崎 万裕美 全国農業協同組合連合会営農販売企画部 営農・技術センター
肥料研究室 主席技術主管
- 今川 俊明 公益財団法人 日本肥糧検定協会 常務理事・関西支部長
- 川崎 晃 国立研究開発法人 農業環境技術研究所 土壌環境研究領域 領域長
- 内藤 成弘 国立研究開発法人 農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所
食品分析研究領域 上席研究員 (品質情報解析ユニット長)
- 中村 宗知 一般財団法人 日本食品分析センター 名古屋支所 支所長
- 野口 章 学校法人 日本大学 生物資源科学部 生命化学科
植物栄養生理学研究室 准教授
- 矢島 和幸 一般社団法人 新潟県環境衛生中央研究所 試験検査部
特殊分析課 課長
- 安井 明美 国立研究開発法人 農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所
アドバイザー

目次

1. 総則	1
1.1 共通事項	1
1.2 試験法の妥当性確認	5
1.3 試験法の運用	6
2. 試料の取扱い	7
2.1 サンプリング	7
2.2 試料の保存	8
2.3 分析用試料の調製	9
2.3.1 予備乾燥	10
2.3.2 縮分(分割)	12
2.3.3 粉碎	13
3. 一般項目	14
3.1 水分又は水分含有量	14
3.1.a 乾燥器による乾燥減量法	14
3.1.b 水分計による乾燥減量法	17
3.2 灰分	20
3.2.a 強熱残分法	20
3.3 pH	21
3.3.a ガラス電極法	21
3.4 電気伝導率	23
3.4.a 電気伝導率計による測定法	23
3.5 粒度	25
3.5.a 乾式ふるい分け試験法	25
3.6 油分	27
3.6.a ジエチルエーテル抽出法	27
4. 主成分、保証成分等	29
4.1 窒素	29
4.1.1 窒素全量	29
4.1.1.a ケルダール法	29
4.1.1.b 燃焼法	36
4.1.1.c デバルダ合金-ケルダール法	41
4.1.1.d 還元鉄-ケルダール法	47
4.1.1.e アンモニア性窒素及び硝酸性窒素よりの算出	53
4.1.2 アンモニア性窒素	54
4.1.2.a 蒸留法	54

4.1.2.b	ホルムアルデヒド法	60
4.1.3	硝酸性窒素	65
4.1.3.a	デバルダ合金-蒸留法	65
4.1.3.b	還元鉄-蒸留法	71
4.1.3.c	フェノール硫酸法	77
4.2	りん酸	81
4.2.1	りん酸全量	81
4.2.1.a	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法	81
4.2.1.b	キノリン重量法	88
4.2.2	可溶性りん酸	91
4.2.2.a	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法	91
4.2.2.b	キノリン重量法	96
4.2.3	く溶性りん酸	100
4.2.3.a	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法	100
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)	105
4.2.3.c	キノリン重量法	109
4.2.4	水溶性りん酸	112
4.2.4.a	バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法	112
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)	118
4.2.4.c	キノリン重量法	123
4.2.4.d	ICP 発光分光分析法	126
4.3	加里	130
4.3.1	加里全量	130
4.3.1.a	フレイム原子吸光法又はフレイム光度法	130
4.3.1.b	テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法	135
4.3.2	く溶性加里	139
4.3.2.a	フレイム原子吸光法又はフレイム光度法	139
4.3.2.b	テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法	142
4.3.2.c	テトラフェニルほう酸ナトリウム容量法	145
4.3.3	水溶性加里	148
4.3.3.a	フレイム原子吸光法又はフレイム光度法	148
4.3.3.b	テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法	153
4.3.3.c	テトラフェニルほう酸ナトリウム容量法	157
4.3.3.d	ICP 発光分光分析法	160
4.4	けい酸	163
4.4.1	可溶性けい酸	163
4.4.1.a	ふっ化カリウム法	163
4.4.1.b	ふっ化カリウム法(シリカゲル肥料等)	168
4.4.1.c	ふっ化カリウム法(シリカゲル肥料を含む肥料)	172
4.4.1.d	過塩素酸法	177

4.4.2	水溶性けい酸	180
4.4.2.a	ふっ化カリウム法	180
4.5	石灰、カルシウム及びアルカリ分	184
4.5.1	石灰全量	184
4.5.1.a	フレイム原子吸光法	184
4.5.2	可溶性石灰	189
4.5.2.a	フレイム原子吸光法	189
4.5.3	水溶性カルシウム	193
4.5.3.a	フレイム原子吸光法	193
4.5.3.b	ICP 発光分光分析法	196
4.5.4	アルカリ分	199
4.5.4.a	エチレンジアミン四酢酸塩法	199
4.5.4.b	可溶性石灰及び可溶性苦土よりの算出	205
4.6	苦土	206
4.6.1	可溶性苦土	206
4.6.1.a	フレイム原子吸光法	206
4.6.2	く溶性苦土	210
4.6.2.a	フレイム原子吸光法	210
4.6.3	水溶性苦土	214
4.6.3.a	フレイム原子吸光法	214
4.6.3.b	ICP 発光分光分析法	217
4.7	マンガン	220
4.7.1	可溶性マンガン	220
4.7.1.a	フレイム原子吸光法	220
4.7.2	く溶性マンガン	223
4.7.2.a	フレイム原子吸光法	223
4.7.3	水溶性マンガン	227
4.7.3.a	フレイム原子吸光法	227
4.7.3.b	ICP 発光分光分析法	231
4.8	ほう素	234
4.8.1	く溶性ほう素	234
4.8.1.a	アゾメチン H 法	234
4.8.2	水溶性ほう素	238
4.8.2.a	アゾメチン H 法	238
4.8.2.b	ICP 発光分光分析法	242
4.9	亜鉛	245
4.9.1	亜鉛全量	245
4.9.1.a	フレイム原子吸光法	245
4.9.1.b	ICP 発光分光分析法	249
4.9.2	水溶性亜鉛	253

4.9.2.a	フレイム原子吸光法	253
4.9.2.b	ICP 発光分光分析法	257
4.10	銅	260
4.10.1	銅全量	260
4.10.1.a	フレイム原子吸光法	260
4.10.1.b	ICP 発光分光分析法	264
4.10.2	水溶性銅	267
4.10.2.a	フレイム原子吸光法	267
4.10.2.b	ICP 発光分光分析法	271
4.11	有機炭素及び炭素窒素比	274
4.11.1	有機炭素	274
4.11.1.a	二クロム酸酸化法	274
4.11.1.b	燃焼法	278
4.11.2	炭素窒素比	282
4.12	硫黄	283
4.12.1	硫黄分全量	283
4.12.1.a	過マンガン酸カリウム法	283
4.12.1.b	塩化バリウム重量法	285
4.12.1.c	透過光測定法	290
4.13	鉄	294
4.13.1	水溶性鉄	294
4.13.1.a	フレイム原子吸光法	294
4.13.1.b	ICP 発光分光分析法	298
4.14	モリブデン	301
4.14.1	水溶性モリブデン	301
4.14.1.a	チオシアン酸ナトリウム吸光光度法	301
4.14.1.b	ICP 発光分光分析法	305
4.15	コバルト	308
4.15.1	水溶性コバルト	308
4.15.1.a	フレイム原子吸光法	308
4.15.1.b	ICP 発光分光分析法	310
5.	有害成分	313
5.1	水銀	313
5.1.a	還元気化原子吸光法	313
5.1.b	還元気化原子吸光法(液状の汚泥肥料)	317
5.2	ひ素	321
5.2.a	水素化物発生原子吸光法	321
5.2.b	ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法	327
5.2.c	ICP 質量分析法(液状の汚泥肥料)	332

5.3	カドミウム	336
5.3.a	フレイム原子吸光法	336
5.3.b	ICP 発光分光分析法	340
5.3.c	ICP 質量分析法(液状の汚泥肥料)	343
5.3.d	ICP 質量分析法	347
5.4	ニッケル	351
5.4.a	フレイム原子吸光法	351
5.4.b	ICP 発光分光分析法	355
5.4.c	ICP 質量分析法(液状の汚泥肥料)	358
5.5	クロム	362
5.5.a	フレイム原子吸光法(有機物を含む肥料)	362
5.5.b	フレイム原子吸光法(有機物を含まない肥料)	366
5.5.c	フレイム原子吸光法(焼成汚泥肥料等)	367
5.5.d	ICP 発光分光分析法	371
5.5.e	ICP 質量分析法(液状の汚泥肥料)	374
5.6	鉛	378
5.6.a	フレイム原子吸光法	378
5.6.b	ICP 発光分光分析法	382
5.6.c	ICP 質量分析法(液状の汚泥肥料)	385
5.7	スルファミン酸(アミド硫酸)	389
5.7.a	イオンクロマトグラフ法	389
5.7.b	高速液体クロマトグラフ質量分析法	393
5.8	チオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)	398
5.8.a	イオンクロマトグラフ法	398
5.8.b	高速液体クロマトグラフ法	402
5.9	亜硝酸	408
5.9.a	高速液体クロマトグラフ法	408
5.10	ビウレット性窒素	414
5.10.a	高速液体クロマトグラフ法	414
5.11	チタン	417
5.12	亜硫酸	418
6.	その他の制限事項に係る試験	419
6.1	ジシアンジアミド性窒素	419
6.1.a	高速液体クロマトグラフ法(1)	419
6.1.b	高速液体クロマトグラフ法(2)	423
6.2	塩素	426
6.2.a	イオンクロマトグラフ法	426
6.2.b	硝酸銀法	431
6.3	尿素性窒素	434

6.3.a	ウレアーゼ法	434
6.3.b	高速液体クロマトグラフ法	442
6.4	グアニジン性窒素	445
6.4.a	高速液体クロマトグラフ法	445
6.5	冷緩衝液可溶性窒素(水に溶ける窒素)	448
6.5.a	冷緩衝液法	448
6.6	熱緩衝液可溶性窒素(熱水に溶出する窒素)	454
6.6.a	熱緩衝液法	454
6.7	窒素の活性係数	460
6.7.a	緩衝液法	460
6.8	初期溶出率	467
6.8.a	水中静置法	467
6.9	腐植酸(酸不溶アルカリ可溶分)	469
6.9.a	重量法	469
6.10	硫酸塩	473
6.11	二酸化炭素	474
7.	硝酸化成抑制材	475
7.1	2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン(AM)	475
7.1.a	高速液体クロマトグラフ法	475
7.2	1-アミジノ-2-チオ尿素(ASU)	479
7.2.a	高速液体クロマトグラフ法	479
7.3	4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩(ATC)	483
7.3.a	高速液体クロマトグラフ法	483
7.4	N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸(DCS)	486
7.4.a	高速液体クロマトグラフ法	486
7.5	ジシアンジアミド(Dd)	489
7.5.a	高速液体クロマトグラフ法	489
7.6	2-スルファニルアミドチアゾール(ST)	494
7.6.a	高速液体クロマトグラフ法	494
8.	その他	498
8.1	メラミン及びその関連物質	498
8.1.a	ガスクロマトグラフ質量分析法	498
8.1.b	欠番	504
8.1.c	高速液体クロマトグラフ法(有機物を含まない肥料)	505
8.1.d	高速液体クロマトグラフ法(有機物を含む肥料)	510
8.2	クロピラリド及びその関連物質	514
8.2.a	高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法	514
8.3	残留農薬多成分分析	520

8.3.a 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法 520
8.4 ナトリウム 528
8.4.a フレーム原子吸光法 528
8.5 グアニル尿素性窒素 531
8.5.a 高速液体クロマトグラフ法 531
別添 試験法の妥当性確認の手順 534

1. 総則

1.1 共通事項

(1) 適用範囲

この肥料等試験法は、肥料及び肥料原料の試験方法について規定する。なお、各試験における対象試料は、各試験項目の概要に記載する。

(2) 共通する一般事項及び用語

- a) **通則** 化学分析に共通する一般事項は、JIS K 0050 による。
- b) **定義** 肥料等試験法で用いる主な用語の定義は、JIS K 0211、JIS K 0214、JIS K 0215、JIS Z 8101-1、JIS Z 8101-2 又は JIS Z 8101-3 による。
- c) **主成分又は主要な成分** 表 1 の肥料中の主成分又は主要な成分は、農林水産省告示で算出する成分が規定されている。

表1 肥料中の主成分又は主要な成分を算出する成分

主成分又は 主要な成分	算出する成分
りん酸	五酸化りん (P_2O_5)
加里	酸化カリウム (K_2O)
けい酸	二酸化けい素 (SiO_2)
苦土	酸化マグネシウム (MgO)
マンガン	酸化マンガン (MnO)
ほう素	三酸化二ほう素 (B_2O_3)
硫黄分	三酸化硫黄 (SO_3)
石灰	酸化カルシウム (CaO)

- d) **有機物** 有機質肥料、汚泥肥料、堆肥等の肥料及び肥料原料をいう。ただし、尿素等の有機化合物を除く。
- e) **試験品** 試験室へ搬送された試料。JIS K 0211 に規定する試験室試料。
- f) **分析用試料** 試験品を粉碎等の予備処理を行った試料。JIS K 0211 に規定する測定用試料。
- g) **分析試料** 試験品又は分析用試料からはかりとった 1 回の試験に用いられる試料。JIS K 0211 に規定する測定試料又は分析試料。
- h) **試料** この試験法における試料とは、試験品、分析用試料又は分析試料を示す。
- i) **現物** 有姿(試験品)の状態のものをいう。
- j) **乾物** 現物から乾燥減量を除いたものをいう。
- k) **溶液の希釈** 「一定量を(容器に)とり」とは、溶液の任意の容量を JIS K 0050 に規定する計量器で(容器に)はかりとる操作をいう。
また、「一定量を(溶媒又は溶液で)正確に希釈し」とは、溶液の任意の容量を JIS K 0050 に規定する計量器で任意の容量の全量フラスコにはかりとり、標線まで(溶媒又は溶液を)加える操作⁽¹⁾をいう。
- l) **検量線の作成** 「標準液 A mL～B mL を全量フラスコに段階的にとる。」とは、A mL から B mL の範囲で 4～6 段階⁽²⁾の量の標準液をそれぞれの全量フラスコに段階的にとる操作をいう。

検量線は試験を実施する都度作成する。また、同一試験項目を同一条件で多検体の試料について連続して測定する場合は、一定の間隔で標準液を測定して指示値の確認を行う。

- m) **注、備考、図、表及び式** 注、備考、図、表及び式は、試験項目ごとに一連番号を付ける。
- n) **数値の丸め方** 数値の丸め方は、JIS Z 8401 による。
- o) **試験法の妥当性に関する参考事項** それぞれの試験法の定量範囲(定量上限及び定量下限)、平均回収率、併行精度、中間精度、再現精度等の試験法の妥当性に関する情報を備考等に記載する。ただし、定量下限等のこれらの数値は例示であって、目標とする規準ではない。
- p) **吸光光度法** 吸光光度法に共通する一般事項は、JIS K 0115 による。
- q) **原子吸光法** 原子吸光法には、フレーム原子吸光法、電気加熱方式原子吸光法(以下、電気加熱原子吸光法という。)及びその他の原子吸光法がある。これらに共通する一般事項は、JIS K 0121 による。
- r) **ガスクロマトグラフ法** ガスクロマトグラフ法に共通する一般事項は、JIS K 0114 による。
- s) **ガスクロマトグラフ質量分析法** ガスクロマトグラフ質量分析法に共通する一般事項は、JIS K 0123 による。
- t) **電気伝導率測定法** 電気伝導率測定法に共通する一般事項は、JIS K 0130 による。
- u) **ふるい分け試験法** ふるい分け試験法に共通する一般事項は、JIS Z 8815 による。
- v) **高速液体クロマトグラフ法** 高速液体クロマトグラフ法に共通する一般事項は、JIS K 0124 による。
- w) **高速液体クロマトグラフ質量分析法** 高速液体クロマトグラフ質量分析法に共通する一般事項は、JIS K 0136 による。
- x) **ICP 発光分光分析法** ICP 発光分光分析法に共通する一般事項は、JIS K 0116 による。
- y) **ICP 質量分析法** ICP 質量分析法に共通する一般事項は、JIS K 0133 による。
- z) **イオンクロマトグラフ法** イオンクロマトグラフ法に共通する一般事項は、JIS K 0127 による。

注(1) 希釈倍率が大きい場合は、希釈操作を繰り返す等の操作を行って正確さを確保する。

(2) 使用する測定機器の仕様及び操作方法によって設定する。肥料等試験法に記述された検量線範囲の最小値及び最大値を含める必要はない。

(3) 水

- a) **水** この肥料等試験法で用いる水は、JIS K 0557 に規定する A2 の水又は定量値に影響しないことを確認した水とする。ただし、各項目中で規定されている場合には、それに従う。

(4) 試薬

- a) **試薬** 品目指定されている場合には、JIS マーク表示品の最上級品質のものを用い、JIS マーク表示品がない場合には、試験に支障のない品質のものを用いる。滴定液類の標定には、JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質を用いる。
- b) **標準物質** 各試験項目で規定するもののほか、**1)**～**2)**の標準物質を用いて標準液の調製又は滴定液の標定することもできる。
 - 1) **国家計量標準機関が供給する標準物質** CIPM MRA(メートル条約に基づく国際相互承認協定)に署名した国家計量標準機関(NMI: 国立研究開発法人産業技術総合研究所 NMIJ、NIST、BAM 等)が供給する国際単位系(SI)にトレーサブルな標準物質。
 - 2) **容量分析用標準物質** JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質。
- c) **標準液** 各試験項目で調製方法を規定するもののほか、その項目の備考に規定する場合、**1)**～**3)**の国家

計量標準にトレーサブルな標準液を用いて検量線用標準液を調製することもできる。ただし、調製に用いた化合物、添加してある酸などの種類及び濃度が試験に支障がないものを用いる。なお、(2)c)の主成分又は主要な成分の場合、その項目の備考で規定する換算係数を用いて主成分又は主要な成分を算出する。

- 1) **国家計量標準機関が供給する標準液** CIPM MRA に署名した国家計量標準機関(NMI: 国立研究開発法人産業技術総合研究所 NMIJ、NIST、BAM 等)が供給する国際単位系(SI)にトレーサブルな標準液。
 - 2) **JCSS(計量法校正事業者登録制度)標準液** JCSS(計量法校正事業者登録制度)登録事業者が調製した計量法第 134 条に基づく特定標準物質(国家計量標準)にトレーサブルな化学分析用、原子吸光用、ICP 用又はイオンクロマトグラフ用標準液。なお、濃度又はファクターに不確かさが明示された標準液を使用することを推奨する。
 - 3) **国家計量標準にトレーサブルな標準液** CIPM MRA に署名した国家計量標準機関が供給する国家計量標準(国際単位系(SI)にトレーサブルな国立研究開発法人産業技術総合研究所 NMIJ 標準物質、NIST 標準物質、BAM 標準物質等)にトレーサブルであり、ISO Guid 34(JIS Q 0034: 標準物質生産業者の能力に関する一般要求事項)の認定を取得した事業者が調製した化学分析用、原子吸光用、ICP 用又はイオンクロマトグラフ用標準液。なお、濃度又はファクターに不確かさが明示された標準液を使用することを推奨する。
- d) **滴定液** 試験項目の備考に規定する場合、1)の滴定液を用いることができる。なお、必要に応じて 1)の滴定液を一定濃度に希釈したものを用いてもよい。ただし、希釈操作は使用時に実施し、ファクターは希釈前の滴定液のものを用いる。
- 1) **ISO/IEC 17025 対応の滴定液** ISO/IEC 17025 に基づく認定(認定範囲: JIS K 8001 JA.5 滴定用溶液)を取得した試験所で調製、標定及びファクター計算された滴定液。なお、ファクターに不確かさが明示された滴定液を使用することを推奨する。
- e) **試薬類の溶液の濃度** 特に断らない限り、質量濃度は g/L 又は mg/L、モル濃度は mol/L 又は mmol/L で示す。標準液の濃度は、イオン電極法以外は、1mL 中の質量(mg/mL、 $\mu\text{g/mL}$ 又は ng/mL)で表す。
- f) **試薬類の溶液名称の後に括弧で示されている濃度** 標準液以外はおおむねの濃度であることを意味する。例えば、水酸化ナトリウム溶液(0.1 mol/L)は約0.1 mol/Lの水酸化ナトリウム溶液であることを示す。また、溶液名の前に示される濃度は、正確な濃度を意味する。ただし、一般には、端数のない数値で示し、別にファクターを求めておく。
- g) **混合溶液の記述** 混合溶液については、1)～4)のとおり記述する。
- 1) **試薬+試薬** 試薬名 1－試薬名 2(V_1+V_2)と記述する。この場合は、試薬名 1 の体積 V_1 と試薬名 2 の体積 V_2 とを混合したことを示す。
例: アセトニトリル－水(1+1)、ヘキサノン－酢酸エチル(2+1)、メタノール－緩衝液(3+1)
 - 2) **試薬+水** 試薬名 1(V_1+V_2)と記述する。JIS K 0050 表 1 に記載されている試薬の場合は、試薬名 1 の体積 V_1 と水の体積 V_2 とを混合して希釈したことを示す。
例: 塩酸(1+1)、硫酸(1+2)、アンモニア水(1+3)
 - 3) **溶液+試薬** 溶液名 a(濃度)－試薬名 b[V_1+V_2]と記述する。この場合は、一定の濃度の溶液名 a の体積 V_1 と試薬名 b の体積 V_2 とを混合したことを示す。
例: 水酸化ナトリウム溶液(4 g/L)－メタノール[1+4]
 - 4) **希釈された試薬+試薬** 試薬名 a(V_1+V_2)－試薬名 b[V_3+V_4]と記述する。この場合は、JIS K 0050 表 1 に記載されている試薬名 a の体積 V_1 と水の体積 V_2 とを混合して希釈された溶液の体積 V_3 と試薬名 b の

体積 V_4 とを混合したことを示す。

例：塩酸(1+100)－メタノール[2+3]

- h) **試薬類の調製に用いる水** (3) a) の水とする。ただし、各項目中で規定されている場合には、それに従う。
- i) **試薬類の名称** 特に断らない限り公益社団法人日本化学会が定めた化合物命名法[国際純正及び応用化学連合(IUPAC)無機化学命名法及び有機化学命名法によったもの]及び JIS 試薬の名称に整合させる。
- j) **試薬類及び廃液などの取扱い** 関係法令規則などに従い十分に注意すること。

(5) 器具類

- a) **ガラス器具** 特に断らない限り JIS R 3503、及び JIS R 3505 に規定するものを使用する。また、加熱操作を伴う場合には、JIS R 3503 に規定するほうけい酸ガラス-1 を用いる。
- b) **非ガラス器具** 特に断らない限りプラスチック製器具を使用する。
- c) **デシケーターに用いる乾燥剤** 特に断らない限りシリカゲルとする。
- d) **磁器るつぼ及び磁器蒸発皿** JIS R 1301 及び JIS R 1302 に規定するものを使用する。
- e) **白金るつぼ及び白金蒸発皿** JIS H 6201 及び JIS H 6202 に規定するものを使用する。
- f) **ろ紙** JIS P 3801 に規定するものを使用する。ただし、ろ紙の種類は、各項目で規定する。
- g) **吸光度の測定(吸光光度法)吸収セル** 特に記載がない場合には、光路長が 10 mm のものを用いる。

(6) 器具類の洗浄

- a) **器具の洗浄** 容器は使用前に、洗剤、水道水で洗浄し、JIS K 0557 に規定する A2 の水又は定量値に影響しないことを確認した水で十分に洗浄する。金属元素及び有機物を試験する試料を採取する場合は前記洗浄の後、必要に応じて硝酸(1+9)または塩酸(1+9)による浸漬を行い、更に A2、A3 又は A4 の水で十分に洗浄する。

1.2 試験法の妥当性確認

この肥料等試験法は、肥料等技術検討会において試験法の妥当性について審議を受けて承認された方法又は肥料分析法(1992年版)の分析法をこの様式に書き替えた方法である。今後、分析技術の進歩、社会情勢の変化等に伴う要請等により、肥料等技術検討会の承認を受けた場合は、この肥料等試験法は試験法の追加、改正、削除等の改訂が行われる。

試験法の妥当性確認の手順をこの肥料等試験法の別添に示した。この手順は、JIS Q 17025「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」の5.4.5方法の妥当性確認又は農林水産省が発行した「サーベイランス・モニタリングの計画・実施及び結果の評価・公表に関するガイドライン」の2.4妥当性確認の要求事項に基づき、コーデックス委員会(CAC)のガイドライン、IUPACのプロトコル、AOAC INTERNATIONALのガイドライン等を参考に作成した。妥当性が確認された試験法とは、この手順に準じて試験を実施し、要求された精確さ(真度及び精度)、定量範囲(定量上限及び定量下限)等の規準に適合することが確認された方法である。

1.3 試験法の運用

本試験法に代わる方法であって、試験法の妥当性確認の手順で要求する規準に適合する場合は、その方法を用いることができる。ただし、その試験結果と本試験法による試験結果が一致しない場合⁽¹⁾は本試験法で最終判定を行うものとする。なお、複数の試験法が記述されている試験成分の場合、最終判定には①室間再現精度が得られた試験法、②中間精度が得られた試験法、③その他の試験法の順で優先的に使用することを推奨する。

注(1) 別紙 各濃度レベルにおける真度及び精度の目安又は各試験方法の室間再現精度を参考に一致・不一致を判断する。

2. 試料の取扱い

2.1 サンプルング

肥料分析法(1992年版)の2.1採取法による。

参考文献

- 1) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992年版), p.4~5, 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 2) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法, p.12~17, 養賢堂, 東京 (1988)

2.2 試料の保存

(1) 概要

試料の性状に適した容器に密閉し、常温又は冷蔵で保存する。なお、冷蔵で保存する場合は凍結させないように注意する。

(2) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) **冷蔵庫**: 1℃～8℃に調節できるもの。

b) **試料保存容器**: 試料を入れる容器は、清潔で、丈夫で、かつ確実に蓋又は封ができるものでなければならない。特に、原料用汚泥等の容器としては、試料が変質や吸着しない材質のものをを用い、気密なもので、水漏れせず、水分が揮散せず、内面が腐食しないものとする。

(3) 操作 保存は次のとおり行う。

a) 比較的安定な試料は、直射日光を避けて密閉した容器で保存する。

b) 吸湿することにより試験値に影響する試料は、密閉してデシケーター等を用いて保存する。

c) 湿潤で変質しやすい試料は、密閉した容器で1℃～8℃の暗所に保存する。

2.3 分析用試料の調製

(1) 概要

- a) 必要に応じて、試験品を予備乾燥、縮分、粉碎して分析用試料を調製する。
- b) 湿潤な試験品で粉碎等の操作が困難な場合は、予備乾燥を実施する。
- c) 液状肥料、微粒子の肥料等の十分に均質な肥料は、試験品を分析用試料とすることができる。
- d) 器具等からの汚染が試験結果に影響する場合は、予備乾燥、縮分、粉碎等の操作を行ってはならない。
- e) 分析用試料の調製中に試料の一部が飛散したり、周囲の粉じん、その他の異物が混入したりしないように注意する。

参考文献

- 1) JIS M 8100:粉塊混合物—サンプリング方法通則 (1992)
- 2) JIS K 0060:産業廃棄物のサンプリング方法 (1992)

2.3.1 予備乾燥

(1) 概要

湿潤な試験品で粉碎等の操作が困難な場合は、予備乾燥を実施し、この操作における乾燥減量を測定する。また、必要に応じて各試験で得られた成分含有量を試験品(現物)中の成分含有量に換算するための換算係数(現物)を算出する。

(2) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **乾燥器**: 予備乾燥温度 ± 2 °Cに調節できるもの。
- b) **試料乾燥用皿**: 予め質量を 0.1 g の桁まで測定しておく。なお、試験成分の測定に影響しない材質のものを使用する。

(3) 操作 予備乾燥は、次のとおり行う。

- a) 試験品 250 g~1 kg を試料乾燥用皿にとり、均一に広げ、0.1 g の桁まで質量を測定する。
- b) 試験品を入れた試料乾燥用皿を乾燥器に入れ、乾燥する⁽¹⁾。
- c) 試料乾燥用皿を乾燥器から取り出し、室温で空気中の温度と平衡になるまで放置する⁽²⁾。
- d) 放置後、c)の質量を 0.1 g の桁まで測定する。
- e) 次式(1)によって予備乾燥における乾燥減量を算出する。必要に応じて、次式(2)によって換算係数(現物)を算出する。

$$\text{乾燥減量}(\%(\text{質量分率})) = ((W_1 - A) / W_1) \times 100 \quad \dots\dots (1)$$

$$\text{換算係数(現物)} = A / W_1 \quad \dots\dots (2)$$

W_1 : 採取した試験品の質量(g)

A : 乾燥後の試験品の質量(g)

注(1) 乾燥温度及び乾燥時間例: 40 °Cで70時間程度、65 °Cで5時間以上

(2) 放置時間例: 20分程度

備考 1. 予備乾燥を実施して分析用試料を調製した堆肥、汚泥肥料等の試験品(現物)中の主要な成分量を算出する場合は、次式によって各試験で得られた分析試料中の成分含有量を換算する。

$$\text{試験品(現物)中の成分含有量} = B \times C$$

B : 各試験で得られた分析試料中の成分含有量

C : 換算係数(現物)

参考文献

- 1) 相澤真理子, 白井裕治, 杉村 靖, 高橋雄一, 大木 純, 福地幸夫, 引地典雄: 汚泥肥料の予備乾燥方法の評価, 肥料研究報告, **1**, 122~128 (2008)

(4) 予備乾燥操作フローシート 湿潤な試験品の予備乾燥操作のフローシートを次に示す。

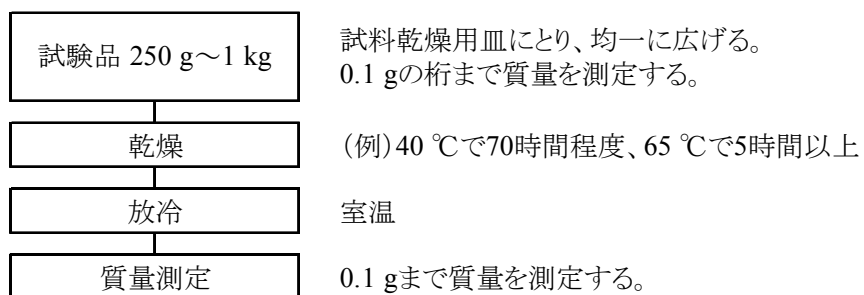


図 予備乾燥操作フローシート

2.3.2 縮分(分割)

(1) 概要

粒度試験用試料、物理特性試験用試料等と分析用試料を区分するため、試験品をインクリメント縮分方法、二分器による方法又は円すい四分方法により縮分(分割)する。

(2) 器具

- a) **インクリメント縮分用スコップ**: JIS M 8100 の付図 1 に規定されているインクリメント縮分用スコップ。
- b) **二分器**: JIS M 8100 の付図 3 に規定されている二分器。

(3) 操作 縮分(分割)操作は、次のとおり行う。

- a) **インクリメント縮分方法** JIS M 8100 の 6.5.2 のとおり行う。
- b) **二分器による方法** JIS M 8100 の 6.5.3 のとおり行う。
- c) **円すい四分方法** JIS M 8100 の 6.5.4 のとおり行う。

2.3.3 粉砕

(1) 概要

均質な分析用試料を調製するため、試験品を適切な粉砕機を用いて所定の粒度を全量通過するまで粉砕する。

(2) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **粉砕機**: 試験品の粒度及び物理的性質⁽¹⁾に適した型式・能力を有し、試験品と接触する器具が分析値に影響しない素材⁽²⁾の粉砕機⁽³⁾を用いる。
- b) **粗砕機**: 大きな塊を粗砕できるもの⁽⁴⁾。
- c) **裁断機**: 長い茎等を裁断できるもの。
- d) **ふるい**: JIS Z 8801-1又はJIS Z 8801-2に規定する試験用ふるい若しくは同等の品質のもの。

注(1) 試験品の物理的性質とは、硬さ、強じん性、比重、粘着性等をいう。

(2) (例)クロム又はニッケルを試験する分析用試料の調製にはステンレス製の器具を使用しない。

(3) 遠心型粉砕機、カッティングミル、振動ミル型粉砕機等。

(4) カッターを装着できるブレンダー等。

(3) **操作** 粉砕は次のとおり行う。

(3.1) (3.2)の**規定以外の肥料** JIS M 8100 の 6.4 及び次のとおり行う。

- a) 必要に応じて、試験品を粗砕機又は裁断機で粗砕又は裁断する。
- b) 目開き 500 μm ～1 mm のふるいを全量通過するまで粉砕機で粉砕する。
- c) 粉砕された試料を混合し、分析用試料とする。

備考 1. 分析試料の採取量が 1 g 未満の場合は、目開き 500 μm のふるいを全量通過する分析用試料を用いる。なお、潮解性のある試験品等で前記に適合する分析用試料を得られない場合は、目開き 1 mm のふるいを全量通過する分析用試料 5 g 以上を乳鉢、乳棒等を用いて押し砕いて分析用試料とする。

(3.2) **熔成りん肥、焼成りん肥、けい酸質肥料、石灰質肥料、苦土肥料、マンガン質肥料等** JIS M 8100 の 6.4 及び次のとおり行う。

- a) 試験品を振動ミル型粉砕機等で粉砕する。
- b) 粉砕された試験品を目開き 212 μm のふるいに入れる。
- c) ふるいを約 20° 傾斜するように片手で、又は腕をわん曲して支え、1 分間に約 120 回の割合で一方の手でふるい枠をたたく。この間、1 分間に 4 回の割合でふるいを水平に置き、90° 回転させて、ふるい枠を 1～2 回強くたたく。
- d) ふるい網の裏面に微粉が付着している場合には、適当なブラシで静かにふるいの裏面から除去し、その微粉はふるい下とする。
- e) ふるい上の試料について、a)～d)の操作を繰返し、ふるいを通過させる。
- f) ふるいを通過した試料を合わせて混合し、分析用試料とする。

備考 2. b)～d)の操作は、JIS Z 8815 の 6.1.3(1.4)の操作である。

3. 一般項目

3.1 水分又は水分含有量

3.1.a 乾燥器による乾燥減量法

(1) 概要

測定する肥料の種類に適した条件で乾燥器を用いて分析試料を加熱して乾燥減量を測定し、分析試料中の水分又は特殊肥料の品質表示基準の水分含有量(以下、「水分」という)を求める。また、必要に応じて各試験で得られた成分含有量を乾物中の成分含有量に換算するための換算係数(乾物)を算出する。

この試験法は、肥料分析法(1992年版)の加熱減量法に対応する。なお、この試験法の性能は備考5に示す。

(2) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 乾燥器: 試験温度 ± 2 °Cに調節できるもの。

b) 共栓はかり瓶⁽¹⁾: JIS R 3503に規定する平形はかり瓶 50×30 mm。予め 75 °C～130 °Cの乾燥器で加熱乾燥した後、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。

注(1) 飼料分析法・解説-2009-に記載されているアルミニウム製ひょう量皿を用いてもよい。

(3) 測定 測定は、次のとおり行う。

a) 分析試料 2 g～5 g を共栓はかり瓶にとり、厚さが 10 mm 以下になるように拵げ、1 mg の桁まで質量を測定する。

b) 分析試料を入れた共栓はかり瓶を 100 °C ± 2 °Cの乾燥器に入れ、5 時間加熱する⁽²⁾。

c) 加熱後、共栓はかり瓶に蓋をし、速やかにデシケーターに移して放冷する。

d) 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。

e) 次式(1)によって分析試料中の乾燥減量を算出し、水分とする。必要に応じて、次式(2)によって換算係数(乾物)を算出する。

$$\text{乾燥減量}(\%(\text{質量分率})) = ((W_1 - A) / W_1) \times 100 \quad \dots\dots (1)$$

$$\text{換算係数(乾物)} = W_1 / A \quad \dots\dots (2)$$

W_1 : 採取した分析試料の質量(g)

A : 乾燥後の分析試料の質量(g)

注(2) 共栓はかり瓶の蓋は、少しずつすか又は外して同時に加熱する。

備考 1. 堆肥、汚泥肥料等の試験品を予備乾燥して分析用試料を調製した場合は、次式によって試験品(現物)の水分を算出する。

$$\text{試験品(現物)中の水分}(\%(\text{質量分率})) = B + C \times ((100 - B) / 100)$$

B: 予備乾燥操作における試験品(現物)の乾燥減量(%(質量分率))

C: 水分測定における分析試料中の乾燥減量(%(質量分率))

備考 2. 汚泥肥料等における乾物中の有害成分量を算出する場合は、次式によって各試験で得られた分析用試料中の成分含有量を換算する。

$$\text{乾物中の成分含有量} = D \times E$$

D: 各試験で得られた分析試料中の成分含有量

E: 換算係数(乾物)

備考 3. 次に掲げる種類の肥料については表 1 の乾燥条件で加熱する。

表1 乾燥条件

肥料の種類	分析試料採取量	乾燥温度	乾燥時間
過りん酸石灰、重過りん酸石灰及びこれらを含む肥料	約5 g	100 °C±2 °C	3時間
硫酸アンモニア、硝酸ソーダ及びカリウム塩類	2 g～5 g	130 °C±2 °C	恒量に達するまで
尿素及び尿素を含む肥料	約5 g	75 °C±2 °C	4時間

備考 4. 揮発物を含む試料については次の a) 及び b) の揮発物量を乾燥減量から差し引いて水分とする。

- a) グアノ、りん酸水素二アンモニウム等を含む肥料: 分析用試料及び乾燥操作後の分析試料の窒素全量を定量し、その定量値の差をアンモニア(NH₃)に換算して揮発物量とする。
- b) 炭酸水素カリウム: 分析用試料及び乾燥操作後の分析試料の二酸化炭素を定量し、その定量値の差を揮発物量とする。

備考 5. 全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 2 に示す。

表2 全国肥料品質保全協議会主催の水分の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾	$NIQR$ ⁴⁾	RSD_{rob} ⁵⁾
			(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)
2006	高度化成肥料	147	1.70	0.30	17.6
2007	有機入り化成肥料	146	4.99	0.35	7.0
2008	高度化成肥料	145	2.87	0.24	8.5
2009	普通化成肥料	145	3.53	0.15	4.2
2010	高度化成肥料	143	1.58	0.41	26.0
2011	高度化成肥料	137	2.03	0.09	12.0
2013	高度化成肥料	136	2.93	0.84	28.7
2014	有機入り化成肥料	133	1.78	0.16	8.7

- 1) 技能試験、外部精度管理試験
- 2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。
- 3) 質量分率
- 4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。
四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数
 $NIQR = IQR \times 0.7413$
- 5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。
 $RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

参考文献

- 1) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法, p.20~23, 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.37~39, 独立行政法人農林水産消費安全技術センター, 埼玉 (2009)
- (4) **水分試験法フローシート** 肥料中の水分試験法のフローシートを次に示す。

分析試料2 g~5 g	共栓はかり瓶にとり、厚さ10 mm以下に拡げる。 1 mgの桁まで質量を測定する。
加熱	100 °C±2 °C、5時間
放冷	デシケーター
質量測定	1 mgまで質量を測定する。

図 乾燥器を用いた乾燥減量法による肥料中の乾燥減量試験法フローシート(一例)

3.1.b 水分計による乾燥減量法

(1) 概要

この試験法は汚泥肥料、堆肥、有機質肥料等に適用する。

加熱乾燥方式の水分計を用いて乾燥減量を測定し、分析試料中の水分又は特殊肥料の品質表示基準の水分含有量(以下、「水分」という)を求める。また、必要に応じて各試験で得られた成分含有量を乾物中の成分含有量に換算するための換算係数(乾物)を算出する。

なお、この試験法の性能は**備考 3**に示す。

(2) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **水分計**: 分析試料を加熱する熱源(ハロゲンランプ、赤外線ヒーター、セラミックヒーター等)及び校正機能を有する内蔵天秤⁽¹⁾で構成する水分計。

注(1) 校正分銅を用いて校正する方法と内蔵分銅により自動的に校正する方法がある。

(3) 測定 測定は、次のとおり行う。ただし、予め汚泥肥料、堆肥、有機質肥料等を用いて 3.1.a 乾燥器による乾燥減量法との比較試験を行い、水分の定量値に差がないことを確認する。

- a) 分析試料約 5 g をひょう量皿にとり、厚さが 10 mm 以下になるように拡げ、1 mg の桁まで質量を測定する。
 b) 100 °C で加熱し⁽²⁾、恒量になるまで加熱する。
 c) 加熱終了後⁽²⁾、1 mg の桁まで質量を測定する。
 d) 次式(1)によって分析試料中の乾燥減量を算出し、水分とする。必要に応じて、次式(2)によって換算係数(乾物)を算出する。

$$\text{乾燥減量}(\%(\text{質量分率})) = ((W_1 - A) / W_1) \times 100 \quad \dots\dots (1)$$

$$\text{換算係数(乾物)} = W_1 / A \quad \dots\dots (2)$$

W_1 : 採取した分析試料の質量(g)

A : 乾燥後の分析試料の質量(g)

注(2) 乾燥プログラム及び加熱終了(恒量)判定パラメーターの設定は、使用する水分計の仕様及び操作方法による。

備考 1. 予備乾燥を実施した場合は、次式によって試験品(現物)の水分を算出する。

$$\text{試験品(現物)中の水分}(\%(\text{質量分率})) = B + C \times ((100 - B) / 100)$$

B : 予備乾燥操作における試験品(現物)の乾燥減量(%(質量分率))

C : 水分測定における分析試料中の乾燥減量(%(質量分率))

備考 2. 汚泥肥料等における乾物中の有害成分量を算出する場合は、次式によって各試験で得られた分析

用試料中の成分含有量を換算する。

$$\text{乾物中の成分含有量} = D \times E$$

D : 各試験で得られた分析試料中の成分含有量

E : 換算係数(乾物)

備考3. 真度の評価のため、有機質肥料、堆肥及び汚泥肥料を用いて乾燥器による乾燥減量法の測定値及び水分計による乾燥減量法の測定値を比較した結果を表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。

表1 方法間の比較試験成績の解析結果

測定値の記号		試料		$y_i \sim y_j$ の 範囲 (%) ³⁾	回帰係数 ($y = a + bx$)		相関 係数 r
乾燥器 法 ¹⁾	水分計 法 ²⁾	種類	試料数		a	b	
x_i	y_i	汚泥肥料 ⁴⁾	26	5.50~90.61	0.188	0.998	0.999
x_j	y_j	有機質肥料等 ⁵⁾	25	2.96~12.33	0.185	0.986	0.994

1) 3.1.a 乾燥器による乾燥減量法

2) 3.1.b 水分計による乾燥減量法

3) 質量分率

4) 下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、汚泥発酵肥料

5) 魚かす粉末、副産植物質肥料、たい肥、蒸製皮革粉、なたね油かす及びその粉末 ほか

表2 水分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

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⁾ (%)
下水汚泥肥料	9	21.93	0.32	1.4	0.47	2.1
し尿汚泥肥料	8	13.36	0.14	1.1	0.37	2.8
工業汚泥肥料	9	34.28	0.21	0.6	0.50	1.5
焼成汚泥肥料	9	38.75	0.59	1.5	0.59	1.5
汚泥発酵肥料	9	27.10	0.26	0.9	0.60	2.2

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値(n =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) 内山 丈, 酒瀬川智代: 汚泥肥料中の水分測定 —加熱乾燥式水分計の適用—, 肥料研究報告, **1**, 1~5 (2008)
- 2) 内山 丈, 白井裕治: 汚泥肥料中の水分測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **1**, 6~11 (2008)

- 3) 秋元里乃, 高橋佐貴子: 有機質肥料等中の水分測定 —加熱乾燥式水分計法の適用範囲拡大—, 肥料研究報告, 2, 1~5 (2009)
- (4) **水分試験法フローシート** 汚泥肥料、堆肥、有機質肥料等中の水分試験法のフローシートを次に示す。

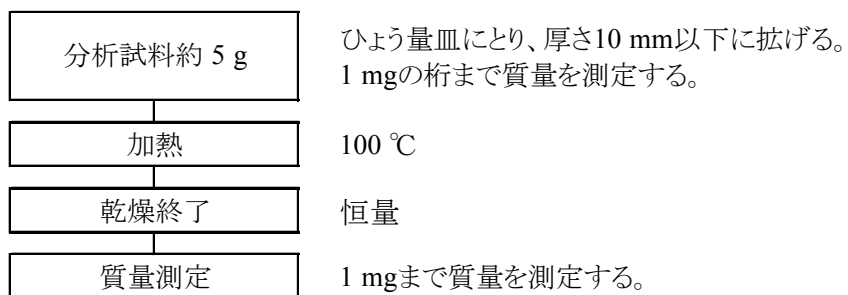


図 水分計を用いた乾燥減量法による汚泥肥料、堆肥、有機質肥料等中の水分試験法フローシート

3.2 灰分

3.2.a 強熱残分法

(1) 概要

有機質肥料及び有機物を含む肥料に適用する。

分析試料を電気炉で強熱し、強熱残分を測定し、分析試料中の灰分を求める。

(2) 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) **るつぼ**: JIS R 1301に規定する化学分析用磁器るつぼを550 °C±5 °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。

(3) 測定 測定は、次のとおり行う。

a) 分析試料約2 gをるつぼにとり、1 mgの桁まで質量を測定する。

b) 電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽¹⁾。

c) 550 °C±5 °Cで4時間以上加熱する。

d) 加熱後、るつぼをデシケーターに移して放冷する。

e) 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。

f) 次式によって分析試料中の強熱残分を算出し、灰分とする。

$$\text{強熱残分}(\%(\text{質量分率})) = (A/W) \times 100$$

W: 採取した分析試料の質量(g)

A: 強熱後の分析試料の質量(g)

注(1) 炭化操作例: 煙が出なくなるまで約250 °Cで加熱する。

(4) 灰分試験法フローシート 肥料中の灰分試験法のフローシートを次に示す。

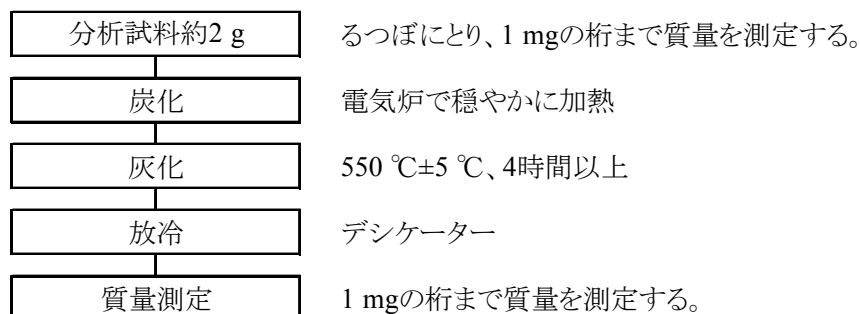


図 肥料中の灰分試験法フローシート

3.3 pH

3.3.a ガラス電極法

(1) 概要

ガラス電極を用いた pH 計によって肥料の pH を測定する。

(2) **試薬** 試薬は、次による。

- a) **しゅう酸塩 pH 標準液**: 国家計量標準にトレーサブルなしゅう酸塩 pH 標準液 第 2 種。
- b) **フタル酸塩 pH 標準液**: 国家計量標準にトレーサブルなフタル酸塩 pH 標準液 第 2 種。
- c) **中性りん酸塩 pH 標準液**: 国家計量標準にトレーサブルな中性りん酸塩 pH 標準液 第 2 種。
- d) **ほう酸塩 pH 標準液**: 国家計量標準にトレーサブルなほう酸塩 pH 標準液 第 2 種。
- e) **炭酸塩 pH 標準液**: 国家計量標準にトレーサブルな炭酸塩 pH 標準液 第 2 種。

備考 1. 各 pH 標準液は、保存中に pH 値が変化することがあるので長期間保存したものは使用しない。特に、ほう酸塩 pH 標準液及び炭酸塩 pH 標準液は、容易に大気中の二酸化炭素を吸収し、pH 値が低下するので注意する。

各 pH 標準液は、一度使用したもの及び大気中に開放して放置したものは使用しない。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

- a) **pH 計**: JIS Z 8802 に規定する形式 II を用いる。

備考 2. pH 計の校正は、JIS Z 8802 のとおり行う。具体的な校正操作は測定に使用する pH 計の操作方法による。

なお、試料溶液の pH が 7 以下の場合には、中性りん酸塩 pH 標準液並びにしゅう酸塩 pH 標準液又はフタル酸塩 pH 標準液を用いる。また、試料溶液の pH が 7 を超える場合は、中性りん酸塩 pH 標準液並びにほう酸塩 pH 標準液又は炭酸塩 pH 標準液を用いる。

(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) 無機質肥料以外の肥料

- a) 分析試料⁽¹⁾の一定量を共栓フラスコにとり、5～10 倍量の水を加える。
- b) マグネチックスターラーでかき混ぜ、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(1) 湿潤な試験品の場合は、予備乾燥を行わない試料を用いた方がよい。

(4.1.2) 無機質肥料

- a) 分析試料⁽¹⁾の一定量を共栓フラスコにとり、100 倍量の水を加える。
- b) マグネチックスターラーでかき混ぜ、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 3. (4.1.1) の操作は、3.4.a(4.1) と同様の操作である。なお、(4.1.2) により調製した試料溶液は 4.2.4.a(4.1) で調製した試料溶液を用いることもできる。

(4.2) **測定** 測定は、JIS Z 8802 及び次のとおり行う。具体的な校正操作は、測定に使用する pH 計の操作方法による。

- a) 校正した pH 計の検出部を水で繰り返し 3 回以上洗い、きれいな柔らかい紙などでぬぐっておく。
- b) 試料溶液をビーカーにとり⁽²⁾、検出部を浸し、pH 値を測定する。

注(2) 試料溶液の量は測定値が変化しない程度に十分にとる必要がある。

備考 4. 温度補正用ダイヤル又はデジタルスイッチの設定のあるものは目盛り値を試料の温度に合わせた後、pH を測定する。

参考文献

- 1) JIS Z 8802: pH 測定方法 (2011)

(5) **pH 試験法フローシート** 肥料の pH 試験法のフローシートを次に示す。

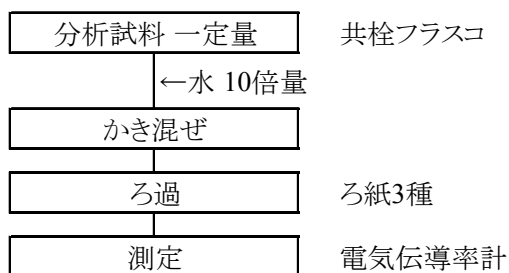


図 肥料の電気伝導率試験法フローシート

3.4 電気伝導率

3.4.a 電気伝導率計による測定法

(1) 概要

電気伝導率計によって堆肥、汚泥肥料等の有機質肥料の電気伝導率を測定する。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **塩化カリウム**: JIS K 8121 に規定する電気伝導率測定用の塩化カリウムをめのう乳鉢で粉末にし、500 °C±5 °Cで4時間加熱し、デシケーター中で放冷したもの。
- b) **塩化カリウム標準液⁽¹⁾**: a)の塩化カリウムの一定量⁽²⁾をひょう量皿にはかりとり、少量の水に溶かして全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加える。

注(1) 塩化カリウム標準液は、ポリエチレン瓶又はほうけい酸ガラス瓶に密栓して保存する。

(2) 確認する装置及びセルで推奨する量。

備考 1. 塩化カリウム標準液は、一度使用したもの及び大気中に開放して放置したものは使用しない。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **電気伝導率計**: JIS K 0130 に規定する電気伝導率計。

備考 2. 指示値の確認は、必要に応じて JIS K 0130 の 6.2 のとおり行う。具体的な確認操作は測定に使用する電気伝導率計の操作方法による。

(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⁽³⁾の一定量を共栓フラスコにとり、乾物相当量に対して 10 倍量の水を加える⁽⁴⁾。
- b) マグネチックスターラーでかき混ぜ、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(3) 湿潤な試験品の場合は、予備乾燥を行わない試料を用いた方がよい。

(4) 汚泥肥料等の凝集剤の影響によりゲル状になって測定できない場合は、加える水の量を増やす。ただし、試験成績にその旨を表示する。

備考 3. (4.1)の操作は、3.3.a(4.1.1)と同様の操作である。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0130 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する電気伝導率計の操作方法による。

- a) 電気伝導率計の検出部を水で繰り返し 3 回以上洗う。
- b) 試料溶液をビーカーにとり⁽⁵⁾、検出部を浸し、電気伝導率を測定する。

注(5) 試料溶液の量は測定値が変化しない程度に十分にとる必要がある。

参考文献

1) JIS K 0130: 電気伝導率測定方法通則 (2008)

(5) **電気伝導率試験法フローシート** 肥料の電気伝導率試験法のフローシートを次に示す。

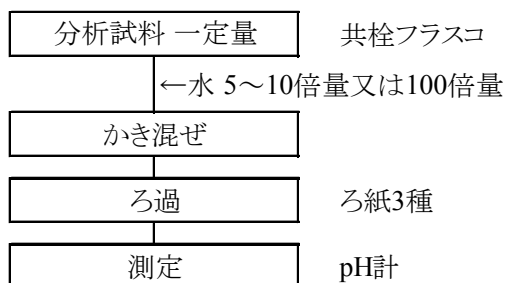


図 肥料のpH試験法フローシート

3.5 粒度

3.5.a 乾式ふるい分け試験法

(1) 概要

乾式のふるい分けにより、粒子状又は粉状肥料の粒径分布を測定する。

(2) 器具 器具は、次のとおりとする。

- a) **ふるい**: JIS Z 8801 に規定する試験用ふるい。
- b) **目詰まり除去ブラシ**: 目開きに応じて、ふるい網面を損傷しないような適当な硬さのブラシ。
- c) **ひょう量皿**: 試料 250 g 程度を入れることができる容器。予め質量を 0.1 g の桁まで測定しておく。

(3) 乾式ふるい分け操作 ふるい分けは、用いるふるいの目開きに応じ、JIS Z 8815 及び次のとおり行う。

(3.1) 1 mm を超え 4 mm 以下の場合

- a) 受器の上に、目開きの大きいふるいが上段になるように重ねる。
- b) 試験品又は分割した分析用試料⁽¹⁾の全量⁽²⁾の質量を 0.1 g の桁まではかり、最上段のふるいに入れる。
- c) 蓋をした後、重ねたふるいを両手で持ち、水平面内を一定方向に、振幅約 70 mm、1 分間約 60 往復の割合で振動させる⁽³⁾。
- d) 各ふるい上及びふるい下をひょう量皿に入れる⁽⁴⁾。

注(1) 試料の分割は 2.2.2(3) のとおり行う。

(2) 分割した分析用試料の場合は、250 g を最小量とする。

(3) 必要に応じて、1 分間に約 3 回の円運動を加える。

(4) 網面の目詰まり粒子は、ふるいの裏面が上になるようにふるいを反転し、目詰まり除去ブラシを用いてはらい落とし、ふるい上とあわせる。

(3.2) 1 mm 以下の場合

- a) 受器の上に、目開きの大きいふるいが上段になるように重ねる。
- b) 試験品、分割した分析用試料⁽¹⁾又は(3.1)c)のふるい下の全量⁽²⁾の質量を 0.1 g の桁まではかり、最上段のふるいに入れる。
- c) 蓋をした後、重ねたふるいを約 20° 傾斜するように片手で、又は腕をわん曲して支え、1 分間に約 120 回の割合で一方の手でふるい枠をたたく。
- d) c)の間、1 分間に 4 回の割合でふるいを水平に置き、90° 回転させて、ふるい枠を 1~2 回強くたたく。
- e) 各ふるい上及びふるい下⁽⁵⁾をひょう量皿に入れる⁽⁴⁾。

注(5) ふるい網の裏面に微粉が付着している場合は、目詰まり除去用ブラシで静かに裏面から払い落とし、ふるい下とあわせる。

(4) 粒度分布の測定 分析試料中の粒度分布の算出は次のとおり行う。

- a) 各ふるい上及びふるい下の質量を 0.1 g の桁まで測定する。
- b) ふるい上百分率及び積算ふるい下百分率を次式によって算出し、結果は小数点第 1 位に丸めて表示する。

- c) 各ふるい上の質量と目開きが最も小さいふるいのふるい下の質量との合計が、(3.1)b)又は(3.2)b)で測定した試料の質量の±2%の範囲であることを確認する。

$$\text{ふるい上又はふるい下の質量百分率(\%)} (R) = (A/T) \times 100$$

A: ふるい上又はふるい下の質量(g)

T: ふるい上及びふるい下の質量の合計(g)

参考文献

- 1) JIS Z 8815: ふるい分け試験方法通則 (1994)
- 2) JIS K 0069: 化学製品のふるい分け試験方法 (1992)

- (5) **粒度試験法フローシート** 粒子状又は粉状肥料の粒度試験法のフローシートを次に示す。

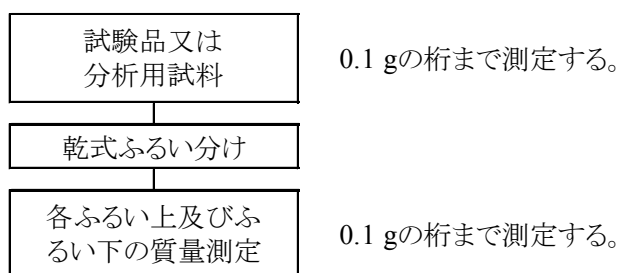


図 粒子状又は粉状肥料の粒度試験法フローシート

3.6 油分

3.6.a ジエチルエーテル抽出法

(1) 概要

有機質肥料に適用する。

ソックスレー抽出装置を用いて、分析試料をジエチルエーテルで抽出し、得られた抽出物を測定し、分析試料中の油分を求める。油分には、脂肪の他に脂溶性色素(カロチノイド、クロロフィル等)、ろう、遊離脂肪酸等が含まれる。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) **ジエチルエーテル**: JIS K 8103 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) **乾燥器**: 試験温度 ± 2 °Cに調節できるもの。

b) **ソックスレー抽出装置**: 共通摺り合わせのソックスレー抽出器、冷却器及びひょう量瓶。(例 JIS R 3503 付図 71)

c) **水浴**: 60 °C程度に調節できるもの。

d) **ひょう量瓶**: ソックスレー抽出器に連結できる平底フラスコ。予め 100 °C~105 °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。

e) **円筒ろ紙**: セルロース製円筒ろ紙。例 外径 22 mm、内径 20 mm、全長 90 mm⁽¹⁾。

(4) 測定 測定は、次のとおり行う。

a) 分析試料 2 g~5 g を 1 mg の桁まではかりとり、円筒ろ紙に入れる。

b) 分析試料の上端に脱脂綿を軽く押さえるようにして入れ⁽²⁾、100 °C~105 °Cで 2 時間加熱する。

c) 加熱後、速やかに円筒ろ紙をデシケーターに移して放冷する。

d) 放冷後、ソックスレー抽出器に入れ、冷却器に連結する。

e) ジエチルエーテル適量⁽³⁾をひょう量瓶に入れ、ソックスレー抽出器に連結し、8 時間加温⁽⁴⁾して抽出する。

f) ジエチルエーテルを回収する⁽⁵⁾。

g) ひょう量瓶からソックスレー抽出器を外し、ジエチルエーテルを揮散させる⁽⁶⁾。

h) ひょう量瓶⁽⁷⁾を 100 °C~105 °Cで 3 時間加熱する。

i) 加熱後、速やかにひょう量瓶をデシケーターに移して放冷する。

j) 放冷後、ひょう量瓶をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。

k) 次式によって油分を算出する。

$$\text{油分}(\%(\text{質量分率})) = (B/A) \times 100$$

A: 採取した分析試料の質量(g)

B: ジエチルエーテル抽出物の質量(g)

注(1) ソックスレー抽出器の容量に応じて大きさを選択する。

(2) 分析試料の上部からの流出を防ぐため。

- (3) ジエチルエーテル量はひょう量瓶の容量による。
- (4) 1時間に16~20回循環する程度の温度に調節する。(目安温度60℃程度。)
- (5) 円筒ろ紙を抜き取る。コック付きのソックスレー抽出器の場合はコックを開き回収する。
- (6) ひょう量瓶を乾燥器に入れた際に、ジエチルエーテルが残留していると危険である。
- (7) ひょう量瓶の外側にゴミ、汚れ等が付着するおそれがあるのでガーゼ等で拭き取る。

参考文献

- 1) 日本油化学会:基準油脂分析試験法 2003年版, 1.5 油分 p.1~2, 財団法人日本油化学会, 東京 (2009)
- 2) 飼料分析基準研究会:飼料分析法・解説 -2009- I, p.37~39, 独立行政法人農林水産消費安全技術センター, 埼玉 (2009)

(5) **油分試験法フローシート** 有機質肥料中の油分試験法のフローシートを次に示す。

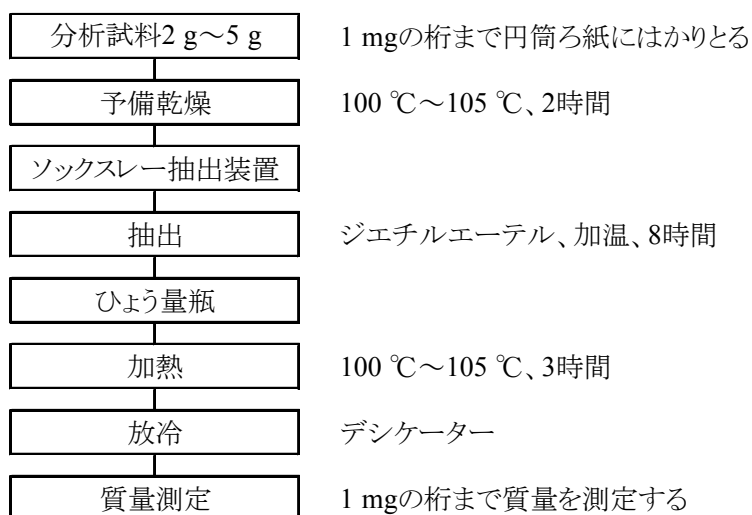


図 有機質肥料中の油分試験法フローシート

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。

硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅(Ⅱ)五水和物を分析試料に加え、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4～5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、全量フラスコ250 mL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。

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

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⁾を三角フラスコ200 mL～300 mL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) **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)⁽⁴⁾**: 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-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。

(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、分解フラスコ 300 mL～500 mL 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) 泡が生じなくなつ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、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移し⁽⁹⁾、更に振り混ぜる。

f) 放冷後、標線まで水を加え、分解液とする。

注(7) 一週間放置するとよい。

(8) 溶液の色が変化しなくなつてから、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、全量フラスコに移す操作は必要ない。

備考 3. (4.1)の操作は、4.2.1.a の(4.1.1) a)～f)と同様の操作である。

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) 分解液の一定量を蒸留フラスコ 300 mL 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)に浸せる三角フ

ラスコ 200 mL～300 mL 又はビーカー200 mL～300 mL 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) e)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) e)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 %～20 %(質量分率)及び 1 %～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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績(ケルダール法の報告値に限る)についてロバスト法を用いて解析した結果を表2に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.2 %(質量分率)及び液状肥料で 0.02 %(質量分率)程度である。

表1 肥料認証標準物質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 p ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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	14.68	0.07	0.5	0.07	0.5	0.13	0.9

- 1) ケルダール法を実施して解析に用いられた試験室数
- 2) 平均値 (試験室数(p)×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

表2 全国肥料品質保全協議会主催の窒素全量の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾	$NIQR$ ⁴⁾	RSD_{rob} ⁵⁾
			(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)
2006	高度化成肥料	158	14.60	0.13	0.9
2007	有機入り化成肥料	145	8.74	0.07	0.8
2010	高度化成肥料	132	14.11	0.11	0.8
2014	有機入り化成肥料	113	9.13	0.11	1.2

- 1) 技能試験、外部精度管理試験
- 2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。
- 3) 質量分率
- 4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。
四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数
 $NIQR = IQR \times 0.7413$
- 5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。
 $RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

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。

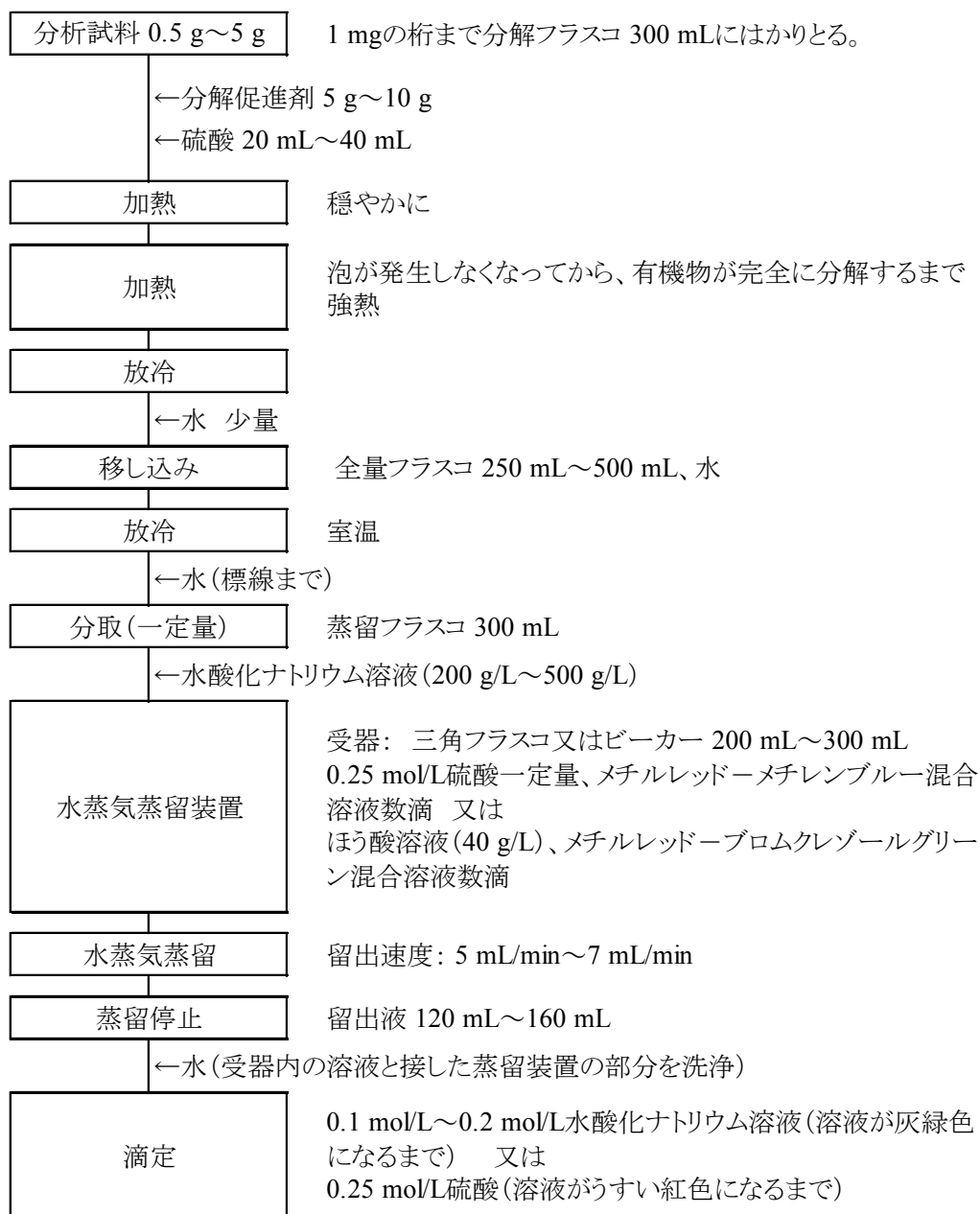


図 肥料中の窒素全量試験法フローシート(一例)

4.1.1.b 燃焼法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。

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) 以上のヘリウム

(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))

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。また、分析試料の採取量は表 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。

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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表4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)程度である。

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	回帰係数		相関 係数
ケルダール 法 ¹⁾	燃焼法 ²⁾	種類	試料数		$(y = a + bx)$		
				(%) ³⁾	a	b	r
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、たい肥、甲殻質肥料粉末、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	9.32	0.07	0.8	0.25	2.7
化成肥料(尿素含有)	11	18.34	0.06	0.3	0.45	2.5
指定配合肥料(有機質肥料含有)	12	14.06	0.12	0.9	0.42	3.0
石灰窒素	8	19.96	0.07	0.4	0.17	0.8
魚かす粉末	10	8.34	0.04	0.4	0.10	1.3
蒸製毛粉	11	13.42	0.10	0.7	0.26	2.0
なたね油かす及びその粉末	11	6.21	0.07	1.1	0.25	4.0
汚泥発酵肥料A	13	6.20	0.02	0.3	0.09	1.4
汚泥発酵肥料B	12	2.36	0.01	0.6	0.04	1.8
し尿汚泥肥料	11	4.44	0.02	0.4	0.06	1.3
工業汚泥肥料	11	8.06	0.03	0.4	0.07	0.9
焼成汚泥肥料	13	0.80	0.02	2.8	0.03	4.3

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 (n =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4 全国肥料品質保全協議会主催の窒素全量の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾ (%) ³⁾	$NIQR$ ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_{rob} ⁵⁾ (%)
2015	液状複合肥料	12	6.63	0.05	0.8

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

$$\text{四分位範囲}(IQR) = \text{上四分位数} - \text{下四分位数}$$

$$NIQR = IQR \times 0.7413$$

5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$$

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)

- 4) 相澤真理子, 白井裕治: 燃烧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)
- 5) 相澤真理子, 関根優子, 白井裕治: 燃烧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)
- 6) 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。

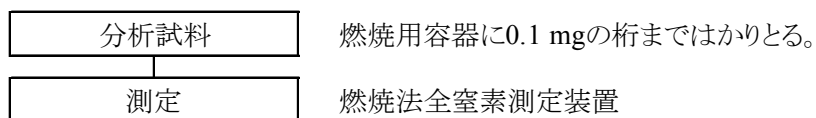
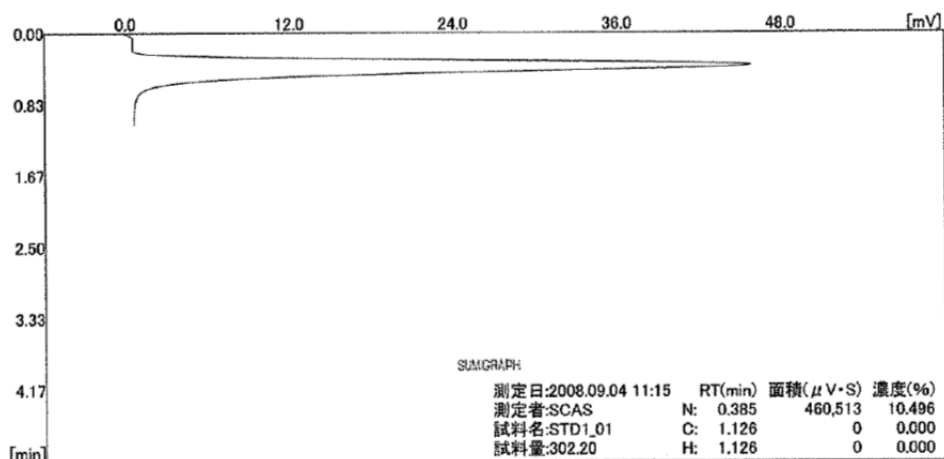
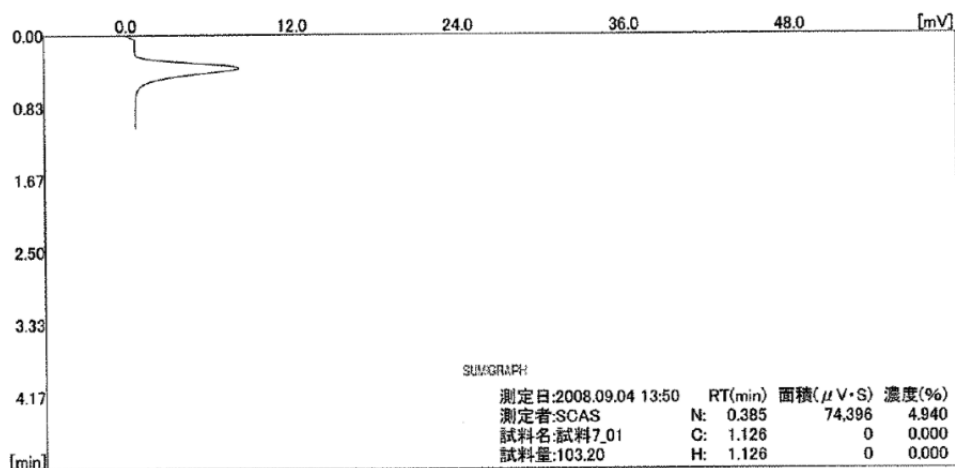


図 燃烧法による肥料中の窒素全量試験法フローシート

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。

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。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) **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 2.5g 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、全量フラスコ 250 mL 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。

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

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⁾を三角フラスコ 200 mL～300 mL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)二水化物**: 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-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-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、分解フラスコ 300 mL～500 mL 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、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移し、更に振りまぜる⁽⁷⁾。
- g) 放冷後、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ケルダールフラスコ 500 mL 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) 分解液の一定量を蒸留フラスコ 300 mL 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)に浸せる三角フラスコ 200 mL～300 mL 又はビーカー 200 mL～300 mL 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。

備考 4. 全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 1 に示す。

表1 全国肥料品質保全協議会主催の窒素全量の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾ (%) ³⁾	$NIQR$ ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_{rob} ⁵⁾ (%)
2015	液状複合肥料	65	6.45	0.18	2.8

- 1) 技能試験、外部精度管理試験
- 2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。
- 3) 質量分率
- 4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。
四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数
 $NIQR = IQR \times 0.7413$
- 5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。
 $RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

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。

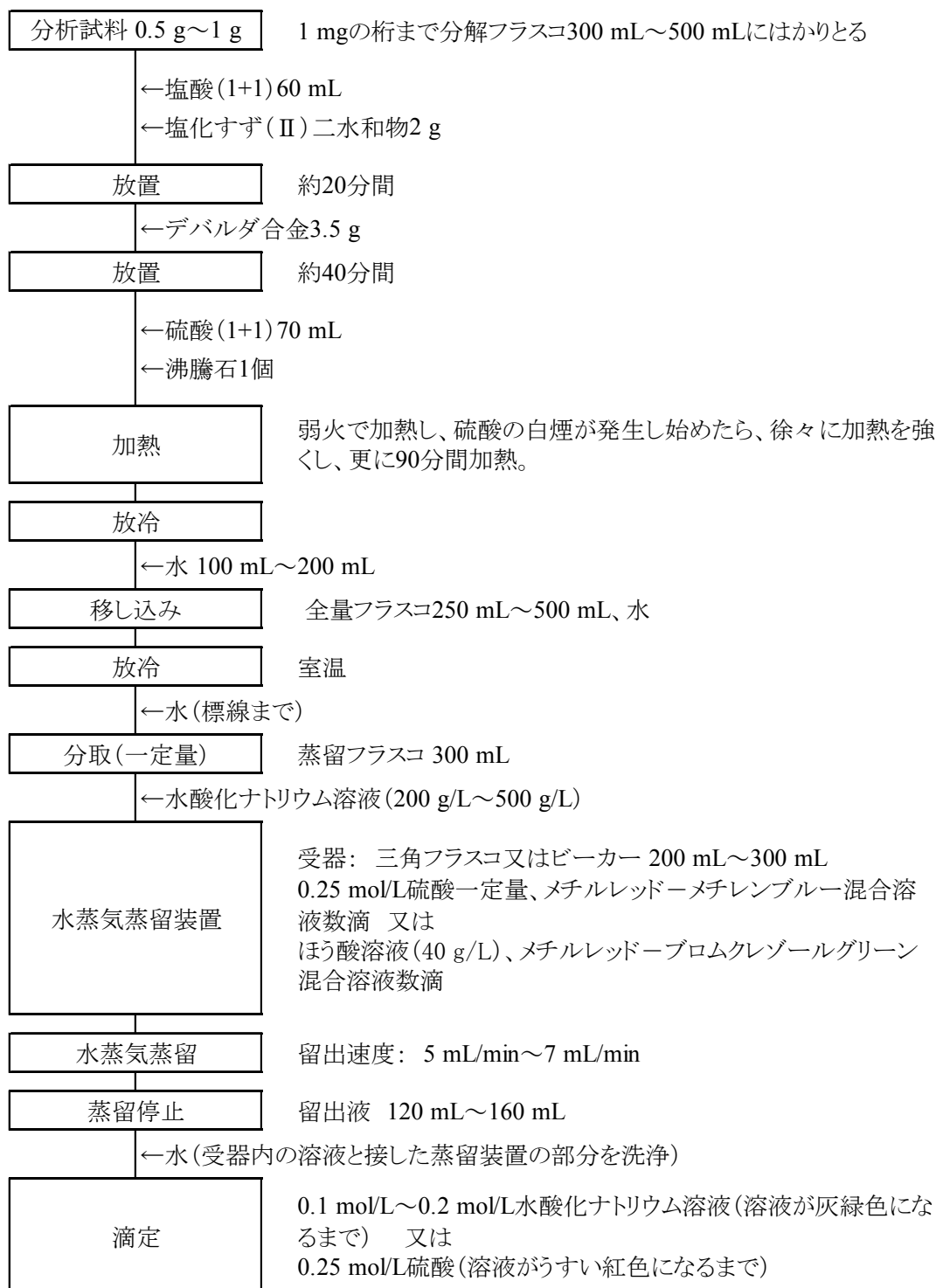


図 肥料中の窒素全量試験法フローシート(一例)

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。

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。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) **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、全量フラスコ250 mL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。

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

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⁾を三角フラスコ200 mL～300 mL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) **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) **ブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8842 に規定するブロモチモールブルー 0.1 g を JIS K 8842 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、分解フラスコ 300 mL ~ 500 mL 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静かに振り混ぜる⁽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、水で全量フラスコ 250 mL ~ 500 mL に移し、更に振り混ぜる。
- h) 放冷後、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) 分解液の一定量を蒸留フラスコ 300 mL 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) に浸せる三角フラスコ 200 mL ~ 300 mL 又はビーカー 200 mL ~ 300 mL 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) e)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) e)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。

備考 4. 全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績

について、ロバスト法を用いて解析した結果を表1に示す。

表1 全国肥料品質保全協議会主催の窒素全量の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾ (%) ³⁾	$NIQR$ ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_{rob} ⁵⁾ (%)
2015	液状複合肥料	24	6.62	0.13	2.0

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

$$\text{四分位範囲}(IQR) = \text{上四分位数} - \text{下四分位数}$$

$$NIQR = IQR \times 0.7413$$

5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$$

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。

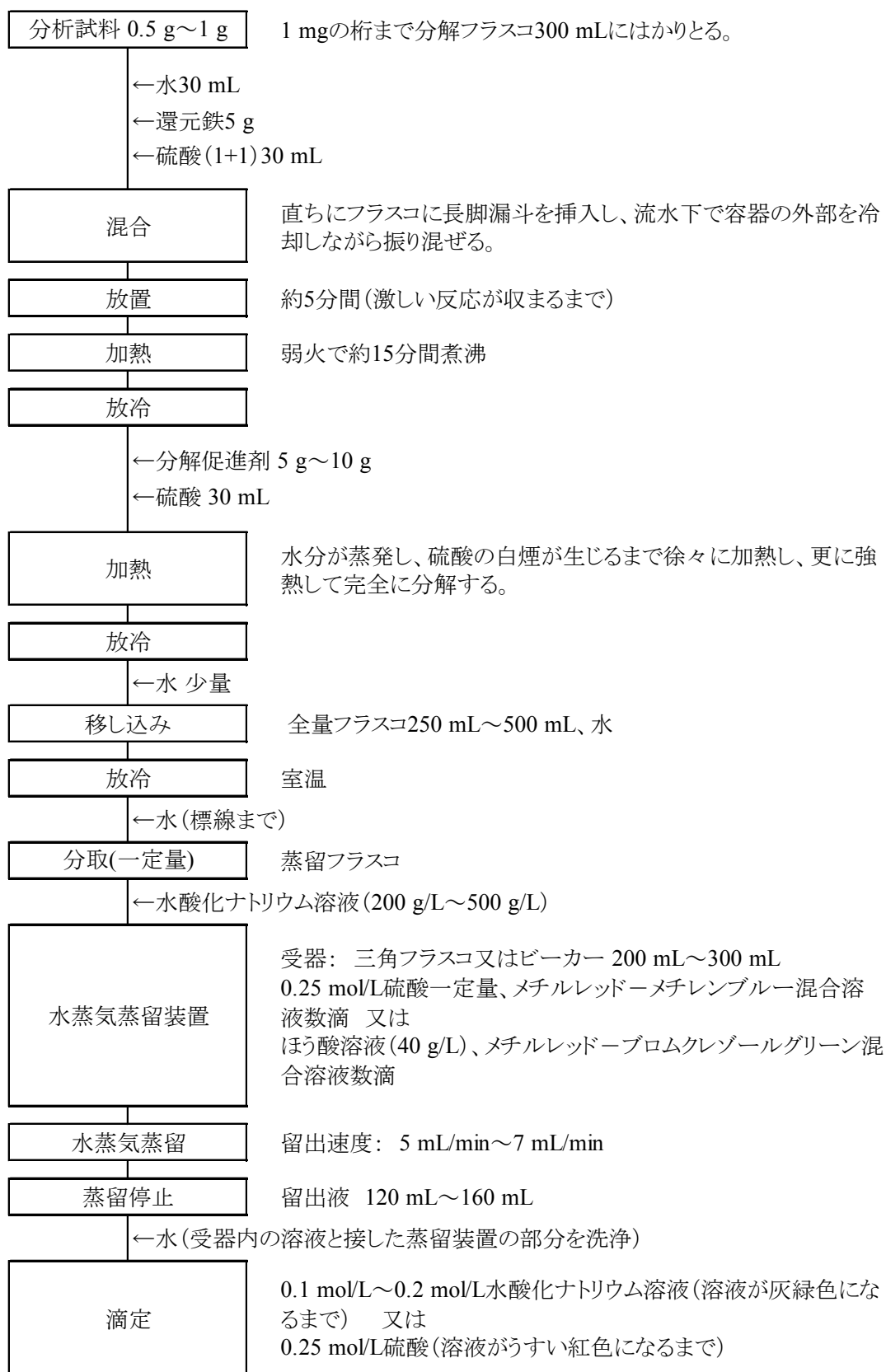


図 肥料中の窒素全量試験法フローシート(一例)

4.1.1.e アンモニア性窒素及び硝酸性窒素よりの算出**(1) 概要**

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。

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。

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

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。

分析試料に水を加え、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。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 7 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 2.5g 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、全量フラスコ 250 mL 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。

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

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) **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) **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～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)

- e) **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。
- 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-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)d)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) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 500 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- 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。

- a) 分析試料0.25 g～2 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、蒸留フラスコ300 mL～500 mLに入れる。
- b) 水約25 mLを加え、試料溶液とする。

注(5) 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、硝酸性窒素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)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)を蒸留フラスコ300 mL～500 mL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⁽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) 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⁽⁸⁾を加え⁽⁹⁾、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)に浸せる三角フラスコ200 mL～300 mL又はビーカー200 mL～300 mLを用いる。

(8) 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。

(9) 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⁽⁸⁾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アンモニア性窒素(A-N)を算出する。

分析試料中のアンモニア性窒素(A-N) (%(質量分率))

$$= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (14.007/W_2) \times (100/1000)$$

$$= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (1.4007/W_2)$$

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

- a) 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色⁽¹⁰⁾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。

分析試料中のアンモニア性窒素(A-N) (%(質量分率))

$$= V_8 \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (14.007/W_3) \times (100/1000)$$

$$= V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (2.8014/W_3)$$

V_8 : 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(10) 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 5. 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 1～2 分間煮沸し、冷却後滴定するとよい。

備考 6. 自動滴定装置を用いて(2) a) **標定**、(2) d) **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. 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。

肥料認証標準物質値付けのための共同試験成績(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 1 に示す。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.1 %(質量分率)及び液状肥料で 0.01 %(質量分率)程

度である。

表1 肥料認証標準物質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 p ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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	11	8.38	0.09	1.0	0.11	1.3	0.15	1.8
FAMIC-B-14	11	8.06	0.03	0.4	0.05	0.6	0.07	0.9

- | | |
|---|---------------|
| 1) 蒸留法を実施して解析に用いられた試験室数 | 6) 中間標準偏差 |
| 2) 平均値 (試験室数(p) × 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2 全国肥料品質保全協議会主催のアンモニア性窒素の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾ (%) ³⁾	$NIQR$ ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_{rob} ⁵⁾ (%)
2007	有機入り化成肥料	143	6.20	0.09	1.4
2008	高度化成肥料	147	12.56	0.16	1.2
2009	普通化成肥料	138	5.56	0.07	1.3
2011	高度化成肥料	130	13.50	0.17	1.3
2012	液状複合肥料	120	2.41	0.04	1.8
2013	高度化成肥料	130	9.92	0.75	7.5
2014	有機入り化成肥料	114	7.99	0.11	1.4
2015	液状複合肥料	25	2.32	0.09	3.8

- 1) 技能試験、外部精度管理試験
- 2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。
- 3) 質量分率
- 4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

$$\text{四分位範囲}(IQR) = \text{上四分位数} - \text{下四分位数}$$

$$NIQR = IQR \times 0.7413$$

- 5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$$

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: アンモニア窒素試験法の性能調査 —蒸留法—, 肥料研究報告, **6**, 130~138 (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。

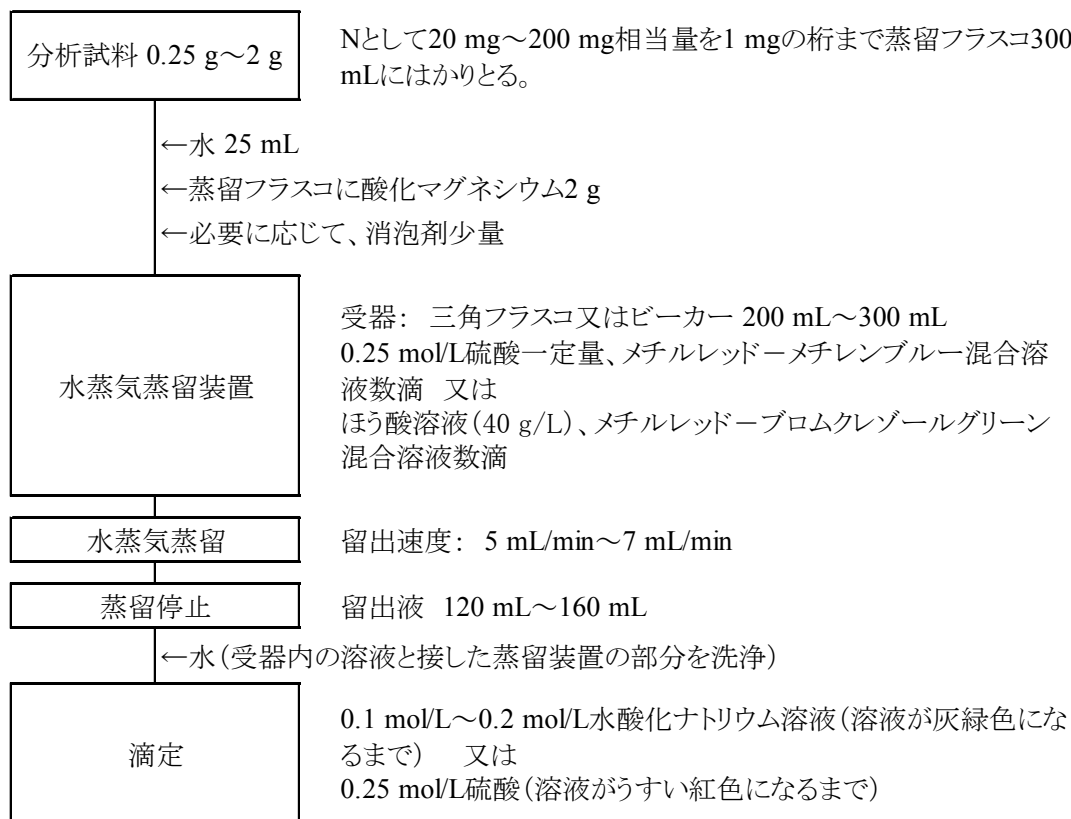


図 肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート(一例)

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。

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下して、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 4～5 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ンケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5g 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、全量フラスコ 250 mL 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 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てから、(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) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 500 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。

(4) **試験操作**

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) **アンモニウム塩類の場合**

- 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 500 mL に入れる。
- 水約 400 mL を加え、30~40 回転/分で約 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. (4.1.1) の操作は、4.2.4.a の(4.1.1)と同様の操作である。

(4.1.2) **複合肥料の場合**

- 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 500 mL に入れる。
- 塩酸(1+20)約 300 mL を加え、30~40 回転/分で約 30 分間振り混ぜる。
- 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 1~2 滴加え直ちにフラスコを振り混ぜながら淡黄色になるまで水酸化カリウム溶液(170 g/L)を加える⁽³⁾。
- 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) 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) リン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、全量フラスコ 250 mL 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**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、ろ紙 3 種でろ過し、50 mL～100 mL を全量フラスコ 250 mL 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。

- 試料溶液の一定量(A-Nとして 50 mg 相当量まで)を三角フラスコ 300 mL⁽⁴⁾にとる。
- 水を加え、液量を約 100 mL とする。
- メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)1～2 滴を加え、溶液の色が淡桃色になるまで塩酸(1+200)を加える。
- ホルムアルデヒド溶液 10 mL を加える。
- チモールブルー溶液(1 g/100 mL)を 1～2 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。
- 空試験として、別の三角フラスコ 300 mL に水を 100 mL を入れ、c)～e)の操作を実施する。
- 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。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中のアンモニア性窒素(A-N) (\% (質量分率))} \\ & = (V_S - V_B) \times C \times f \times (V_1/V_2) \times (14.007/W_2) \times (100/1000) \\ & = (V_S - V_B) \times C \times f \times (V_1/V_2) \times (1.4007/W_2) \end{aligned}$$

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_1 : (4.1.1)c)又は(4.1.2)d)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_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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表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0.02%(質量分率)程度である。

表1 肥料認証標準物質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 p ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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	10.66	0.07	0.7	0.09	0.8	0.16	1.5
FAMIC-A-13	9	10.36	0.06	0.5	0.08	0.8	0.21	2.0

1) ホルムアルデヒド法を実施して解析に用いられた試験室数

2) 平均値(試験室数(p)×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

表2 全国肥料品質保全協議会主催のアンモニア性窒素の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾ (%) ³⁾	$NIQR$ ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_{rob} ⁵⁾ (%)
2006	高度化成肥料	150	14.60	0.10	0.9
2010	高度化成肥料	107	11.51	0.17	1.5
2015	液状複合肥料	74	2.33	0.07	3.2

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

$$\text{四分位範囲}(IQR) = \text{上四分位数} - \text{下四分位数}$$

$$NIQR = IQR \times 0.7413$$

5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$$

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, 3, 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。

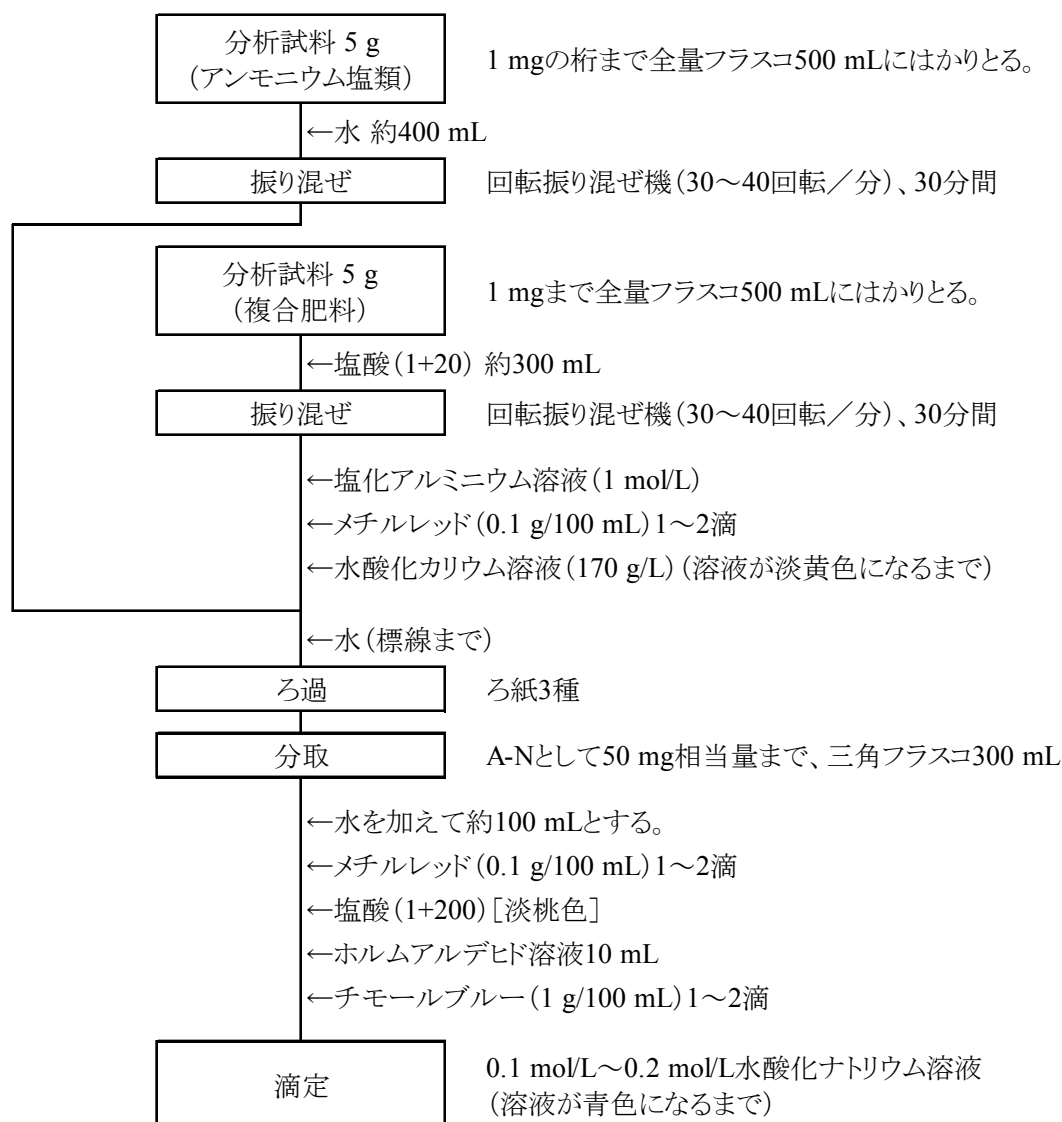


図 肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート(一例)

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。

水を分析試料に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。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) **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 2.5g 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、全量フラスコ 250 mL 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。

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

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⁾を三角フラスコ 200 mL～300 mL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。

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

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

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) **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-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) **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⁽⁵⁾ (Nとして 20 mg⁽⁵⁾~100 mg 相当量) を 1 mg の桁まではかりとり、蒸留フラスコ 300 mL ~500 mL 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⁾~5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL 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⁽⁵⁾~100 mg 相当量)を蒸留フラスコ 300 mL~500 mL 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-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-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) 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)に浸せる三角フラスコ 200 mL~300 mL 又はビーカー 200 mL~300 mL 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⁾。

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

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

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。

備考 5. 全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 1 に示す。

表1 全国肥料品質保全協議会主催の硝酸性窒素の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾	NIQR ⁴⁾	RSD _{rob} ⁵⁾
			(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)
2009	普通化成肥料	84	3.60	0.12	3.3
2012	液状複合肥料	77	2.18	0.09	4.1
2015	液状複合肥料	13	1.35	0.07	5.5

- 1) 技能試験、外部精度管理試験
- 2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。
- 3) 質量分率
- 4) 標準化された四分位範囲(NIQR)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。
四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数
 $NIQR = IQR \times 0.7413$
- 5) RSD_{rob}は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。
 $RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

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。

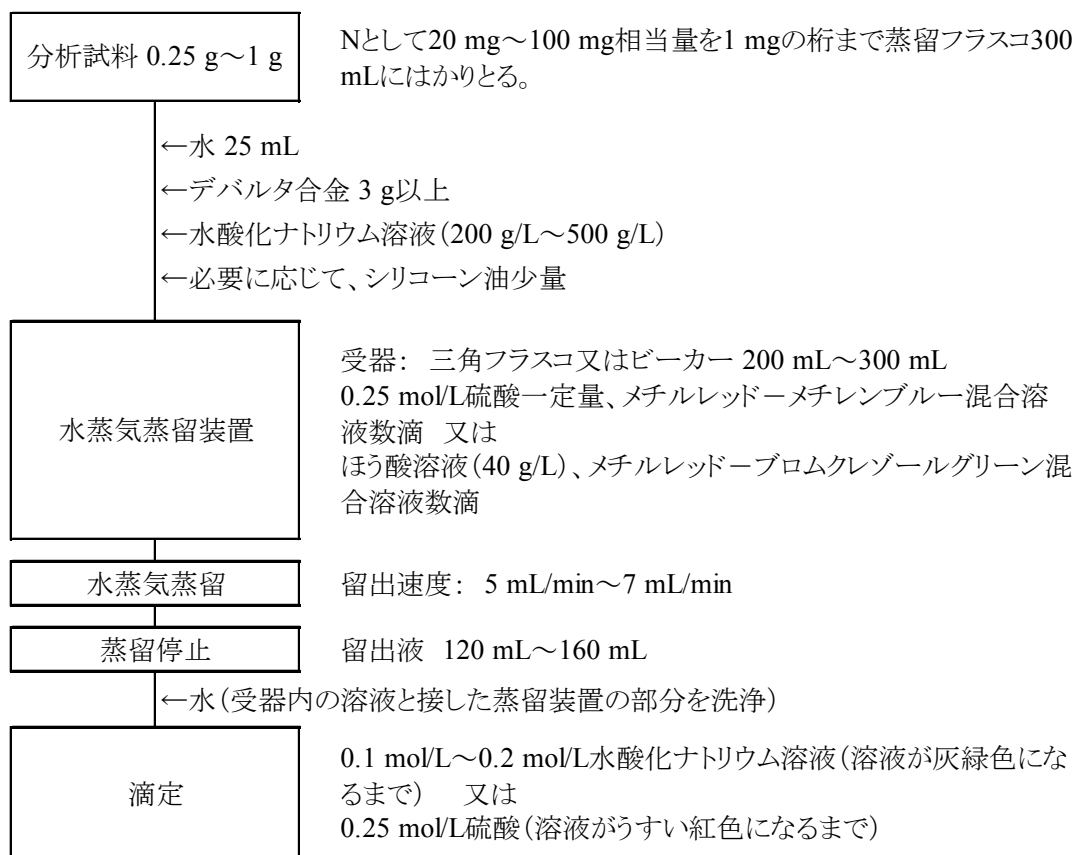


図 肥料中の硝酸性窒素試験法フローシート(一例)

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。

水を分析試料に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。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) **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、全量フラスコ250 mL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。

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

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⁾を三角フラスコ200 mL～300 mL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。

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

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

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) **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、蒸留フラスコ 300 mL～500 mL 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、全量フラスコ 250 mL 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)を蒸留フラスコ 300 mL～500 mL 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) 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)に浸せる三角フラスコ 200 mL～300 mL 又はビーカー 200 mL～300 mL 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。

備考 5. 全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績

について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 1 に示す。

表1 全国肥料品質保全協議会主催の硝酸性窒素の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾ (%) ³⁾	$NIQR$ ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_{rob} ⁵⁾ (%)
2009	普通化成肥料	12	3.64	0.07	2.0

- 1) 技能試験、外部精度管理試験
- 2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。
- 3) 質量分率
- 4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。
四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数
 $NIQR = IQR \times 0.7413$
- 5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。
 $RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

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。

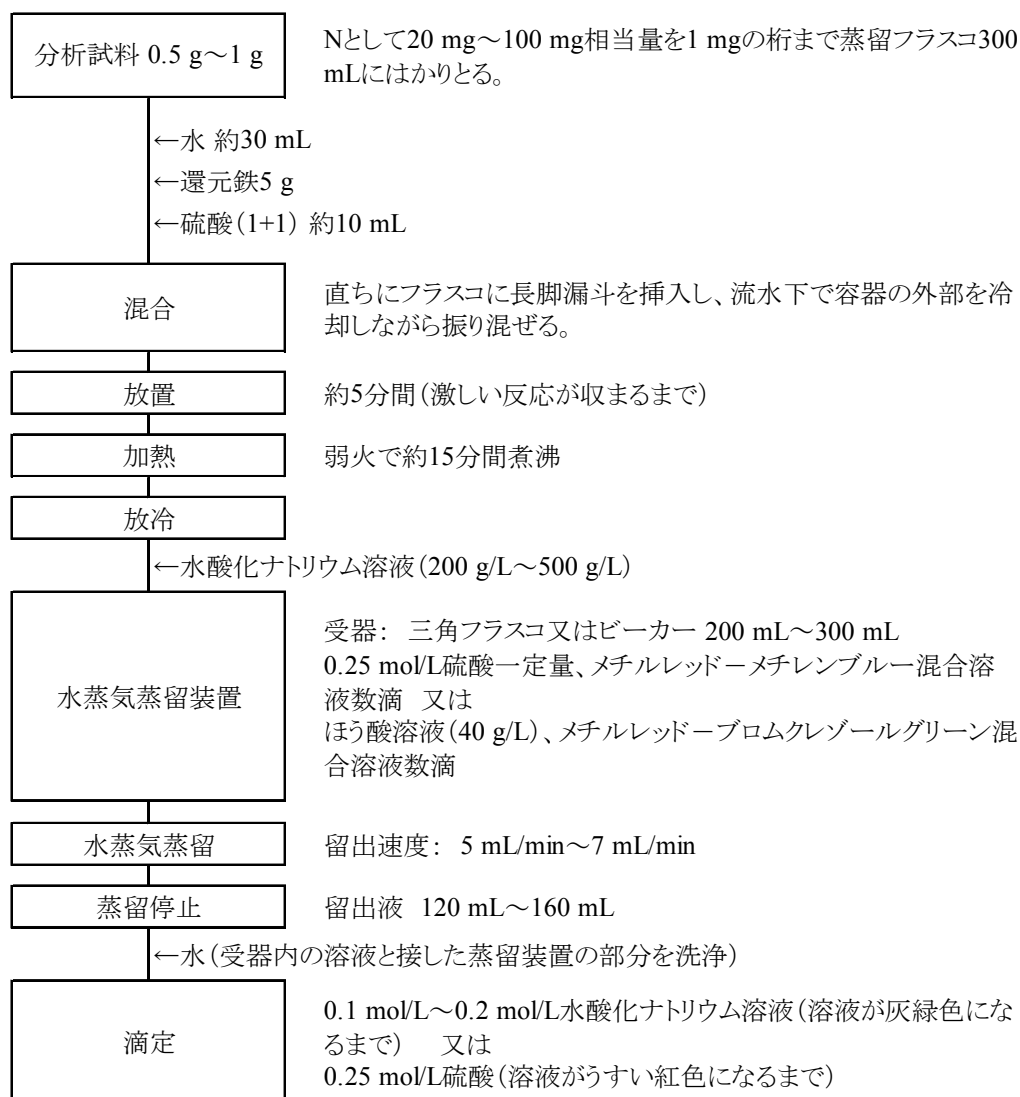


図 肥料中の硝酸性窒素試験法フローシート(一例)

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。

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分析試料に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3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)**: 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、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、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加える⁽¹⁾。
- b) **硝酸塩標準液(N-N 0.05 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 0.05 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⁽²⁾。
- 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⁽²⁾。
- 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) 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 0.1 mg/mL 又は 1 mg/mL)を用いて検量線用硝酸塩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) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 250 mL を 30～40 回転/分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。
- 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。

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) 硫酸銅－硫酸銀溶液約 200 mL を加え、30～40 回転/分で約 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、30～40 回転/分で約 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⁽³⁾とする。

注(3) 試料溶液調製後、速やかに(4.2)a)の操作を行う。

備考 2. (4.1)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。

(4.2) 発色 発色は次のとおり行う。

- a) 試料溶液⁽³⁾の一定量(N-Nとして 0.01 mg~0.1 mg 相当量)を小型蒸発皿⁽⁴⁾にとる。
- b) 80 °C以上の水浴上で水分を揮発させて乾固する。
- c) 放冷後、フェノール硫酸 2 mLを速やかに加え⁽⁵⁾、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⁽⁶⁾。
- e) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移す。
- 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⁽⁷⁾。
- g) 放冷後、標線まで水を加え、約 30 分間放置する。

注(4) ガラス製または磁製で丸底がよい。

(5) 駒込ピペット等で小型蒸発皿の中心部に加える。

(6) 残留物が溶けにくい場合は、ガラス棒で砕く。

(7) 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 0.05 mg/mL)の 1 mL~10 mL を小型蒸発皿⁽⁴⁾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 を全量フラスコ 100 mL 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(N-N)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 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、硝酸性窒素(N-N)として 16%(質

量分率)及び1%~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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表1に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で0.01%(質量分率)及び液状肥料で0.002%(質量分率)である。

表1 全国肥料品質保全協議会主催の硝酸性窒素の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾ (%) ³⁾	$NIQR$ ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_{rob} ⁵⁾ (%)
2009	普通化成肥料	26	3.67	0.09	2.3
2012	液状複合肥料	25	2.19	0.10	4.4
2015	液状複合肥料	72	1.28	0.06	4.6

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数

$NIQR = IQR \times 0.7413$

5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

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) 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)

(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。

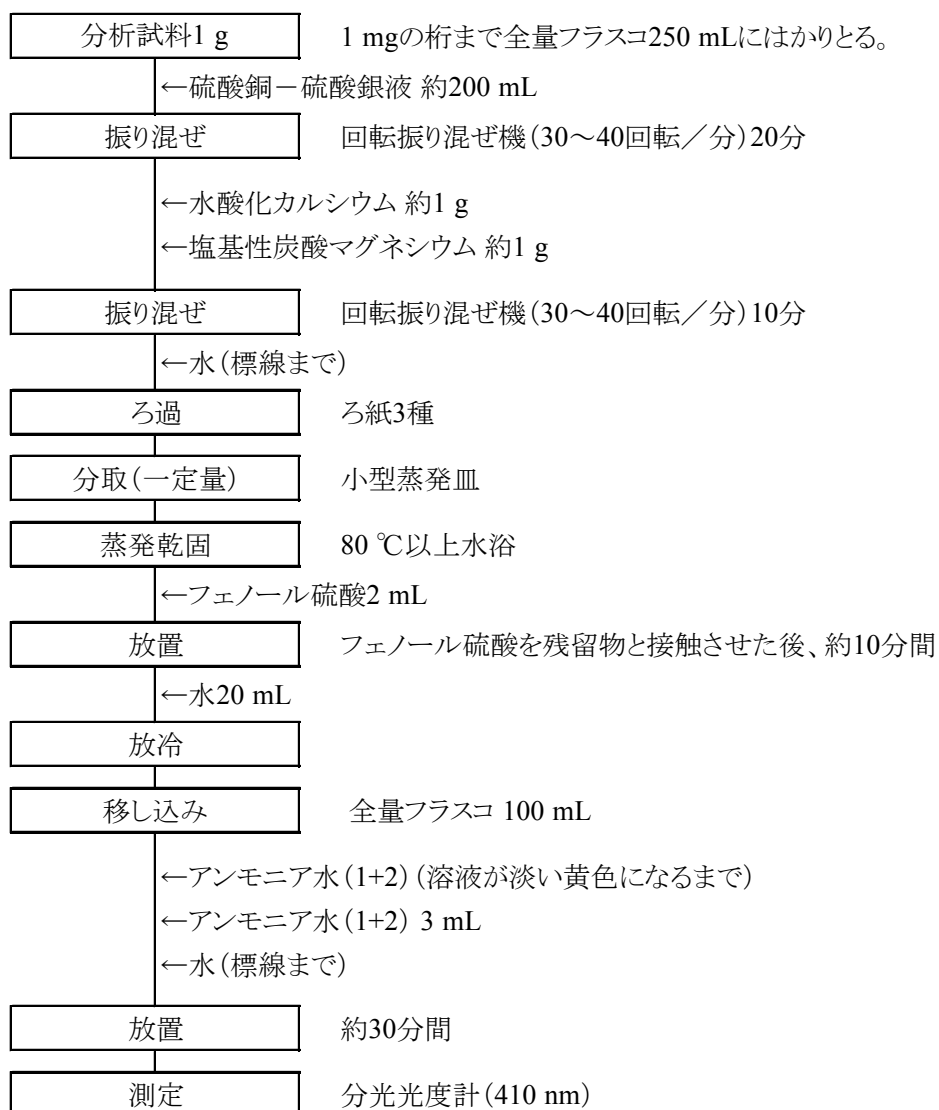


図 肥料中の硝酸性窒素試験法フローシート(一例)

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。

硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅(Ⅱ)五水和物を分析試料に加え、ケルダール分解法又は灰化―塩酸煮沸法で前処理し、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) **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、全量フラスコ1000 mL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を全量フラスコ1000 mL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 0.1 mg/mL、1 mg/mL又は10 mg/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。

(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**: 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、分解フラスコ 300 mL 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) 泡が生じなくなつ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、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移し、更に振り混ぜる。
- f) 放冷後、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つてから、更に 2 時間以上加熱する。

備考 2. (4.1.1)の操作は、4.2.1.b の(4.1)と同様の操作である。また、(4.1.1) a)～f)の操作は、4.1.1.a の(4.1)と同様の操作である。

(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、トールビーカー 200 mL～300 mL 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。
- 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、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す。
- 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) 炭化操作例: 煙が出なくなるまで約 250 °Cで加熱する。

備考 3. (4.1.2)の操作は、4.3.1.a の(4.1)、4.5.1.a の(4.1)及び 8.4.a の(4.1)と同様の操作である。

(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、トールビーカー 200 mL～300 mL 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) 450 °C±5 °Cで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する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL～50 mL⁽¹²⁾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、水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、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) 強熱時間例：8～16 時間

(11) 時計皿を外してもかまわない。

(12) 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)の操作で全量フラスコ 100 mL 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 4. (4.1.3)の操作は、4.3.1.a の(4.1.2)、4.5.1.a の(4.1.2)、4.9.1.a の(4.1.2)、4.9.1.b の(4.1.2)、4.10.1.a の(4.1.2)、4.10.1.b の(4.1.2)と同様の操作である。また、5.3.a の(4.1)a～h)、5.3.b の(4.1)a～h)、5.4.a の(4.1)a～h)、5.4.b の(4.1)a～h)、5.5.a の(4.1)a～h)、5.5.d の(4.1)a～h)、5.6.a の(4.1)a～h)及び5.6.b の(4.1)a～h)と同様の操作である。

(4.2) **発色** 発色は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(P₂O₅として 0.5 mg～6 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL にとる。
- b) フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)1～2 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⁽¹³⁾。
- 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⁽¹⁴⁾。
- 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(13) 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。

(14) 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) りん酸標準液(P₂O₅ 0.5 mg/mL) 1 mL～12 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。
- 2) 適量の水を加え⁽¹⁴⁾、(4.2)d)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) 別の全量フラスコ 100 mL 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⁽¹⁵⁾。
- 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)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⁽¹⁵⁾。
- 2) 検量線からりん酸(P₂O₅)量を求め、分析試料中のりん酸全量(T-P₂O₅)を算出する。

注(15) (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 5. (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、可溶性りん酸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、く溶性りん酸と同時に測定することもできる。

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、りん酸全量(T-P₂O₅)として 10 % (質量分率)～20 % (質量分率)及び 1 %～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。

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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 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)程度である。

表1 肥料認証標準物質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 <i>p</i> ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			<i>s_r</i> ⁴⁾ (%) ³⁾	<i>RSD_r</i> ⁵⁾ (%)	<i>s_{I(T)}</i> ⁶⁾ (%) ³⁾	<i>RSD_{I(T)}</i> ⁷⁾ (%)	<i>s_R</i> ⁸⁾ (%) ³⁾	<i>RSD_R</i> ⁹⁾ (%)
FAMIC-C-12	9	8.62	0.03	0.4	0.04	0.4	0.08	0.9

- 1) バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度を実施して解析に用いられた試験室数
- 2) 平均値 (試験室数(*p*) × 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

表2 全国肥料品質保全協議会主催のりん酸全量の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾ (%) ³⁾	$NIQR$ ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_{rob} ⁵⁾ (%)
2007	有機入り化成肥料	140	10.35	0.10	1.0

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数

$NIQR = IQR \times 0.7413$

5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

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度法 -, 肥料研究報告, **5**, 167~179 (2012)

(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。

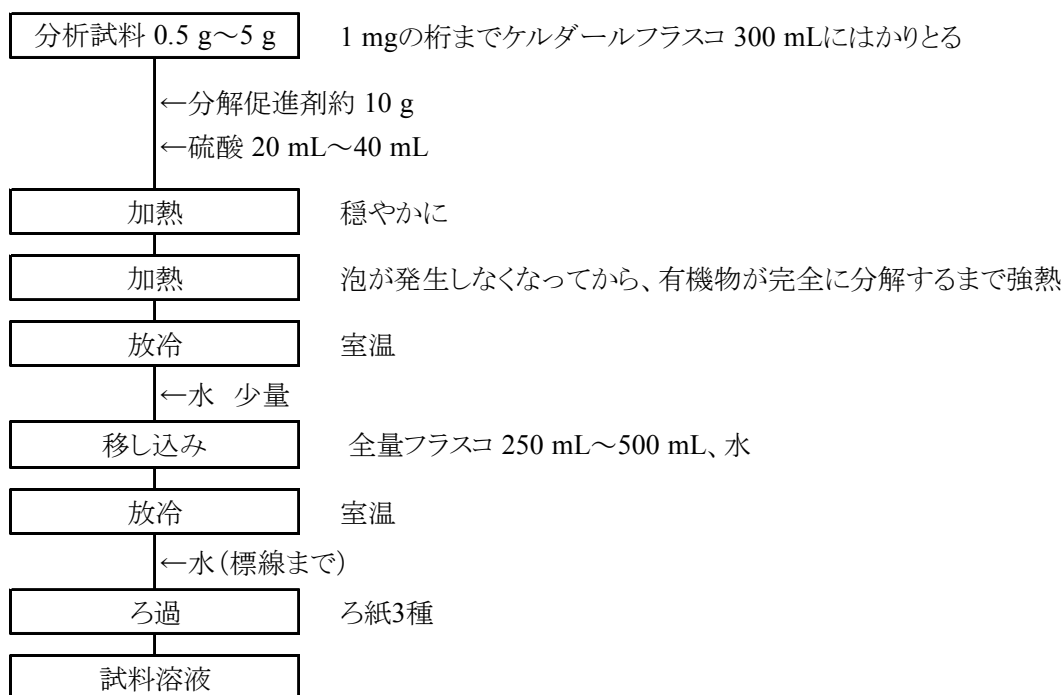


図1 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(1)
(ケルダール分解による試料溶液の調製)

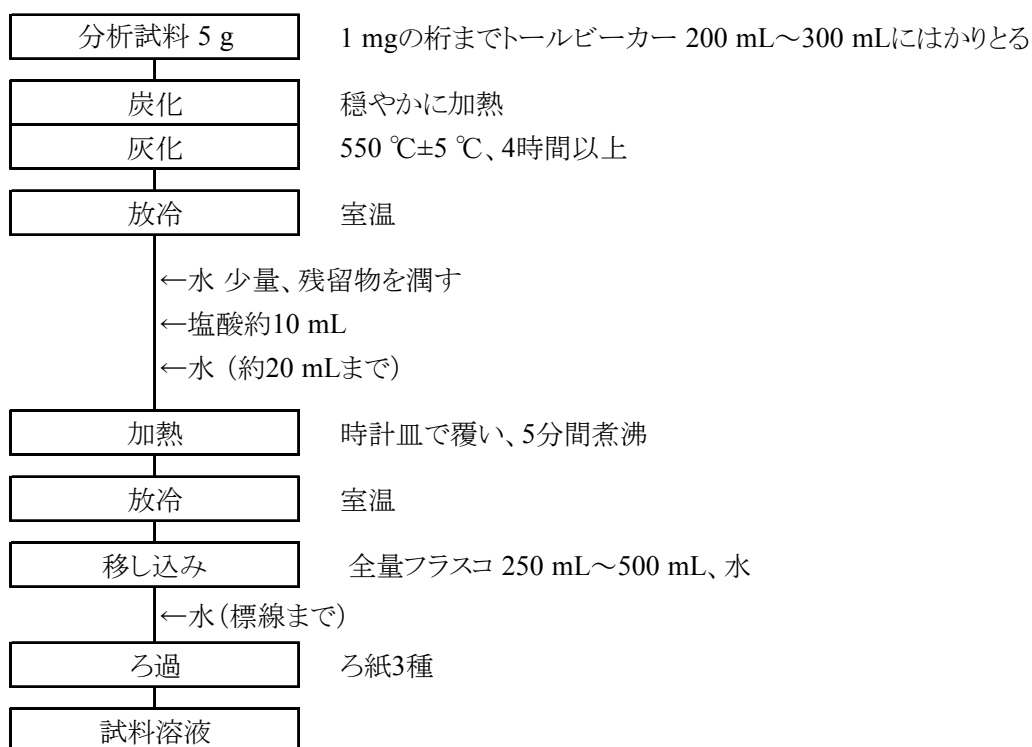


図2 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(2)
(灰化-塩酸煮沸による試料溶液の調製)

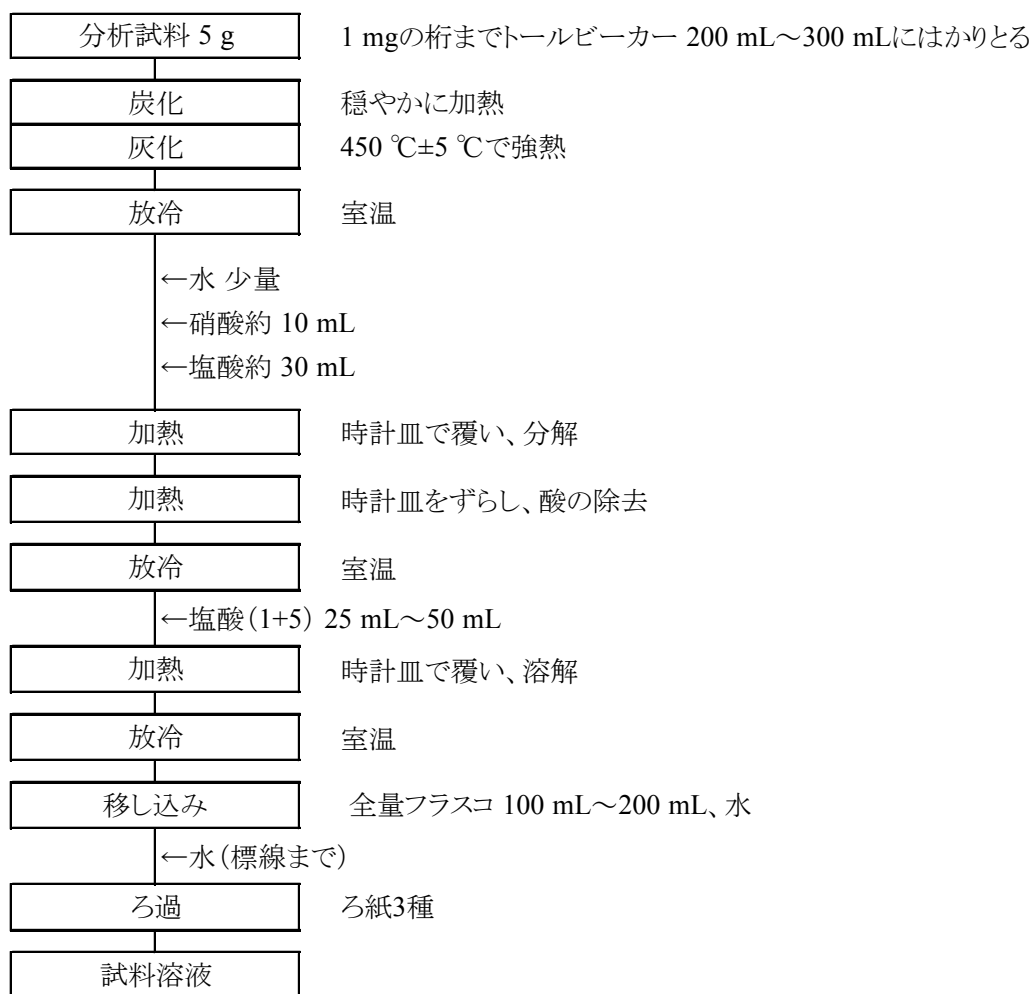


図3 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(3)
(灰化-王水分解による試料溶液の調製)

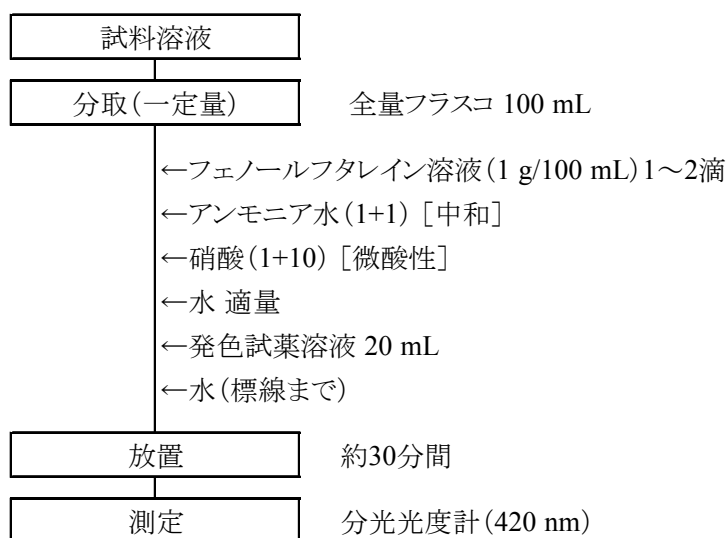


図4 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(4)
(測定操作)

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。

硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅(Ⅱ)五水和物を分析試料に加え、ケルダール分解法で前処理し、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**: 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。一週間放置した後、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⁽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。

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) 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、分解フラスコ 300 mL 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) 泡が生じなくなつ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⁽³⁾。
- e) 放冷後、少量の水を加えて良く振り混ぜ、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す。
- f) 放冷後、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(3) 溶液の色が変化しなくなつてから、更に2時間以上加熱する。

備考 1. (4.1)の操作は、4.2.1.aの(4.1.1)と同様の操作である。なお、4.2.1.aの(4.1.2)及び4.2.1.aの(4.1.3)で調製した試料溶液を用いることもできる。

(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、更に水で 7~8 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。

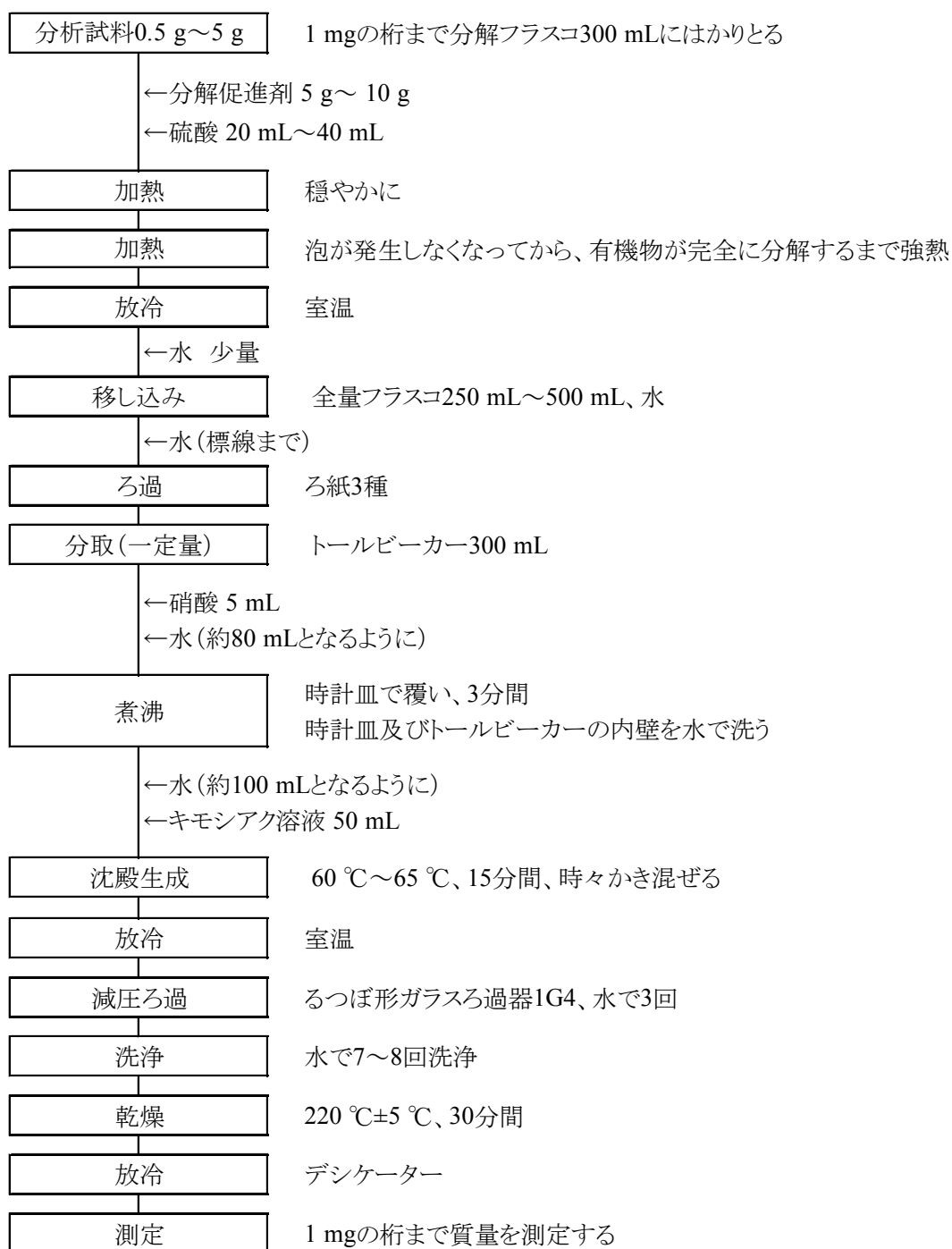


図 肥料中のりん酸全量試験法フローシート

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。

水を分析試料に加えて抽出し、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。放冷後、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、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、全量フラスコ 1000 mL 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 を全量フラスコ 1000 mL 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 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/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、よくすりつぶしその上澄み液をろ紙 6 種で全量フラスコ 250 mL にろ過する。
- 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ろ紙上に移し、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全量フラスコ 250 mL⁽⁶⁾に入れ、ペーテルマンくえん酸塩溶液 100 mL を加えて栓をし、ろ紙が崩壊するまで振り混ぜる。
- 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) 放冷後、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(6) 首太全量フラスコ 250 mL を用いるとよい。

備考 3. (4.1) の操作は、4.2.2.b の(4.1)と同様の操作である。

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(同量)⁽⁷⁾を全量フラスコ 100 mL 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)⁽⁷⁾をトールビーカー100 mL 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⁽⁸⁾、加熱して煮沸する⁽⁹⁾。
- d) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移す⁽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⁽⁸⁾。

備考 5. a) の操作でトールビーカー100 mL に代えて全量フラスコ 100 mL を用いることができる。ただし、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。なお、d) の操作で「水で全量フラスコ 100 mL に移す」を「適量の水を加える⁽¹¹⁾」に変える。

注(7) 試料溶液(1)及び試料溶液(2)の分取量は同じであること。

(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分離する。

- (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) 移し込み操作後の溶液量は 60 mL 程度までとする。
- (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。

(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 を全量フラスコ 100 mL 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) 別の全量フラスコ 100 mL 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、分析試料中の可溶性りん酸(S- 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 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%～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。

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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.08%(質量分率)程度である。

表1 肥料認証標準物質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 p ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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	8.62	0.04	0.4	0.05	0.6	0.06	0.7
FAMIC-B-14	10	9.18	0.03	0.4	0.04	0.5	0.09	1.0

- 1) バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度を実施して
解析に用いられた試験室数
- 2) 平均値 (試験室数(p) × 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

表2 全国肥料品質保全協議会主催の可溶性りん酸の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾	$NIQR$ ⁴⁾	RSD_{rob} ⁵⁾
			(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)
2006	高度化成肥料	144	10.88	0.11	1.0
2009	普通化成肥料	124	6.37	0.12	1.9
2011	高度化成肥料	113	17.44	0.22	1.3

- 1) 技能試験、外部精度管理試験
- 2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。
- 3) 質量分率
- 4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。
四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数
 $NIQR = IQR \times 0.7413$
- 5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。
 $RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

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度法 -，肥料研究報告，**5**，180~189（2012）

(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。

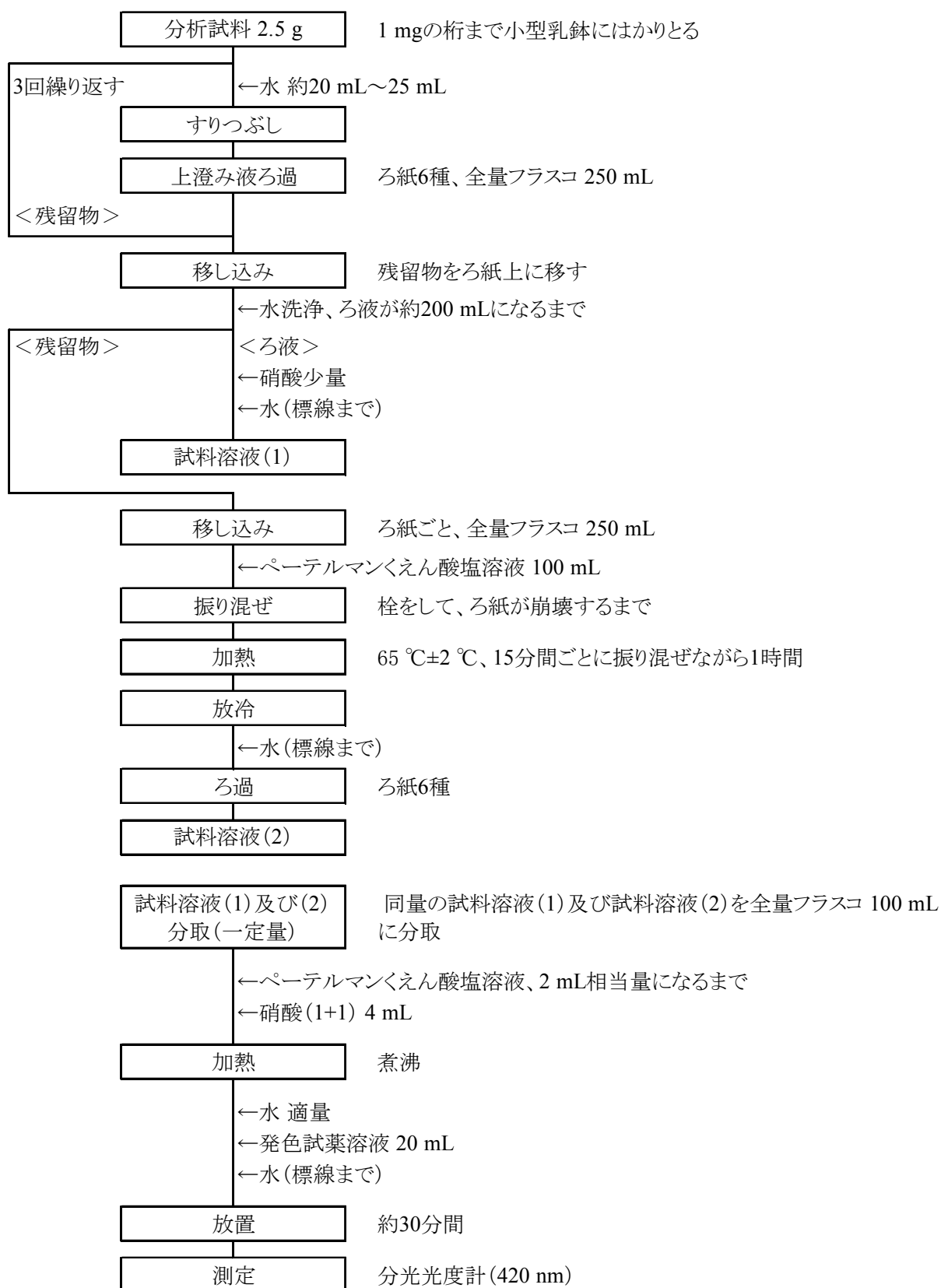


図 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート

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。

水を分析試料に加えて抽出し、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。放冷後、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。一週間放置した後、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 種で全量フラスコ 250 mL にろ過する。
- 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ろ紙上に移し、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全量フラスコ 250 mL⁽¹⁾に入れ、ペーテルマンくえん酸塩液 100 mL を加えて栓をし、ろ紙が完全に崩壊するまで振り混ぜる。
- 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) 放冷後、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) 首太全量フラスコ 250 mL を用いるとよい。

備考 1. (4.1)の操作は、4.2.2.a の(4.1)と同様の操作である。

(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)⁽²⁾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、更に水で 7~8 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(2) 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。

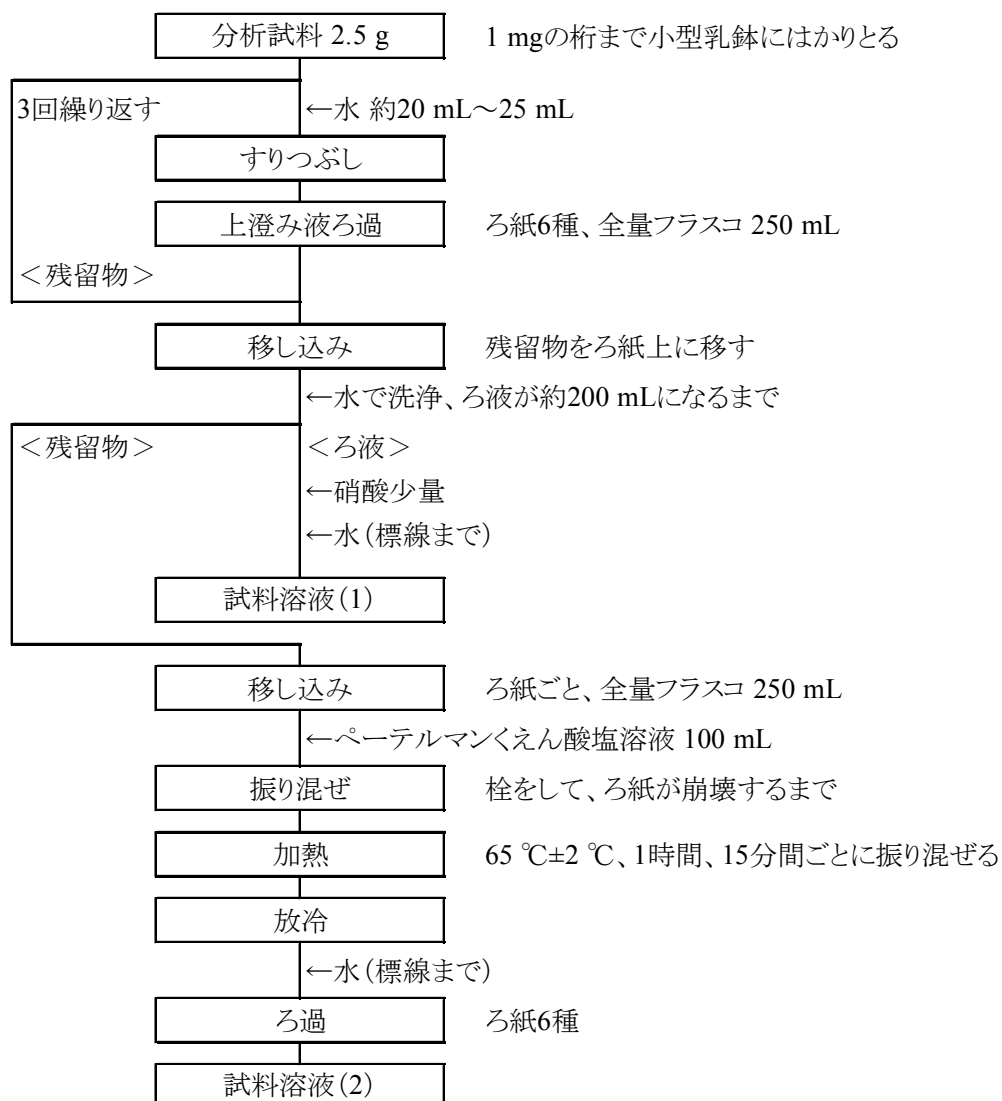


図 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート(1)
(試料溶液の調製)

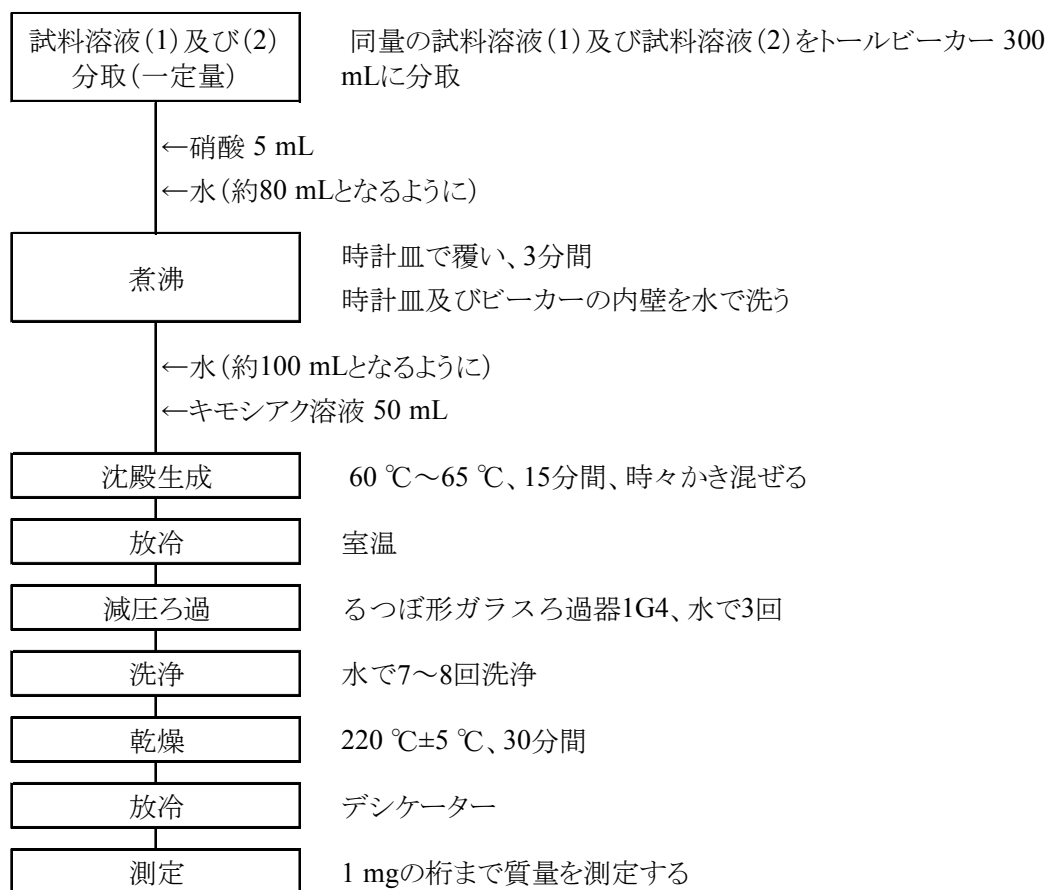


図 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート(2)
(測定操作)

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。

くえん酸溶液を分析試料に加えて抽出し、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) **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、全量フラスコ 1000 mL 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 を全量フラスコ 1000 mL 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 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/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) **恒温回転振り混ぜ機**: 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内に設置された全量フラスコ 250 mL を 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) **ホットプレート**: 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。

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え、30~40 回転/分 (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。

備考 3. (4.1) の操作は、4.2.3.b の (4.1)、4.2.3.c の (4.1)、4.3.2.a の (4.1)、4.3.2.b の (4.1)、4.6.2.a の (4.1)、4.7.2.a の (4.1) 及び 4.8.1.a の (4.1) と同様の操作である。

備考 4. 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全量フラスコ 100 mL 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。

備考 5. 副産りん酸肥料等において、d) の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合は、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。

(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 相当量で、くえん酸溶液 17 mL 相当量以下) をトールビーカー 100 mL 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⁽⁶⁾、加熱して煮沸する⁽⁷⁾。
- d) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移す⁽⁸⁾。
- 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 6. a) の操作でトールビーカー 100 mL に代えて全量フラスコ 100 mL を用いることができる。ただし、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。なお、d) の操作で「水で全量フラスコ 100 mL に移す」を「適量の水を加える⁽⁹⁾」に変える。

注 (6) 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分離する。

(7) 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。

(8) 移し込み操作後の溶液量は 60 mL 程度までとする。

(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。

(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 を全量フラスコ 100 mL 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⁽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) 別の全量フラスコ 100 mL 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⁽¹⁰⁾。
- 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⁽¹⁰⁾。
- 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(10) 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、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%~20%(質量分率)及び 1%~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。

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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 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)程度である。

表1 肥料認証標準物質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 p ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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	10.05	0.04	0.4	0.05	0.5	0.13	1.3
FAMIC-A-13	10	10.79	0.06	0.6	0.08	0.8	0.09	0.8

- | | |
|--|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1) バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度を実施して解析に用いられた試験室数 2) 平均値 (試験室数(p) × 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 | <ol style="list-style-type: none"> 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 |
|--|--|

表2 全国肥料品質保全協議会主催のく溶性りん酸の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾ (%) ³⁾	$NIQR$ ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_{rob} ⁵⁾ (%)
2007	有機入り化成肥料	143	9.81	0.13	1.3
2008	高度化成肥料	144	15.82	0.13	0.8
2010	高度化成肥料	140	14.59	0.18	1.2
2013	高度化成肥料	128	20.60	0.19	0.9
2014	有機入り化成肥料	123	10.41	0.12	1.1

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数

$$NIQR = IQR \times 0.7413$$

5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$$

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)

(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。

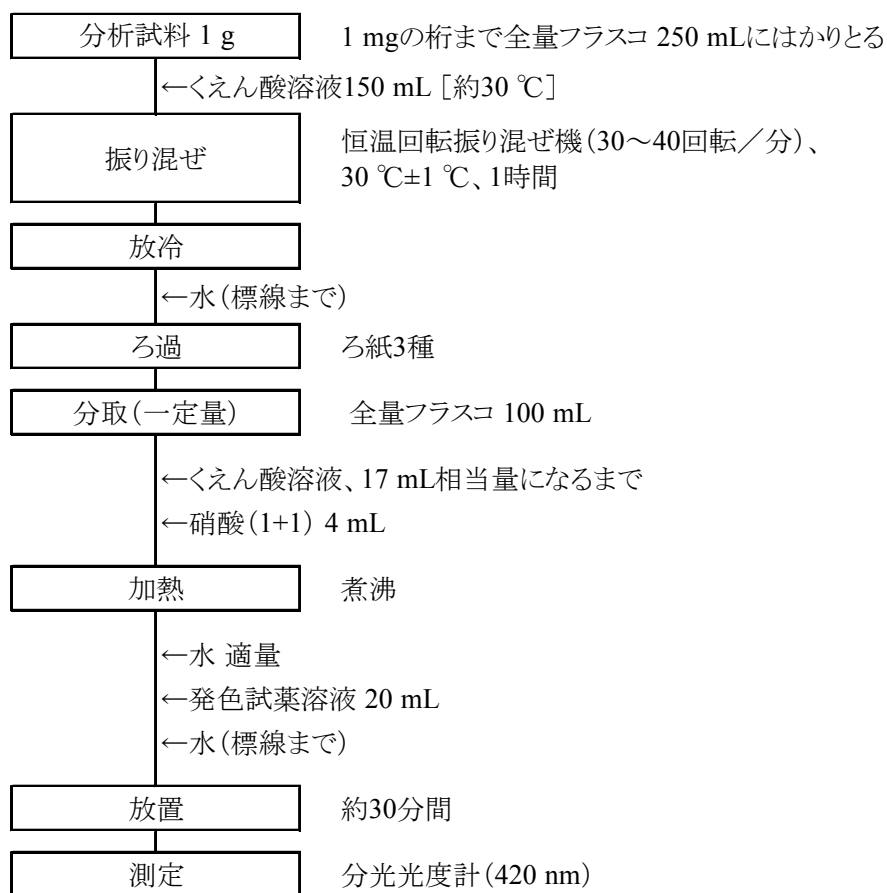


図 肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート

4.2.3.b バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法(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。

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4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、全量フラスコ 1000 mL 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 を全量フラスコ 1000 mL 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 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/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) 恒温回転振り混ぜ機: 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内に設置された全量フラスコ 250 mL を 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) ホットプレート又は砂浴: 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℃までに調整可能にしたもの。

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。

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) 約 30℃ に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え、30～40 回転/分 (30℃ ± 1℃) 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。

備考 3. (4.1) の操作は、4.2.3.a の (4.1) と同様の操作である。

(4.2) **発色** 発色は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量 (25 mL まで、 P_2O_5 として 0.5 mg～6 mg 相当量) をトールビーカー 100 mL～200 mL 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⁽⁶⁾、200℃～250℃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。
- d) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移す⁽⁸⁾。
- 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 (6) 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。

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

(8) 移し込み操作後の溶液量は 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 を全量フラスコ 100 mL 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⁽⁹⁾。(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) 別の全量フラスコ 100 mL 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⁽¹⁰⁾。
- 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⁽¹⁰⁾。
- 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(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) (4.2)g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4. 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%(質量分率)～100%(質量分率)であった。

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

また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表2に示す。

なお、この試験法の定量下限は0.05%(質量分率)程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

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

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

表2 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⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	s_R ⁶⁾	RSD_R ⁷⁾
		(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
加工りん酸肥料	12	47.21	0.13	0.3	0.69	1.5
化成肥料1	11	17.71	0.07	0.4	0.19	1.1
化成肥料2	12	5.08	0.08	1.6	0.17	3.3
吸着複合肥料	11	14.32	0.06	0.4	0.18	1.2
試薬	11	50.89	0.14	0.3	0.57	1.1

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値(n =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

(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。

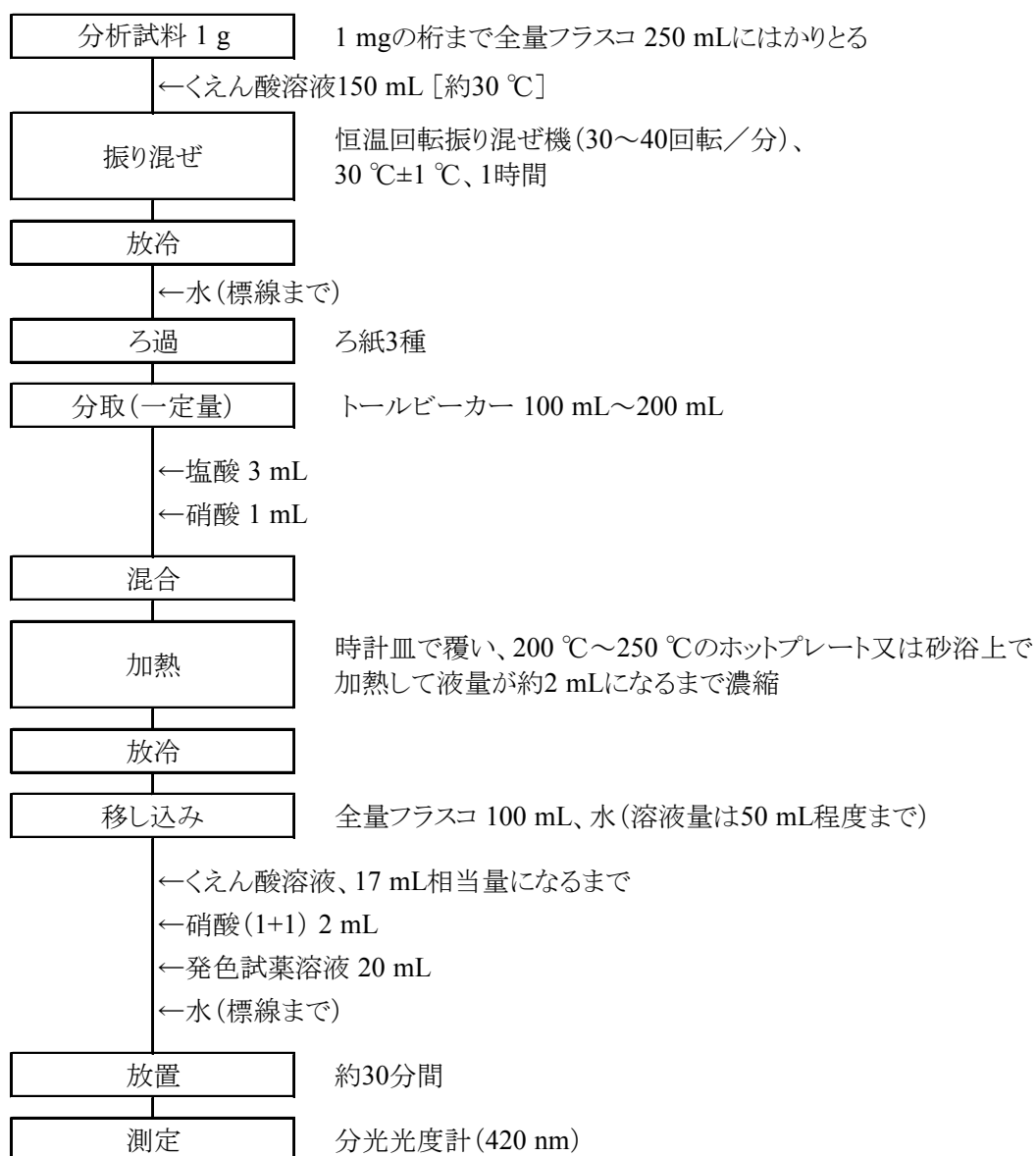


図 亜りん酸等を含む肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート

4.2.3.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。

くえん酸溶液を分析試料に加えて抽出し、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。一週間放置した後、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全量フラスコ 250 mL を 30~40 回転/分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、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) 約 30 °Cに加熱したくえん酸溶液 150 mL を加え、30~40 回転/分(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。

備考 1. (4.1)の操作は、4.2.3.a の(4.1)と同様の操作である。

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。

(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)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、更に水で 7~8 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(C-P₂O₅)を算出する。

分析試料中の可溶性りん酸(C-P₂O₅) (% (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(1 g)

V₁: 試料溶液の定容量(250 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.98~106, 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。

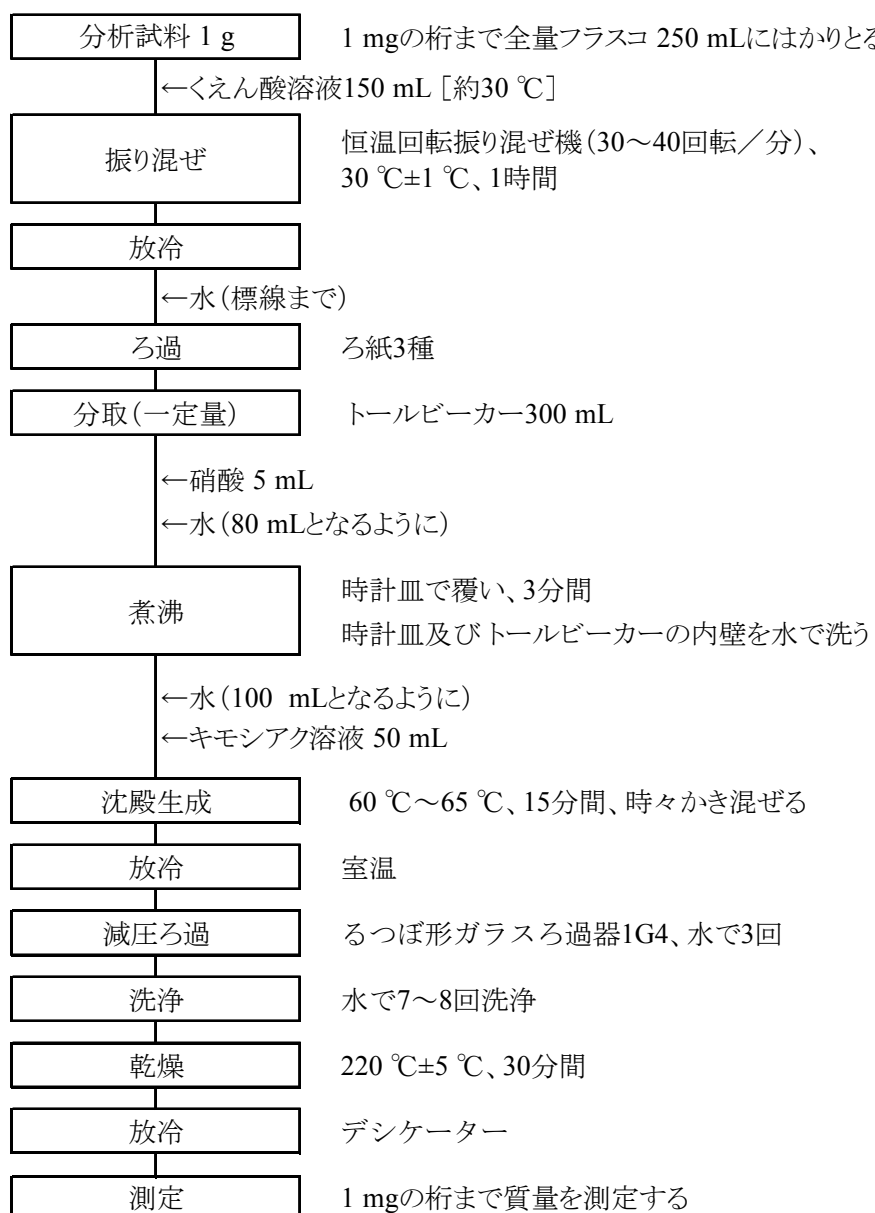


図 肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート

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。

水を分析試料に加えて抽出し、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 8 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、全量フラスコ 1000 mL 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 を全量フラスコ 1000 mL 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 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/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) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 500 mL を 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) **ホットプレート**: 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

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

備考 2. (4.1.1) a) の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 3. (4.1.1) の操作は、4.1.2.b の(4.1.1)、4.2.4.b の(4.1.1)、4.2.4.c の(4.1)、4.2.4.d の(4.1)、4.3.3.a の(4.1.2)、4.3.3.b の(4.1.2)、4.3.3.c の(4.1.2)、4.7.3.a の(4.1.1)、4.9.2.a の(4.1.1)、4.10.2.a の(4.1.1)、4.13.1.a の(4.1.1) 及び 4.14.1a の(4.1.1)と同様の操作である。

備考 4. 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全量フラスコ 100 mL 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。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 100 mL 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。

備考 5. (4.1.2) の操作は、4.2.4.b の(4.1.2)、4.3.3.a の(4.1.3)、4.3.3.d の(4.1)、4.5.3.b の(4.1)、4.6.3.b の(4.1)、4.7.3.a の(4.1.2)、4.7.3.b の(4.1)、4.8.2.a の(4.1.2)、4.8.2.b の(4.1)、4.9.2.a の(4.1.2)、4.9.2.b の(4.1)、4.10.2.a の(4.1.2)、4.10.2.b の(4.1)、4.13.1.a の(4.1.2)、4.13.1.b の(4.1)、4.14.1.a の(4.1.2)、4.14.1.b の(4.1)、4.14.1.a の(4.1.2)、4.14.1.b の(4.1)、4.15.1.a の(4.1) 及び 4.15.1.b の(4.1)と同様の操作である。

(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)をトールビーカー 100 mL にとる。
- b) 硝酸(1+1) 4 mL を加え⁽⁶⁾、加熱して煮沸する⁽⁷⁾。
- c) 放冷後、フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL) 1～2 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、水で全量フラスコ 100 mL に移す⁽⁸⁾。
- 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⁽⁶⁾。

備考 6. a) の操作でトールビーカー 100 mL に代えて全量フラスコ 100 mL を用いることができる。ただし、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。なお、d) の操作で「水で全量フラスコ 100 mL に移す⁽⁸⁾」を「適量の水を加える⁽⁹⁾」に変える。

- 注(6)** 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分離する。
- (7) 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。
- (8) 移し込み操作後の溶液量は 60 mL 程度までとする。
- (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。

(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 を全量フラスコ 100 mL 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) 別の全量フラスコ 100 mL 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⁽¹⁰⁾。
- 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⁽¹⁰⁾。
- 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) (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 7. (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、可溶性りん酸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、可溶性りん酸と同時に測定することもできる。

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、水溶性りん酸(W- P_2O_5)として 10%～20%(質量分率)及び1%～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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表2に示す。

液状肥料の抽出の精度の評価のための、液状複合肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表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)程度である。

表1 肥料認証標準物質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 p ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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	7.00	0.02	0.3	0.03	0.5	0.07	1.0
FAMIC-B-14	15	6.70	0.02	0.3	0.03	0.5	0.06	0.9

- | | |
|---|---------------|
| 1) バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度を実施して
解析に用いられた試験室数 | 6) 中間標準偏差 |
| 2) 平均値(試験室数(p)×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2 全国肥料品質保全協議会主催の水溶性りん酸の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾	$NIQR$ ⁴⁾	RSD_{rob} ⁵⁾
			(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)
2006	高度化成肥料	157	9.02	0.12	1.3
2007	有機入り化成肥料	143	7.02	0.23	3.3
2008	高度化成肥料	146	9.16	0.24	2.7
2009	普通化成肥料	142	4.57	0.08	1.7
2010	高度化成肥料	143	11.56	0.52	4.5
2011	高度化成肥料	132	14.51	0.19	1.3
2012	液状複合肥料	128	2.88	0.06	2.1
2013	高度化成肥料	133	12.08	0.19	0.9
2014	有機入り化成肥料	129	5.34	0.12	2.2
2015	液状複合肥料	124	6.15	0.07	1.1

- 1) 技能試験、外部精度管理試験
- 2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。
- 3) 質量分率
- 4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数

$$NIQR = IQR \times 0.7413$$

- 5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$$

表3 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	T ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
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

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数(T) × 併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 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, リン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: リン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) 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。

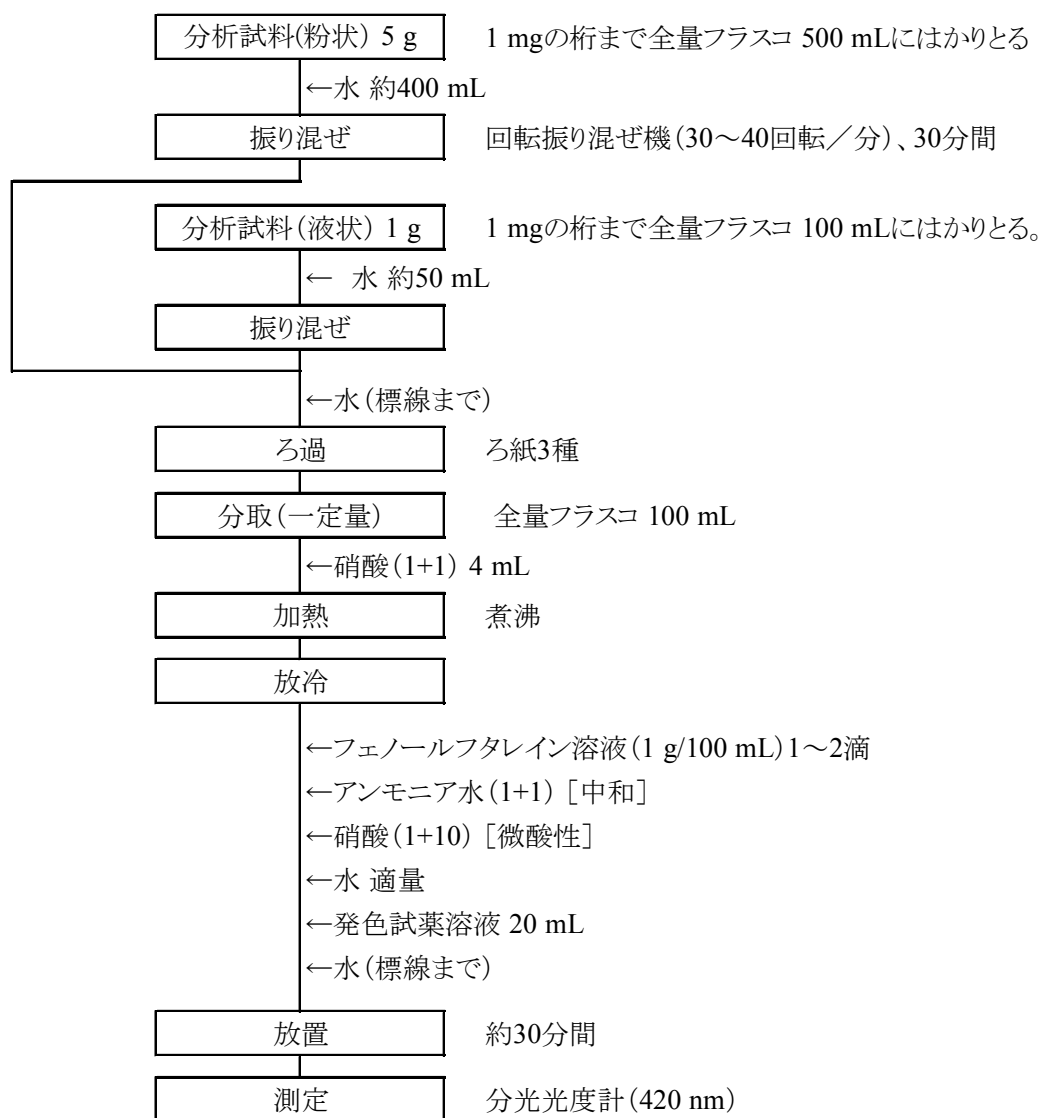


図 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート

4.2.4.b バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法(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。

水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 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) **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、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、全量フラスコ 1000 mL 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 を全量フラスコ 1000 mL 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 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/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) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 250 mL～500 mL を 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) **ホットプレート又は砂浴**: 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

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

備考 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、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 3. (4.1.1) の操作は、4.2.4.a の(4.1.1)と同様の操作である。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 100 mL 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。

備考 4. (4.1.2) の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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)をトールビーカー 100 mL～200 mL 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⁽⁶⁾ になるまで濃縮する⁽⁷⁾。
- d) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移す⁽⁸⁾。
- e) フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL) 1～2 滴を加え、溶液の色が薄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) 溶液の薄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(6) 事前にトールビーカー 100 mL～200 mL に約 2 mL の水を入れ、その量を確認しておくことよ。

(7) 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。

(8) 移し込み操作後の溶液量は 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) リン酸標準液(P_2O_5 0.5 mg/mL) 1 mL~12 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。
- 2) 適量の水を加え⁽⁹⁾、(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) 別の全量フラスコ 100 mL 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⁽¹⁰⁾。
- 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⁽¹⁰⁾。
- 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(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) (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 5. 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%~50%(質量分率)、10%~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%~59%(質量分率)、12%~21%(質量分率)及び1%~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て日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表1に示す。

また、液状肥料及び固形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及び表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)程度及び液状肥料で0.01%(質量分率)程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	T ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
調製試料(固形)1	7	59.36	0.09	0.2	0.13	0.2
調製試料(固形)2	7	5.90	0.07	1.2	0.07	1.2

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

表2 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⁾ (%)
液状複合肥料 1	12	33.56	0.25	0.7	0.59	1.8
液状複合肥料 2	12	17.93	0.08	0.5	0.30	1.7
液状複合肥料 3	12	7.99	0.12	1.5	0.31	3.8
液状複合肥料 4	11	11.93	0.13	1.1	0.33	2.8
液状複合肥料 5	11	24.10	0.08	0.3	0.47	2.0

- | | |
|----------------------------|---------------|
| 1) 解析に用いた試験室数 | 5) 併行相対標準偏差 |
| 2) 平均値 (n =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 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⁾ (%)
化成肥料1	12	58.47	0.13	0.2	0.42	0.7
化成肥料2	12	3.92	0.04	1.0	0.08	2.1
化成肥料3	12	13.37	0.10	0.7	0.20	1.5
吸着複合肥料	12	7.16	0.03	0.4	0.16	2.3
配合肥料	12	21.80	0.12	0.5	0.18	0.8

- | | |
|----------------------------|---------------|
| 1) 解析に用いた試験室数 | 5) 併行相対標準偏差 |
| 2) 平均値 (n =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) 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 —適用範囲拡大—, 肥料研究報告, **8**, 10~16 (2015)

(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。

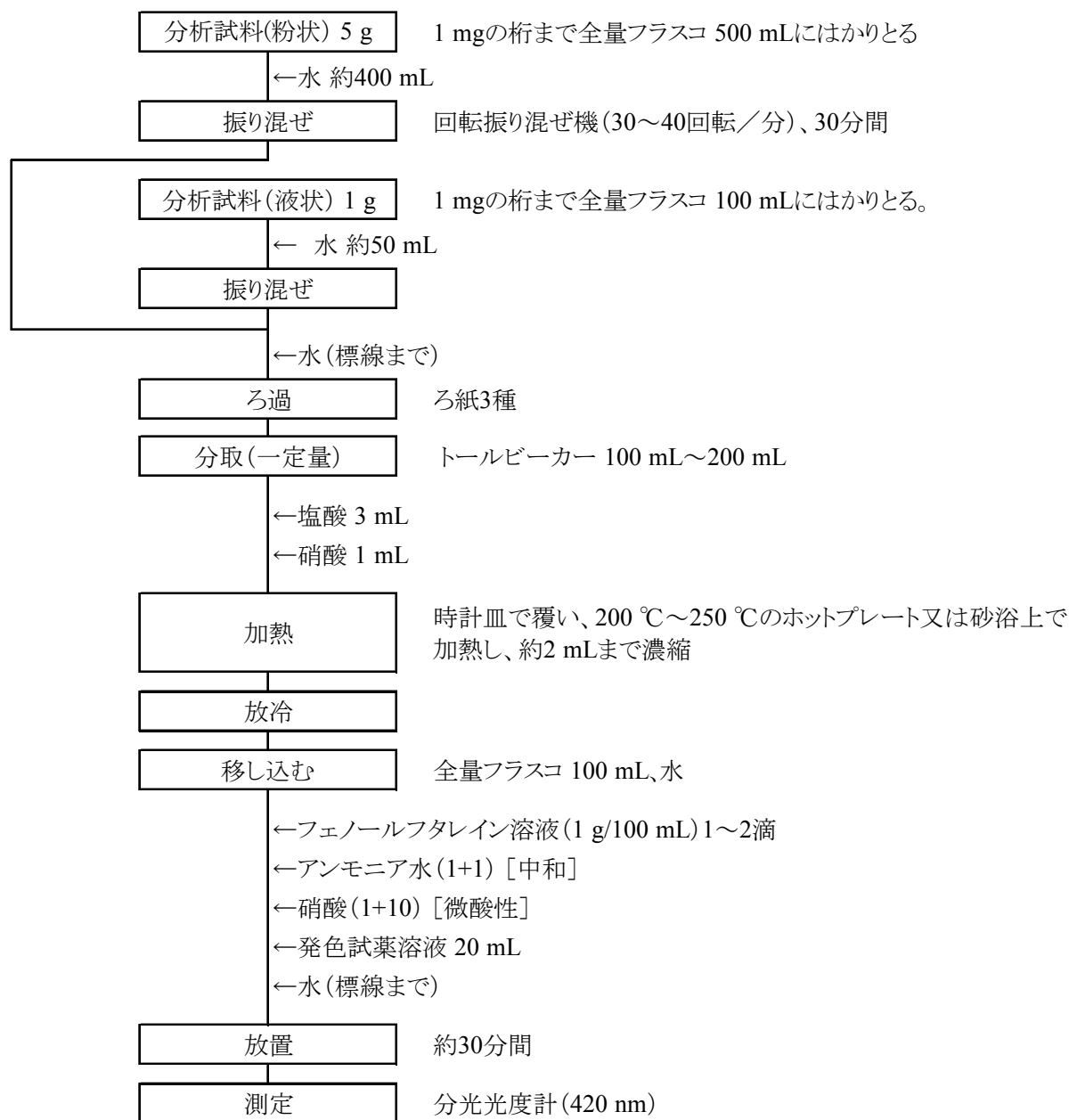


図 亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート

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。

水を分析試料に加えて抽出し、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。一夜間放置した後、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) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 500 mL を 30~40 回転/分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、全量フラスコ 500 mL に入れる。
- b) 水約 400 mL を加え、30~40 回転/分で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 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、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 2. (4.1) の操作は、4.2.4.a の(4.1)と同様の操作である。

(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)をトールビーカー 一300 mL 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、更に水で 7~8 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、 $220\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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- P_2O_5)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)

V_1 : 試料溶液の定容量(500 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.98~114, 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。

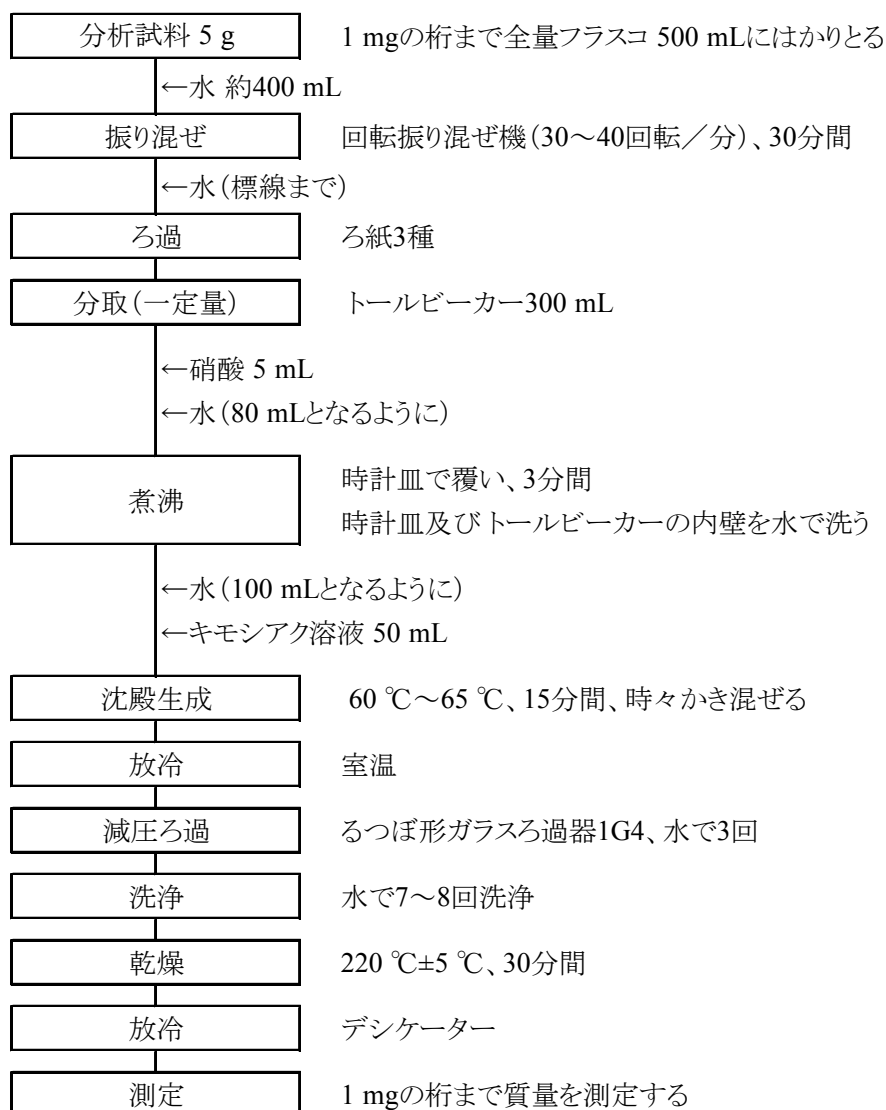


図 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート

4.2.4.d ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は液状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。なお、亜りん酸(塩)を含む肥料にも適用できる。

分析試料水を加えて抽出し、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 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) 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り。少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。
- d) りん酸標準液(P₂O₅ 1 mg/mL)⁽¹⁾: りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- e) 検量線用りん酸標準液(P₂O₅ 20 µg/mL～0.4 mg/mL)⁽¹⁾: りん酸標準液(P₂O₅ 1 mg/mL) の 2 mL～40 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用りん酸標準液(P₂O₅ 5 µg/mL～20 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用りん酸標準液(P₂O₅ 0.1 mg/mL) の 5 mL～20 mL を全量フラスコ 100 mL 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 1 mg/mL 又は 10 mg/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(4.2)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。

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。d) 及び e) の検量線用標準液の濃度は横方向観測方式に適用する範囲である。軸方向観測方式では低濃度の測定成分まで測定できる反面、高濃度範囲では検量線の直線性が得られないことがある。よって、軸方向観測方式の ICP-OES を用いる場合、使用する機器に適した濃度範囲の検量線用りん酸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-OES 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、全量フラスコ 100 mL 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 3. (4.1) の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用りん酸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) 検量線用りん酸標準液及び検量線用空試験液のりん酸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(P_2O_5 として 0.5 mg~40 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL 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) 検量線からりん酸量を求め、分析試料中の水溶性りん酸(W- P_2O_5)を算出する。

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、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、カリウム標準液(K 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、マグネシウム標準液(Mg 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、マンガン標準液(Mn 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、ほう素標準液(B 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、カルシウム標準液(Ca 1 mg/mL)、鉄標準液(Fe 1 mg/mL)、コバルト標準液(Co 1 mg/mL)、銅標準液(Cu 1 mg/mL)、亜鉛標準液(Zn 1 mg/mL)及びモリブデン標準液(Mo 1 mg/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。一次混合標準液を段階的に全量フラスコにとり、標線まで塩酸(1+23)を加え、表1の濃度範囲の検量線用混合標準液を調製する。なお、検量線用混合標準液の各元素の濃度又は(4.2)で得られた各元素濃度の測定値に表1の換算係数を乗じて分析試料中の各主成分量を算出する。ただし、各元素の測定波長は表1による。なお、検量線用混合標準液を保存する場合は、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。

表1 検量線用混合標準液の調製濃度及び測定波長

試験項目名	検量線用混合標準液				換算係数 ¹⁾	測定波長 (nm)
	元素の濃度 ($\mu\text{g/mL}$)		酸化物相当量の濃度 ($\mu\text{g/mL}$)			
水溶性りん酸	P	1~200	P ₂ O ₅	2.291~458.2	2.291	178.287
水溶性加里	K	1~200	K ₂ O	1.205~241.0	1.205	766.491
水溶性苦土	Mg	0.1~20	MgO	0.1658~33.16	1.658	279.553
水溶性マンガン	Mn	0.05~10	MnO	0.06455~12.91	1.291	257.610
水溶性ほう素	B	0.05~10	B ₂ O ₃	0.1610~32.20	3.220	249.773
水溶性カルシウム	Ca	0.1~20	-	-	-	393.366
水溶性亜鉛	Zn	0.1~20	-	-	-	213.856
水溶性銅	Cu	0.1~20	-	-	-	327.396
水溶性鉄	Fe	0.1~20	-	-	-	259.940
水溶性モリブデン	Mo	0.1~20	-	-	-	202.030
水溶性コバルト	Co	0.1~20	-	-	-	228.616

1) 元素を酸化物に換算する際の係数

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 :0.179%~10.88%(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 $y = -0.022 + 1.008x$ 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、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表2に示す。

なお、この試験法の定量下限は0.02%程度である。

表2 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 T ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
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

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 青山恵介: ICP発光分光分析(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)

(5) **試験法フローシート** 液状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。

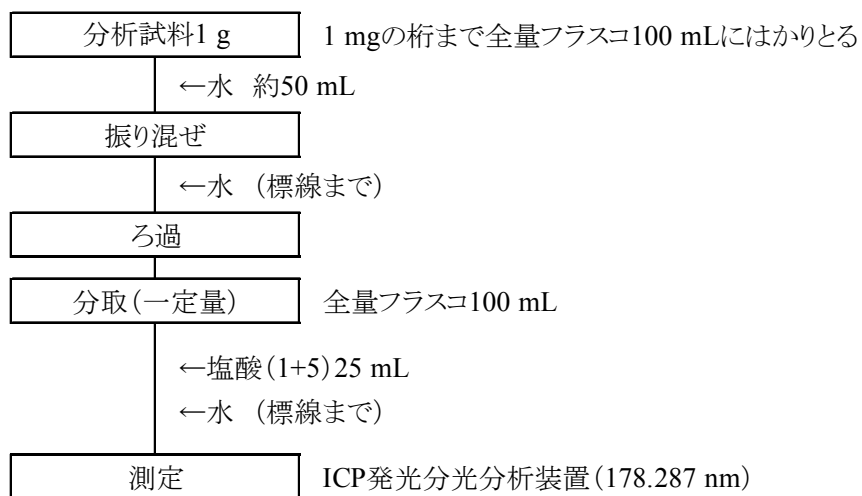


図 液状肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート

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。

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、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 4**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 をビーカー 2000 mL 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。
- c) **カリウム標準液(K₂O 1 mg/mL)⁽¹⁾**: JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 g をひょう量皿にはかりとり、少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL 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)⁽¹⁾**: カリウム標準液(K₂O 1 mg/mL)の 2.5 mL～25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え⁽²⁾、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 を全量フラスコ 500 mL にとり⁽²⁾、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

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

(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: 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、トールビーカー 200 mL～300 mL 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。
- 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、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す。
- 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) 炭化操作例: 煙が出なくなるまで約 250 °Cで加熱する。

備考 2. (4.1.1)の操作は、4.2.1.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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、トールビーカー 200 mL～300 mL 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、水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、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) 強熱時間例: 8～16 時間

(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)の操作で全量フラスコ 100 mL 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. (4.1.2)の操作は、4.2.1.a の(4.1.3)及び 5.3.a の(4.1)a～h)と同様の操作である。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する原子吸光分析

装置又はフレーム光度計の操作方法による。

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

分析線波長：766.5 nm 又は 769.9 nm

b) **検量線の作成**

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

c) **試料の測定**

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

備考 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、加里全量(T-K₂O)として 10 %～20 % (質量分率) 及び 1 %～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。

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 0.08 % (質量分率) 及び液状肥料で 0.03 % (質量分率) 程度である。

表1 肥料認証標準物質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 p ¹⁾	試験 平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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	0.584	0.005	0.9	0.011	1.9	0.038	6.5

1) フレーム原子吸光法を実施して解析に用いられた試験室数

2) 平均値 (試験室数 (p) × 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.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）

(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。

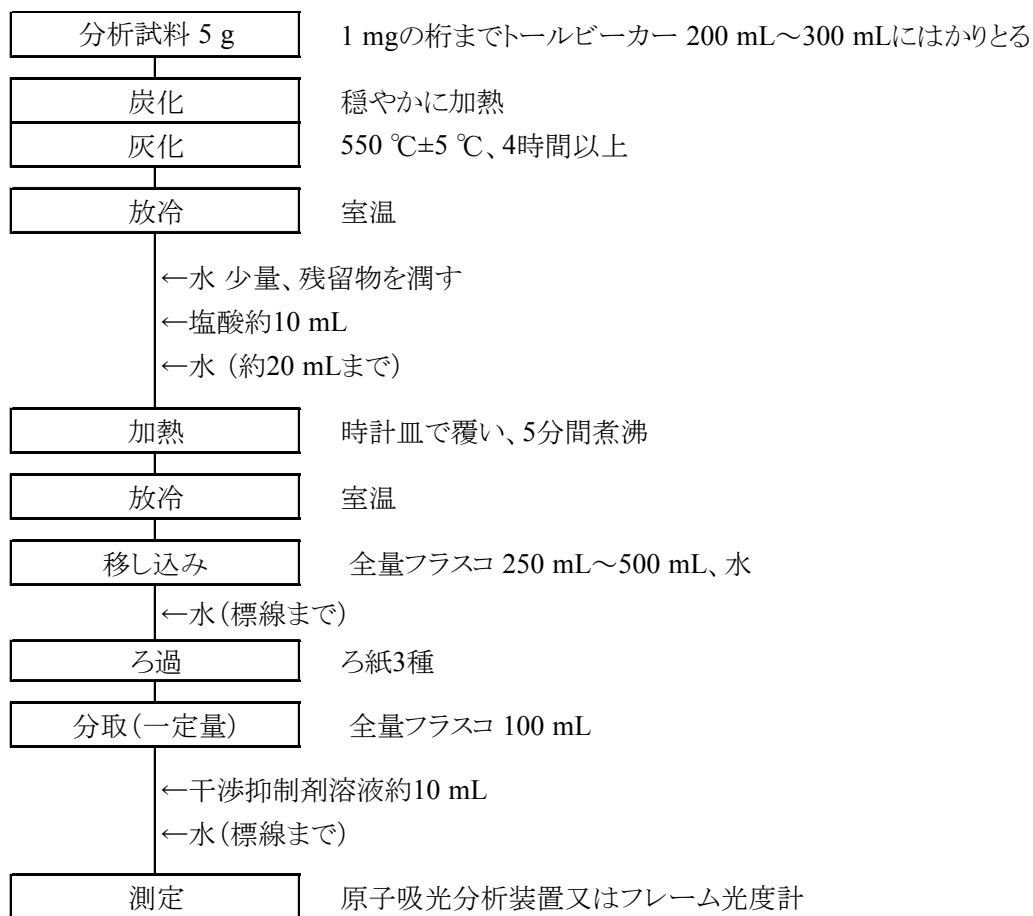


図1 肥料中の加里全量試験法フローシート(1)
(灰化ー塩酸煮沸による試料溶液の調製及び測定)

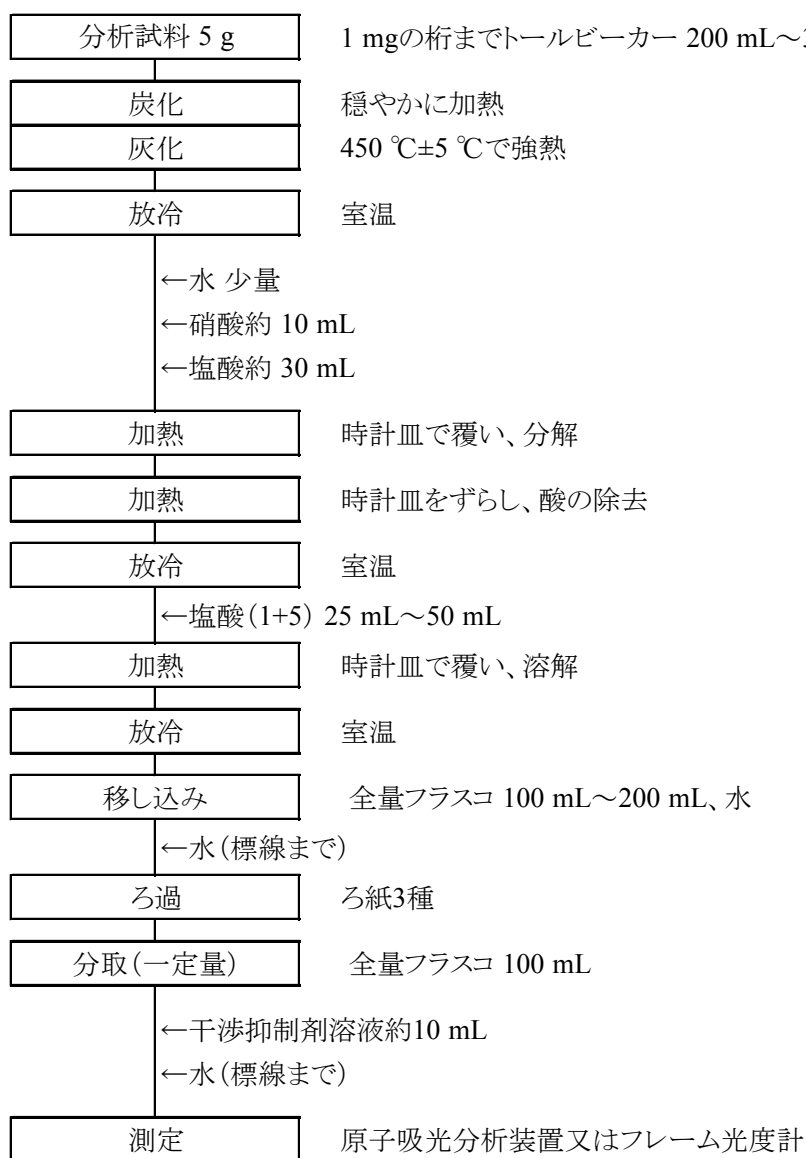


図2 肥料中の加里全量試験法フローシート(2)
(灰化-王水分解による試料溶液の調製及び測定)

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。

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 を全量フラスコ 250 mL 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、トールビーカー 200 mL～300 mL 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。
- 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、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す。
- 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) 炭化操作例：煙が出なくなるまで約 250 °C で加熱する。

備考 1. (4.1) の操作は、4.2.1.a の(4.1.2)と同様の操作である。なお、4.9.1.a の(4.1) a)～h) で調製した試料溶液を用いることもできる。

(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)をトールビーカー100 mL にとる。
- b) 水を e) の操作が終わった時点での容量が 50 mL になるように加える。
- c) 塩酸が 0.2 mL 相当量となるように塩酸(1+9)を加える。
- d) ホルムアルデヒド液 5 mL を加え、次にエチレンジアミン四酢酸塩一水酸化ナトリウム溶液 5 mL を加える。
- e) テトラフェニルほう酸塩溶液の必要量⁽³⁾を毎秒 1～2 滴ずつかき混ぜながら加え、更に同溶液 4 mL を同様に加える。
- f) 時々かき混ぜながら約 30 分間放置し、テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿を生成させる。
- g) 上澄み液をろつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、トールビーカーをテトラフェニルほう酸塩洗浄溶液 5 mL で 5 回洗浄して沈殿を全てろつぼ形ガラスろ過器中に移し、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 %～30 %(質量分率)及び 10 %～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)程度である。

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。

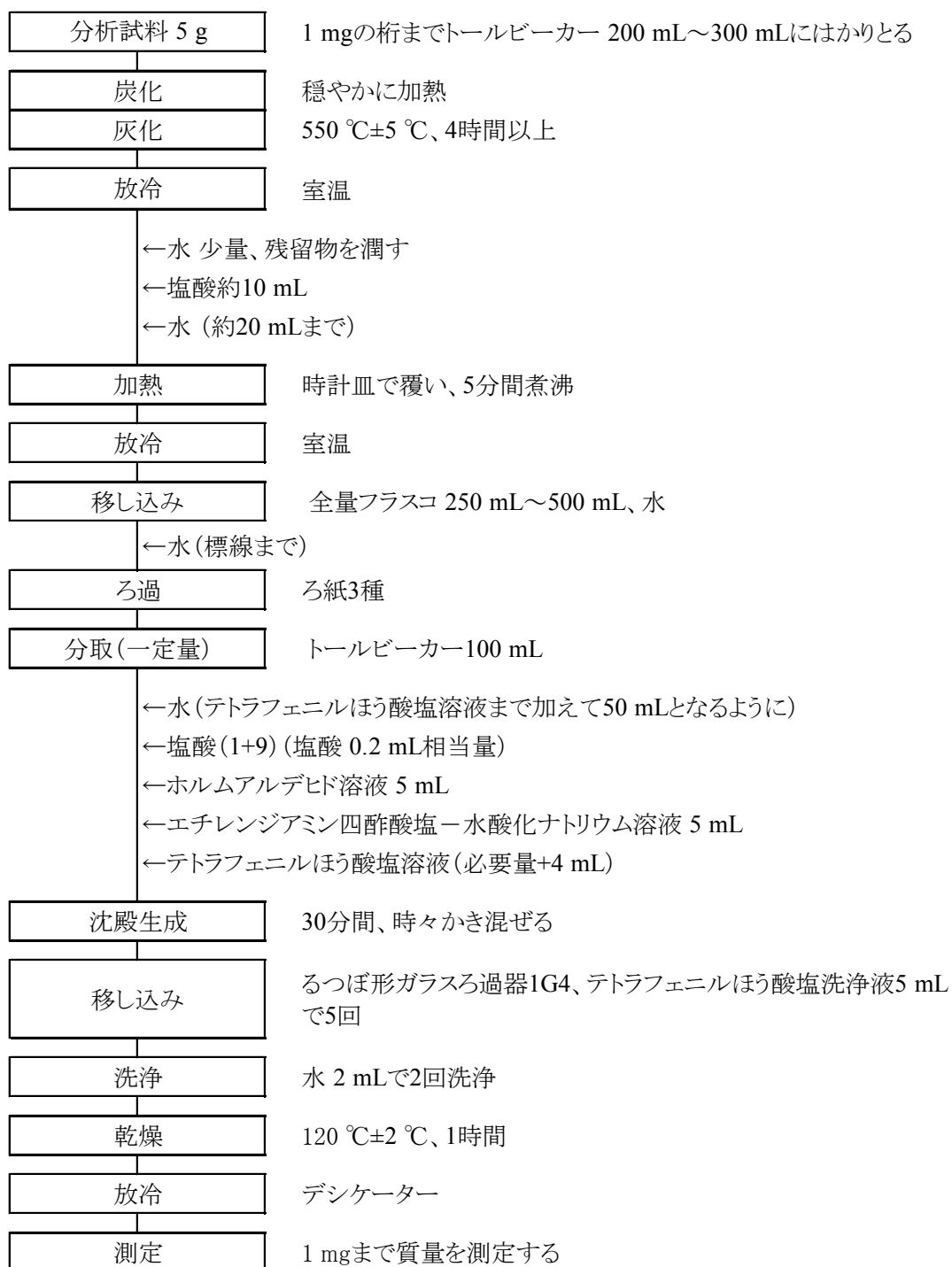


図 肥料中の加里全量試験法フローシート

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。

くえん酸溶液を分析試料に加えて抽出し、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) 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: JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウム 12.5 g をビーカー2000 mL にはかりとり、少量の水を加え、塩酸 105 mL を徐々に加え、少時加熱する。放冷後、水を加えて 1000 mL とする。
- d) カリウム標準液(K₂O 1 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °Cで約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 g をひょう量皿にはかりとり。少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL 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)⁽¹⁾: カリウム標準液(K₂O 1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え⁽²⁾、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 を全量フラスコ 500 mL にとり⁽²⁾、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

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

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 恒温回転振り混ぜ機: 30 °C±1 °Cに調節できる恒温槽内に設置された全量フラスコ 250 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) 分析機器: 次の原子吸光分析装置又はフレーム光度計。
 - ba) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置。
 - 1) 光源部: カリウム中空陰極ランプ
 - 2) ガス: フレーム加熱用ガス
 - ① 燃料ガス: アセチレン
 - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気
 - bb) フレーム光度計:
 - 1) ガス: フレーム加熱用ガス

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

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え、30～40 回転/分 (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。

備考 2. (4.1) の操作は、4.2.3.a の (4.1) と同様の操作である。

(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) を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え⁽²⁾、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 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 10 %～20 % (質量分率) 及び 1 %～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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析 (技能試験、外部精度管理試験) の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.05 % (質量分率) 及び液状肥料で 0.06 % (質量分率) 程度である。

表1 全国肥料品質保全協議会主催のく溶性加里の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	測定方法	試験室数	中央値(M) ²⁾	$NIQR$ ⁴⁾	RSD_{rob} ⁵⁾
				(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)
2011	高度化成肥料	原子吸光法	50	10.35	0.15	1.4
		炎光光度法	68	10.45	0.22	2.1

- 1) 技能試験、外部精度管理試験
- 2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。
- 3) 質量分率
- 4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数

$$NIQR = IQR \times 0.7413$$

- 5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$$

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）

- (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。

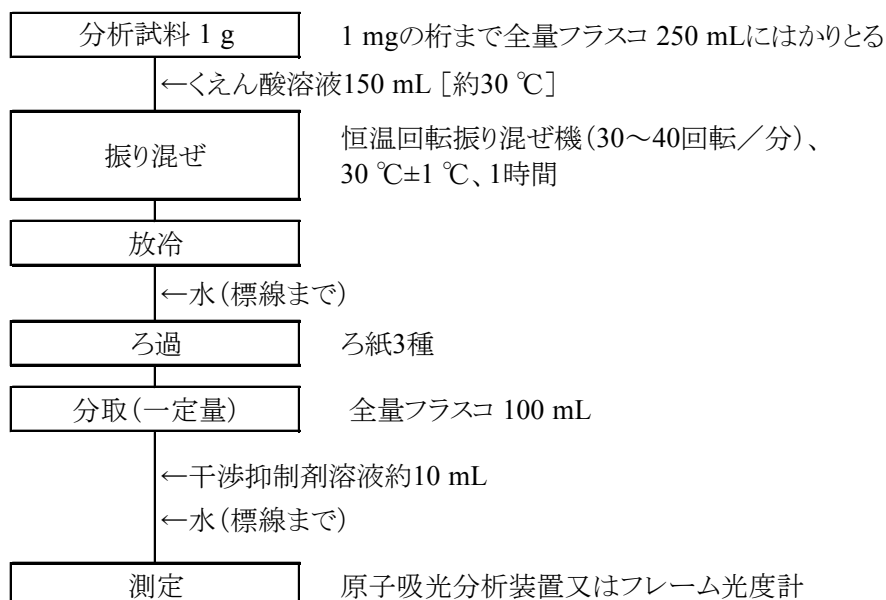


図 肥料中のく溶性加里試験法フローシート

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。

くえん酸溶液を分析試料に加えて抽出し、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、くえん酸可溶性加里(く溶性加里(C-K₂O))とテトラフェニルほう酸と反応して生ずるテトラフェニルほう酸カリウムの質量を測定し、分析試料中のく溶性加里(C-K₂O)を求める。なお、この試験法の性能は備考2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 を全量フラスコ 250 mL 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全量フラスコ 250 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) **乾燥器**: 120 °C±2 °Cに調節できるもの。
- c) **るつぼ形ガラスろ過器**: JIS R 3503 に規定するるつぼ形ガラスろ過器 1G4。予め 120 °C±2 °Cの乾燥器で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れる。

- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え、30～40 回転/分 (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。

備考 1. (4.1) の操作は、4.2.3.a の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液 20 mL をトールピーカー 100 mL 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⁽²⁾を毎秒 1～2 滴ずつかき混ぜながら加え、更に同溶液 4 mL を同様に加える。
- e) 時々かき混ぜながら約 30 分間放置し、テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿を生成させる。
- f) 上澄み液をろつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、容器をテトラフェニルほう酸塩洗浄溶液 5 mL で 5 回洗浄して沈殿を全ろ過器中に移し、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(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 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、く溶性加里 (C-K₂O) として 25 %～30 % (質量分率) 及び 10 %～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) 程度である。

参考文献

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

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

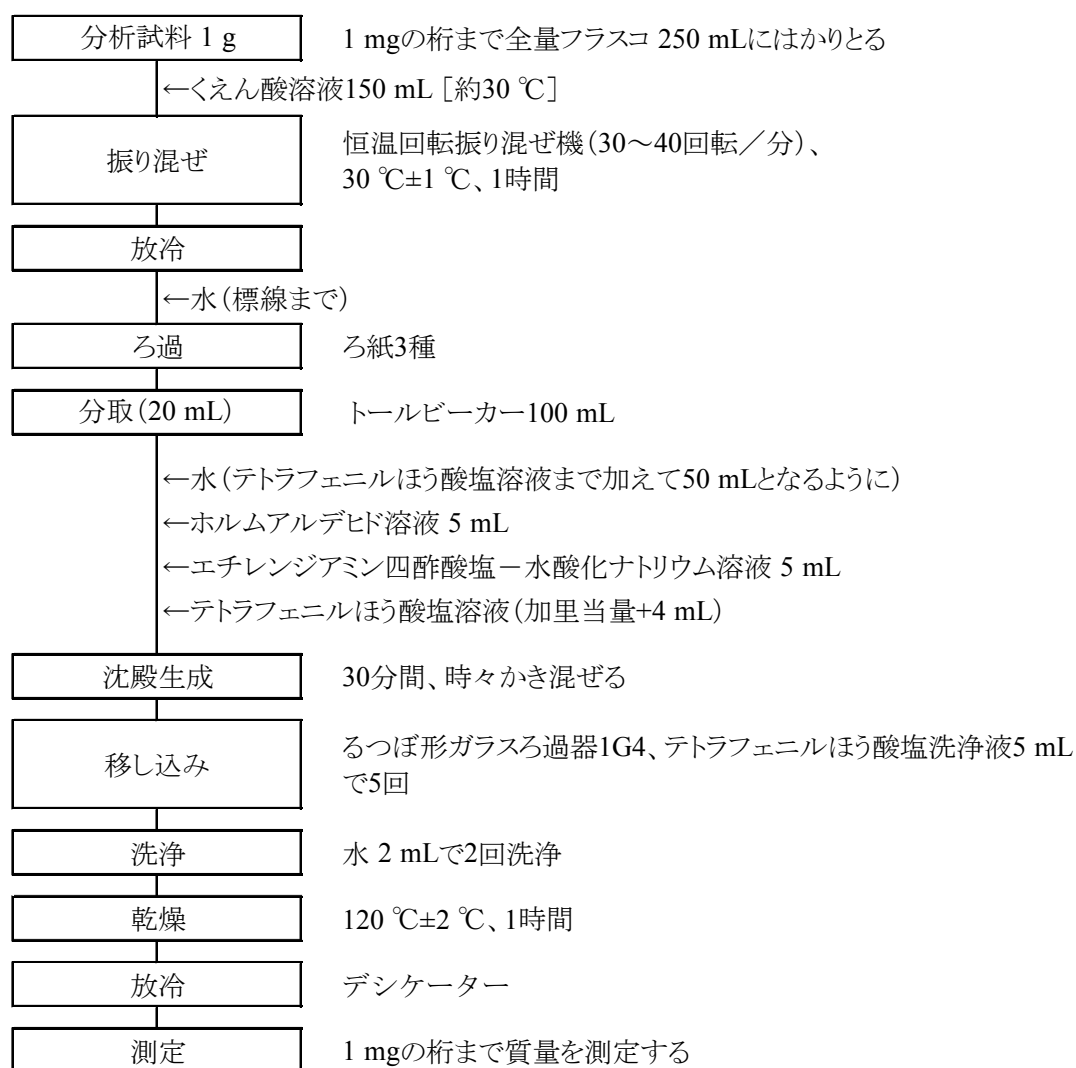


図 肥料中のく溶性加里試験法フローシート

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。

くえん酸溶液を分析試料に加えて抽出し、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 を全量フラスコ 1000 mL 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る。少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL 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全量フラスコ 250 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え、30~40 回転/分(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。

備考 1. (4.1) の操作は、4.2.3.a の(4.1)と同様の操作である。

(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(K₂O として 30 mg 相当量以下)を全量フラスコ 100 mL にとる。

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

(4.3) 測定 測定は、次のとおり行う。

a) 検量線の作成

- 1) カリウム標準液(K_2O 2 mg/mL) 1 mL~15 mL を段階的に全量フラスコ 100 mL 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) 別の全量フラスコ 100 mL 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 をそれぞれ三角フラスコ mL 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 を三角フラスコ mL 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、分析試料中の可溶性加里(C- K_2O)を算出する。

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

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。

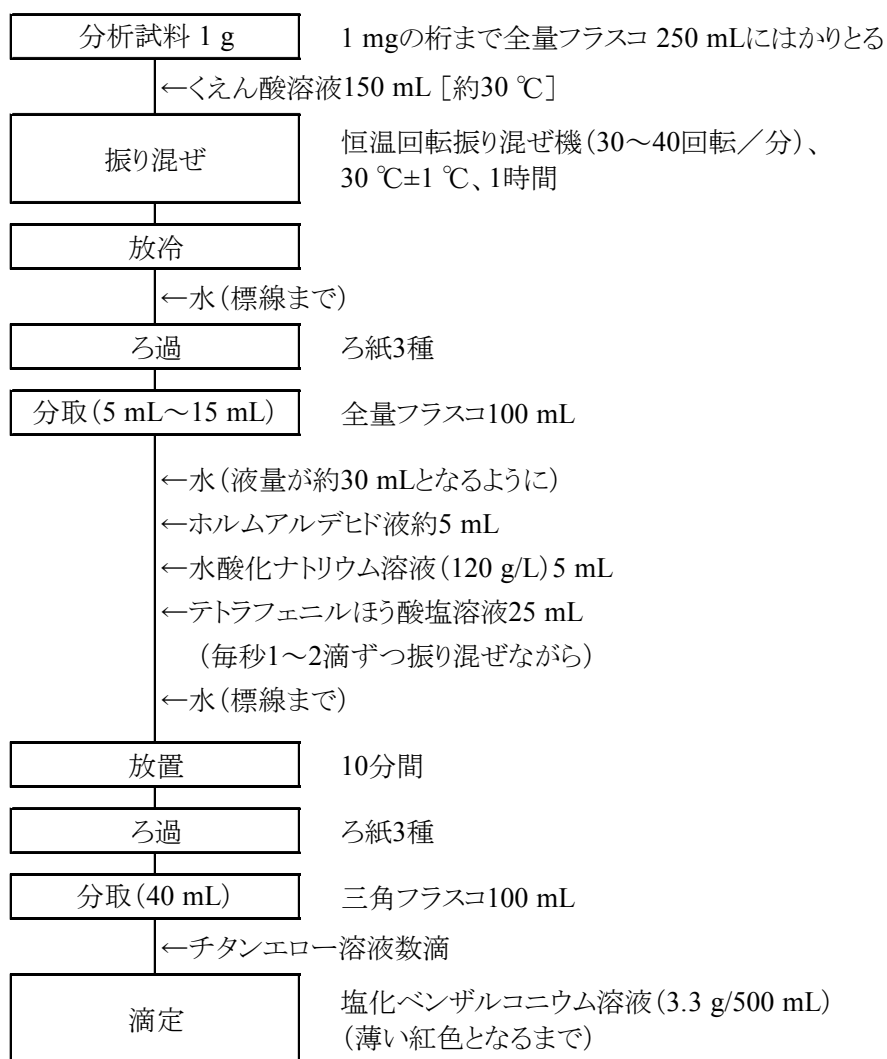


図 肥料中のく溶性加里試験法フローシート

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。

水を分析試料に加えて抽出し、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 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) 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 をビーカー 2000 mL 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。
- c) カリウム標準液 (K₂O 1 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 g をひょう量皿にはかりとり、少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL 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)⁽¹⁾: カリウム標準液 (K₂O 1 mg/mL) の 2.5 mL～25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え⁽²⁾、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 を全量フラスコ 500 mL にとり⁽²⁾、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

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

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 回転振り混ぜ機: 全量フラスコ 500 mL を 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- 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、トールビーカー 300 mL 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) 放冷後、水で全量フラスコ 250 mL に移す。
- 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) の操作でトールビーカー 300 mL に代えて全量フラスコ 250 mL 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「ロートをのせ」に変え、また、c) の操作の「水で全量フラスコ 250 mL に移す」を実施しない。

備考 3. (4.1.1) の操作は、4.3.3.b の (4.1.1)、4.3.3.c の (4.1.1) 及び 4.8.2.a の (4.1) と同様の操作である。

(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、全量フラスコ 500 mL に入れる。
- b) 水約 400 mL を加え、30~40 回転/分で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 4. (4.1.2) a) の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 5. (4.1.2) の操作は、4.2.4.a の (4.1.1) と同様の操作である。

(4.1.3) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 100 mL 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。

備考 6. (4.1.3) の操作は、4.2.4.a の (4.1.2) と同様の操作である。

(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)を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え⁽²⁾、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- K_2O)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、水溶性加里(W- K_2O)として 10 %~20 % (質量分率) 及び 1 %~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。

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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 2 に示す。

液状肥料の抽出の精度の評価のための、液状複合肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 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) 程度である。

表1 肥料認証標準物質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 p ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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	13.59	0.08	0.6	0.09	0.6	0.16	1.2
FAMIC-A-13	10	13.07	0.08	0.6	0.11	0.8	0.16	1.2
FAMIC-B-10	9	8.85	0.04	0.4	0.07	0.7	0.12	1.4
FAMIC-B-14	14	8.32	0.03	0.4	0.07	0.8	0.13	1.6

- 1) 原子吸光光度法を実施して解析に用いられた試験室数
- 2) 平均値 (試験室数(p) × 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

表2 全国肥料品質保全協議会主催の水溶性加里の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	測定方法	試験 室数	中央値(M) ²⁾ (%) ³⁾	$NIQR$ ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_{rob} ⁵⁾ (%)
2006	高度化成肥料		156	12.38	0.22	1.8
2007	有機入り化成肥料		145	8.43	0.15	1.8
2008	高度化成肥料	フレイム原子吸光法 ⁶⁾	75	11.38	0.13	1.1
		フレイム光度法	57	11.42	0.16	1.4
2009	普通化成肥料	フレイム原子吸光法	78	8.36	0.13	1.6
		フレイム光度法	54	8.35	0.09	1.1
2010	高度化成肥料	フレイム原子吸光法	84	14.70	0.21	1.4
		フレイム光度法	49	14.72	0.12	0.8
2011	高度化成肥料	フレイム原子吸光法	75	10.20	0.17	1.7
		フレイム光度法	51	10.13	0.13	1.3
2012	液状複合肥料	フレイム原子吸光法	75	2.42	0.06	2.6
		フレイム光度法	47	2.44	0.04	1.8
2013	高度化成肥料	フレイム原子吸光法	65	11.81	0.33	2.8
		フレイム光度法	57	11.72	0.93	3.3
2014	有機入り化成肥料	フレイム原子吸光法	71	8.81	0.14	1.6
		フレイム光度法	53	8.79	0.18	2.0
2015	液状複合肥料	フレイム原子吸光法	86	6.27	0.10	1.6
		フレイム光度法	36	6.28	0.08	1.2

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数 $NIQR = IQR \times 0.7413$ 5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。 $RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

6) 2008年より測定方法別に分けて解析した。

表3 日を変えての反復試験成績の解析結果

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

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数(T) × 併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 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)

(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。

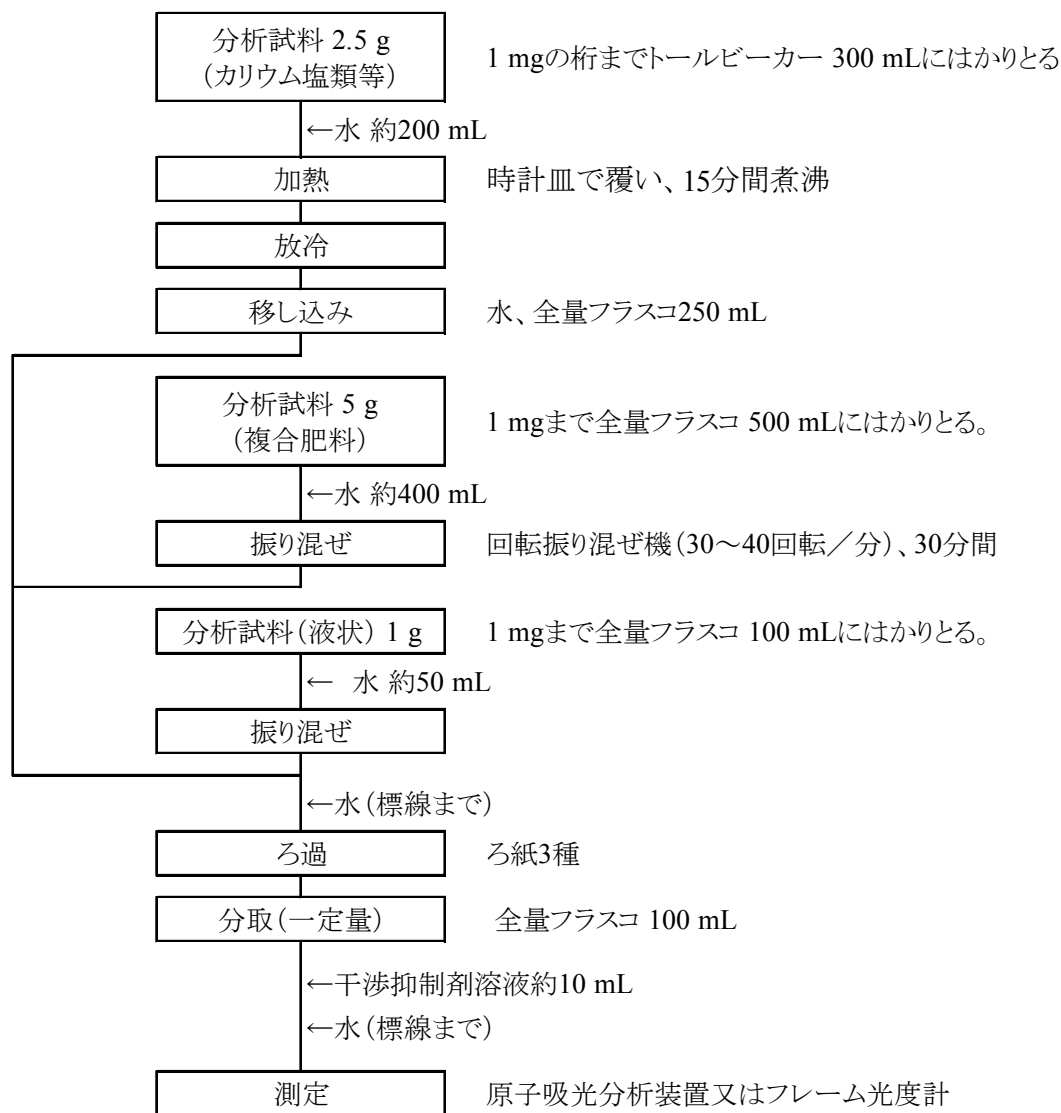


図 肥料中の水溶性加里試験法フローシート

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。

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

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含む複合肥料

- a) 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー 300 mL 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) 放冷後、水で全量フラスコ 250 mL に移す。
- d) 標線まで水を加える。
- e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 1. a) の操作でトールビーカー 300 mL に代えて全量フラスコ 250 mL 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「ロートをのせ」に変え、また、c) の操作の「水で全量フラスコ 250 mL に移す」を実施しない。

備考 2. (4.1.1) の操作は、4.3.3.a の (4.1.1) と同様の操作である。

(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、全量フラスコ 500 mL に入れる。
- b) 水約 400 mL を加え、30～40 回転/分で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 3. a) の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 4. (4.1.2) の操作は、4.2.4.a の (4.1) と同様の操作である。

(4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

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

分析試料中の水溶性加里 (W- K_2O) (% (質量分率))

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

A: 沈殿の質量 (g)

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)

注(2) テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿生成には、 K_2O 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- K_2O)として 30 % ~50 %(質量分率)及び 10 %~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)程度である。

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。

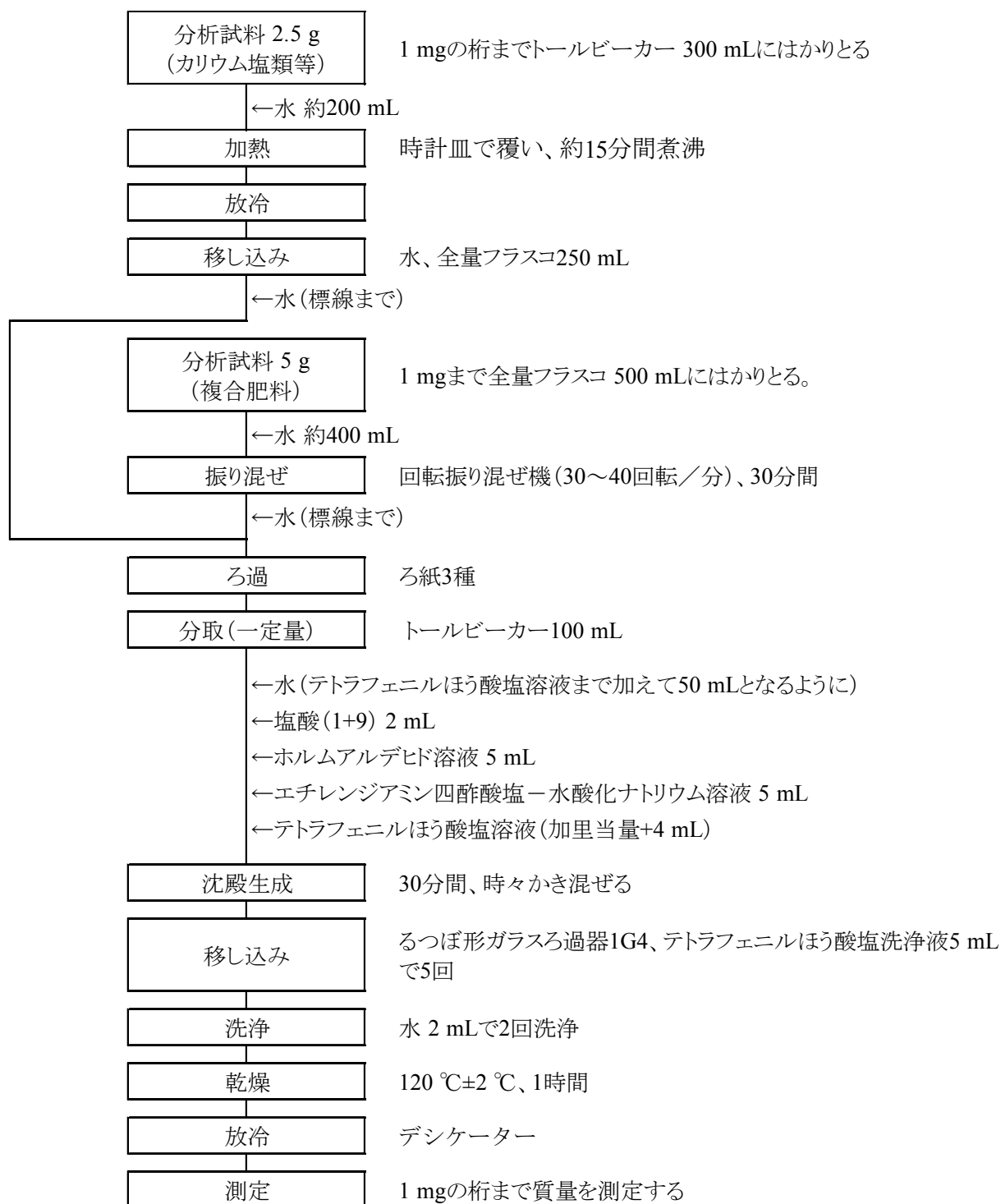


図 肥料中の水溶性加里試験法フローシート

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。

水を分析試料に加えて抽出し、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 を全量フラスコ 1000 mL 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、全量フラスコ 1000 mL 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) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 500 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) **ホットプレート**: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含む複合肥料

- a) 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー 300 mL 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) 放冷後、水で全量フラスコ 250 mL に移す。
- 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) の操作でトールビーカー 300 mL に代えて全量フラスコ 250 mL 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「ロートをのせ」に変え、また、c) の操作の「水で全量フラスコ 250 mL に移す」を実施しな

い。

備考 2. (4.1.1)の操作は、4.3.3.a の(4.1.1)と同様の操作である。

(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、全量フラスコ 500 mL に入れる。
- b) 水約 400 mL を加え、30～40 回転/分で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、抽出液とする。

備考 3. a) の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 4. (4.1.2)の操作は、4.2.4.a の(4.1)と同様の操作である。

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

(4.3) 測定 測定は、次のとおり行う。

a) 検量線の作成

- 1) カリウム標準液(K_2O 2 mg/mL) 1 mL～15 mL を段階的に全量フラスコ 100 mL 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) 別の全量フラスコ 100 mL 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 をそれぞれ三角フラスコ 100 mL 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 を三角フラスコ 100 mL 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。

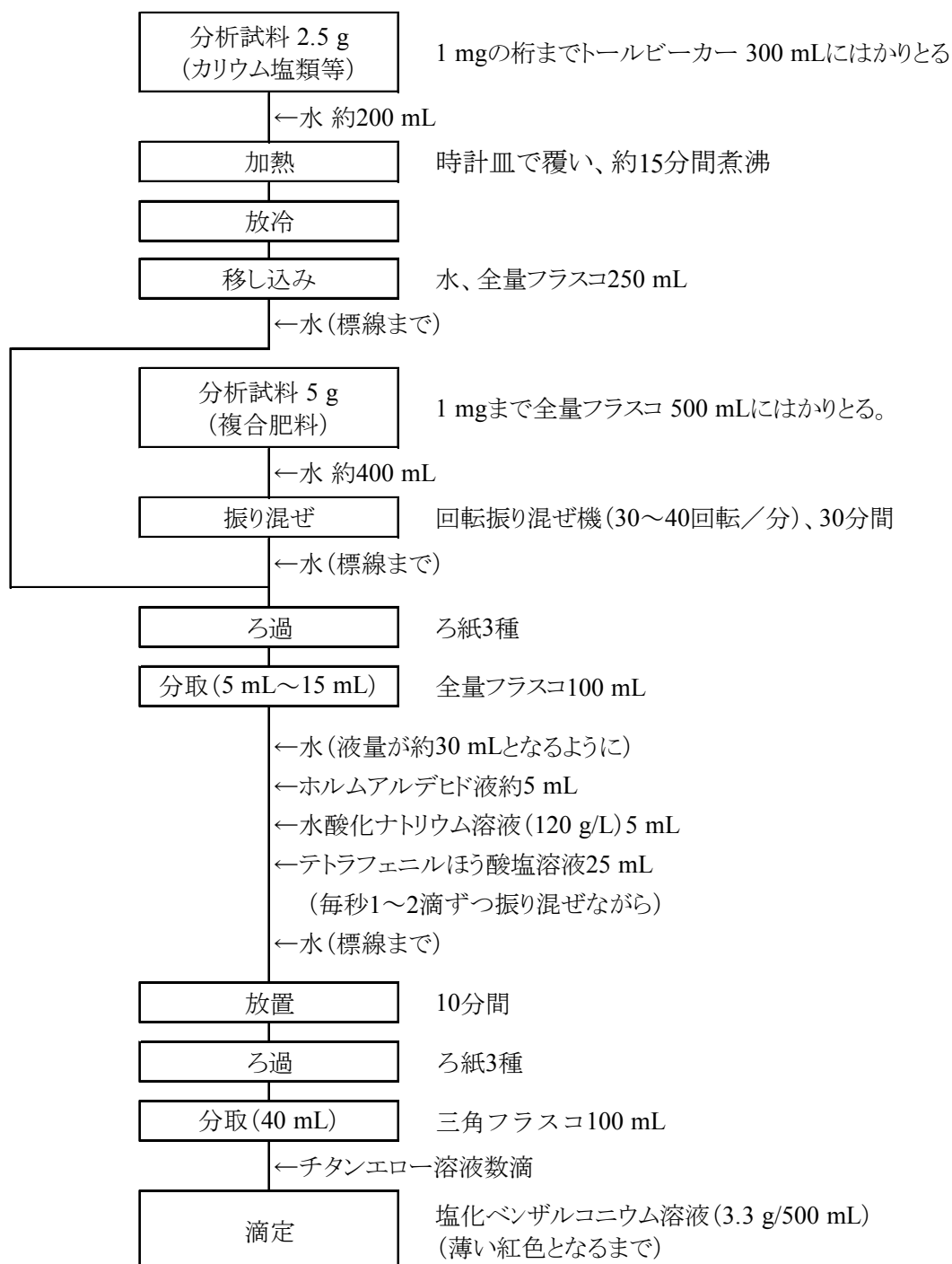


図 肥料中の水溶性加里試験法フローシート

4.3.3.d ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は液状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。

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、カリウムを波長 766.491 nm 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 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) カリウム標準液(K₂O 1 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- d) 検量線用カリウム標準液(K₂O 20 µg/mL～0.16 mg/mL)⁽¹⁾: カリウム標準液(K₂O 1 mg/mL)の 2 mL～16 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、塩酸(1+5)25 mL を加え、標線まで水を加える。
- e) 検量線用カリウム標準液(K₂O 2 µg/mL～20 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用カリウム標準液(K₂O 0.1 mg/mL)の 2 mL～20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用空試験液⁽¹⁾: e)の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

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

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

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) ICP-OES 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、全量フラスコ 100 mL 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 3. (4.1)の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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:766.491 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 766.491 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 0.2 mg~16 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL 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- K_2O)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、4.2.4.d の備考 4 を参照のこと。

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 :0.641 %~7.23 % (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 $y = -0.021 + 0.969x$ 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、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.05 %程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	$s_r^{4)}$ (%) ³⁾	$RSD_r^{5)}$ (%)	$s_{1(T)}^{6)}$ (%) ³⁾	$RSD_{1(T)}^{7)}$ (%)
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

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 青山恵介: ICP 発光分光分析(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)

- (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。

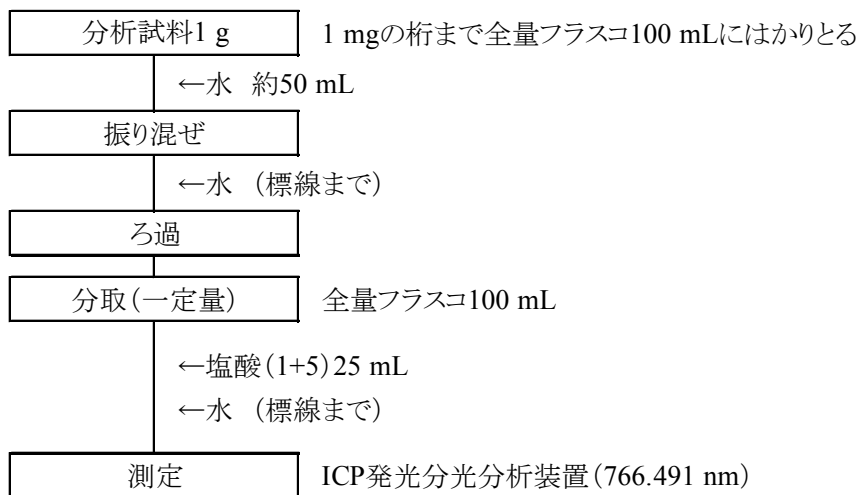


図 液状肥料中の水溶性加里試験法フローシート

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。

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、沈殿滴定によって溶解したけいふっ化カリウム(K_2SiF_6)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($S-SiO_2$))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) **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、全量フラスコ 250 mL 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 ととり、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下して酸性とし、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) **恒温回転振り混ぜ機**: 30 °C±1 °Cに調節できる恒温槽内に設置された全量フラスコ 250 mL を 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) **ホットプレート**: 表面温度 250 °Cまで調節できるもの。
- c) **ポリマー製ビーカー**: ポリエチレン等の材質で(4.1)の抽出操作においてけい酸が溶出ししない材質のもの。
- d) **ポリマー製ろ過器**: ポリマー製グーチるつぼ(適合ろ紙径 25 mm)又はポリマー製吸引ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)。ポリエチレン等の材質で(4.1)の抽出操作においてけい酸が溶出ししない材質のもの。

備考 2. ポリマー製ポリマー製吸引ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)はポリエチレン製桐山ロート SB-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、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) 約 30 °Cに加熱した塩酸(1+23)約 150 mL を加え、30～40 回転/分(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。

備考 3. (4.1)の操作は、4.4.1.d の(4.1)と同様の操作である。

(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)をポリマー製ビーカー 200 mL 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⁽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で 3 回洗浄して沈殿を全てろ過器中に移し、更に少量の塩化カリウム溶液で 6～7 回洗浄する⁽⁵⁾。
- d) ろ紙上の沈殿をろ紙とともに水でトールビーカー 300 mL に移し、更に水を加えて約 200 mL とし、ホットプレート上で 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。

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

V_4 : 滴定に要した 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) 10℃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) ろ液が中性になるまで。

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、可溶性けい酸(S-SiO₂)として 25%～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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績(ふっ化カリウム法の報告値に限る)について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.3%(質量分率)程度である。

表1 全国肥料品質保全協議会主催の可溶性けい酸の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾	$NIQR$ ⁴⁾	RSD_{rob} ⁵⁾
			(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)
2008	鉍さいけい酸質肥料	55	33.34	0.47	1.4
2009	鉍さいけい酸質肥料	59	32.67	0.59	1.8
2010	鉍さいけい酸質肥料	52	33.50	0.59	1.8
2011	鉍さいけい酸質肥料	46	30.69	0.76	2.5
2012	鉍さいけい酸質肥料	46	35.96	0.37	1.0
2013	鉍さいけい酸質肥料	46	35.14	0.55	1.6
2014	鉍さいけい酸質肥料	45	34.06	0.30	0.9
2015	鉍さいけい酸質肥料	44	32.3	0.69	2.2

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数

$NIQR = IQR \times 0.7413$

5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

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）

(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。

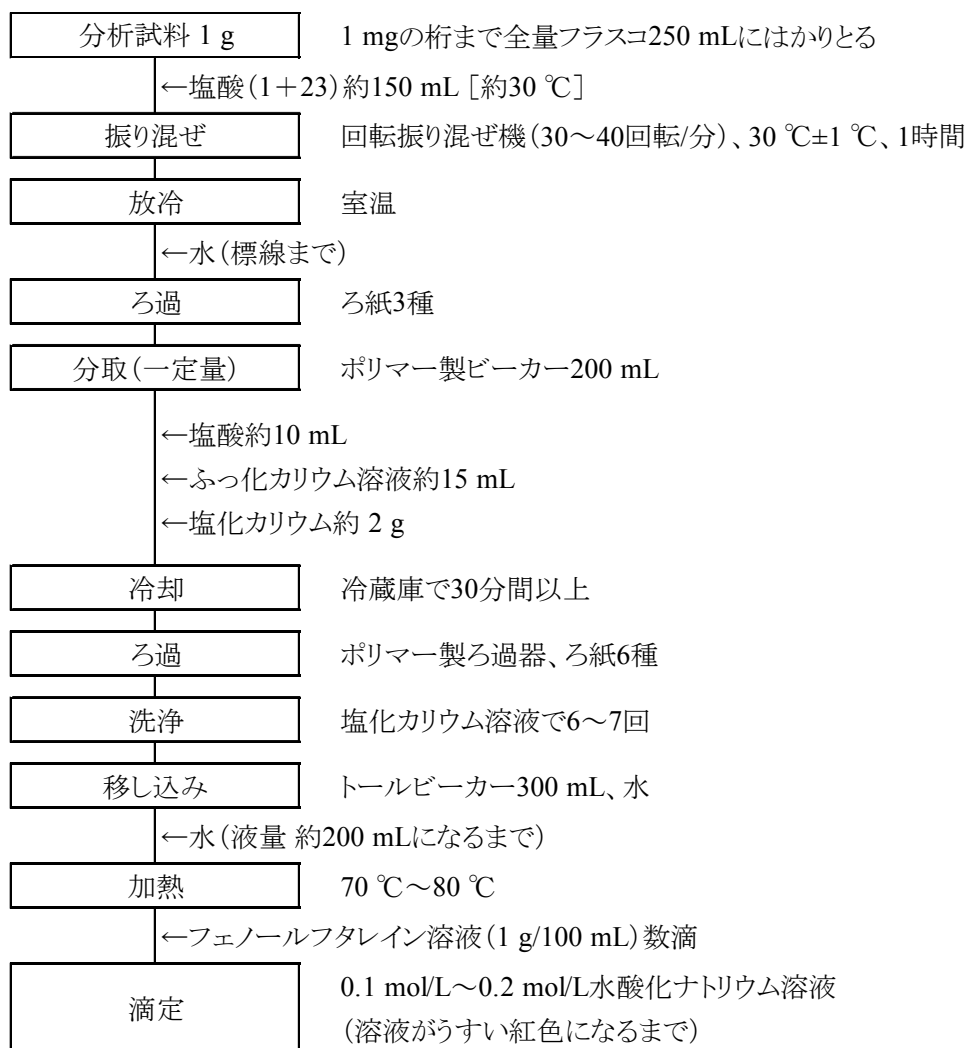


図 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート

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。

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、沈殿滴定によって溶解したけいふっ化カリウム(K_2SiF_6)を測定し、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、全量フラスコ 250 mL に移し入れ、水を標線まで加える⁽¹⁾。この液一定量を三角フラスコ 200 mL～300 mL ととり、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下して酸性とし、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エチレン等の容器に保存する。

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) **恒温水槽**: 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まで調節可能なもの。
 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)の抽出操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。
 d) **ポリマー製グーチるつぼ**: ポリマー製グーチるつぼ(適合ろ紙径 25 mm)又はポリマー製吸引ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)。ポリエチレン等の材質で(4.1)の抽出操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

備考 2. ポリマー製吸引ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)はポリエチレン製桐山ロート SB-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、ポリマー製全量フラスコ 250 mL に入れる。
 b) 約 65 °Cに加熱した水酸化ナトリウム溶液(20g/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) 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。

(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)をポリマー製ビーカー 200 mL 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で 3 回洗浄して沈殿を全てろ過器中に移し、更に少量の塩化カリウム溶液で 6～7 回洗浄する⁽⁵⁾。
 d) ろ紙上の沈殿をろ紙とともに水でトルビーカー 300 mL に移し、更に水を加えて約 200 mL とし、ホットプレート上で 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) 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) 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	79.37	0.23	0.3	0.55	0.7
シリカゲル肥料2	8	84.68	0.42	0.5	0.85	1.0
シリカゲル肥料3	8	89.58	0.40	0.4	0.51	0.6
シリカゲル肥料4	8	84.44	0.37	0.4	0.77	0.9
シリカゲル肥料5	8	85.77	0.46	0.5	0.59	0.7

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値(n =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) 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)
- 2) 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示す。

分析試料 1 g	1 mgの桁までポリマー製全量フラスコ250 mL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
放冷	室温
	←水(標線まで)
ろ過	ろ紙3種
分取(一定量)	ポリマー製ビーカー200 mL
	←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	冷蔵庫で30分間
ろ過	ポリマー製グーチろ過器、ろ紙6種
洗浄	塩化カリウム溶液で6~7回
移し込み	トールビーカー300 mL、水
	←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 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

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。

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、沈殿滴定によって溶解したけいふっ化カリウム(K_2SiF_6)を測定し、分析試料中の可溶性けい酸(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、全量フラスコ 250 mL に移し入れ、水を標線まで加える⁽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。

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

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下して酸性とし、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) **恒温水槽**: 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まで調節可能なもの。
 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)又はポリマー製吸引ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)。ポリエチレン等の材質で(4.1)の抽出操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

備考 2. ポリマー製吸引ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)はポリエチレン製桐山ロート SB-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、トールビーカー300 mL 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) 放冷後、全量フラスコ 250 mL 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ろ紙上に移し、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ポリマー製全量フラスコ 250 mL 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) 放冷後、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⁾をポリマー製ビーカー200 mL 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で 3 回洗浄して沈殿を全てろ過器中に移し、更に少量の塩化カリウム溶液で 6～7 回洗浄する⁽⁶⁾。
 d) ろ紙上の沈殿をろ紙とともに水でトールビーカー300 mL に移し、更に水を加えて約 200 mL とし、ホットプレート上で 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。

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

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) 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) 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)程度である。

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	24.99	0.16	0.6	0.33	1.3
混合りん酸肥料 2	8	34.50	0.26	0.7	0.48	1.4
化成肥料 1	8	30.30	0.13	0.4	0.60	2.0
化成肥料 2	8	33.34	0.13	0.4	0.47	1.4
化成肥料 3	8	15.76	0.11	0.7	0.21	1.3

1) 解析に用いた試験室数

2) 総平均値(n =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—, 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 —ふっ化カリウム法の適用—, 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 —共同試験成績—，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。

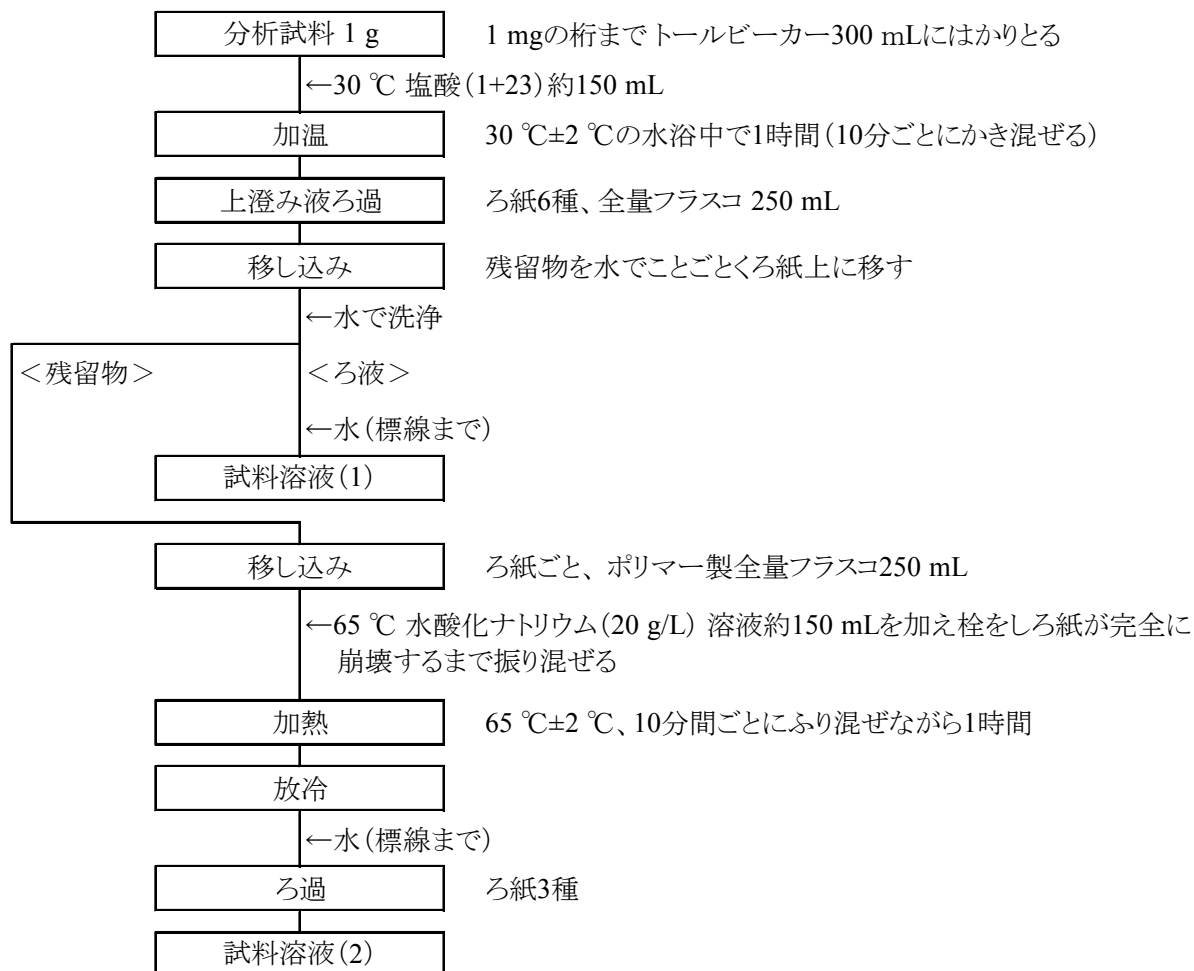


図 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(1)
(試料溶液の調製)

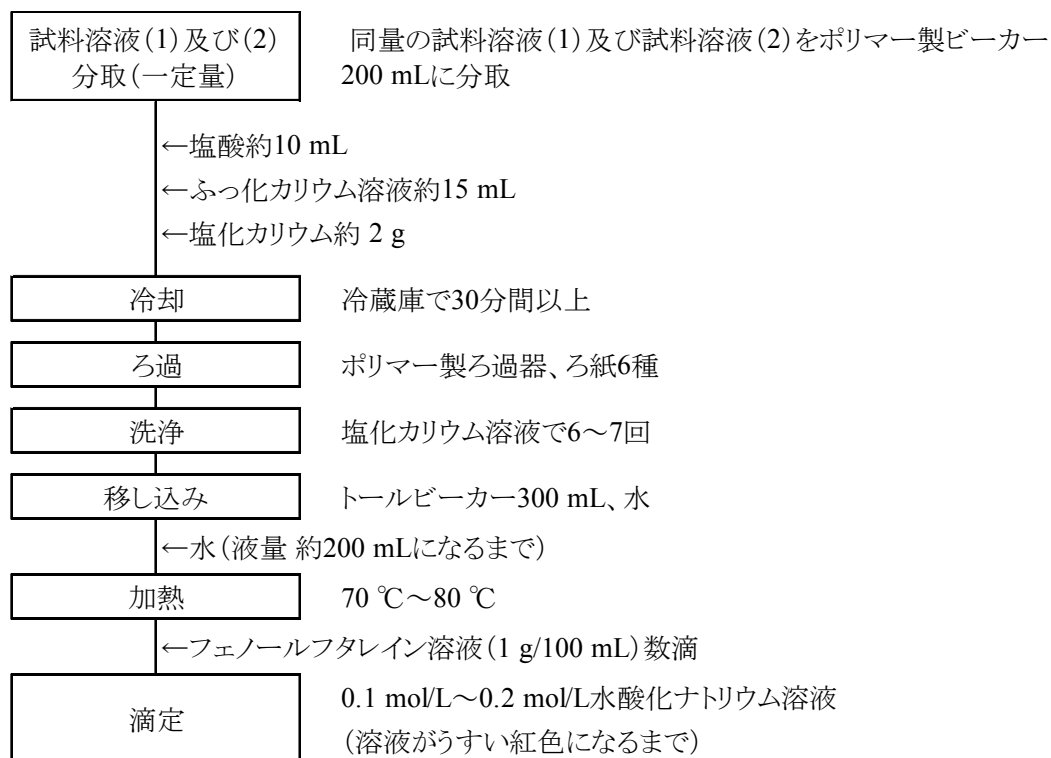


図 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(2)
(測定操作)

4.4.1.d 過塩素酸法

(1) 概要

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- SiO_2))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

- 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) 恒温回転振り混ぜ機: 30 °C \pm 1 °Cに調節できる恒温槽内に設置された全量フラスコ 250 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) ホットプレート: 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) るつぼ: JIS R 1301 に規定する化学分析用磁器るつぼを 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

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) 約 30 °Cに加温した塩酸(1+23)約 150 mL を加え、30~40 回転/分(30 °C \pm 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。

備考 1. (4.1)の操作は、4.4.1.a の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) 測定

- a) 試料液の一定量をトールビーカー 100 mL にとる。
- b) 過塩素酸約 10 mL を加え、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す。
- 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) 沈殿をろ紙ごとるつぼに入れる。
- 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。
- j) 1000 °C~1100 °Cで 1 時間強熱する。

- 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。

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

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。

備考 2. 全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 1 に示す。

表1 全国肥料品質保全協議会主催の可溶性けい酸の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾ (%) ³⁾	NIQR ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD _{rob} ⁵⁾ (%)
2008	鉍さいけい酸質肥料	13	33.58	0.42	1.2
2010	鉍さいけい酸質肥料	12	33.72	0.30	0.9
2012	鉍さいけい酸質肥料	13	36.09	0.63	1.7
2013	鉍さいけい酸質肥料	11	35.50	0.70	2.0
2014	鉍さいけい酸質肥料	15	34.21	0.46	1.3
2015	鉍さいけい酸質肥料	14	32.37	0.68	2.1

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲(NIQR)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

$$\text{四分位範囲}(IQR) = \text{上四分位数} - \text{下四分位数}$$

$$NIQR = IQR \times 0.7413$$

5) RSD_{rob}は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$$

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。

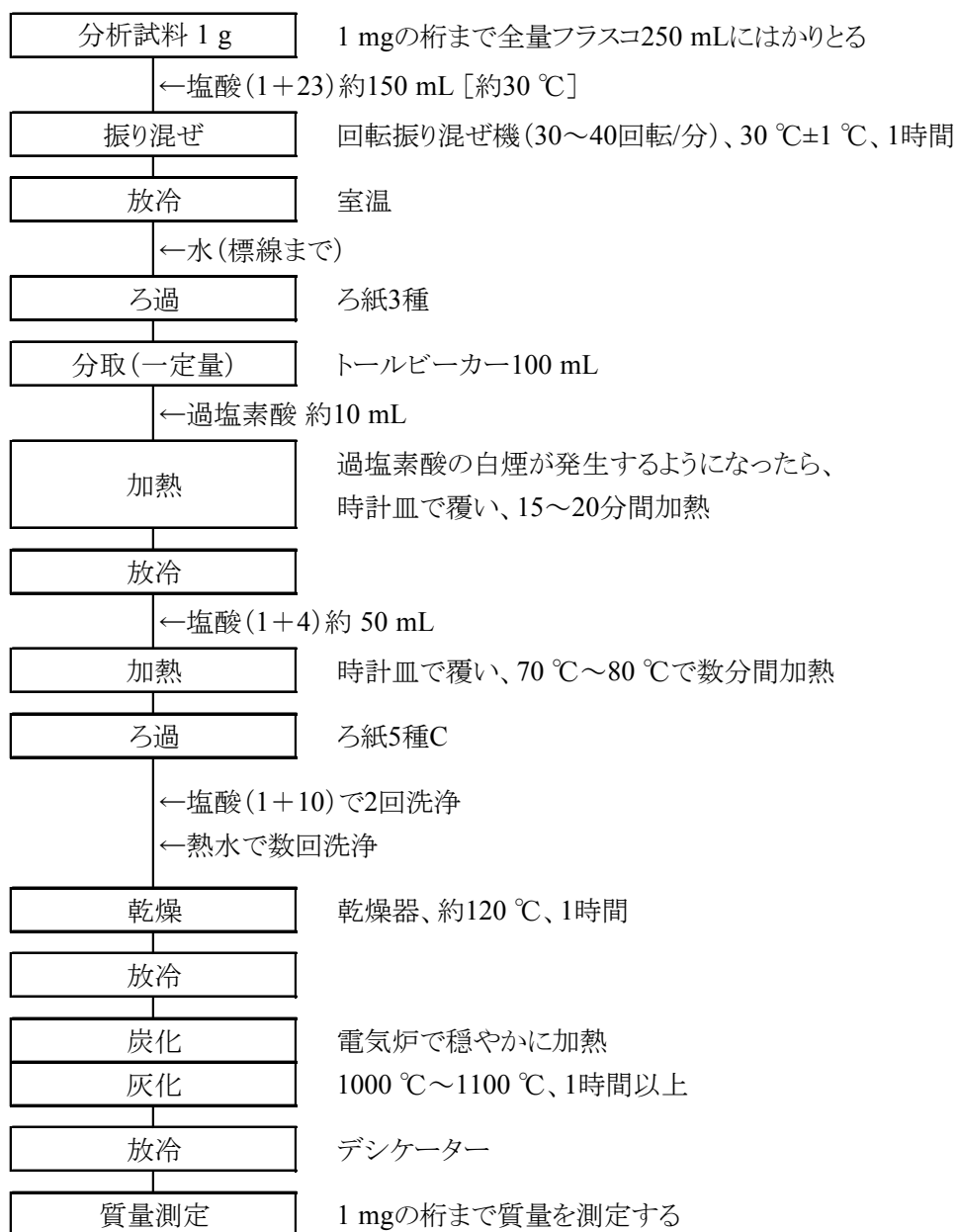


図 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート

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。

水を分析試料に加えて抽出し、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、沈殿滴定によって溶解したけいふっ化カリウム(K_2SiF_6)を測定し、分析試料中の水溶性けい酸(W-SiO₂)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) **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、全量フラスコ 250 mL 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。

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

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下して酸性とし、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エチレン等の容器に保存する。

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) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 500 mL を 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
 - b) **ホットプレート**: 表面温度 250 °Cまで調節できるもの。
 - 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)又はポリマー製吸引ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)。ポリエチレン等の材質で(4.1)の抽出操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

備考 2. ポリマー製吸引ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)はポリエチレン製桐山ロート SB-21 の名称で市販されている。

(4) 試験操作

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

備考 3. a)の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 4. (4.1)の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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)をポリマー製ビーカー 200 mL 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で 3 回洗浄して沈殿を全てろ過器中に移し、更に少量の塩化カリウム溶液で 6～7 回洗浄する⁽⁵⁾。
- d) ろ紙上の沈殿をろ紙とともに水でトールビーカー 300 mL に移し、更に水を加えて約 200 mL とし、ホットプレート上で 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- SiO_2)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) 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) ろ液が中性になるまで。

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、水溶性けい酸(W-SiO₂)として 30%(質量分率)及び 12%~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。

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

なお、この試験法の定量下限は、0.2%(質量分率)程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	T ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
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

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 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)

(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。

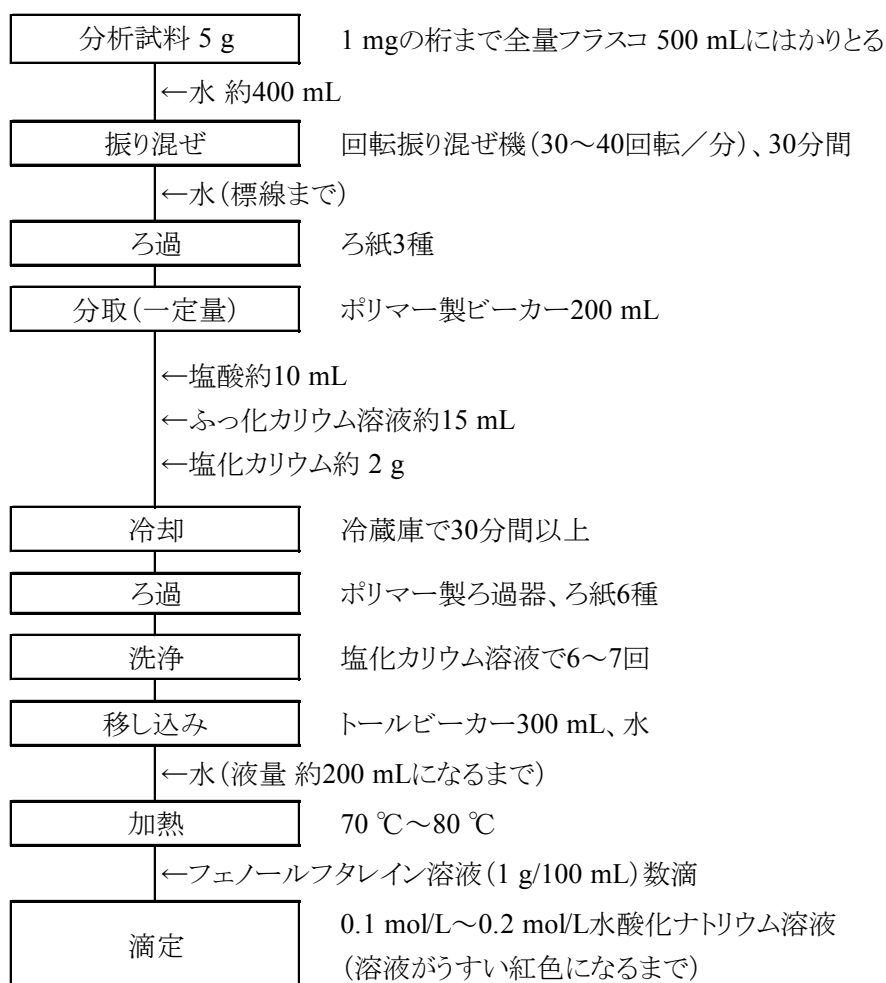


図 肥料中の水溶性けい酸試験法フローシート

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。

分析試料を灰化及び塩酸で前処理し、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 4 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⁾をビーカー 2000 mL 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 1 mg/mL)**⁽²⁾: 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。少量の水で全量フラスコ 1000 mL 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。
- 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 1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL 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 を全量フラスコ 500 mL 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 1 mg/mL 又は 10 mg/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。

(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) **電気炉**: 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、トールビーカー 200 mL～300 mL 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) 550 °C±5 °Cで 4 時間以上強熱して灰化させる。
 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、溶解液を水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す。
 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) 炭化操作例: 煙が出なくなるまで約 250 °Cで加熱する。

備考 2. (4.1)の操作は、4.2.1.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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、トールビーカー 200 mL～300 mL 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、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⁽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、水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、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) 強熱時間例: 8～16 時間

(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)**の操作で全量フラスコ 100 mL 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. (4.1.2)の操作は、4.2.1.a の(4.1.3)及び 5.3.a の(4.1)a～h)と同様の操作である。

(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)を全量フラスコ 100 mL 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 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、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。

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、0.05%(質量分率)程度である。

表1 肥料認証標準物質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 p ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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	5.82	0.07	1.2	0.11	2.0	0.29	5.0

- 1) フレーム原子吸光法を実施して解析に用いられた試験室数
- 2) 平均値(試験室数(p)×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.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)

(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。

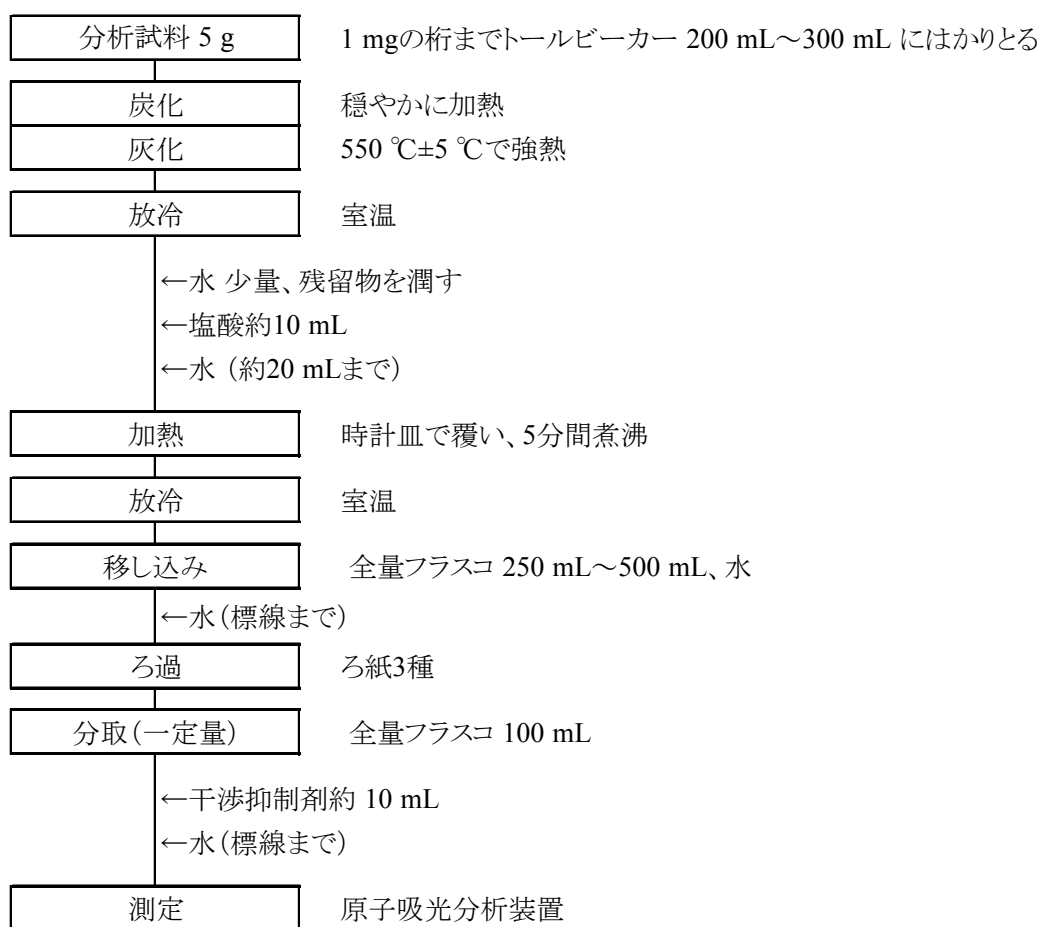


図1 肥料中の石灰全量試験法フローシート(1)
(灰化—塩酸煮沸による試料溶液の調製及び測定)

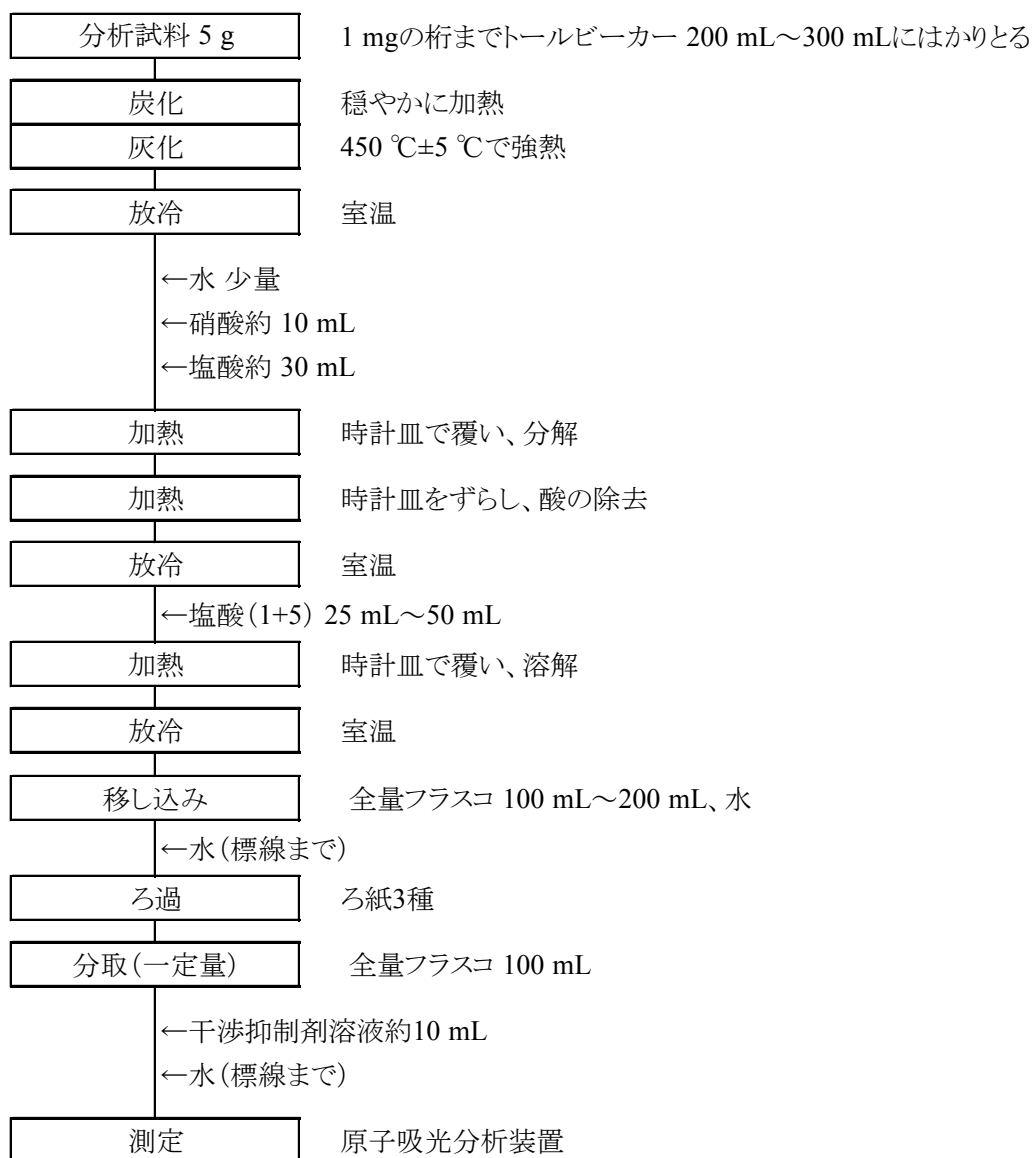


図2 肥料中の石灰全量試験法フローシート(2)
(灰化-王水分解による試料溶液の調製及び測定)

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。

塩酸(1+23)を分析試料に加え、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⁾をビーカー 2000 mL 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 1 mg/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。少量の水で全量フラスコ 1000 mL 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 1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL 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 を全量フラスコ 500 mL 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 1 mg/mL 又は 10 mg/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、トールビーカー 500 mL 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) 放冷後、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す。
- 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 1～1.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

備考 3. **a)** の操作でトールビーカー 500 mL に代えて全量フラスコ 500 mL 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「ロートをのせ」に変え、また、**c)** の操作の「水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す」を実施しない。

備考 4. (4.1) の操作は、**4.6.1.a** 及び **4.7.1.a** の (4.1) と同様の操作である。

(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) を全量フラスコ 100 mL 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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析 (技能試験、外部精度管理試験) の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.05 % 程度である。

表1 全国肥料品質保全協議会主催の可溶性石灰の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾	$NIQR$ ⁴⁾	RSD_{rob} ⁵⁾
			(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)
2009	鉍さいけい酸質肥料	58	32.68	0.90	2.8
2010	鉍さいけい酸質肥料	60	41.64	0.78	1.9
2011	鉍さいけい酸質肥料	55	40.78	0.79	1.9
2012	鉍さいけい酸質肥料	59	40.53	0.60	1.5
2013	鉍さいけい酸質肥料	59	30.06	0.65	2.2
2014	鉍さいけい酸質肥料	58	42.79	1.14	2.7
2015	鉍さいけい酸質肥料	57	41.02	1.02	2.5

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数

$NIQR = IQR \times 0.7413$

5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

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)

(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。

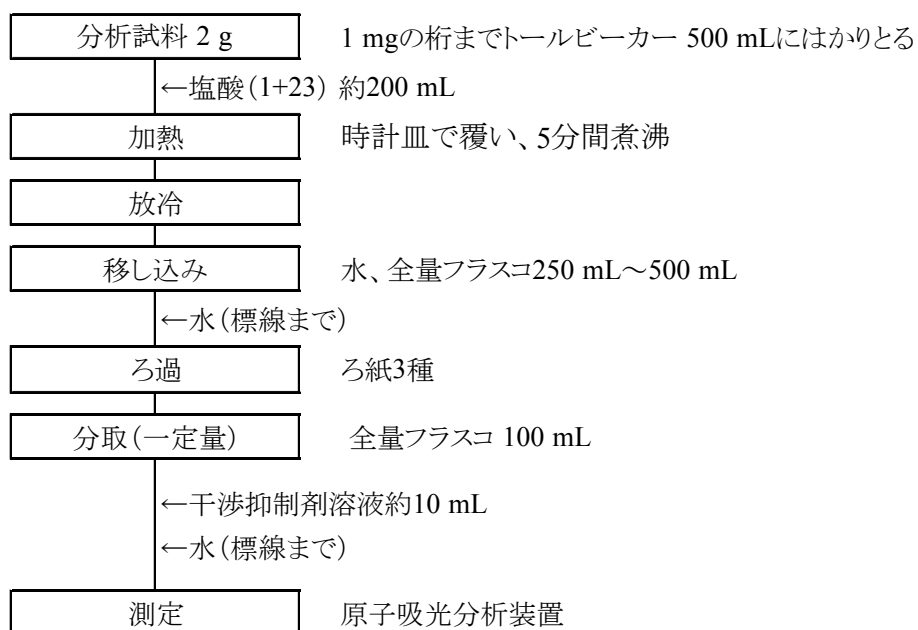


図 肥料中の可溶性石灰試験法フローシート

4.5.3 水溶性カルシウム

4.5.3.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。

水を分析試料に加えて抽出し、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⁽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⁾をビーカー 2000 mL 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 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 1 mg/mL)。
- d) 検量線用カルシウム標準液(Ca 5 µg/mL~50 µg/mL)⁽²⁾: カルシウム標準液(Ca 1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL 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 を全量フラスコ 500 mL 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トレーサブルなカルシウム標準液(Ca 10 mg/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) 回転振り混ぜ機: 全量フラスコ 500 mL を 30~40 回転/分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。

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 500 mL に入れる。
- b) 水約 400 mL を加え、30～40 回転/分で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

(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)を全量フラスコ 100 mL 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、次式によって分析試料中の水溶性カルシウム(W-Ca)を算出する。

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、水溶性カルシウム(W-Ca)として 1%～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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.07%(質量分率)及び液状肥料で 0.04%(質量分率)程度である。

表1 全国肥料品質保全協議会主催の水溶性カルシウムの手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾ (%) ³⁾	$NIQR$ ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_{rob} ⁵⁾ (%)
2015	液状複合肥料	87	0.223	0.021	9.3

- 1) 技能試験、外部精度管理試験
- 2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。
- 3) 質量分率
- 4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。
四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数
 $NIQR = IQR \times 0.7413$
- 5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。
 $RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

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。

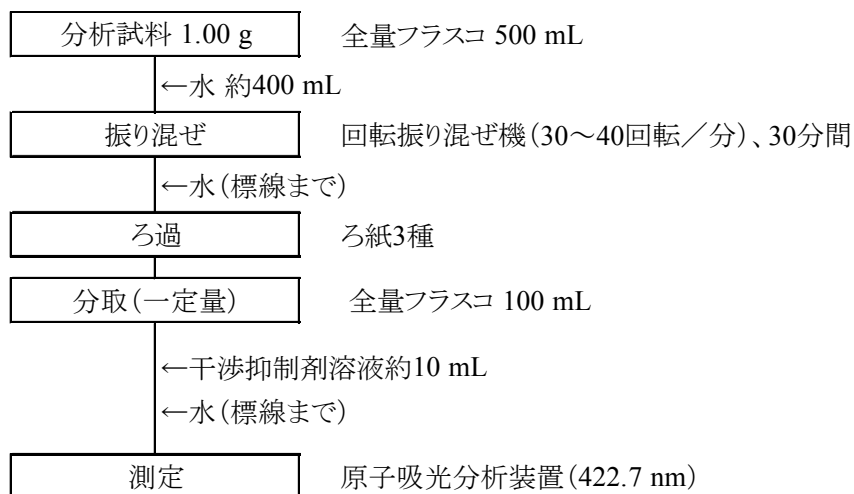


図 肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート

4.5.3.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。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 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 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 1 mg/mL)。
- d) カルシウム標準液(Ca 0.1 mg/mL)⁽¹⁾: カルシウム標準液(Ca 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL 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 0.1 mg/mL)の 1 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL 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 を全量フラスコ 100 mL 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トレーサブルなカルシウム標準液(Ca 10 mg/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 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。e)及びf)の検量線用標準液の濃度は横方向観測方式に適用する範囲である。軸方向観測方式では低濃度の測定成分まで測定できる反面、高濃度範囲では検量線の直線性が得られないことがある。よって、軸方向観測方式の ICP-OES を用いる場合、使用する機器に適した濃度範囲の検量線用カルシウム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-OES 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、全量フラスコ 100 mL 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) 試料中の含有量が水溶性カルシウムとして 0.01 %(質量分率)未満の場合は、分析試料の採取量を 10 g とする。

備考 3. (4.1)の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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(Caとして 0.01 mg～2 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL 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。

備考 4. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.2.4.d **備考 3**を参照のこと。

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 %～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て日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.0005 % (質量分率)程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	$s_r^{4)}$ (%) ³⁾	$RSD_r^{5)}$ (%)	$s_{(T)}^{6)}$ (%) ³⁾	$RSD_{1(T)}^{7)}$ (%)
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点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

(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。

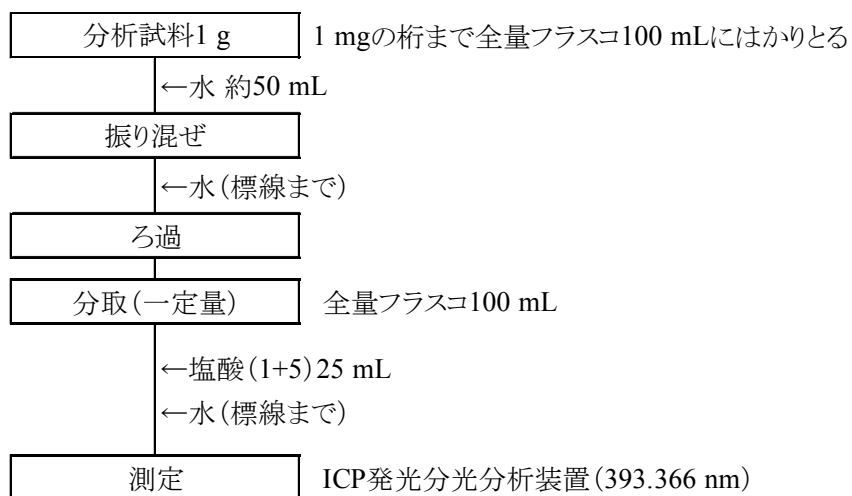


図 肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート

4.5.4 アルカリ分

4.5.4.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。

塩酸(1+23)を分析試料に加え、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クングし、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、マスクングした後、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。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) **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、全量フラスコ 1000 mL 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 を三角フラスコ 200 mL ~ 300 mL 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。

$$\begin{aligned}
 &0.01 \text{ mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクター}(f_1) \\
 &= W_1 \times (A/100) \times (1/65.409) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1) \\
 &= W_1 \times A \times (1/65.409) \times (0.25/V_3)
 \end{aligned}$$

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 をビーカー1000 mL 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)で溶液の色が無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 を三角フラスコ 200 mL~300 mL 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。

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。

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、トールビーカー 500 mL 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⁽²⁾。
- c) 放冷後、水で全量フラスコ 250 mL~500 mL に移す。
- 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 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)**の操作でトールビーカー 500 mL に代えて全量フラスコ 500 mL 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「ロートをのせ」に変え、また、**c)**の操作の「水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す」を実施しない。

備考 4. (4.1)の操作は、4.5.2.a の(4.1)と同様の操作である。

(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)を三角フラスコ 200 mL～300 mL 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)を滴下して中和する。
- 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 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⁽³⁾。
- 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))

$$= ((C_1 \times f_1 \times V_6 / 1000) - (C_2 \times f_2 \times V_7 / 1000)) \times (56.077 / W_2) \times (V_8 / V_9) \times 100$$

$$= ((f_1 \times V_6) - (f_2 \times V_7)) \times (56.077 / W_2) \times (V_3 / V_4) \times (1 / 1000)$$

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 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(3) 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)を三角フラスコ200 mL~300 mLにとる。
- b) 水適量を加え、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)を滴下して中和する。
- 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、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。

分析試料中のアルカリ分(AL) (% (質量分率))

$$= (C_1 \times f_1 \times V_{10} / 1000) \times (56.077 / W_3) \times (V_{11} / V_{12}) \times 100$$

$$= (f_1 \times V_{10}) \times (56.077 / W_3) \times (V_{11} / V_{12}) \times (1 / 1000)$$

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 : 分析試料の質量(g)

備考5. 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。

備考6. 全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表1に示す。

表1 全国肥料品質保全協議会主催のアルカリ分の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾	$NIQR$ ⁴⁾	RSD_{rob} ⁵⁾
			(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)
2008	鉍さいけい酸質肥料	19	51.06	0.42	0.8
2009	鉍さいけい酸質肥料	21	39.69	1.25	3.2
2010	鉍さいけい酸質肥料	20	49.16	0.65	1.3
2011	鉍さいけい酸質肥料	16	49.44	0.59	1.2
2012	鉍さいけい酸質肥料	17	49.76	0.35	0.7
2013	鉍さいけい酸質肥料	15	35.14	0.55	1.6
2014	鉍さいけい酸質肥料	15	50.81	0.62	1.2
2015	鉍さいけい酸質肥料	16	50.56	0.39	0.8

- 1) 技能試験、外部精度管理試験
- 2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。
- 3) 質量分率
- 4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。
四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数
 $NIQR = IQR \times 0.7413$
- 5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。
 $RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

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。

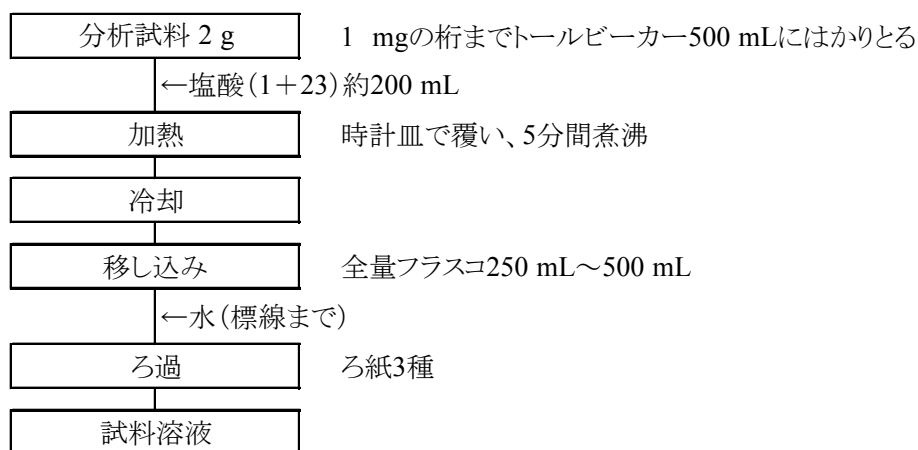


図 肥料中のアルカリ分試験法フローシート(1)
(試料溶液の調製)

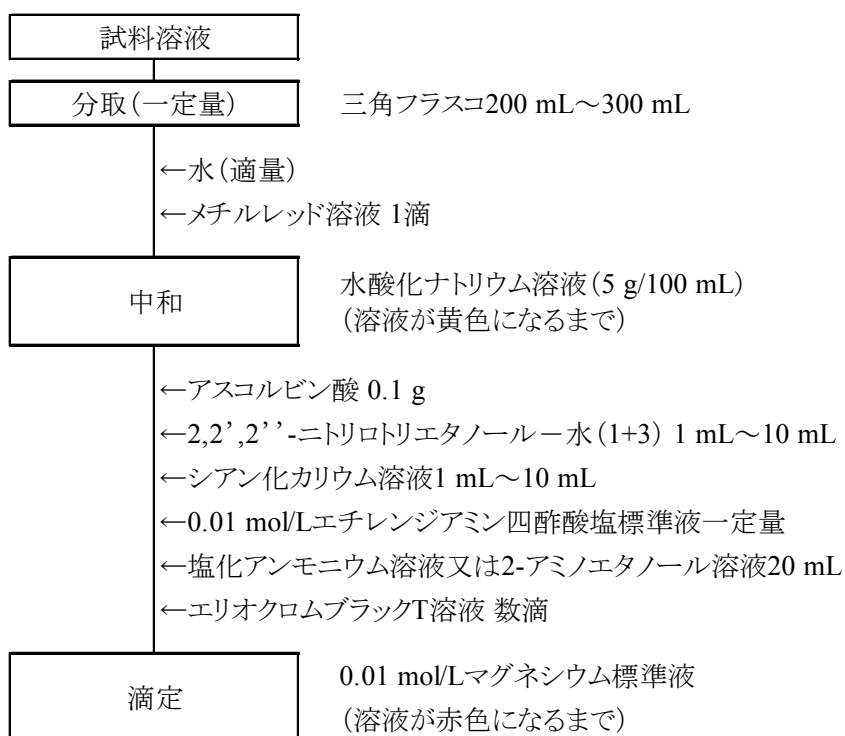


図 肥料中のアルカリ分試験法フローシート(2)
(測定(A)操作)

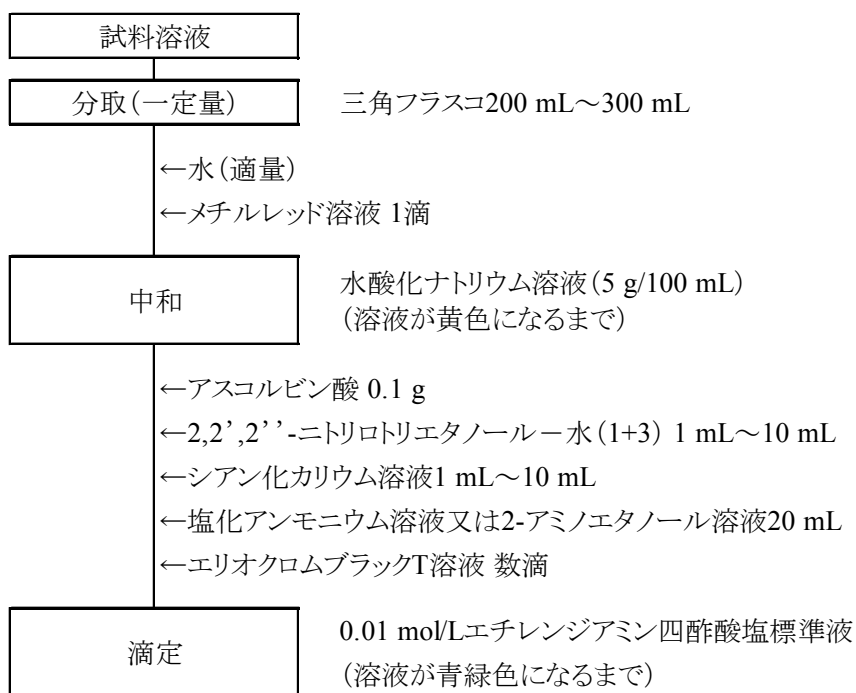


図 肥料中のアルカリ分試験法フローシート(3)
(測定(B)操作)

4.5.4.b 可溶性石灰及び可溶性苦土よりの算出

(1) 概要

アルカリ分(AL)を保証する肥料に適用することができる。

4.6.1 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: 4.6.1 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。

備考 1. 全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 1 に示す。

表1 全国肥料品質保全協議会主催のアルカリ分の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾	$NIQR$ ⁴⁾	RSD_{rob} ⁵⁾
			(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)
2008	鉍さいけい酸質肥料	62	50.81	0.75	1.5
2009	鉍さいけい酸質肥料	59	38.82	0.90	2.3
2010	鉍さいけい酸質肥料	62	49.27	0.89	1.8
2011	鉍さいけい酸質肥料	56	49.48	0.62	1.3
2012	鉍さいけい酸質肥料	56	50.07	0.72	1.4
2013	鉍さいけい酸質肥料	59	36.56	0.86	2.4
2014	鉍さいけい酸質肥料	58	50.79	1.18	2.3
2015	鉍さいけい酸質肥料	57	50.22	0.80	1.6

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

$$\text{四分位範囲}(IQR) = \text{上四分位数} - \text{下四分位数}$$

$$NIQR = IQR \times 0.7413$$

5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$$

4.6 苦土

4.6.1 可溶性苦土

4.6.1.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。

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⁾をビーカー 2000 mL 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 1 mg/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。少量の水で全量フラスコ 1000 mL 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 0.1 mg/mL)**: マグネシウム標準液(MgO 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL 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 0.1 mg/mL) の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 250 mL 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 を全量フラスコ 250 mL 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 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/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、トールビーカー 500 mL 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) 放冷後、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す。
- 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)**の操作でトールビーカー 500 mL に代えて全量フラスコ 500 mL 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「長脚ロートをのせ」に変え、また、**c)**の操作の「水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す」を実施しない。

備考 4. キーゼライト(硫酸苦土肥料)を含む肥料においては、**4.6.3.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、全量フラスコ 250 mL に入れ、次に**(4.1)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 **4.6.3.a** で求めた水溶性苦土を合計して可溶性苦土とする。

備考 5. **(4.1)**の操作は、**4.5.2.a** の**(4.1)**と同様の操作である。

(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イム中に噴霧し、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)を全量フラスコ 100 mL 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 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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表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0.05%(質量分率)程度である。

表1 全国肥料品質保全協議会主催の可溶性苦土の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾	$NIQR$ ⁴⁾	RSD_{rob} ⁵⁾
			(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)
2009	鉍さいけい酸質肥料	58	4.48	0.10	2.3
2010	鉍さいけい酸質肥料	60	5.47	0.08	1.4
2011	鉍さいけい酸質肥料	55	6.24	0.12	1.9
2012	鉍さいけい酸質肥料	56	6.86	0.14	2.0
2013	鉍さいけい酸質肥料	59	4.62	0.15	3.2
2014	鉍さいけい酸質肥料	58	5.78	0.13	2.2
2015	鉍さいけい酸質肥料	58	6.60	0.16	2.4

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

$$\text{四分位範囲}(IQR) = \text{上四分位数} - \text{下四分位数}$$

$$NIQR = IQR \times 0.7413$$

5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$$

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)

(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。

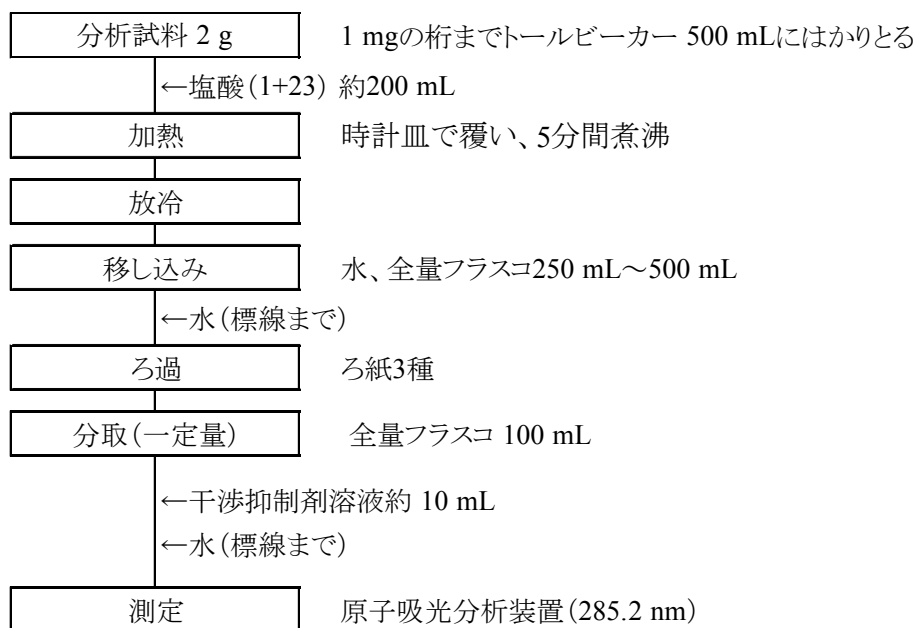


図 肥料中の可溶性苦土試験法フローシート

4.6.2 く溶性苦土

4.6.2.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は水酸化苦土肥料等を含む肥料に適用する。

くえん酸溶液を分析試料に加えて抽出し、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 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 60.9 g~152.1 g⁽²⁾をビーカー 2000 mL 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 1 mg/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。少量の水で全量フラスコ 1000 mL 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 0.1 mg/mL): マグネシウム標準液(MgO 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL 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 0.1 mg/mL) の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 250 mL 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 を全量フラスコ 250 mL 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 0.1 mg/mL, 1 mg/mL 又は 10 mg/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) 恒温回転振り混ぜ機: 30 °C±1 °Cに調節できる恒温槽内に設置された全量フラスコ 250 mL を 30~40 回転/分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: 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

(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、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え、30～40 回転/分 (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。

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 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. 一部の鉍さいけい酸質肥料は、くえん酸溶液が加えられてから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、**b)** の操作の振り混ぜ時間を確認し、**c)～d)** の操作を迅速に行う必要がある。

備考 4. キーゼライト(硫酸苦土肥料)を含む肥料においては、**4.6.3.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、全量フラスコ 250 mL に入れ、次に**(4.1) 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 **4.6.3.a** で求めた水溶性苦土を合計してく溶性苦土とする。

備考 5. **(4.1)**の操作は、**4.2.3.a** の**(4.1)**と同様の操作である。

(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) を全量フラスコ 100 mL 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 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、く溶性苦土 (C-MgO) として 1%～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。

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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表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)程度である。

表1 肥料認証標準物質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 p ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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	3.28	0.07	2.0	0.08	2.5	0.11	3.3
FAMIC-A-13	9	3.18	0.03	1.0	0.04	1.4	0.12	3.8

- | | |
|--------------------------------------|---------------|
| 1) フレーム原子吸光法を実施して解析に用いられた試験室数 | 6) 中間標準偏差 |
| 2) 平均値(試験室数(p)×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2 全国肥料品質保全協議会主催のく溶性苦土の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾	$NIQR$ ⁴⁾	RSD_{rob} ⁵⁾
			(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)
2006	鉍さいけい酸質肥料	78	6.18	0.13	2.0
2007	有機入り化成肥料	137	3.41	0.07	2.2
	鉍さいけい酸質肥料	86	3.13	0.21	6.6
2008	有機入り化成肥料	127	4.62	0.11	2.5
	鉍さいけい酸質肥料	76	5.83	0.16	2.8
2009	鉍さいけい酸質肥料	75	2.31	0.17	7.5
2010	高度化成肥料	123	3.11	0.07	2.2
	鉍さいけい酸質肥料	76	5.42	0.12	2.1
2011	高度化成肥料	116	2.48	0.06	2.4
	鉍さいけい酸質肥料	69	3.33	0.20	6.0
2012	鉍さいけい酸質肥料	69	6.59	0.18	2.7
2013	高度化成肥料	116	6.17	0.13	2.3
	鉍さいけい酸質肥料	68	3.75	0.11	3.1

- 技能試験、外部精度管理試験
- 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。
- 質量分率
- 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数

$$NIQR = IQR \times 0.7413$$

- RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$$

表2 全国肥料品質保全協議会主催のく溶性苦土の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果(続き)

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾ (%) ³⁾	$NIQR$ ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_{rob} ⁵⁾ (%)
2014	有機入り化成肥料	113	3.37	0.07	2.2
	鉍さいけい酸質肥料	68	5.70	0.16	2.9
2015	鉍さいけい酸質肥料	72	4.87	0.22	4.6

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)

(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。

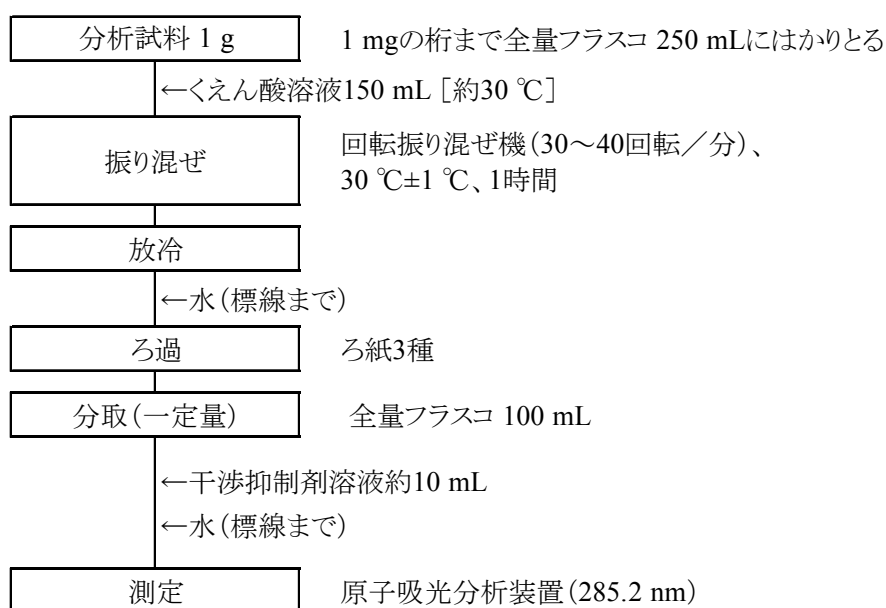


図 肥料中のく溶性苦土試験法フローシート

4.6.3 水溶性苦土

4.6.3.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は硫酸苦土肥料等を含む肥料に適用する。

水を分析試料に加え、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、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~152.1 g⁽²⁾をビーカー 2000 mL 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 1 mg/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。少量の水で全量フラスコ 1000 mL 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 0.1 mg/mL): マグネシウム標準液(MgO 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL 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 0.1 mg/mL) の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 250 mL 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 を全量フラスコ 250 mL 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 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/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) 抽出用フラスコ⁽⁴⁾: ほうけい酸ガラス製全量フラスコ 500 mL

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。

注(4) 抽出に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。

(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、トールビーカー 400 mL 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。
- c) 放冷後、水で全量フラスコ 500 mL に移す。
- 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) の操作でトールビーカー 500 mL に代えて全量フラスコ 500 mL 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「ロートをのせ」に変え、また、c) の操作の「水で全量フラスコ 500 mL に移す」を実施しない。

(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)を全量フラスコ 100 mL 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 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、水溶性苦土(W-MgO)として 1 % ~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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.07 % (質量分率) 程度である。

表1 全国肥料品質保全協議会主催の水溶性苦土の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾ (%) ³⁾	$NIQR$ ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_{rob} ⁵⁾ (%)
2011	高度化成肥料	110	1.94	0.08	4.1
2012	液状複合肥料	104	1.69	0.04	2.6
2013	高度化成肥料	109	3.80	0.63	16.6
2014	高度化成肥料	109	1.89	0.18	9.4
2015	液状複合肥料	109	1.15	0.04	3.2

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数

$NIQR = IQR \times 0.7413$

5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

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)

(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。

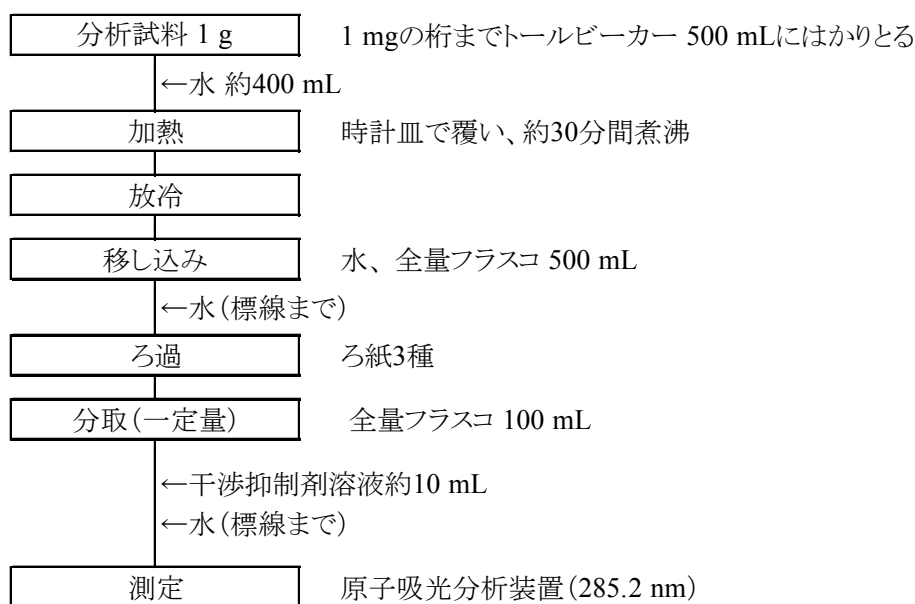


図 肥料中の水溶性苦土試験法フローシート

4.6.3.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。

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、マグネシウムを波長 279.553 nm 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 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) マグネシウム標準液(MgO 1 mg/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。少量の水で全量フラスコ 1000 mL 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 0.1 mg/mL): マグネシウム標準液(MgO 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL 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 0.1 mg/mL) の 2 mL~16 mL を全量フラスコ 100 mL 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 を全量フラスコ 100 mL 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) の操作に使用した標線まで塩酸(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 1 mg/mL 又は 10 mg/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 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。d) 及び e) の検量線用カリウム標準液の濃度は横方向観測方式に適用する範囲である。軸方向観測方式では低濃度の測定成分まで測定できる反面、高濃度範囲では検量線の直線性が得られないことがある。よって、軸方向観測方式の ICP-OES を用いる場合、使用する機器に適した濃度範囲の検量線用マグネシウム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-OES 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、全量フラスコ 100 mL 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苦土含有量が低い場合は、分析試料の採取量を10gとする。

備考3. (4.1)の操作は、4.2.4.aの(4.1.2)と同様の操作である。

(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)を全量フラスコ100 mL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。

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、4.2.4.dの**備考4**を参照のこと。

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 :0.160%～9.36%(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 $y = -0.006 + 0.985x - 0.006$ 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、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、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表1に示す。

なお、この試験法の定量下限は0.002%程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	回数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	$s_r^{4)}$ (%) 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

1) 2点併行試験を実施した試験回数

2) 平均値(試験回数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 青山恵介: ICP 発光分光分析(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)

- (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。

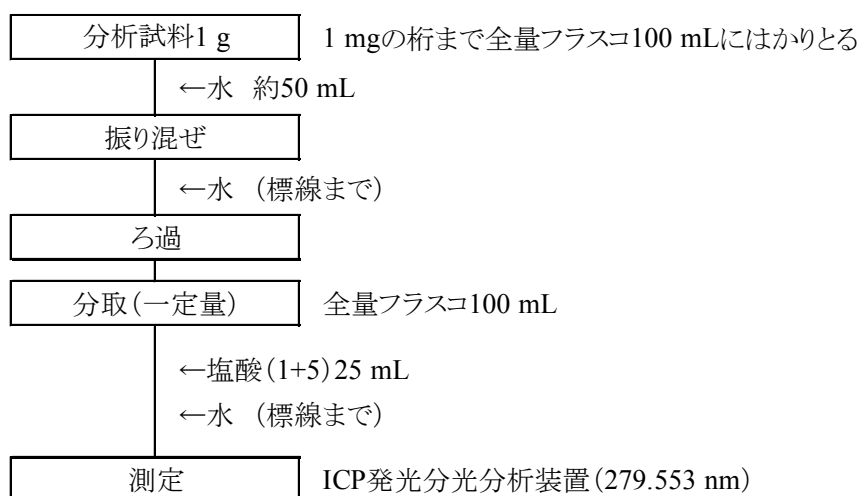


図 液状肥料中の水溶性苦土試験法フローシート

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。

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 4 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⁾をビーカー 2000 mL 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) **マンガン標準液(MnO 1 mg/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り、少量の水で全量フラスコ 1000 mL 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) **マンガン標準液(MnO 0.1 mg/mL)**: マンガン標準液(MnO 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで水を加える。
- e) **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 0.1 mg/mL)の 2.5 mL ~25 mL を全量フラスコ 250 mL 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 を全量フラスコ 250 mL 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(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 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/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。

(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、トールビーカー 500 mL 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) 放冷後、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す。
- 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 2. a) の操作でトールビーカー 500 mL に代えて全量フラスコ 500 mL 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「ロートをのせ」に変え、また、c) の操作の「水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す」を実施しない。

備考 3. (4.1) の操作は、4.5.2.a の(4.1)と同様の操作である。

(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)を全量フラスコ 100 mL 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 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、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)程度である。

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。

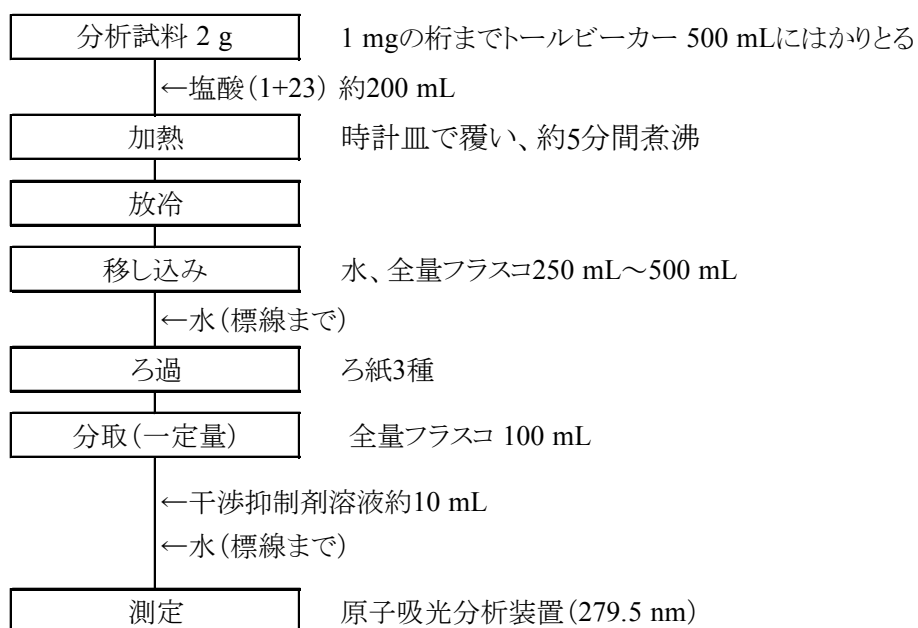


図 肥料中の可溶性マンガン試験法フローシート

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

この試験法は炭酸マンガ肥料等を含む肥料に適用する。

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、マンガによる原子吸光を波長 279.5 nm で測定し、くえん酸可溶性マンガ(く溶性マンガ(C-MnO))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) 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⁾をビーカー 2000 mL 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) マンガン標準液(MnO 1 mg/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り。少量の水で全量フラスコ 1000 mL 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) マンガン標準液(MnO 0.1 mg/mL): マンガン標準液(MnO 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで水を加える。
- f) 検量線用マンガ標準液(MnO 1 µg/mL~10 µg/mL)⁽¹⁾: マンガン標準液(Mn 0.1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 250 mL 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 を全量フラスコ 250 mL 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 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/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酸(C-MnO)を算出する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 恒温回転振り混ぜ機: 30 °C±1 °Cに調節できる恒温槽内に設置された全量フラスコ 250 mL を 30~40 回転/分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: 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

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 試料溶液の調製は次のとおり行う。

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え、30～40 回転/分 (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。

備考 2. (4.1) の操作は、4.2.3.a の (4.1) と同様の操作である。

(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) を全量フラスコ 100 mL 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 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。

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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析 (技能試験、外部精度管理試験) の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.006 % (質量分率) 程度である。

表1 肥料認証標準物質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 p ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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	9	0.403	0.004	1.1	0.005	1.3	0.010	2.4
FAMIC-A-13	10	0.356	0.010	2.7	0.014	3.9	0.018	4.9

- 1) フレーム原子吸光法を実施して解析に用いられた試験室数
 2) 平均値 (試験室数(p) × 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

表2 全国肥料品質保全協議会主催のく溶性マンガンの手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾ (%) ³⁾	$NIQR$ ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_{rob} ⁵⁾ (%)
2009	高度化成肥料	110	0.547	0.017	3.0
2013	高度化成肥料	102	0.513	0.013	2.5

- 1) 技能試験、外部精度管理試験
 2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。
 3) 質量分率
 4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数

$$NIQR = IQR \times 0.7413$$

- 5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$$

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) く溶性マンガニ試験法フローシート 肥料中のく溶性マンガニ試験法のフローシートを次に示す。

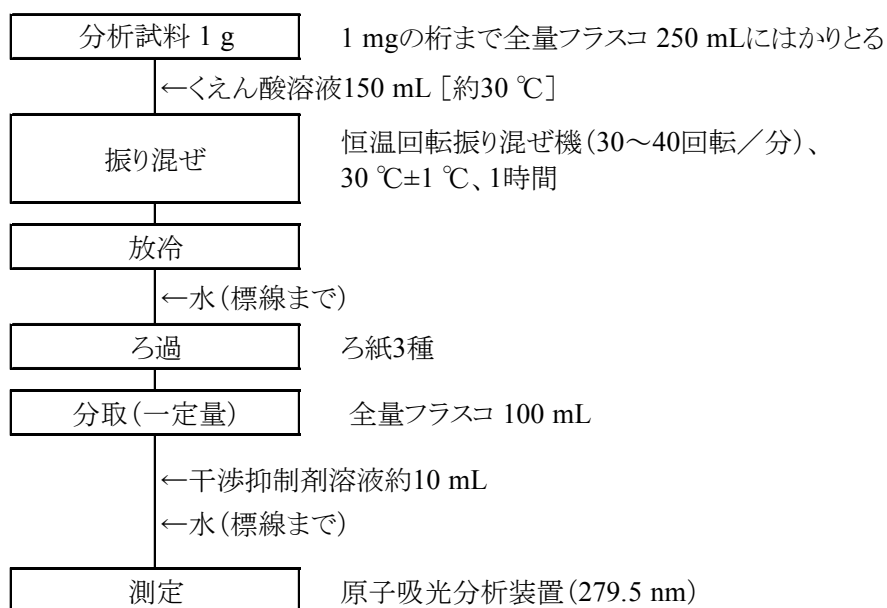


図 肥料中のく溶性マンガニ試験法フローシート

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。

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、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、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**⁽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⁾をビーカー 2000 mL 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) **マンガ標準液(MnO 1 mg/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り。少量の水で全量フラスコ 1000 mL 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 0.1 mg/mL)**: マンガ標準液(MnO 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL 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(MnO 0.1 mg/mL)の 2.5 mL ~25 mL を全量フラスコ 250 mL 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 を全量フラスコ 250 mL 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 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/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酸(W-MnO)を算出する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 500 mL を 30~40 回転/分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**: マンガ中空陰極ランプ
 - 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**(4.1.1) 粉状分析用試料**

(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、全量フラスコ 500 mL に入れる。
- b) 水約 400 mL を加え、30～40 回転/分で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 2. (4.1.1) a) の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 3. (4.1.1) の操作は、4.2.4.a の (4.1.1) と同様の操作である。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 100 mL 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。

備考 4. (4.1.2) の操作は、4.2.4.a の (4.1.2) と同様の操作である。

(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) を全量フラスコ 100 mL 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 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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析 (技能試験、外部精度管理試験) の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 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て日を

変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表2に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.004%(質量分率)程度である。

表1 全国肥料品質保全協議会主催の水溶性マンガンの手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾	NIQR ⁴⁾	RSD _{rob} ⁵⁾
			(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)
2012	液状複合肥料	99	1.23	0.03	2.7
2015	液状複合肥料	109	1.15	0.04	3.2

- 1) 技能試験、外部精度管理試験
- 2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。
- 3) 質量分率
- 4) 標準化された四分位範囲(NIQR)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。
四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数
 $NIQR = IQR \times 0.7413$
- 5) RSD_{rob}は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。
 $RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

表2 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数	平均値 ²⁾	s _r ⁴⁾	RSD _r ⁵⁾	s _{I(T)} ⁶⁾	RSD _{I(T)} ⁷⁾
	T ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
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	0.230	0.001	0.5	0.003	1.5

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

参考文献

- 1) 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:マンガンの試験法の性能調査 - フレーム原子吸光法 -, 肥料研究報告, 6, 203~212(2013)

(5) 水溶性マンガンを試験法フローシート 肥料中の水溶性マンガンを試験法のフローシートを次に示す。

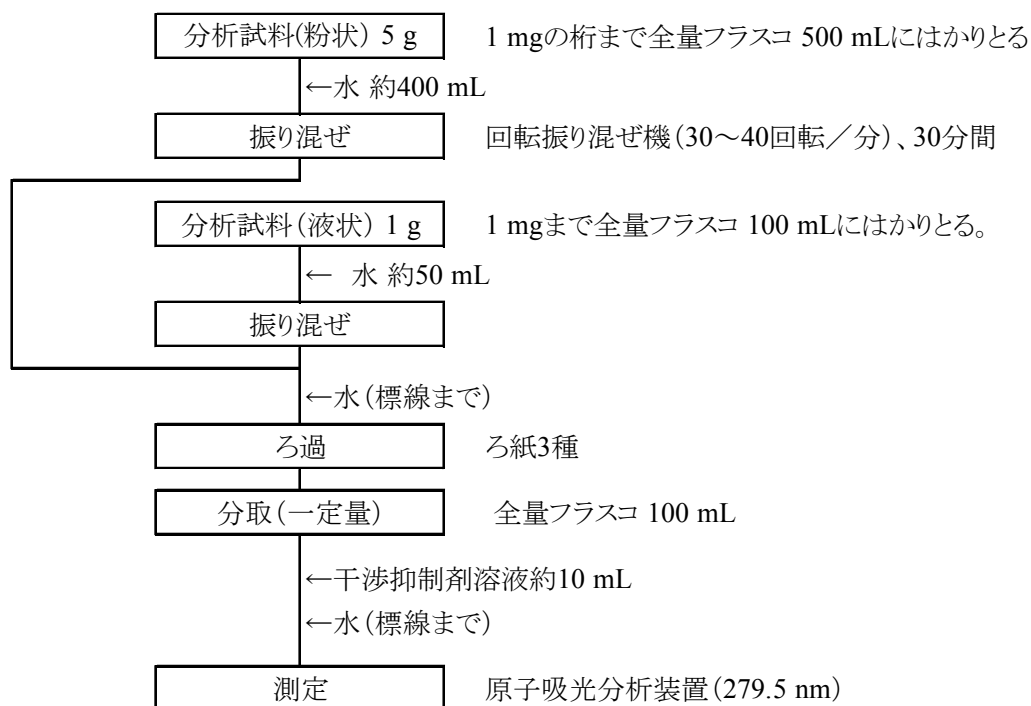


図 肥料中の水溶性マンガンを試験法フローシート

4.7.3.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、液体副産マンガン肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。

分析試料に水を加えて抽出し、ICP 発光分光分析装置(以下 ICP-OES)に導入し、マンガンを波長 257.610 nm 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 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) マンガン標準液(MnO 1 mg/mL)⁽¹⁾: マンガン粉末(純度 99 % (質量分率)以上)0.775 g をひょう量皿にばかりとる。少量の水で全量フラスコ 1000 mL 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 0.1 mg/mL): マンガン標準液(MnO 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL 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 0.1 mg/mL)の 2 mL~8 mL を全量フラスコ 100 mL 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 を全量フラスコ 100 mL 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 1 mg/mL又は 10 mg/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 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。d)及びe)の検量線用標準液の濃度は横方向観測方式に適用する範囲である。軸方向観測方式では低濃度の測定成分まで測定できる反面、高濃度範囲では検量線の直線性が得られないことがある。よって、軸方向観測方式の ICP-OES を用いる場合、使用する機器に適した濃度範囲の検量線用マンガン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-OES 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、全量フラスコ 100 mL 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 3. (4.1) の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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)を全量フラスコ 100 mL 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。

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、4.2.4.d の備考 4 を参照のこと。

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 : 0.027 %~1.49 % (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 $y = -0.0013 + 1.025x$ 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、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 %~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、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.0002 %程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

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

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 青山恵介: ICP 発光分光分析(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)

- (5) **試験法フローシート** 液状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。

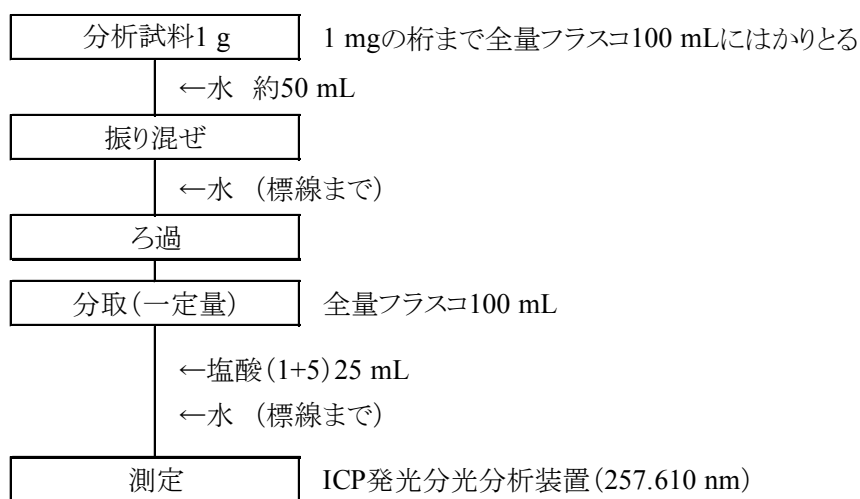


図 液状肥料中の水溶性マンガンの試験法フローシート

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

この試験法はほう酸塩肥料等を含む肥料に適用する。

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、分析試料中のくえん酸可溶性ほう素(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 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) 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、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- f) ほう素標準液(B₂O₃ 0.05 mg/mL): ほう素標準液(B₂O₃ 2.5 mg/mL)の一定量を水で正確に 50 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 1 mg/mL 又は 10 mg/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) 恒温回転振り混ぜ機: 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内に設置された全量フラスコ 250 mL を 30～40 回転/分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。

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え、30～40 回転/分(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。

備考 2. (4.1)の操作は、4.2.3.a の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **発色** 発色は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(B_2O_3 として 0.05 mg~1 mg 相当量で、くえん酸溶液 15 mL 相当量以下)を全量フラスコ 100 mL 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溶液 25 mL を加え、酢酸アンモニウム溶液 10 mL、アゾメチン H 溶液 10 mL を順次加え、更に標線まで水を加えた後、約 2 時間放置する。

(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 0.05 mg/mL) 1 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。
- 2) くえん酸溶液 15 mL を加え、(4.2)c)と同様の操作を行って B_2O_3 0.05 mg/100 mL~1 mg/100 mL の検量線用ほう素標準液とする。
- 3) 別の全量フラスコ 100 mL 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ほう素標準液の波長 415 nm の吸光度を測定する。
- 5) 検量線用ほう素標準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)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 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、く溶性ほう素(C- B_2O_3)として 10 % (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 101.5 %及び 95.7 %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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.02 % (質量分率)程度である。

表1 肥料認証標準物質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 p ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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	0.209	0.004	2.0	0.005	2.2	0.006	3.1
FAMIC-A-13	10	0.203	0.004	1.8	0.005	2.5	0.009	4.7

- 1) フレーム原子吸光法を実施して解析に用いられた試験室数
 2) 平均値(試験室数(p)×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

表2 全国肥料品質保全協議会主催のく溶性ほう素の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾ (%) ³⁾	$NIQR$ ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_{rob} ⁵⁾ (%)
2009	高度化成肥料	110	0.280	0.015	5.3
2013	高度化成肥料	95	0.243	0.014	5.6

- 1) 技能試験、外部精度管理試験
 2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。
 3) 質量分率
 4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数

$$NIQR = IQR \times 0.7413$$

- 5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$$

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)

(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。

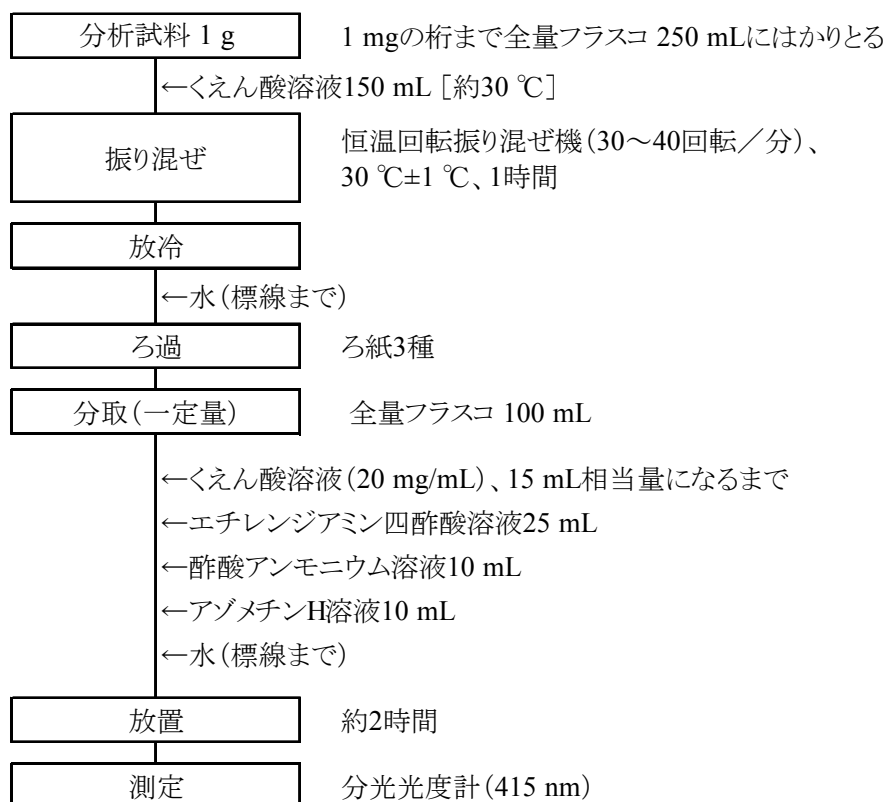


図 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート

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。

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、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7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、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- e) **ほう素標準液(B₂O₃ 0.05 mg/mL)**: ほう素標準液(B₂O₃ 2.5 mg/mL)の一定量を水で正確に 50 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 1 mg/mL 又は 10 mg/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。

- a) 分析試料 2.5 g⁽²⁾を 1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー300 mL 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) 放冷後、水で全量フラスコ 250 mL に移す。
- 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. (4.1.2)a) 及び(4.1.2)b) の操作でトールビーカー 300 mL に代えて全量フラスコ 250 mL 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「ロートをのせ」に変え、また、c) の操作の「水で全量フラスコ 250 mL に移す」を実施しない。

備考 3. (4.1.2) の操作は、4.3.3.a) の(4.1.1)と同様の操作である。

(4.2) **発色** 発色は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量 (B_2O_3 として 0.05 mg~1 mg 相当量) を全量フラスコ 100 mL にとる。
- b) エチレンジアミン四酢酸溶液 25 mL を加え、酢酸アンモニウム溶液 10 mL、アゾメチン H 溶液 10 mL を順次加え、更に標線まで水を加えた後、約 2 時間放置する。

備考 4. ホルムアルデヒド加工尿素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 0.05 mg~1 mg 相当量、溶液量 10 mL 以下) を分液ロート 100 mL 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、振とう機で約 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 mg/L) 20 mL を加え、振とう機で約 1 分間振り混ぜる。静置後、下層 (水相) を全量フラスコ 100 mL に移し、フェノールフタレイン溶液 (1 g/100 mL) 1~2 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 5. (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 0.05 mg/mL) 1 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。
- 2) (4.2) b) と同様の操作を行って B_2O_3 0.05 mg/100 mL~1 mg/100 mL の検量線用ほう素標準液とする。
- 3) 別の全量フラスコ 100 mL 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ほう素標準液の波長 415 nm の吸光度を測定する。
- 5) 検量線用ほう素標準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) b) 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 6. (4.3) b) 2) 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 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、水溶性ほう素 (W- B_2O_3) として 10 % (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 101.8 % 及び 107.1 % であった。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表1に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.02%(質量分率)程度である。

表1 全国肥料品質保全協議会主催の水溶性ほう素の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾ (%) ³⁾	$NIQR$ ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_{rob} ⁵⁾ (%)
2006	高度化成肥料	132	0.40	0.02	4.2
2008	高度化成肥料	113	0.26	0.01	2.9
2010	高度化成肥料	109	0.291	0.009	3.1
2012	液状複合肥料	92	0.240	0.008	3.2
2015	液状複合肥料	90	0.126	0.004	3.5

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数

$$NIQR = IQR \times 0.7413$$

5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$$

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)

(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。

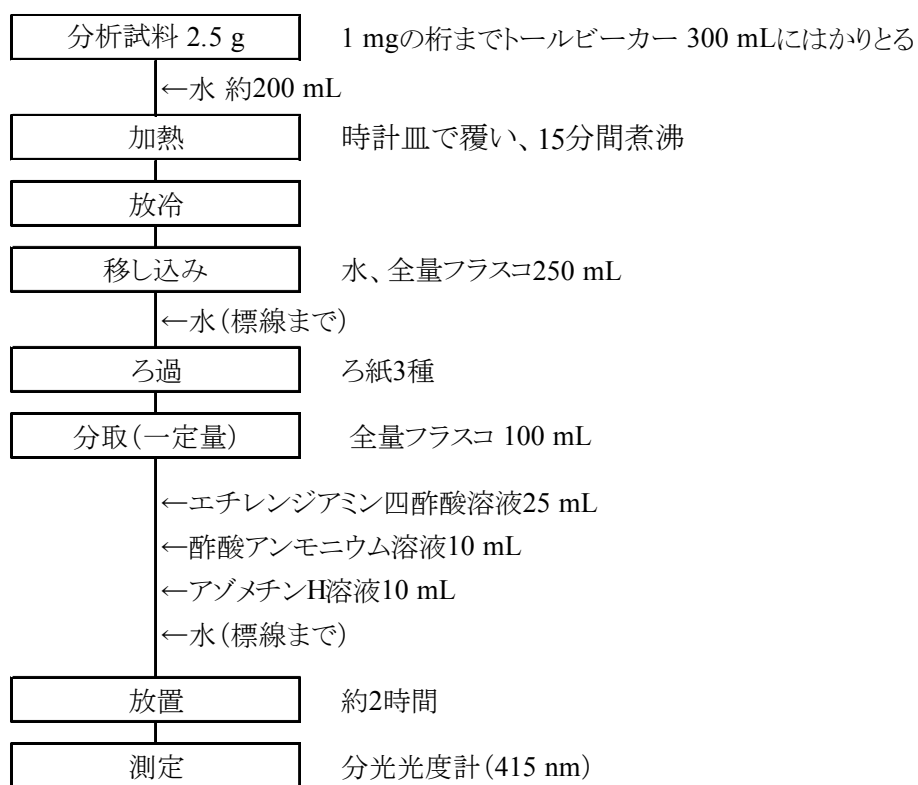


図 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート

4.8.2.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。

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(以下 ICP-OES)に導入し、ほう素を波長 249.773 nm 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 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 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、全量フラスコ 1000 mL 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 を全量フラスコ 100 mL 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 を全量フラスコ 100 mL 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 を全量フラスコ 100 mL 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 1 mg/mL 又は 10 mg/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 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。d) 及び e) の検量線用標準液の濃度は横方向観測方式に適用する範囲である。軸方向観測方式では低濃度の測定成分まで測定できる反面、高濃度範囲では検量線の直線性が得られないことがある。よって、軸方向観測方式の ICP-OES を用いる場合、使用する機器に適した濃度範囲の検量線用ほう素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-OES 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⁽³⁾を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 100 mL 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 3. (4.1)の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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(B₂O₃として 0.02 mg～1.6 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL 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。

備考 4. 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 5. 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、4.2.4.d の備考 4 を参照のこと。

備考 6. 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 : 0.013 %～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、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 %～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、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.0005 %程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	$s_r^{4)}$ (%) ³⁾	$RSD_r^{5)}$ (%)	$s_{I(T)}^{6)}$ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}^{7)}$ (%)
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

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 青山恵介: ICP 発光分光分析(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)

- (5) **試験法フローシート** 液状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。

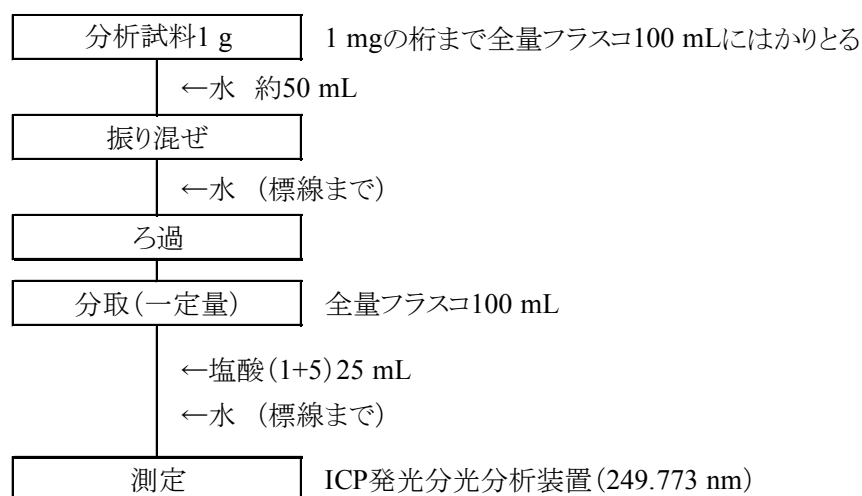


図 液状肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート

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。

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 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 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 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 0.1 mg/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 0.1 mg/mL)の 2.5 mL～25 mL を全量フラスコ 500 mL 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 1 mg/mL 又は 10 mg/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) 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。

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL 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、水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、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) 炭化操作例：煙が出なくなるまで約 250 °Cで加熱する。

(4) 強熱時間例：8～16 時間

(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)**の操作で全量フラスコ 100 mL 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 2. 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 3. (4.1)の操作は、4.9.1.b)の(4.1)、4.10.1.a)の(4.1)、4.10.1.b)の(4.1)、5.3.a)の(4.1)、5.3.b)の(4.1)、5.4.a)の(4.1)、5.4.b)の(4.1)、5.5.a)の(4.1)、5.5.d)の(4.1)、5.6.a)の(4.1)及び5.6.b)の(4.1)と同様の操作である。なお、4.2.1.a)、4.2.1.b)、4.3.1.a)、4.3.1.b)、4.5.1.a)の試料溶液として用いることもできる。

備考 4. 4.2.1.a)の(4.1.2)で調製した試料溶液を用いることもできる。

(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) 空試験溶液を b)1)と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 3) 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 5. 空試験溶液を 1)及び 3)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 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、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 程度である。

表1 肥料認証標準物質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 p ¹⁾	平均値 ²⁾ mg/kg	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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	992	11	1.1	17	1.7	32	3.3

- | | |
|---|---------------|
| 1) フレーム原子吸光法を実施して解析に用いられた試験室数 | 5) 中間標準偏差 |
| 2) 平均値 (試験室数(p) × 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.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。

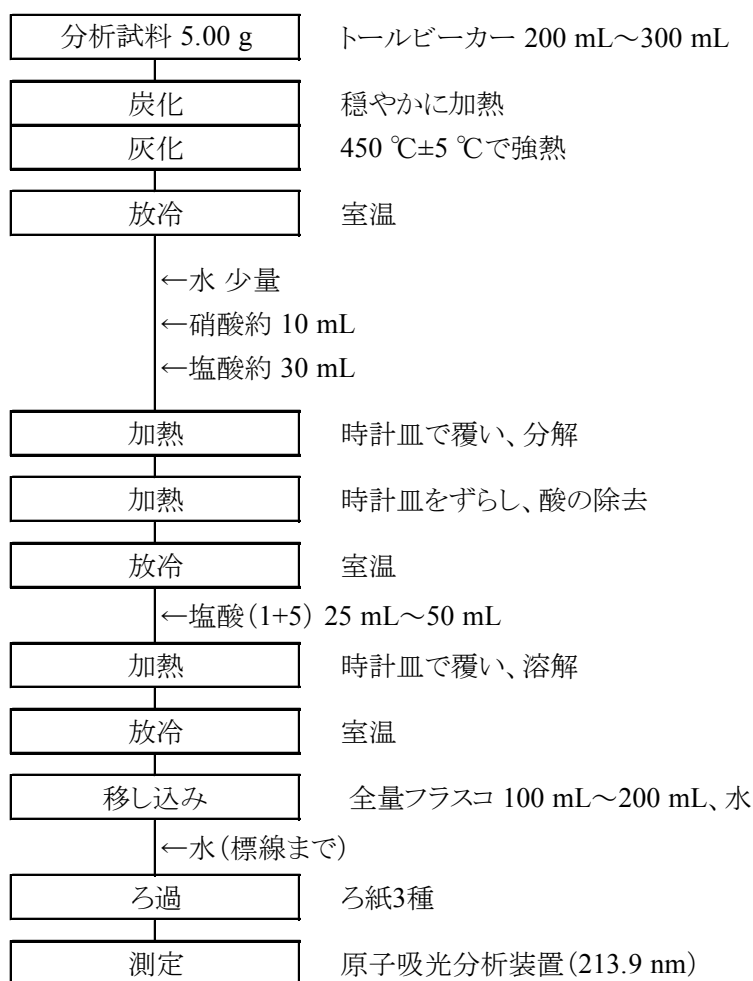


図 肥料中の亜鉛全量試験法フローシート

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。

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(以下 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 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 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 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 0.1 mg/mL)。
- e) 亜鉛標準液(Zn 25 µg/mL)⁽¹⁾: 亜鉛標準液(0.1 mg/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 1 mg/mL 又は 10 mg/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) 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に保持できるもの。
- 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 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL 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する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL～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、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、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) 炭化操作例: 煙が出なくなるまで約 250 °Cで加熱する。

(3) 強熱時間例: 8~16 時間

(4) 時計皿を外してもかまわない。

(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)**の操作で全量フラスコ 100 mL 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 2. 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 3. (4.1)の操作は、4.9.1.a の(4.1)と同様の操作である。

(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 個の全量フラスコ 10 mL にとる。
- 2) 亜鉛標準液(0.25 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 を全量フラスコ 10 mL 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 4. 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 5. 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 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、亜鉛標準液(Zn 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)及び鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/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⁾			
		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 6. 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 程度である。

参考文献

- 1) 恵智正宏, 井上智江, 田端 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。

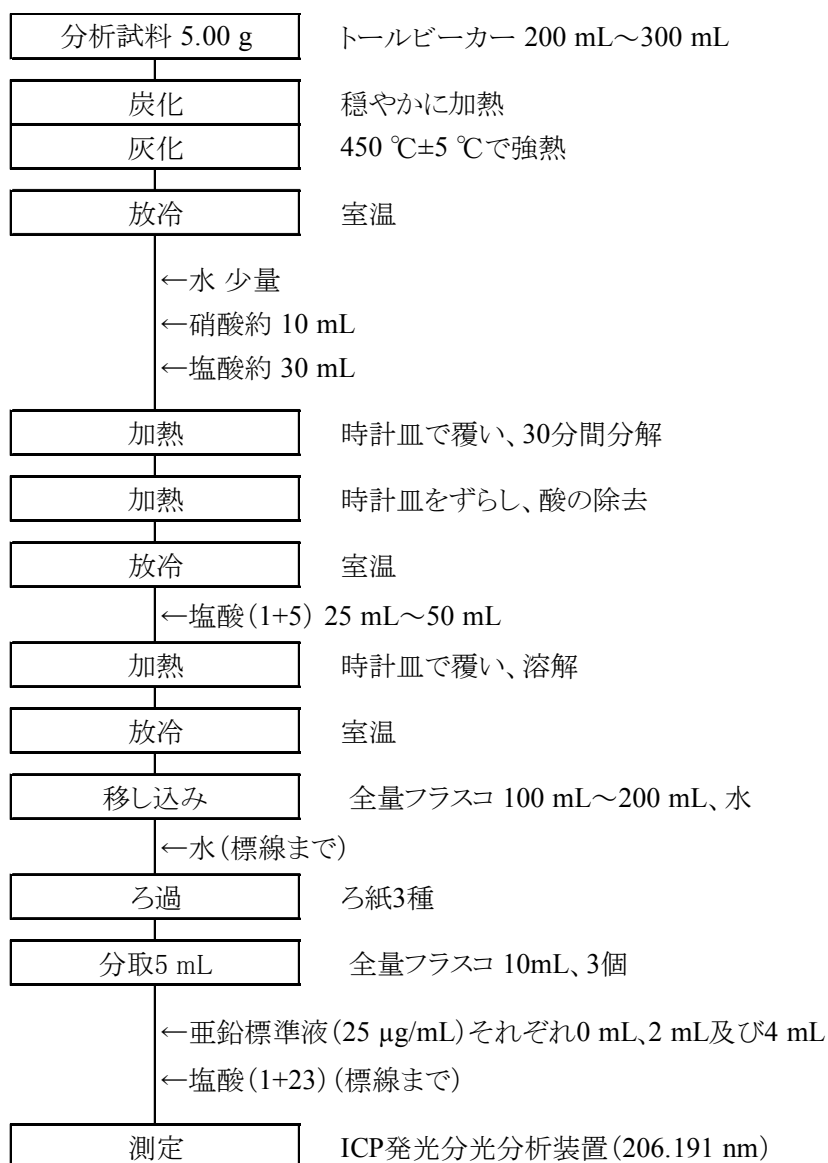


図 肥料中の亜鉛全量試験法フローシート

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。

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 0.1 mg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 0.1 mg/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 0.1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL 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 1 mg/mL 又は 10 mg/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) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 500 mL を 30~40 回転/分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 5.00 g をはかりとり、全量フラスコ 500 mL に入れる。
- b) 水約 400 mL を加え、30~40 回転/分で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 2. (4.1.1) a) の操作で、分析試料 2.50 g をはかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 3. (4.1.1) の操作は、4.2.4.a の(4.1.1)と同様の操作である。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL 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。

備考 4. (4.1.2) の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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)を全量フラスコ 100 mL 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、水溶性銅として 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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 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て日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 2 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 程度である。

表1 全国肥料品質保全協議会主催の水溶性亜鉛の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾ (%) ³⁾	$NIQR$ ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_{rob} ⁵⁾ (%)
2012	液状複合肥料	75	0.0586	0.0022	3.7

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数

$NIQR = IQR \times 0.7413$

5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

表2 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	T ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
液状複合肥料	7	1.28	0.01	0.4	0.02	1.3
液体微量要素複合肥料	7	0.230	0.001	0.5	0.003	1.5

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数(T) × 併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 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)

(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。

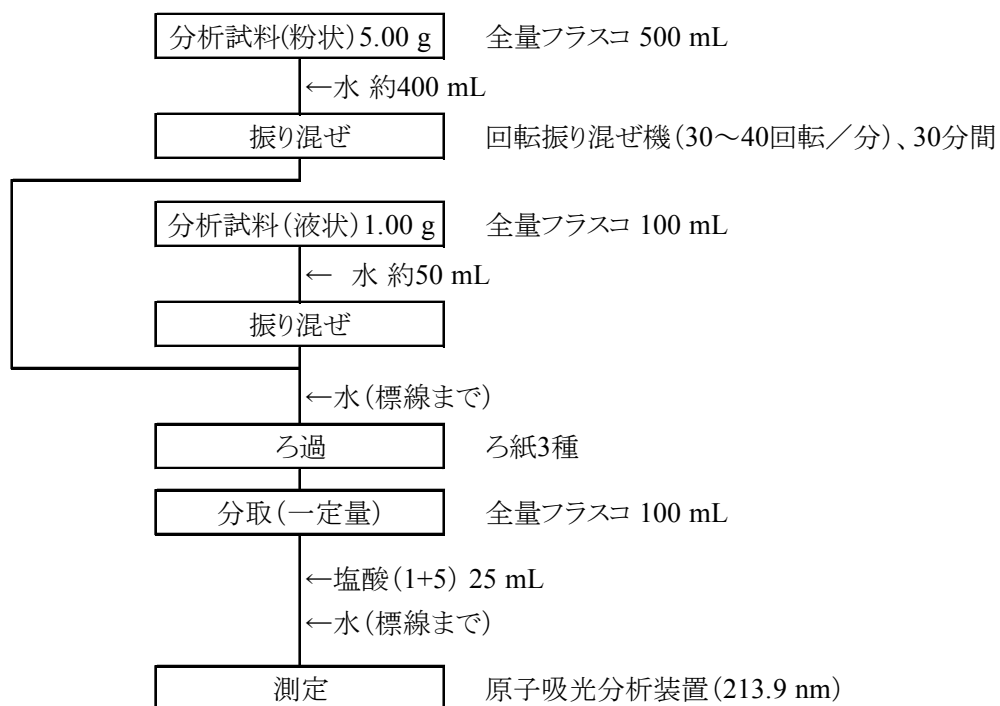


図 肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート

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。

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 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 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 1 mg/mL)。
- d) 亜鉛標準液(Zn 0.1 mg/mL)⁽¹⁾: 亜鉛標準液(Zn 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL 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 0.1 mg/mL)の 1 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL 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 を全量フラスコ 100 mL 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 mg/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 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。e) 及び f) の検量線用標準液の濃度は横方向観測方式に適用する範囲である。軸方向観測方式では低濃度の測定成分まで測定できる反面、高濃度範囲では検量線の直線性が得られないことがある。よって、軸方向観測方式の ICP-OES を用いる場合、使用する機器に適した濃度範囲の検量線用亜鉛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-OES 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 1.00 g⁽²⁾をはかりとり、全量フラスコ 100 mL 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) 試料中の含有量が水溶性亜鉛として 0.01 %(質量分率)未満の場合は、分析試料の採取量を 10 g とする。

備考 3. (4.1)の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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

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、波長 213.856 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0.01 mg～2 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL 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。

備考 4. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.2.4.d の備考 4 を参照のこと。

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 %～0.0827 % (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 $y=-0.0007+0.984x$ 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て日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表に示す。

なお、この試験法の定量下限は0.0005 % (質量分率)程度である。

表 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	$s_r^{4)}$ (%) ³⁾	$RSD_r^{5)}$ (%)	$s_{(T)}^{6)}$ (%) ³⁾	$RSD_{1(T)}^{7)}$ (%)
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点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

(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。

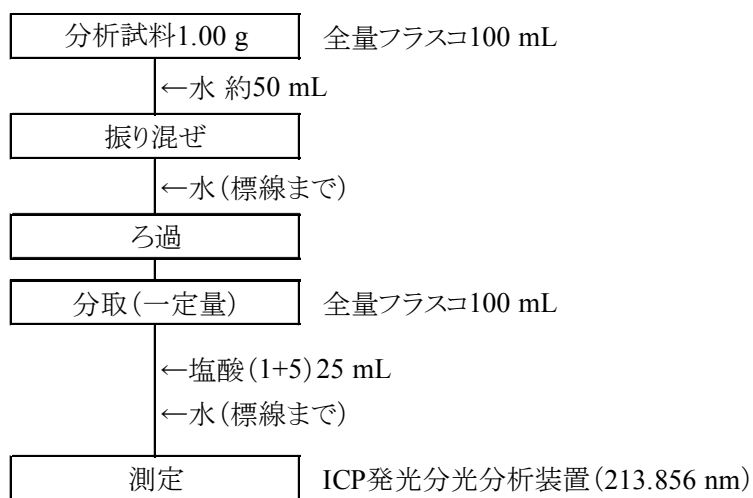


図 肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート

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。

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 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 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 0.1 mg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 0.1 mg/mL)。
- e) **検量線用銅標準液(Cu 0.5 µg/mL～5 µg/mL)⁽¹⁾**: 銅標準液(Cu 0.1 mg/mL)の 2.5 mL～25 mL を全量フラスコ 500 mL 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 1 mg/mL 又は 10 mg/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) **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 °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。

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL 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、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、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(3) 炭化操作例：煙が出なくなるまで約 250 °C で加熱する。

(4) 強熱時間例：8～16 時間

(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) の操作で全量フラスコ 100 mL 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 2. 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 3. (4.1) の操作は、4.9.1.a の(4.1)と同様の操作である。

備考 4. 4.2.1.a の(4.1.2)で調製した試料溶液を用いることもできる。

(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) 空試験溶液を b) 1) と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 3) 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 5. 空試験溶液を 1) 及び 3) 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 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、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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績についてロバスト法を用いて解析した結果を表2に示す。

なお、この試験法の定量下限は、4 mg/kg 度である。

表1 肥料認証標準物質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 p ¹⁾	平均値 ²⁾ mg/kg	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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	583	7	1.1	11	1.9	22	3.8

1) フレーム原子吸光法を実施して解析に用いられた試験室数

2) 平均値(試験室数(p)×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.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。

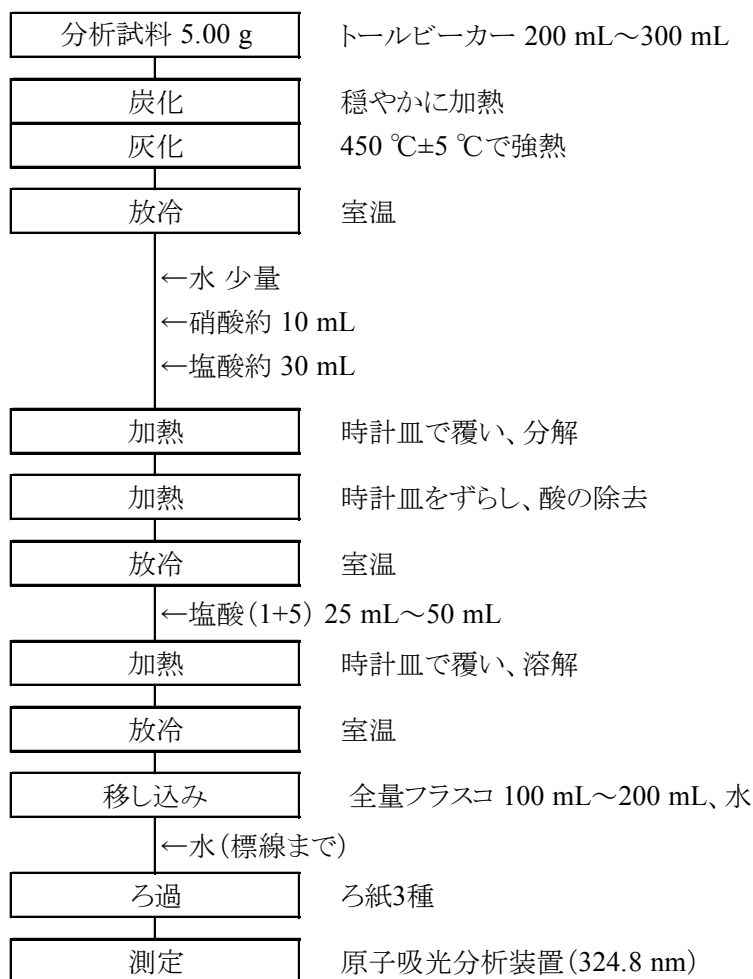


図 肥料中の銅全量試験法フローシート

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。

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(以下 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 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 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 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 0.1 mg/mL)。
- e) 銅標準液(Cu 25 µg/mL)⁽¹⁾: 銅標準液(Cu 0.1 mg/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 1 mg/mL 又は 10 mg/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) 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 に保持できるもの。
- 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 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL 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する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL～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、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、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) 炭化操作例：煙が出なくなるまで約 250 °C で加熱する。

(3) 強熱時間例：8～16 時間

(4) 時計皿を外してもかまわない。

(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** の操作で全量フラスコ 100 mL 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 2. 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 3. (4.1) の操作は、4.9.1.a の(4.1)と同様の操作である。

(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 個の全量フラスコ 10 mL 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 を全量フラスコ 10 mL 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 4. 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 5. ICP-AES 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 5** を参照のこと。

備考 6. 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 程度である。

参考文献

- 1) 恵智正宏, 井上智江, 田端 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。

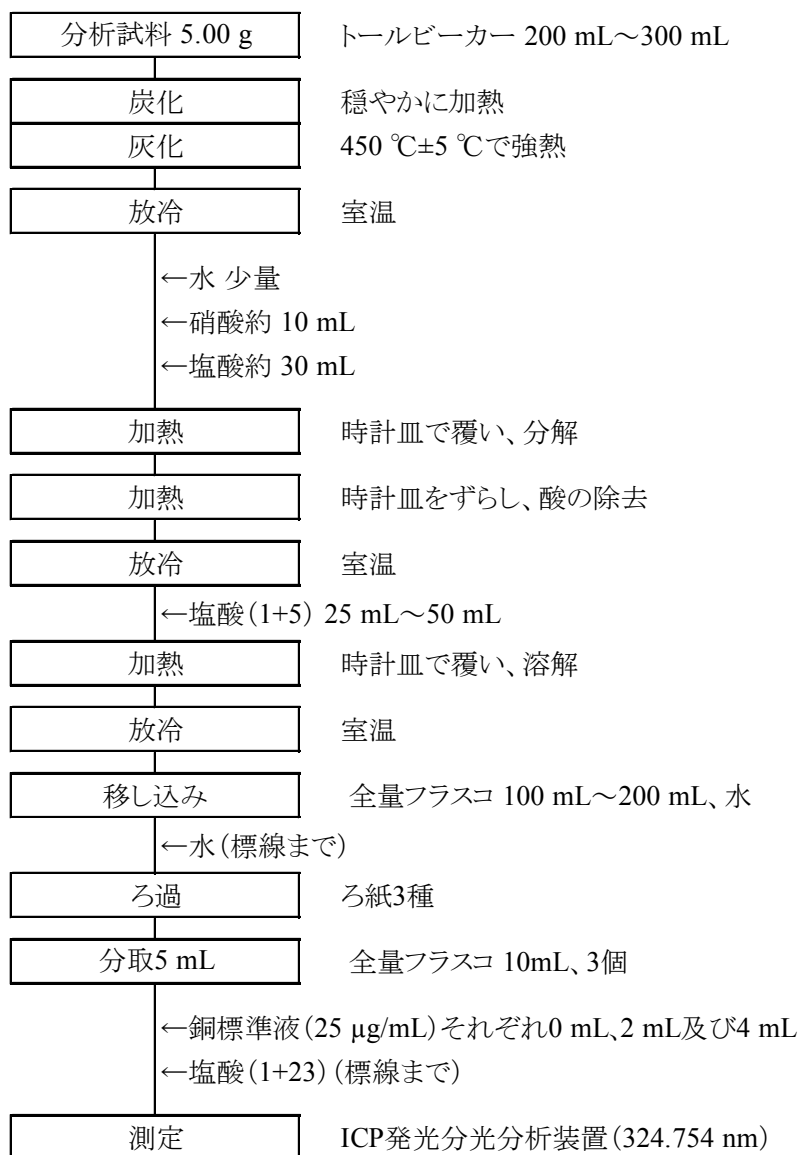


図 肥料中の銅全量試験法フローシート

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。

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 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 0.1 mg/mL)。
- d) 検量線用銅標準液(Cu 0.5 µg/mL~5 µg/mL)⁽¹⁾: 銅標準液(Cu 0.1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL 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 1 mg/mL 又は 10 mg/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) 回転振り混ぜ機: 全量フラスコ 500 mL を 30~40 回転/分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 5.00 g をはかりとり、全量フラスコ 500 mL に入れる。
- b) 水約 400 mL を加え、30~40 回転/分で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 2. (4.1.1) a) の操作で、分析試料 2.50 g をはかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 3. (4.1.1) の操作は、4.2.4.a の(4.1.1)と同様の操作である。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL 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。

備考 4. (4.1.2) の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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)を全量フラスコ 100 mL 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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 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て日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 2 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 程度である。

表1 全国肥料品質保全協議会主催の水溶性銅の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾ (%) ³⁾	$NIQR$ ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_{rob} ⁵⁾ (%)
2012	液状複合肥料	76	0.0546	0.0014	2.5

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数

$NIQR = IQR \times 0.7413$

5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

表2 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	T ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
液状複合肥料	7	0.0540	0.0003	0.6	0.0007	1.3
液体微量元素複合肥料	7	0.0172	0.0001	0.7	0.0003	1.5

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数(T) × 併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

1) 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)

(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。

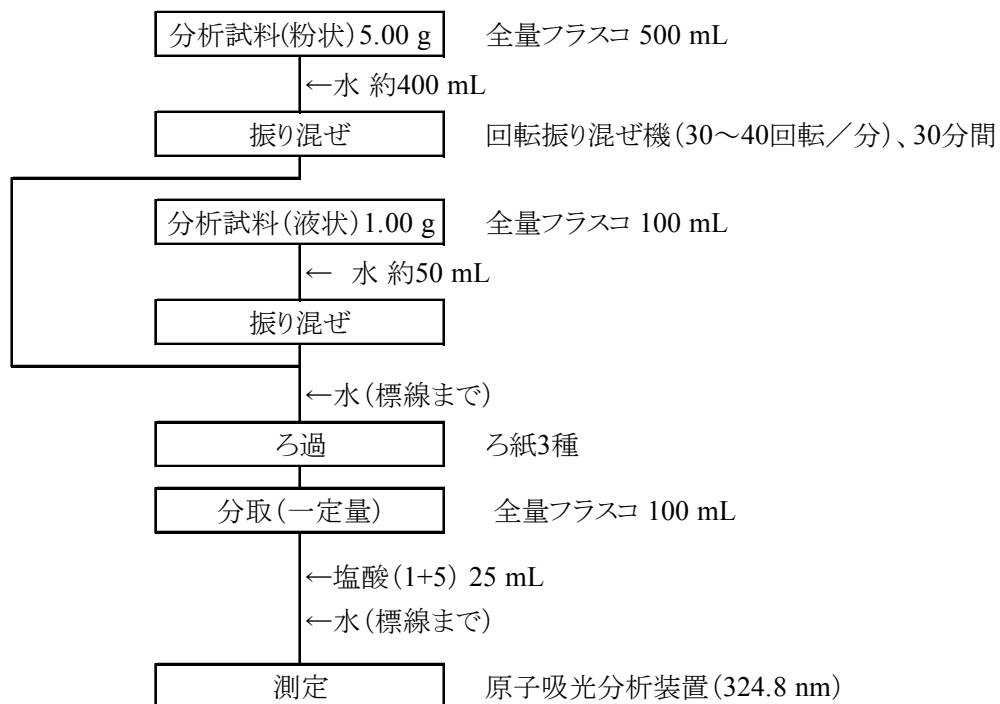


図 肥料中の水溶性銅試験法フローシート

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。

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 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 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 1 mg/mL)。
- d) 銅標準液(Cu 0.1 mg/mL)⁽¹⁾: 銅標準液(Cu 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL 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 0.1 mg/mL)の 1 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL 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 を全量フラスコ 100 mL 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 mg/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 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。e)及びf)の検量線用標準液の濃度は横方向観測方式に適用する範囲である。軸方向観測方式では低濃度の測定成分まで測定できる反面、高濃度範囲では検量線の直線性が得られないことがある。よって、軸方向観測方式の ICP-OES を用いる場合、使用する機器に適した濃度範囲の検量線用銅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-OES 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、全量フラスコ 100 mL 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) 試料中の含有量が水溶性銅として 0.01 %(質量分率)未満の場合は、分析試料の採取量を 10 g とする。

備考 3. (4.1)の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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

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、波長 327.396 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0.01 mg～2 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL 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。

備考 4. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.2.4.d の備考 4 を参照のこと。

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 :0.00982 %～0.0819 % (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 $y = -0.0006 + 0.966x$ 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て日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.0005 % (質量分率)程度である。

表 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{1(T)}$ 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	0.00976	0.00006	0.6	0.00033	3.4

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

(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。

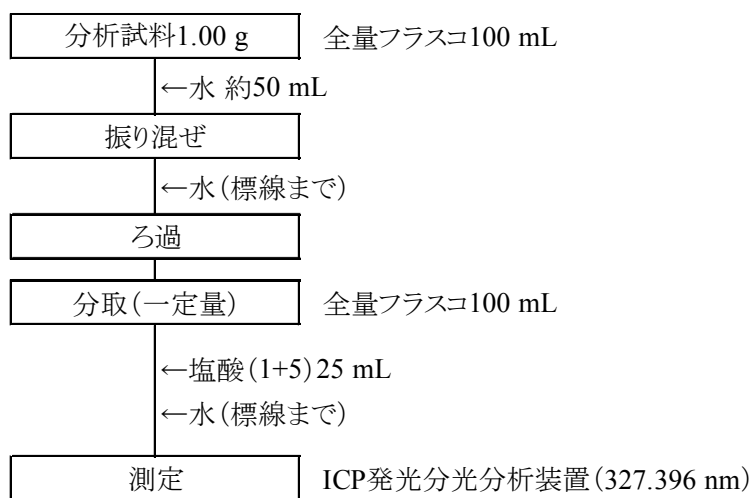


図 肥料中の水溶性銅試験法フローシート

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。

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、チャ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 をビーカー2000 mL 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、全量フラスコ 100 mL 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)溶液の使用日毎に、ニクロム酸カリウム標準液 10 mL を三角フラスコ 100 mL 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 をビーカー3000 mL にはかりとる。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⁾: ほうけい酸ガラス製全量フラスコ 100 mL(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) 放冷後、水を加えて 100 mL に定容とし、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。

(4.2) **測定** 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の 20 mL を三角フラスコ 100 mL 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 を三角フラスコ 100 mL 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_7 : (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) 駒込ピペット 1 mL~2 mL 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) 程度である。

表1 肥料認証標準物質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 p ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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	20.2	0.3	1.5	0.5	2.3	0.6	3.1

1) 二クロム酸酸化法を実施して解析に用いられた試験室数

2) 平均値 (試験室数(p) × 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。

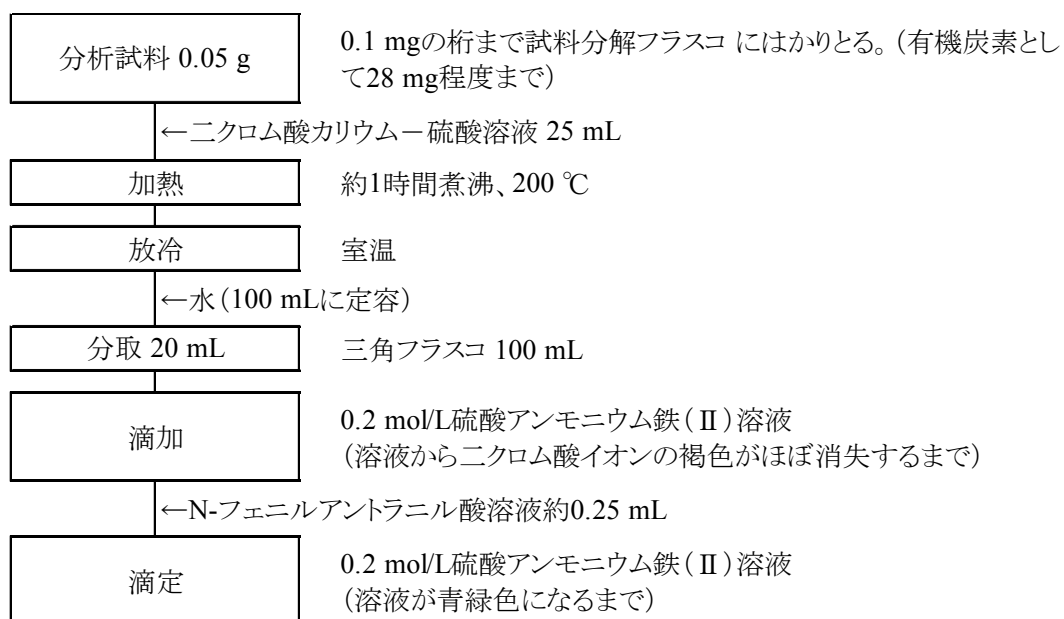


図 汚泥肥料、堆肥等中の有機炭素試験法フローシート

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。

分析試料に塩酸(1+3)を滴下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)は和光純薬工業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) 以上のヘリウム
- b) **ホットプレート：** 表面温度 250 $^{\circ}\text{C}$ まで調節できるもの。
- c) **乾燥器：** 105 $^{\circ}\text{C}$ ±2 $^{\circ}\text{C}$ 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、数滴の水を滴下して分析試料を潤す。
- c) 塩酸(1+3) 0.5 mL～0.7 mL を少しずつ滴下⁽²⁾した後、水 0.3 mL 程度を滴下する⁽³⁾⁽⁴⁾。
- d) 燃焼用容器を 100 $^{\circ}\text{C}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ ±2 $^{\circ}\text{C}$ 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。

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 %~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)程度である。

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	34.96	0.07	0.2	0.62	1.8
工業汚泥肥料	8	15.13	0.20	1.3	0.42	2.8
焼成汚泥肥料	9	9.45	0.17	1.8	0.38	4.0
汚泥発酵肥料	9	38.20	0.27	0.7	0.73	1.9
堆肥	9	20.50	0.76	3.7	0.94	4.6

- | | |
|--|---------------|
| 1) 解析に用いた試験室数 | 5) 併行相対標準偏差 |
| 2) 平均値 ($n = \text{試験室数} \times \text{試料数} (2)$) | 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)
- (4) **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。

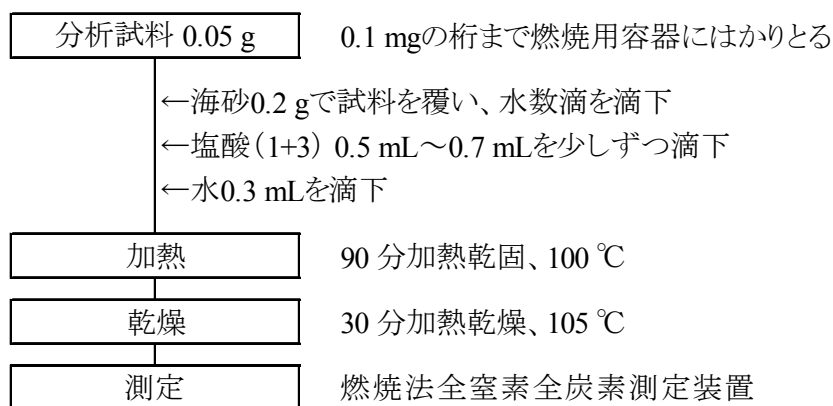
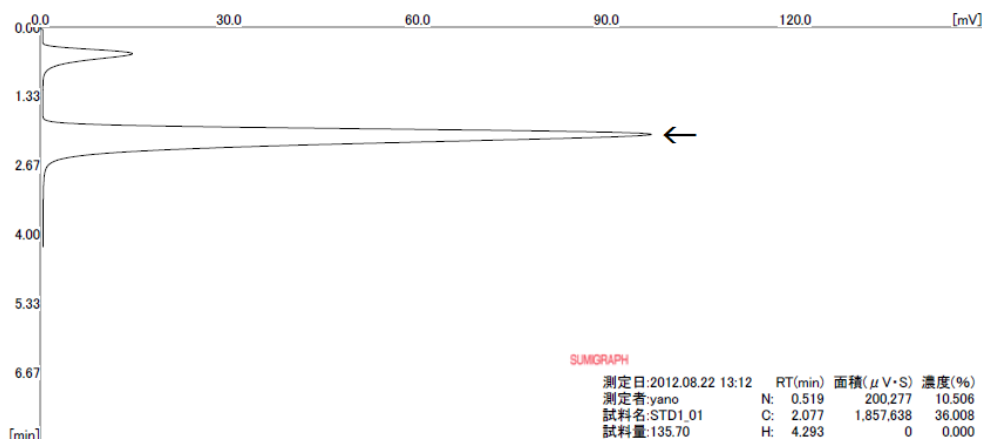
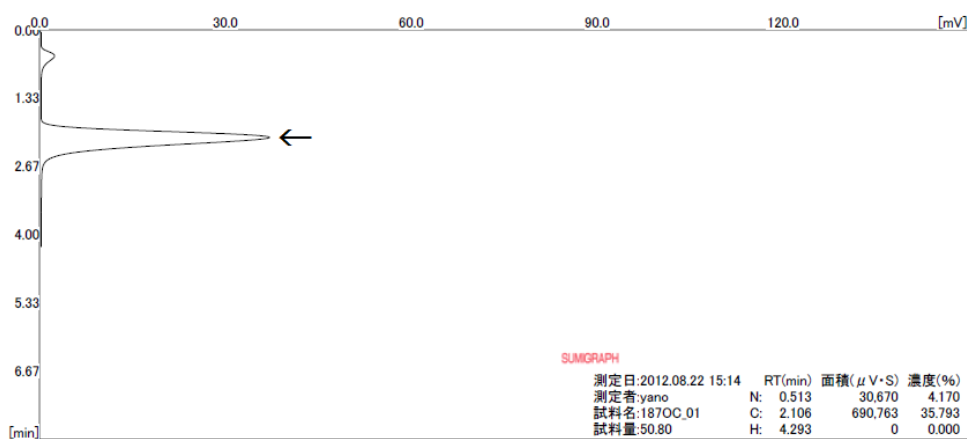


図 燃焼法による有機炭素試験法フローシート

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 99.99995 % (体積分率) 以上, 流量 200 mL/min

キャリアガス: 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

(1) 概要

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。

$$\begin{aligned} & \text{分析用試料中の炭素窒素比} \\ & = \text{O-C/T-N} \end{aligned}$$

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)(FeSO₄))を主体とする肥料に適用する。

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)(FeSO₄)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 1~2 日放置する。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、トールビーカー 200 mL 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、別のトールビーカー200 mL 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)程度である。

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。

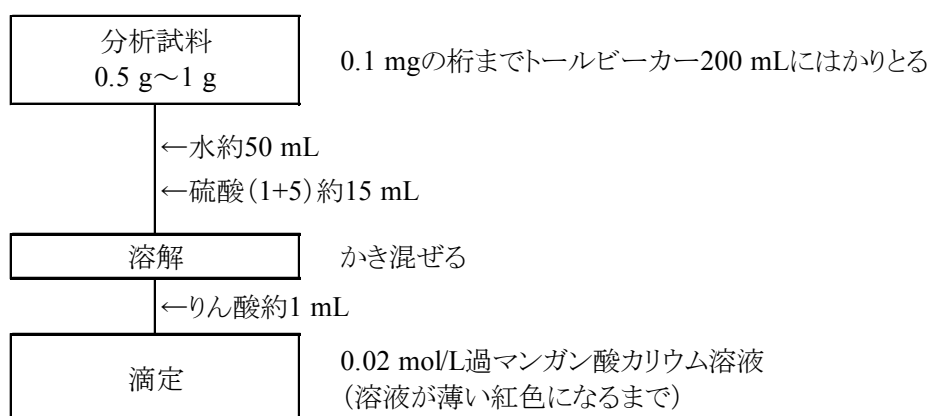


図 硫黄分全量試験法フローシート(原料:硫酸第一鉄)

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。

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- SO_3)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: 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。

(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) るつぼ: 磁器るつぼ又は白金るつぼを予め 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 \pm 5 °C に保持できるもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う⁽¹⁾。

- a) 分析試料 1 g ~ 5 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー 200 mL 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⁽²⁾。
- c) 放冷した後、全量フラスコ 250 mL に移し、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し⁽³⁾、試料溶液とする。

注(1) 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。

(2) 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。

(3) 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(SO_3 として 30 mg ~ 170 mg 程度)をトールビーカー 300 mL にとる。⁽⁴⁾

- 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⁽⁵⁾。
- c) 放冷後、フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)を 1～2 滴を加え⁽⁶⁾、溶液の色が消失するまで塩酸(2+1)を加える⁽⁷⁾。
- 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⁽⁸⁾約 6 mL を混ぜながら加える⁽⁹⁾。
- f) 数分放置した⁽¹⁰⁾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⁽¹¹⁾。
- 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。⁽⁵⁾
- 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す。
- j) 沈殿及びろ紙を(5 種 C)水で数回洗浄する⁽¹²⁾。
- 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。
- n) 800 °C±5 °Cで 2 時間強熱する。
- o) 強熱後⁽¹³⁾、ろつぼをデシケーターに移して放冷する⁽¹⁴⁾。
- 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(4) 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。

(5) 操作終了後に中断することができる。

(6) 中和は pH 計を用いてもよい。

(7) 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。

(8) 水浴上で 70 °C～80 °Cに加熱しておいたもの。

(9) 一滴ずつ滴加する。

(10) 沈殿が沈降するまで。

(11) 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。

(12) 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。

(13) 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。

(14) 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) 程度である。

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	8.32	3.33	0.02	0.7	0.05	1.4
硫黄資材 b	10	12.71	5.09	0.03	0.6	0.14	2.8
硫黄資材 c	9	247.6	99.17	0.24	0.2	1.39	1.4
硫黄資材 d	8	245.6	98.37	0.18	0.2	0.30	0.3
硫酸資材 e	8	1.41	0.564	0.002	0.4	0.003	0.6
硫酸資材 f	9	2.89	1.157	0.001	0.1	0.010	0.9

1) 解析に用いた試験室数

2) 三酸化硫黄(SO₃)としての総平均値(n =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。

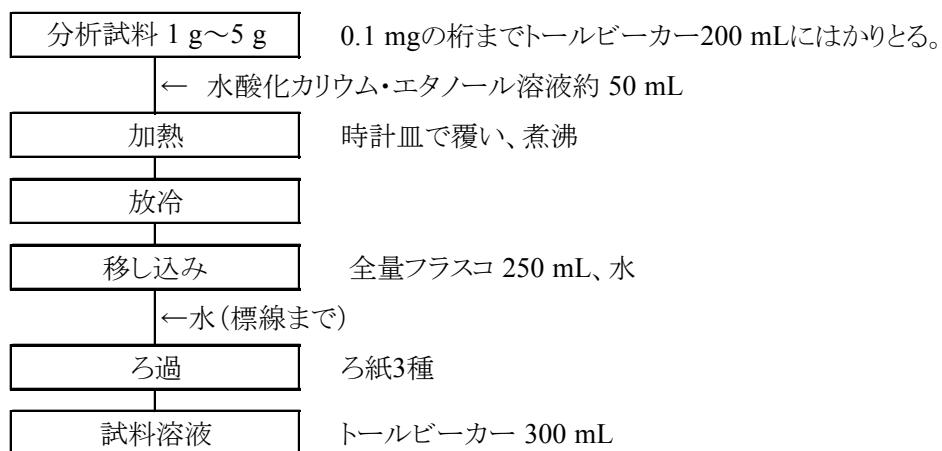


図 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート(1)
(試料溶液調製)

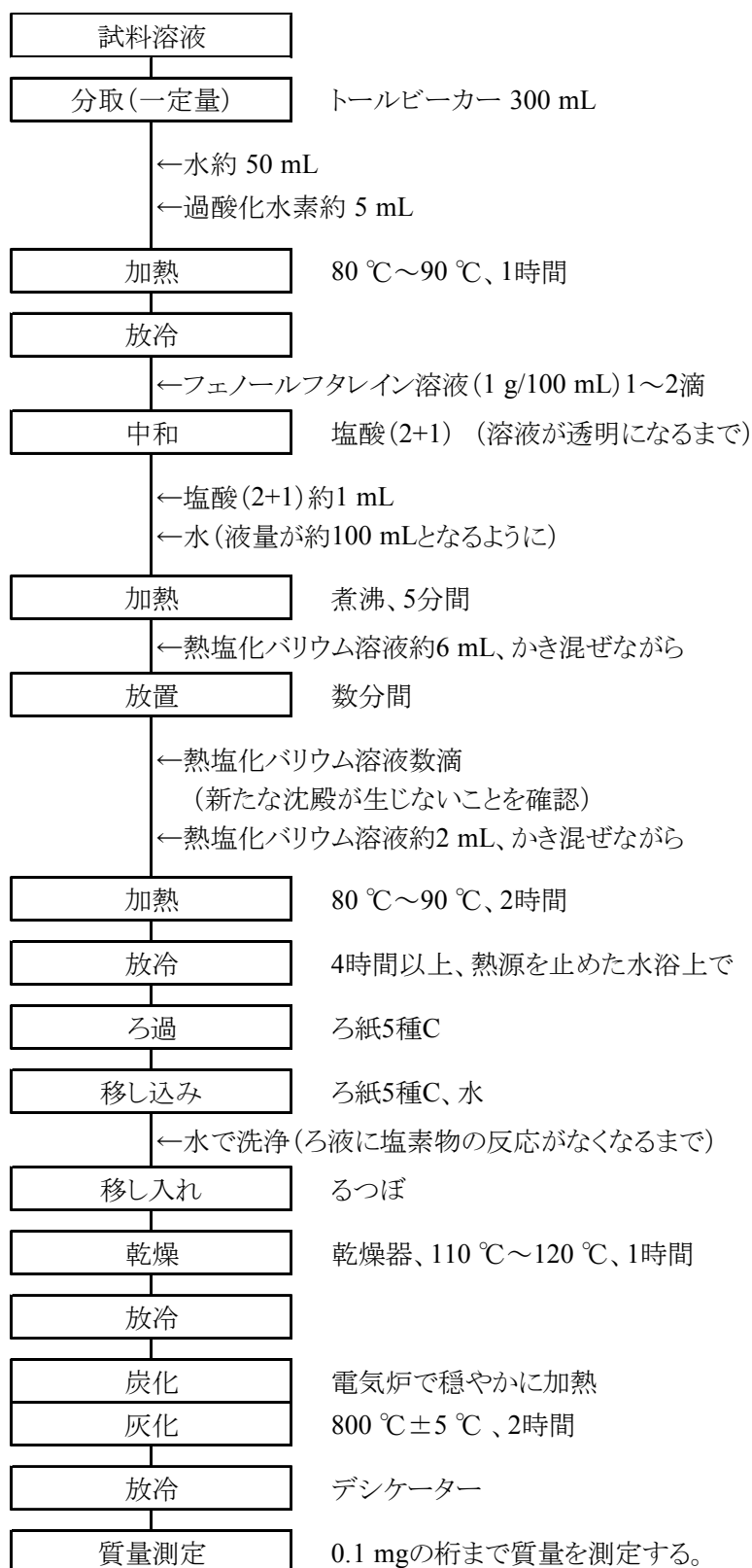


図 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート(2)
(測定操作)

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。

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: 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 710 μm ~ 500 μm の間に入る大きさのもの。
- h) 硫酸塩標準液(SO_3 2 mg/mL): 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、デシ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、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- i) 硫酸塩標準液(SO_3 0.02 mg/mL ~ 0.1 mg/mL): 硫酸塩標準液(SO_3 2 mg/mL) 2 mL ~ 10 mL を全量フラスコ 200 mL 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。

(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: 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⁽¹⁾。

- a) 分析試料 1 g ~ 2 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー 200 mL 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⁽²⁾。
- c) 放冷後、全量フラスコ 250 mL に移し、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し⁽³⁾、抽出液とする。

注(1) 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。

(2) 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。

(3) 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(SO_3 として5 mg~200 mgの量)をトールビーカー300 mLにとる⁽⁴⁾。

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⁽⁵⁾。

c) 放冷後、フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)を1~2滴を加え⁽⁶⁾、溶液の色が消失するまで塩酸(2+1)を加える⁽⁷⁾。

d) 放冷後、全量フラスコ200 mLに移し、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(4) 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。

(5) 操作終了後に中断することができる。

(6) 中和はpH計を用いてもよい。

(7) 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をネジロ三角フラスコ100 mL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 \pm 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 \pm 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、別のネジロ三角フラスコ100 mL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(SO_3 0.02 mg/mL~0.1 mg/mL)50 mLをそれぞれネジロ三角フラスコ100 mLにとり、(4.3)

b)~f)の操作を行って SO_3 1 mg/65 mL~5 mg/65 mLの検量線用硫酸塩標準液とする。

2) 別のネジロ三角フラスコ100 mL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⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

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(SO_3)量を求め、分析試料中の硫黄分全量(T- SO_3)を算出する。

注(8) 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。

(9) 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 SO_3 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- SO_3)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)程度である。

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。

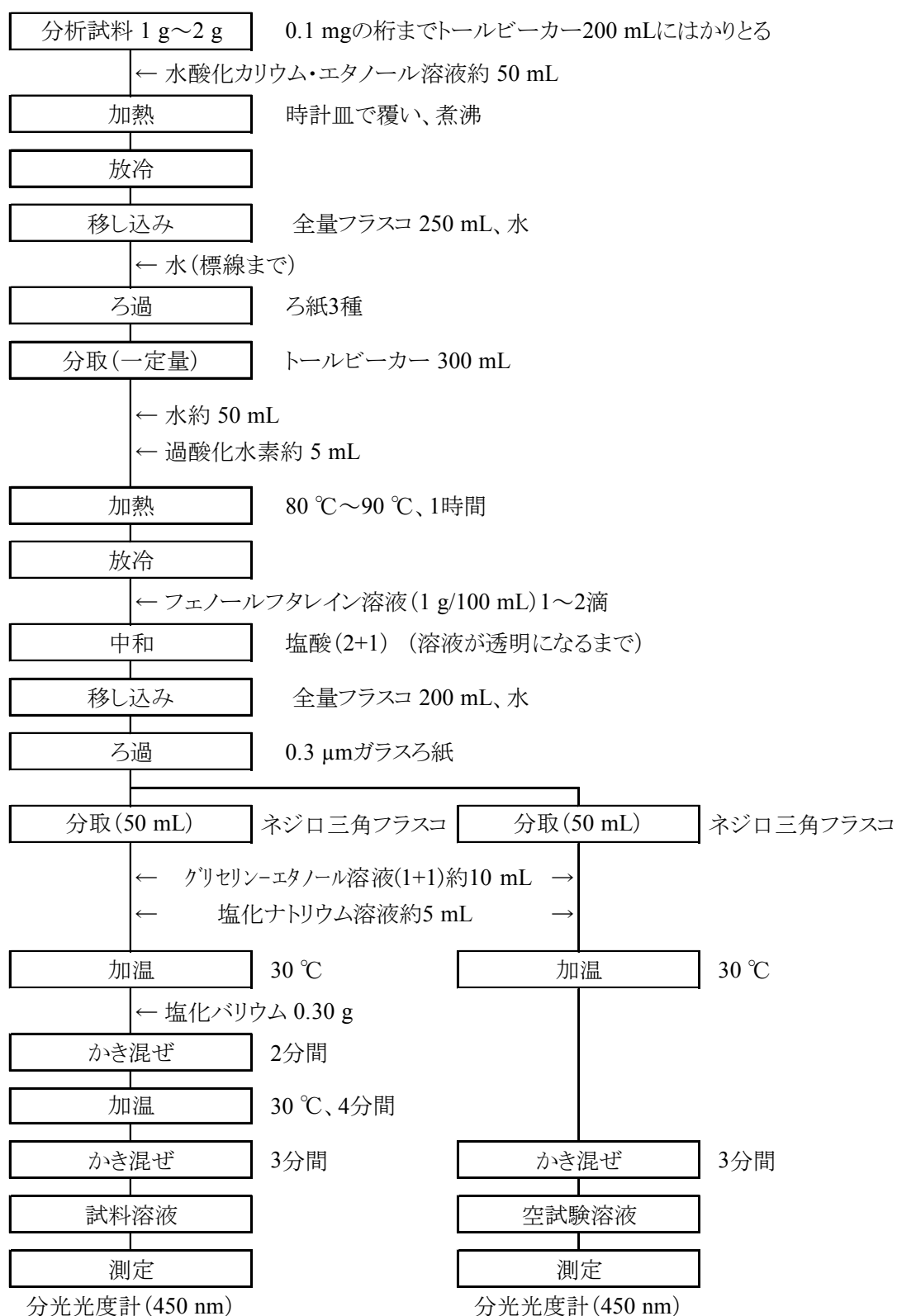


図 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート

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。

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 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな鉄標準液(Fe 0.1 mg/mL)。
- d) 検量線用鉄標準液(Fe 0.5 µg/mL~5 µg/mL)⁽¹⁾: 鉄標準液(Fe 0.1 mg/mL) 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL 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 1 mg/mL 又は 10 mg/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) 回転振り混ぜ機: 全量フラスコ 500 mL を 30~40 回転/分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 5.00 g をはかりとり、全量フラスコ 500 mL に入れる。
- b) 水約 400 mL を加え、30~40 回転/分で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。

d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 2. (4.1.1) a) の操作で、分析試料 2.50 g をはかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 3. (4.1.1) の操作は、4.2.4.a の(4.1.1)と同様の操作である。

(4.1.2) 液状分析用試料

a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL 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。

備考 4. (4.1.2) の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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)を全量フラスコ 100 mL 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、水溶性銅として 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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 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て日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 2 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 程度である。

表1 全国肥料品質保全協議会主催の水溶性鉄の手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾ (%) ³⁾	$NIQR$ ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_{rob} ⁵⁾ (%)
2012	液状複合肥料	71	0.243	0.013	5.5

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲($NIQR$)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数

$NIQR = IQR \times 0.7413$

5) RSD_{rob} は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

表2 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	T ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
液状複合肥料	7	0.244	0.002	0.6	0.003	1.4
液体微量元素複合肥料	7	0.099	0.001	0.5	0.003	2.9

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数(T) × 併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

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 - フレーム原子吸光法 -, 肥料研究報告, 7, 131~137(2014)

(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。

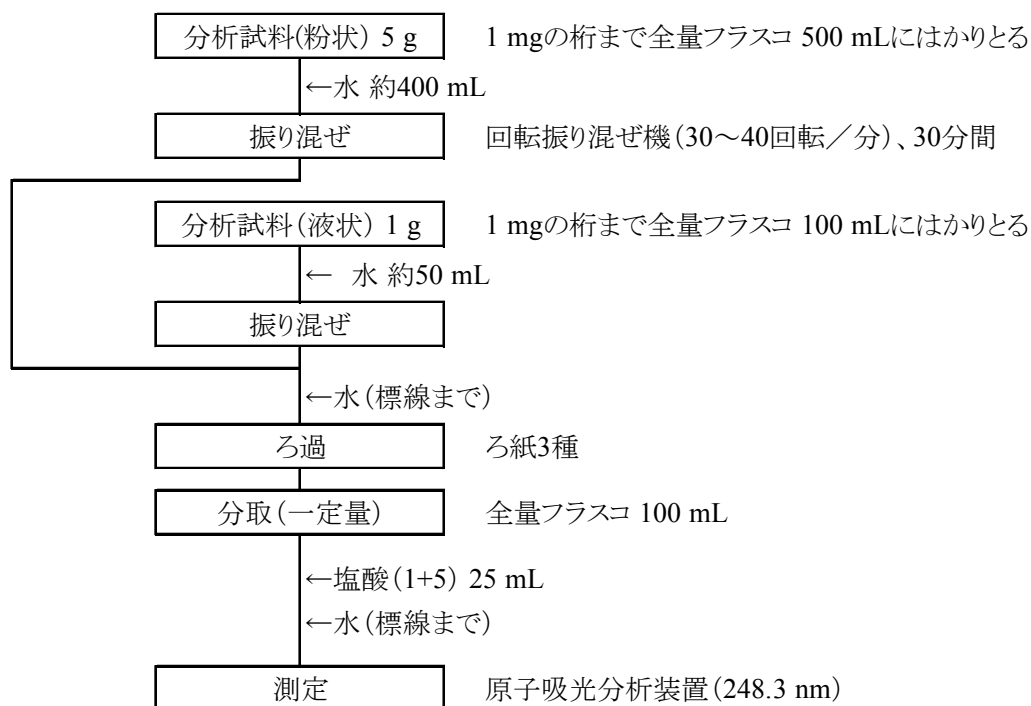


図 肥料中の水溶性鉄試験法フローシート

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。

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 で測定して水溶性鉄(W-Fa)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 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな鉄標準液(Fe 1 mg/mL)。
- d) 鉄標準液(Fe 0.1 mg/mL)⁽¹⁾: 鉄標準液(Fe 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL 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 0.1 mg/mL)の 1 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL 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 を全量フラスコ 100 mL 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 mg/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 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。e)及びf)の検量線用標準液の濃度は横方向観測方式に適用する範囲である。軸方向観測方式では低濃度の測定成分まで測定できる反面、高濃度範囲では検量線の直線性が得られないことがある。よって、軸方向観測方式の ICP-OES を用いる場合、使用する機器に適した濃度範囲の検量線用鉄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-OES 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、全量フラスコ 100 mL 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) 試料中の含有量が水溶性鉄として 0.01 %(質量分率)未満の場合は、分析試料の採取量を 10 g とする。

備考 3. (4.1)の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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

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、波長 259.940 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(鉄として 0.01 mg～2 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL 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。

備考 4. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.2.4.d の備考 4 を参照のこと。

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 %～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て日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.0005%(質量分率)程度である。

表 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	$s_r^{4)}$ (%) ³⁾	$RSD_r^{5)}$ (%)	$s_{(T)}^{6)}$ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}^{7)}$ (%)
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点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

(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。

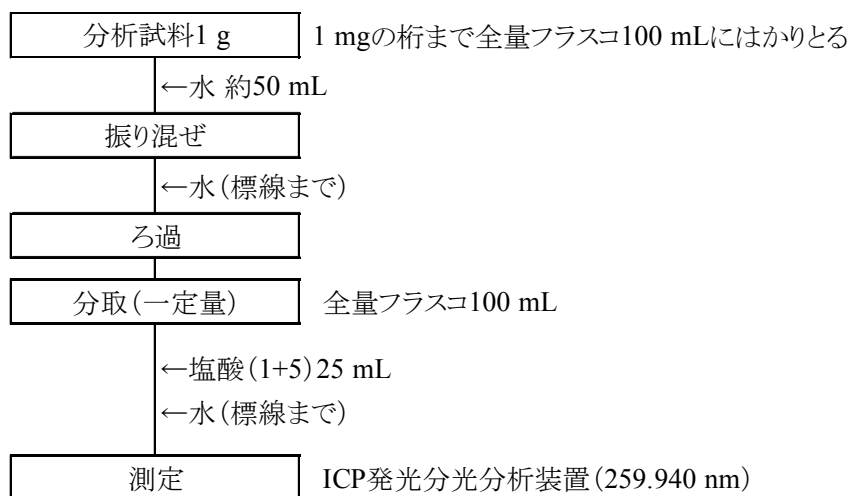


図 肥料中の水溶性鉄試験法フローシート

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。

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 1 mg/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、1.500 g ひょう量皿にとる。少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL 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 0.01 mg/mL)**: モリブデン標準液(Mo 1 mg/mL)の一定量の水で正確に 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 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/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) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 500 mL を 30~40 回転/分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 5.00 g をはかりとり、全量フラスコ 500 mL に入れる。
- b) 水約 400 mL を加え、30~40 回転/分で約 30 分間振り混ぜる。

- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 2. (4.1.1) a) の操作で、分析試料 2.50 g をはかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 3. (4.1.1) の操作は、4.2.4.a の(4.1.1)と同様の操作である。

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トールビーカー 100 mL 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、溶液を全量フラスコ 100 mL に移し、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 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL 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。

備考 5. (4.1.2) の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(4.2) 発色 発色は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(Mo として 0.01 mg~0.3 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL 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⁽³⁾。

注(3) 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 0.01 mg/mL) 1 mL~30 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。
- 2) (4.2) b) ~c) と同様の操作を行って 0.01 mg/100 mL~0.3 mg/100 mL の検量線用モリブデン標準液とする。
- 3) 別の全量フラスコ 100 mL 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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表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て日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表2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 程度である。

表1 全国肥料品質保全協議会主催の水溶性モリブデンの手合わせ分析¹⁾の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) ²⁾ (%) ³⁾	NIQR ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD _{rob} ⁵⁾ (%)
2012	液状複合肥料	32	0.212	0.009	4.2

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲(NIQR)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数

$NIQR = IQR \times 0.7413$

5) RSD_{rob}は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

表2 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 <i>T</i> ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	<i>s_r</i> ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD _r ⁵⁾ (%)	<i>s_{I(T)}</i> ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD _{I(T)} ⁷⁾ (%)
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点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(*T*)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

1) 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 ーチオシアン酸ナトリウム吸

光光度法一, 肥料研究報告, 7, 138~144 (2014)

(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。

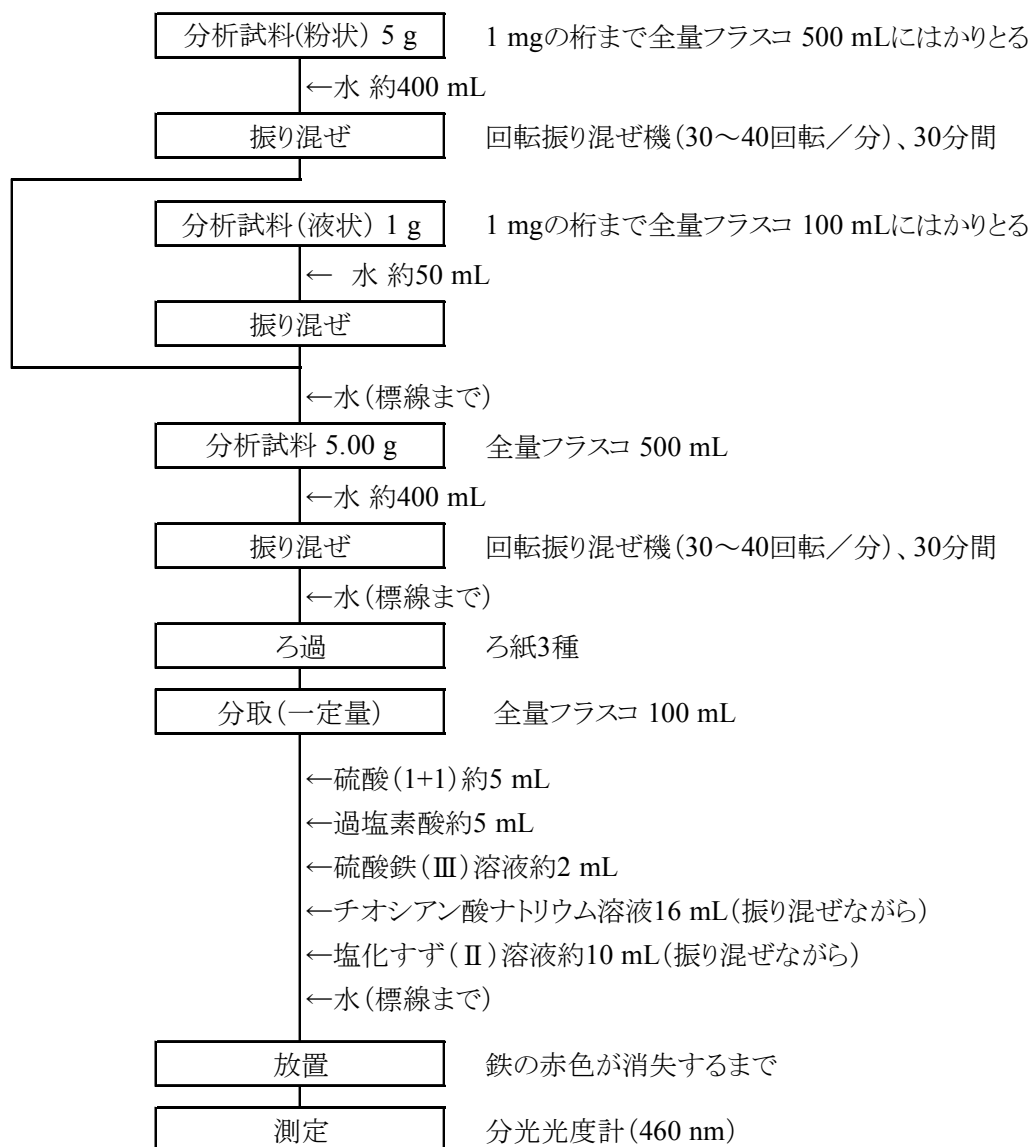


図 肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート

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。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 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 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなモリブデン標準液(Mo 1 mg/mL)。
- d) モリブデン標準液(Mo 0.1 mg/mL)⁽¹⁾: モリブデン標準液(Mo 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL 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 0.1 mg/mL)の 1 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL 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 を全量フラスコ 100 mL 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 mg/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 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。e)及びf)の検量線用標準液の濃度は横方向観測方式に適用する範囲である。軸方向観測方式では低濃度の測定成分まで測定できる反面、高濃度範囲では検量線の直線性が得られないことがある。よって、軸方向観測方式のICP-OESを用いる場合、使用する機器に適した濃度範囲の検量線用モリブデン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-OES 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、全量フラスコ 100 mL 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) 試料中の含有量が水溶性モリブデンとして 0.01 %(質量分率)未満の場合は、分析試料の採取量を 10 g とする。

備考 3. (4.1)の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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

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)を全量フラスコ 100 mL 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。

備考 4. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.2.4.d の備考 4 を参照のこと。

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 :0.00342 %~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て日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.0005 %(質量分率)程度である。

表 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	$s_r^{4)}$ (%) ³⁾	$RSD_r^{5)}$ (%)	$s_{(T)}^{6)}$ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}^{7)}$ (%)
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	0.00359	0.00001	0.3	0.00014	4.0

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

(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。

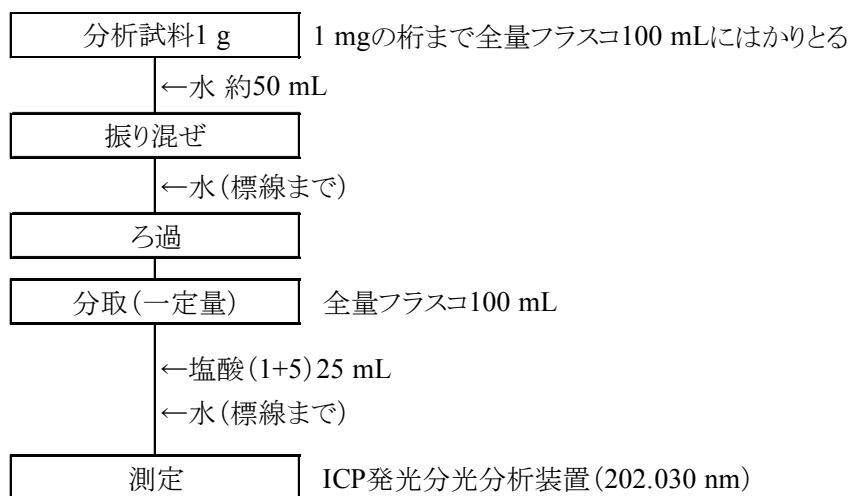


図 肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート

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。

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 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 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなコバルト標準液(Co 0.1 mg/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 0.1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL 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 1 mg/mL 又は 10 mg/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: 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。

- a) 分析試料 1 g⁽³⁾を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 100 mL 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) 試料中の含有量が水溶性コバルトとして 0.01 % (質量分率)未満の場合は、分析試料の採取量を 10

gとする。

備考 2. (4.1)の操作は、4.2.4.aの(4.1.2)と同様の操作である。

(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(Coとして0.01 mg～2 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL 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。

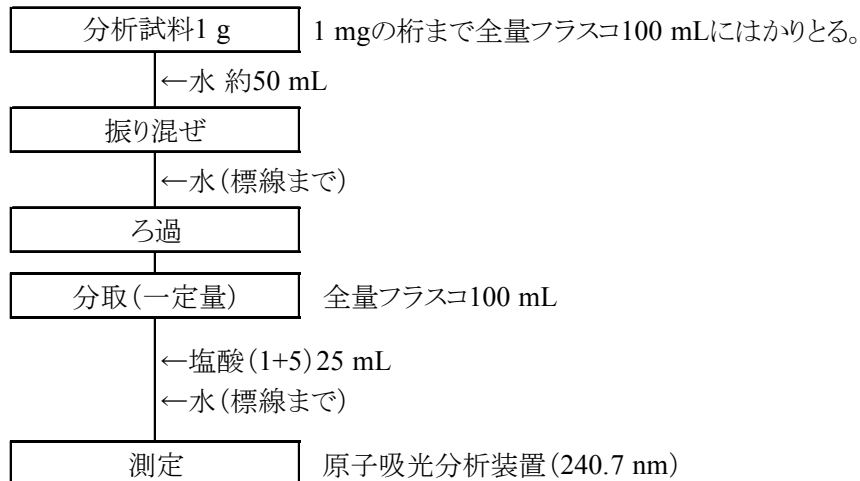


図 肥料中の水溶性コバルト試験法フローシート

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。

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 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなコバルト標準液(Co 1 mg/mL)。
- d) コバルト標準液(Co 0.1 mg/mL)⁽¹⁾: コバルト標準液(Co 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL 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 0.1 mg/mL)の 1 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL 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 を全量フラスコ 100 mL 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 mg/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 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。e)及びf)の検量線用標準液の濃度は横方向観測方式に適用する範囲である。軸方向観測方式では低濃度の測定成分まで測定できる反面、高濃度範囲では検量線の直線性が得られないことがある。よって、軸方向観測方式のICP-OESを用いる場合、使用する機器に適した濃度範囲の検量線用コバルト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-OES 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、全量フラスコ 100 mL 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) 試料中の含有量が水溶性コバルトとして 0.01%(質量分率)未満の場合は、分析試料の採取量を 10 g とする。

備考 3. (4.1)の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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)を全量フラスコ 100 mL 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-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.2.4.d の備考 4 を参照のこと。

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 :0.00105 %～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て日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表に示す。

なお、この試験法の定量下限は0.0005 %(質量分率)程度である。

表 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	$s_r^{4)}$ (%) ³⁾	$RSD_r^{5)}$ (%)	$s_{(T)}^{6)}$ (%) 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点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

(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。

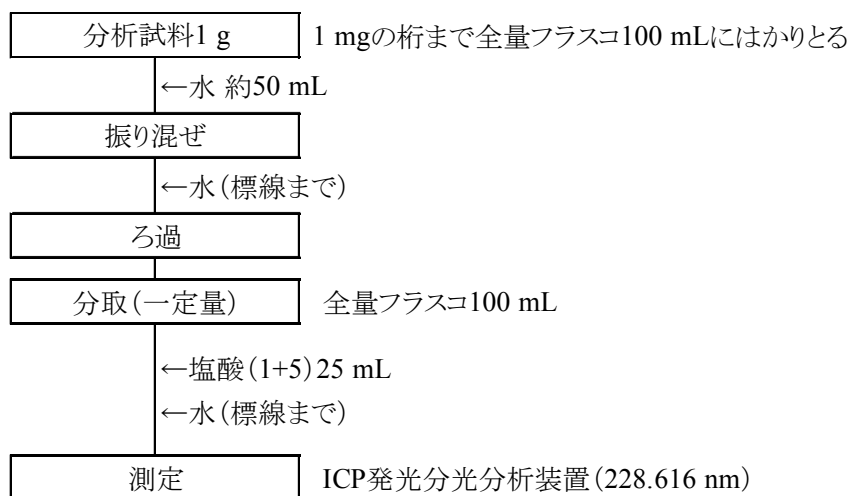


図 肥料中の水溶性コバルト試験法フローシート

5. 有害成分

5.1 水銀

5.1.a 還元気化原子吸光法

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料を除く肥料に適用する。

分析試料を硝酸一過塩素酸で前処理した後、溶液中の水銀(Ⅱ)を塩化すず(Ⅱ)で還元する。この溶液に通気し、発生する水銀蒸気による原子吸光を波長 253.7 nm で測定し、分析試料中の水銀(Hg)を求める。なお、この試験法の性能は備考 3 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) 過塩素酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) 硫酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- e) 塩化すず(Ⅱ)溶液: JIS K 8136 に規定する塩化すず(Ⅱ)二水和物⁽¹⁾ 10 g に硫酸(1+20) 60 mL を加え、かき混ぜながら加熱して溶かす。放冷後、水を加えて 100 mL とする。
- f) L-システイン溶液: 純度 98.0 % (質量分率) 以上の L-システイン(HSCH₂CH(NH₂)COOH) 10 mg に水 100 mL 及び硝酸 2 mL を加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- g) リン酸トリ-*n*-ブチル⁽²⁾: 純度 98.0 % (質量分率) 以上の試薬。
- h) 水銀標準液(Hg 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな水銀標準液(Hg 0.1 mg/mL)。
- i) 水銀標準液(Hg 10 µg/mL)⁽³⁾⁽⁴⁾: 水銀標準液(Hg 0.1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで L-システイン溶液を加える。
- j) 水銀標準液(Hg 0.1 µg/mL)⁽³⁾⁽⁵⁾: 水銀標準液(Hg 10 µg/mL) の一定量を L-システイン溶液で希釈し、水銀標準液(Hg 0.1 µg/mL) を調製する。

注(1) 水銀分析用、有害金属測定用等水銀含有量の少ない試薬を用いる。

(2) 消泡剤として用いる。

(3) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(4) 冷蔵庫で保存し、調製後 4 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(5) 冷蔵庫で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)の水銀標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな水銀標準液(Hg 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用水銀標準液を調製することもできる。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 原子吸光分析装置又は水銀用原子吸光分析装置
- b) 光源部: 水銀中空陰極ランプ又は水銀ランプ
- 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 180 °C~200 °Cにできるようにしたもの。

d) **試料分解フラスコ**⁽⁶⁾: ほうけい酸ガラス製全量フラスコ 100 mL (全高 180 mm、口径 13 mm)

注(6) 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) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、試料分解フラスコに入れる。
- b) 硝酸約 10 mL を加え、ホットプレート又は砂浴上で少時加熱する⁽⁷⁾。
- c) 放冷後、過塩素酸約 10 mL を加え、180 °C～200 °Cのホットプレート又は砂浴上で約 30 分間～1 時間加熱して分解する⁽⁸⁾。
- d) 放冷後、水を加えて 100 mL に定容とし、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)～d) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(7) 泡の発生が激しい場合は、1 夜放置する。

(8) 試料溶液及び空試験溶液の保存は(4.1)c)の操作の後、放冷した時点で行う。試料溶液及び空試験溶液を水で定容した後は直ちに(4.2)の操作を実施する。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0121 に規定する冷蒸気方式原子吸光法により行う。具体的な測定操作は、使用する原子吸光分析装置の操作方法に従う。水銀用原子吸光分析装置を用いた測定の一例を次に示す。

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: 253.7 nm

b) 検量線の作成

- 1) 水銀標準液(Hg 0.1 µg/mL) 1 mL～20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで水を加える。この液 5 mL をそれぞれの還元容器に入れ、りん酸トリ-*n*-ブチル 1 滴を加え⁽⁹⁾、検量線用水銀標準液とする。
- 2) 別の還元容器に水 5 mL を入れ、りん酸トリ-*n*-ブチル 1 滴を加え⁽⁹⁾、検量線用空試験液とする。
- 3) 還元容器を水銀用原子吸光分析装置に連結し、硫酸(1+1)及び塩化すず(Ⅱ)溶液を導入し、空気を循環させる。
- 4) 波長 253.7 nm の指示値を読み取る。
- 5) 検量線用水銀標準液及び検量線用空試験液の水銀量(µg)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 5 mL をそれぞれの還元容器に入れ、りん酸トリ-*n*-ブチル 1 滴を加え⁽⁹⁾、b)3)～4)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 空試験溶液 5 mL を還元容器に入れ、りん酸トリ-*n*-ブチル 1 滴を加え⁽⁹⁾、b)2)～4)と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線から水銀量(µg)を求め、分析試料中の水銀(Hg)を算出する。

注(9) りん酸トリ-*n*-ブチルを必要としない場合は加えなくてもよい。

備考 2. c)2)の補正方法に換え、空試験における水銀量を求めて分析試料中の水銀(Hg)を補正してもよい。

備考 3. 真度評価のため、工業汚泥肥料(1点)、汚泥発酵肥料(3点)及びし尿汚泥肥料(1点)を用いて回収試験を実施した結果、水銀(Hg)として2 mg/kg及び0.2 mg/kgの濃度レベルでの平均回収率は98.7%~101.6%及び100.7%~105.4%であった。また、大豆油かす、なたね油かす、化成肥料(2点)及び配合肥料を用いて回収試験結果を実施した結果、水銀(Hg)として40 mg/kg及び0.5 mg/kgの濃度レベルでの平均回収率は98.5%~101.5%及び100.4%~103.3%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。

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0.01 mg/kg程度である。

表1 水銀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

試料の種類	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	RSD_r ³⁾ (%)	RSD_R ⁴⁾ (%)
し尿汚泥肥料A	11	0.651	5.3	11.6
し尿汚泥肥料B	11	1.10	6.3	10.2
汚泥発酵肥料A	11	0.489	6.8	10.2
汚泥発酵肥料B	11	0.822	8.1	13.1
汚泥発酵肥料C	9	0.182	10.6	10.6

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値(n =試験室数×試料数(2))

3) 併行相対標準偏差

4) 室間再現相対標準偏差

表2 肥料認証標準物質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 p ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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-B-10	10	0.86	0.02	2.4	0.03	4.0	0.05	5.5
FAMIC-C-12	11	0.48	0.02	3.5	0.02	4.6	0.02	5.0

1) 還元気化原子吸光法を実施して解析に用いられた試験室数

2) 平均値(試験室数(p)×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) 阿部文浩, 橋本健志, 杉村 靖: 汚泥肥料中の水銀測定 — 分解方法の改良 —, 肥料研究報告, **1**, 60~66 (2008)
- 2) 阿部文浩, 橋本健志, 引地典雄: 汚泥肥料中の水銀測定 — 共同試験成績 —, 肥料研究報告, **1**, 67~73 (2008)
- 3) 清水 昭, 岡田かおり, 橋本健志, 井手康人, 廣井利明: 肥料中の水銀測定 — 改良分解法の適用範囲

拡大一, 肥料研究報告, 2, 12~17 (2009)

(5) **水銀試験法フローシート** 肥料中の水銀試験法のフローシートを次に示す。

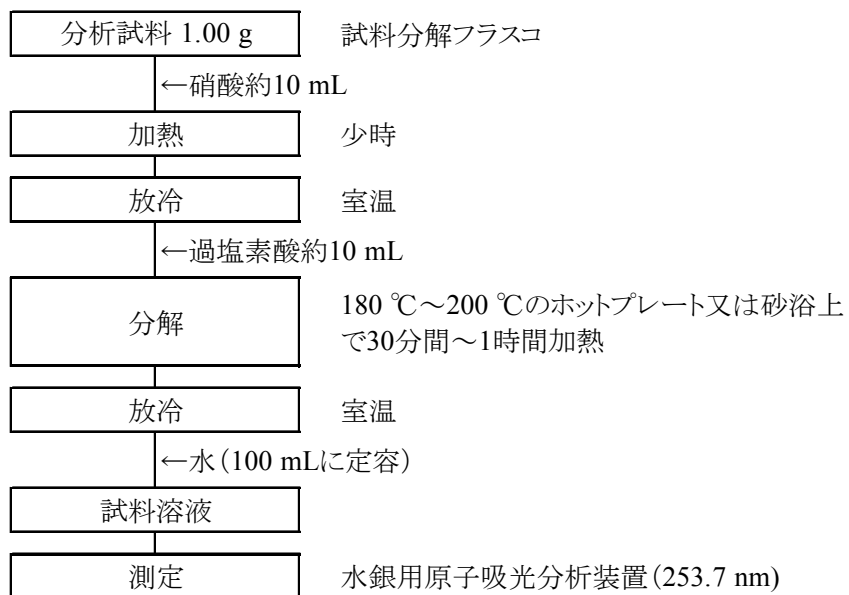


図 肥料中の水銀試験法フローシート

5.1.b 還元気化原子吸光法(液状の汚泥肥料)

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料に適用する。

分析試料を硝酸一過酸化水素で前処理した後、溶液中の水銀(Ⅱ)を塩化すず(Ⅱ)で還元する。この溶液に通気し、発生する水銀蒸気による原子吸光を波長 253.7 nm で測定し、分析試料中の水銀(Hg)を求める。試験法の性能は備考 4 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- d) 硫酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- e) 塩化すず(Ⅱ)溶液: JIS K 8136 に規定する塩化すず(Ⅱ)二水和物⁽¹⁾ 10 g に硫酸(1+20) 60 mL を加え、かき混ぜながら加熱して溶かす。放冷後、水を加えて 100 mL とする。
- f) L-システイン溶液: 純度 98.0 % (質量分率) 以上の L-システイン(HSCH₂CH(NH₂)COOH) 10 mg に水 100 mL 及び硝酸 2 mL を加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- g) 水銀標準液(Hg 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな水銀標準液(Hg 0.1 mg/mL)。
- h) 水銀標準液(Hg 10 µg/mL)⁽²⁾⁽³⁾: 水銀標準液(Hg 0.1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで L-システイン溶液を加える。
- i) 水銀標準液(Hg 0.1 µg/mL)⁽²⁾⁽⁴⁾: 水銀標準液(Hg 10 µg/mL) の一定量を L-システイン溶液で希釈し、水銀標準液(Hg 0.1 µg/mL) を調製する。

注(1) 水銀分析用、有害金属測定用等水銀含有量の少ない試薬を用いる。

(2) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 冷蔵庫で保存し、調製後 4 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(4) 冷蔵庫で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)の水銀標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな水銀標準液(Hg 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用水銀標準液を調製することもできる。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 原子吸光分析装置又は水銀用原子吸光分析装置
- b) 光源部: 水銀中空陰極ランプ又は水銀ランプ
- c) 圧力容器分解装置: 密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解をおこなうことができ次の要件を満たすもの。
 - 1) 分解装置本体: マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。

- 2) **排気システム**: 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。
- 3) **密閉容器**: 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。
- c) **遠心分離機**: 約 $1700 \times g$ で遠心分離可能なもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- 分析試料 20.0 g ⁽⁵⁾をはかりとり、密閉容器に入れる。
- 硝酸 2.5 mL 、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。
- 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁶⁾。
- $240 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分以上強熱⁽⁶⁾して分解する⁽⁷⁾。
- 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁸⁾ 50 mL に移す。
- 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁸⁾ 50 mL にとる。
- 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁹⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- 空試験として、別の密閉容器を用いて **b) ~ g)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(5) 水分含有量から換算して分析試料採取量 20.0 g 中の固形分含有量は 0.5 g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らす。

(6) マイクロ波分解装置条件例: 0 min (室温) $\rightarrow 10 \text{ min}$ ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow 20 \text{ min}$ ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow 40 \text{ min}$ (室温), 初期出力 1400 W

(7) 分解液が着色するなど有機物の残存が認められる場合は**(4.1) b) ~ c)**の操作を再び行う。

(8) ポリプロピレン製等の容器で測定に影響しないもの。

(9) 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 2. (4.1)の操作は、**5.2.c**、**5.3.c**、**5.4.c**、**5.5.e**、**5.6.c**の**(4.1)**と同様の操作である。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0121 に規定する冷蒸気方式原子吸光法により行う。具体的な測定操作は、使用する原子吸光分析装置の操作方法に従う。水銀用原子吸光分析装置を用いた測定の一例を次に示す。

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: 253.7 nm

b) 検量線の作成

- 水銀標準液($\text{Hg } 0.1 \text{ } \mu\text{g/mL}$) $0.4 \text{ mL} \sim 10 \text{ mL}$ を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで水を加える。この液 5 mL をそれぞれの還元容器に入れ、検量線用水銀標準液とする。
- 別の還元容器に水 5 mL を入れ、検量線用空試験液とする。
- 還元容器を水銀用原子吸光分析装置に連結し、硫酸(1+1)及び塩化すず(II)溶液を導入し、空気を循環させる。
- 波長 253.7 nm の指示値を読み取る。
- 検量線用水銀標準液及び検量線用空試験液の水銀量(μg)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 5 mL をそれぞれの還元容器に入れ、b) 3)～4)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 空試験溶液 5 mL を還元容器に入れ、b) 2)～4)と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線から水銀量(μg)を求め、分析試料中の水銀(Hg)を算出する。

備考 3. c) 2) の補正方法に換え、空試験における水銀量を求めて分析試料中の水銀(Hg)を補正してもよい。

備考 4. 真度評価のため、液状の工業汚泥肥料 2 点及び汚泥発酵肥料 6 点を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、現物中の水銀(Hg)として 0.2 mg/kg～0.4 mg/kg、0.01 mg/kg～0.09 mg/kg 及び 0.7 μg/kg～7 μg/kg の濃度レベルでの平均回収率は 100.0 %～109.1 %、99.0 %～114.6 %及び 100.4 %～113.4 %であった。

精度の評価のための、2 種類の液状汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は現物あたり 0.2 μg/kg 程度である。

表 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (mg/kg)	$s_r^{3)}$ (mg/kg)	$RSD_r^{4)}$ (%)	$s_{I(T)}^{5)}$ (mg/kg)	$RSD_{I(T)}^{6)}$ (%)
汚泥発酵肥料1	5	0.0577	0.0009	1.5	0.0014	2.5
汚泥発酵肥料2	5	0.0142	0.0002	1.7	0.0003	2.2

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

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

参考文献

- 1) 八木寿治: ICP 質量分析計(ICP-MS)及び還元気化原子吸光光度計(CV-AAS)による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, 8, 26~37 (2015)

(5) **水銀試験法フローシート** 液状汚泥肥料中の水銀試験法のフローシートを次に示す。

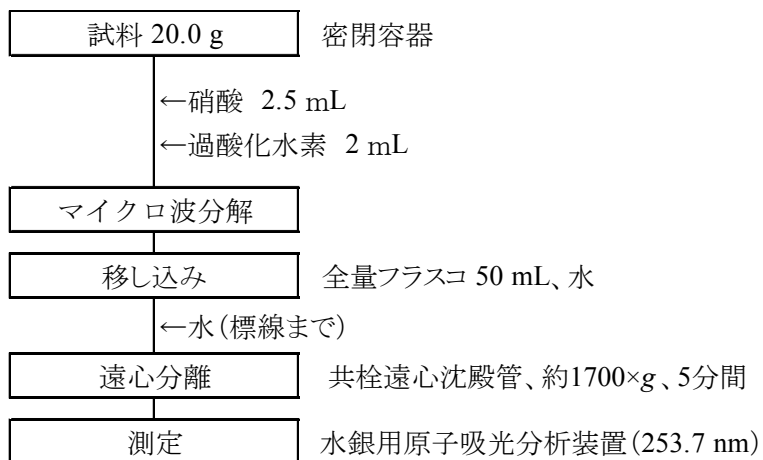


図 液状汚泥肥料中の水銀試験法フローシート

5.2 ひ素

5.2.a 水素化物発生原子吸光法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。

分析試料を硝酸－硫酸－過塩素酸で前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えて水素化ひ素を発生させ、アルゴンガスで加熱吸収セルに導き、ひ素による原子吸光を波長 193.7 nm で測定し、分析試料中のひ素(As)を求める。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 A3 の水。
- b) **硝酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) **硫酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) **過塩素酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- e) **塩酸**: JIS K 8180 に規定するひ素分析用若しくは有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- f) **よう化カリウム溶液**⁽¹⁾: JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 20 g を水に溶かして 100 mL とする。
- g) **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。
- h) **テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液**⁽¹⁾: 原子吸光分析用のテトラヒドロほう酸ナトリウム(NaBH₄) 10 g を水酸化ナトリウム溶液(4 g/L)に溶かして 1000 mL とする。
- i) **ひ素標準液(As 0.1 mg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 0.1 mg/mL)。
- j) **ひ素標準液(As 1 µg/mL)**⁽²⁾⁽³⁾: ひ素標準原液(0.1 mg/mL)の一定量を塩酸(1+100)で正確に希釈し、ひ素標準液(As 1 µg/mL)を調製する。
- k) **ひ素標準液(As 0.1 µg/mL)**⁽²⁾⁽⁴⁾: ひ素標準液(As 1 µg/mL)の一定量を塩酸(1+100)で希釈し、ひ素標準液(As 0.1 µg/mL)を調製する。

注 (1) よう化カリウム溶液及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は、使用する装置によって異なる。

- (2) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。
- (3) 冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- (4) 冷蔵庫で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)のひ素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用ひ素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) **原子吸光分析装置**: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置に、水素化物発生装置、次の部品等を連結する。また、水素化物発生装置が内蔵されている原子吸光分析装置を用いることができる。
 - 1) **光源部**: ひ素中空陰極ランプ又はひ素高輝度ランプ。
 - 2) **原子化部**: 加熱吸収セル⁽⁵⁾
 - 3) **ガス**: 加熱吸収セル加熱用ガス
 - 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) 水素化物発生装置：JIS K 0121 に規定するバッチ式又は連続式水素化物発生装置。連続式水素化物発生装置には、試料溶液、塩酸、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の他によう化カリウム溶液をオンラインで導入する方式がある。

1) **アルゴン：**JIS K 1105 に規定するアルゴン 2 級又は同等品。

c) ホットプレート又は砂浴：ホットプレートは表面温度 350 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 300 °C 以上にできるようにしたもの。

注(5) セルの加熱には電氣的に加熱する方式とフレームで加熱する方式がある。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g～2.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL に入れる。
- b) 硝酸約 10 mL 及び硫酸約 5 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、一夜放置する。
- c) 170 °C～220 °C のホットプレート又は砂浴上で穏やかに 30 分間以上加熱し、泡が生じなくなった後、ホットプレート又は砂浴の温度を 300 °C 以上にして窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まるまで加熱する⁽⁶⁾⁽⁷⁾。
- d) 放冷後、過塩素酸約 5 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、300 °C 以上のホットプレート又は砂浴上で 2～3 時間加熱して分解する⁽⁸⁾。
- f) 時計皿をずらし⁽⁹⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて液量が 2 mL 以下になるまで濃縮する⁽¹⁰⁾。
- g) 放冷後、塩酸(1+10)約 5 mL 及び水約 20 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、穏やかに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移し、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(6) 硝酸が残存しない状態での加熱は硫酸による有機物の炭化(分解)が始まる。この状態では As^{5+} は As^{3+} に還元されて揮散するおそれがあるため、窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まったら速やかに加熱を止める。

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

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

(9) 時計皿を外してもかまわない。

(10) 硝酸が存在すると水素化ヒ素の発生が阻害されるので、十分に硫酸の白煙を発生させて硝酸を除去する。

備考 2. (4.1) の操作は、5.2.b 及び 5.5.c の (4.1) と同様の操作である。ただし、5.5.c の (4.1) a) の操作の分析試料の採取量は 1.00 g である。

備考 3. (4.1) b) の操作において分析試料が固結する場合は、必要に応じて予め少量の水で分析試料を潤す。

(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、使用する原子吸光分析装置の操作方法に従う。なお、連続式水素化物発生装置の測定操作の二例を次に示す。

(4.2.1) **測定(A)**：よう化カリウム溶液を加えた後放置する方法

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：193.7 nm

b) **検量線の作成**

- 1) ひ素標準液(As 0.1 µg/mL) 2.5 mL～10 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとる。
- 2) 塩酸 5 mL 及びよう化カリウム溶液 5 mL を加えて約 15 分間放置した後、標線まで水を加え、5 ng/mL～20 ng/mL の検量線用ひ素標準液とする。
- 3) 別の全量フラスコ 50 mL について、2) の操作を行って検量線用空試験液とする。
- 4) アルゴンを流しながら、各段階の検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液をそれぞれ導入し、更に塩酸(1+1)及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液を水素化物発生装置に導入し、水素化ひ素を発生させる。
- 5) 発生した水素化ひ素と廃液を分離した後、水素化ひ素を含む気体を加熱吸収セルに導入し、波長 193.7 nm の指示値を読み取る。
- 6) 検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液のひ素濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液の一定量を全量フラスコ 50 mL にとり、b) 2) 及び b) 4)～5) と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 空試験溶液の一定量を全量フラスコ 50 mL にとり、b) 2) 及び b) 4)～5) と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線からひ素量を求め、分析試料中のひ素(As)を算出する。

(4.2.2) **測定(B)**：オンラインでよう化カリウム溶液を導入する方法

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：193.7 nm

b) **検量線の作成**

- 1) ひ素標準液(As 0.1 µg/mL) 5 mL～25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線まで水を加え、10 ng/mL～50 ng/mL の検量線用ひ素標準液とする。なお、水を検量線用空試験液とする。
- 2) アルゴンを流しながら、各段階の検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液をそれぞれ導入し、更によう化カリウム溶液、塩酸(1+1)及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液を水素化物発生装置に導入し、水素化ひ素を発生させる。
- 3) 発生した水素化ひ素と廃液を分離した後、水素化ひ素を含む気体を加熱吸収セルに導入し、波長 193.7 nm の指示値を読み取る。
- 4) 検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液のひ素濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液の一定量を全量フラスコ 50 mL にとり、標線まで水を加え、b) 2)～3) と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 空試験溶液の一定量を全量フラスコ 50 mL にとり、標線まで水を加え、b) 2)～3) と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。

3) 検量線からひ素量を求め、分析試料中のひ素(As)を算出する。

備考 4. 鉄、ニッケル、コバルトはそれぞれひ素の5、10、80倍量程度を超えて共存すると水素化ひ素の発生を阻害する。しかし、よう化カリウム溶液の添加又は導入によって、1000倍量の鉄が共存する場合でも水素化ひ素の発生を除去できる。

備考 5. c)2)の補正方法に換え、空試験におけるひ素量を求めて分析試料中のひ素(As)を補正してもよい。

備考 6. 工業汚泥肥料、汚泥発酵肥料(3点)及びし尿汚泥肥料を用いて回収試験を実施した結果、ひ素(As)として50 mg/kg及び5 mg/kgの濃度レベルでの回収率は94.6%~100.6%及び99.9%~103.3%であった。また、加工鉱さいりん酸肥料、大豆油かす、なたね油かす、化成肥料及び硫酸加里苦土肥料を用いて回収試験を実施した結果、50 mg/kg及び5 mg/kgの濃度レベルでの回収率は98.5%~109.8%及び103.5%~108.6%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。

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0.1 mg/kg程度である。

表1 ひ素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

試料の種類	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	RSD_r ³⁾ (%)	RSD_R ⁴⁾ (%)
下水汚泥肥料	11	6.42	3.5	10.7
し尿汚泥肥料	10	4.62	4.9	7.0
工業汚泥肥料	12	0.632	5.7	19.7
焼成汚泥肥料	12	5.08	4.1	9.5
汚泥発酵肥料	10	1.23	6.1	11.4

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 (n =試験室数×試料数(2))

3) 併行相対標準偏差

4) 室間再現相対標準偏差

表2 肥料認証標準物質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 p ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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-B-10	8	2.39	0.09	3.7	0.11	4.4	0.18	7.3
FAMIC-B-10	11	2.88	0.12	4.2	0.17	6.0	0.25	8.7
FAMIC-C-12	8	21.6	0.3	1.5	0.7	3.1	1.4	6.6

1) 還元気化原子吸光法を実施して解析に用いられた試験室数

2) 平均値(試験室数(p)×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) 浅尾直紀, 石田有希恵, 井塚進次郎, 齊木雅一: 汚泥肥料中のひ素測定 ー分解方法の改良ー, 肥料研究報告, **1**, 74~81 (2008)
- 2) 浅尾直紀, 井塚進次郎, 引地典雄: 汚泥肥料中のひ素測定 ー共同試験成績ー, 肥料研究報告, **1**, 82~89 (2008)
- 3) 杉村 靖, 浅尾直紀, 井塚進次郎: 肥料中のひ素測定 ー改良分解法の適用範囲拡大ー, 肥料研究報告, **2**, 18~24 (2009)

(5) **ひ素試験法フローシート** 肥料中のひ素試験法のフローシートを次に示す。

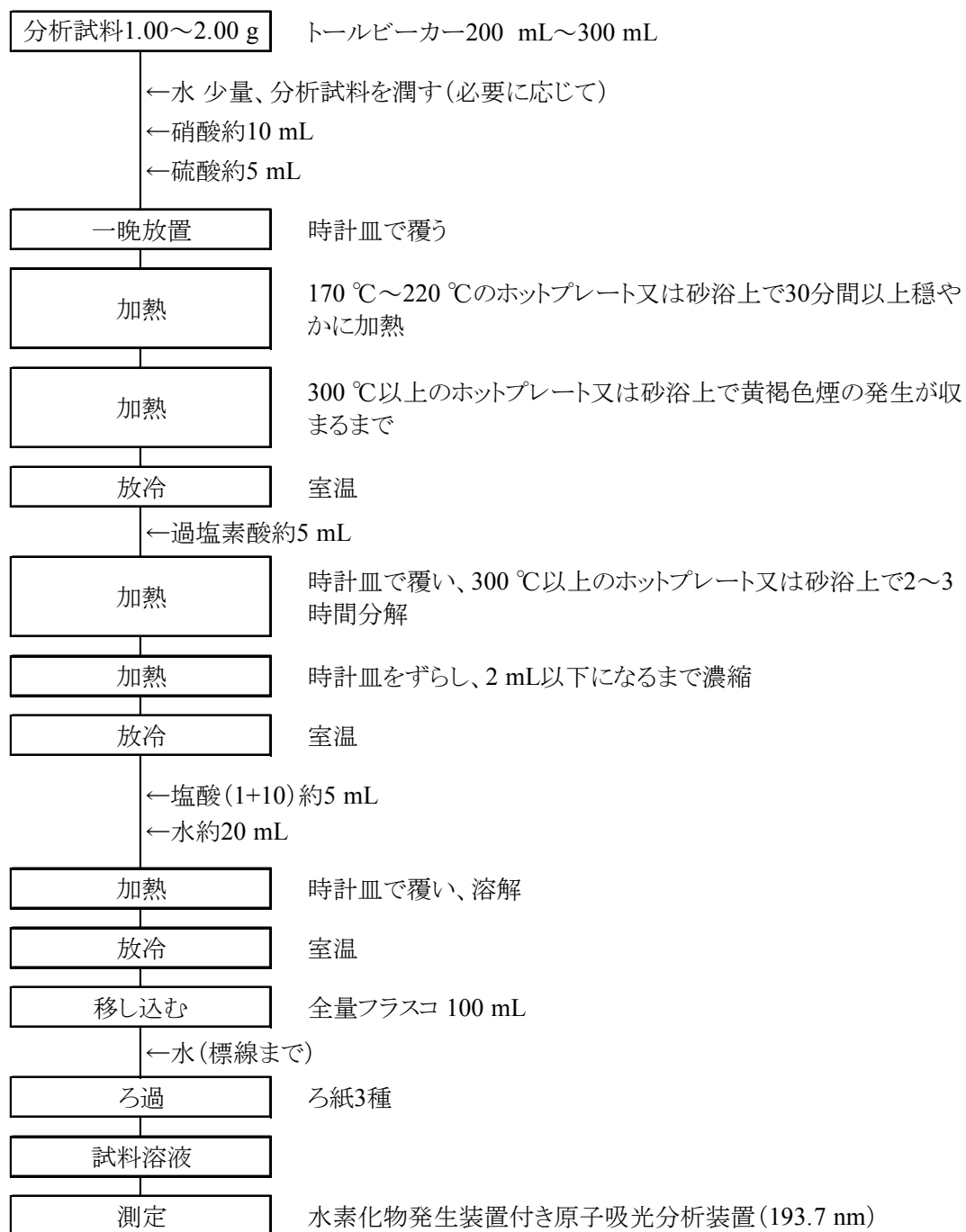


図 肥料中のひ素試験法フローシート

5.2.b ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法

(1) 概要

この試験法は硫黄及びその化合物以外の肥料に適用する。

分析試料を硝酸－硫酸－過塩素酸で前処理した後、その一定量を水素化ひ素発生瓶にとり塩酸酸性下でよう化カリウム溶液、塩化すず溶液、亜鉛を順次加え水素化ひ素を発生させ、ピリジン中のジエチルジチオカルバミン酸銀と反応させる。その発色液であるジエチルジチオカルバミン酸銀溶液の吸光度を波長 510 nm 又は 519 nm で測定し、分析試料中のひ素(As)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) **硝酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) **硫酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) **過塩素酸**: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- e) **塩酸**: JIS K 8180 に規定するひ素分析用若しくは有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- f) **よう化カリウム溶液**: JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 20 g を水に溶かして 100 mL とする。
- g) **塩化すず(Ⅱ)溶液**: JIS K 8136 に規定する塩化すず(Ⅱ)二水和物 15 g を塩酸(1+1)100 mL に溶かしたのち、JIS K 8580 に規定する少量の粒状すずを加えて着色瓶に貯蔵する。
- h) **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。
- i) **亜鉛**: JIS K 8012 に規定するひ素分析用又は同等の品質の試薬。(粒径 1 mm～1.5 mm)
- j) **酢酸鉛ガラス綿**: ガラス綿を JIS K 8374 に規定する酢酸鉛(Ⅱ)三水和物 10 g を水に溶かして 100 mL とした溶液で潤したのち風乾したもの。
- k) **ジエチルジチオカルバミン酸銀溶液**: JIS K 9512 に規定する N,N-ジエチルジチオカルバミド酸銀 0.5 g を JIS K 8777 に規定するピリジン 100 mL に溶かして冷暗所に貯蔵する。
- l) **ひ素標準液(As 0.1 mg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 0.1 mg/mL)。
- m) **ひ素標準液(As 1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾**: ひ素標準液(As 0.1 mg/mL)の一定量を塩酸(1+100)で正確に希釈し、ひ素標準液(1 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。

(2) 冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)のひ素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用ひ素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) **水素化ひ素発生装置**: JIS K 0102 の 61.1 に示された水素化ひ素発生装置又はこれと同等の装置
- b) **分光光度計**: JIS K 0115 に規定する分光光度計。
- c) **ホットプレート又は砂浴**: ホットプレートは表面温度 350 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 300 °C 以上にできるようにしたもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g～2.00 g をはかりとり、トールビーカー200 mL～300 mL に入れる。
- b) 硝酸約 10 mL 及び硫酸約 5 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、一夜放置する。
- c) 170 °C～220 °Cのホットプレート又は砂浴上で穏やかに 30 分間以上加熱し、泡が生じなくなった後、ホットプレート又は砂浴の温度を 300 °C以上にして窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まるまで加熱する⁽³⁾⁽⁴⁾。
- d) 放冷後、過塩素酸約 5 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、300 °C以上のホットプレート又は砂浴上で 2～3 時間加熱して分解する⁽⁵⁾。
- 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液量が 2 mL 以下になるまで濃縮する⁽⁷⁾。
- g) 放冷後、塩酸(1+10)約 5 mL 及び水約 20 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、穏やかに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移し、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(3) 硝酸が残存しない状態での加熱は硫酸による有機物の炭化(分解)が始まる。この状態では As^{+5} は As^{+3} に還元されて揮散するおそれがあるため、窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まったら速やかに加熱を止める。

- (4) 過塩素酸による有機物の酸化反応は極めて急激で爆発的に進行する。このため、危険のないように硝酸による有機物の分解を十分に行ってから過塩素酸を添加する。
- (5) 過塩素酸白煙が発生したとき、溶液に黒褐色、褐色等の着色が認められる場合は直ちに加熱を止め、放冷後、硝酸を加え、再び加熱して残存する有機物を分解する。
- (6) 時計皿を外してもかまわない。
- (7) 硝酸が存在すると水素化ひ素の発生が阻害されるので、硫酸の白煙を十分に発生させて硝酸を除去する。

備考 2. (4.1)の操作は、5.2.a の(4.1)と同様の操作である。

備考 3. (4.1)b)の操作において分析試料が固結する場合は、必要に応じて予め少量の水で分析試料を潤す。

(4.2) 反応 反応は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(Asとして 1 µg～20 µg 相当量、液量は 40 mL 以下)をとり、水素化ひ素発生瓶に入れる。
- b) 水を加えて液量を約 40 mL とする。
- c) 塩酸が 10 mL 相当量になるよう塩酸を加える。
- d) よう化カリウム溶液約 2 mL を加え、振り混ぜて数分間放置する。
- e) 塩化すず(Ⅱ)溶液約 1 mL を加え、振り混ぜて約 10 分間放置する⁽⁸⁾。
- f) 水素化ひ素発生瓶、あらかじめ酢酸鉛ガラス綿を軽く詰めたガラス導管及びジエチルジチオカルバミン酸銀溶液 5 mL を連結し⁽⁹⁾、亜鉛 2.5 g を水素化ひ素発生瓶に手早く投入する。
- g) 常温(15 °C～25 °C)で約 45 分間放置し、発生した水素化ひ素をジエチルジチオカルバミン酸銀溶液に

吸収させて発色させる。

- h)** 空試験溶液の一定量を取り、水素化ひ素発生瓶に入れ、**b)～g)**と同様に操作して発生した水素化ひ素をジエチルジチオカルバミン酸銀溶液に吸収させて発色させる。

注(8) 鉄を多量に含有する場合は、**e)**の操作に代えてアスコルビン酸 1 g 及び塩化すず(Ⅱ)溶液 2 mL を加え、振り混ぜて約 10 分間放置する。

- (9)** 水素化ひ素発生瓶、ガラス導管、水素化ひ素吸尿管は気密性を保つため、すり合わせ部分にシリコングリース等を少量塗布する。

(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、使用する分光光度計の操作方法に従う。

- 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：510 nm 又は 519 nm

b) 検量線の作成

- 1) ひ素標準液(1 µg/mL)2.5 mL～20 mL を水素化ひ素発生瓶に段階的にとる。
- 2) **(4.2)b)～g)**と同様の操作を行って反応させる。
- 3) 別の水素化ひ素発生瓶について、**2)**と同様の操作を行った時のジエチルジチオカルバミン酸銀溶液を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ひ素標準液のジエチルジチオカルバミン酸銀溶液の波長 510 nm の吸光度を測定する。
- 5) 検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液のひ素濃度と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) **(4.2)g)**のジエチルジチオカルバミン酸銀溶液について、**b)4)**と同様の操作を行って吸光度を測定する。
- 2) **(4.2)h)**のジエチルジチオカルバミン酸銀溶液について、**b)4)**と同様の操作を行って吸光度を測定し、試料溶液について得た吸光度を補正する。
- 3) 検量線からひ素量を求め、分析試料中のひ素(As)を算出する。

備考 4. **c)2)**の補正方法に換え、空試験におけるひ素量を求めて分析試料中のひ素(As)を補正してもよい。

参考文献

- 1) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法, p.270～273, 養賢堂, 東京(1988)

(5) ひ素試験法フローシート 肥料中のひ素試験法のフローシートを次に示す。

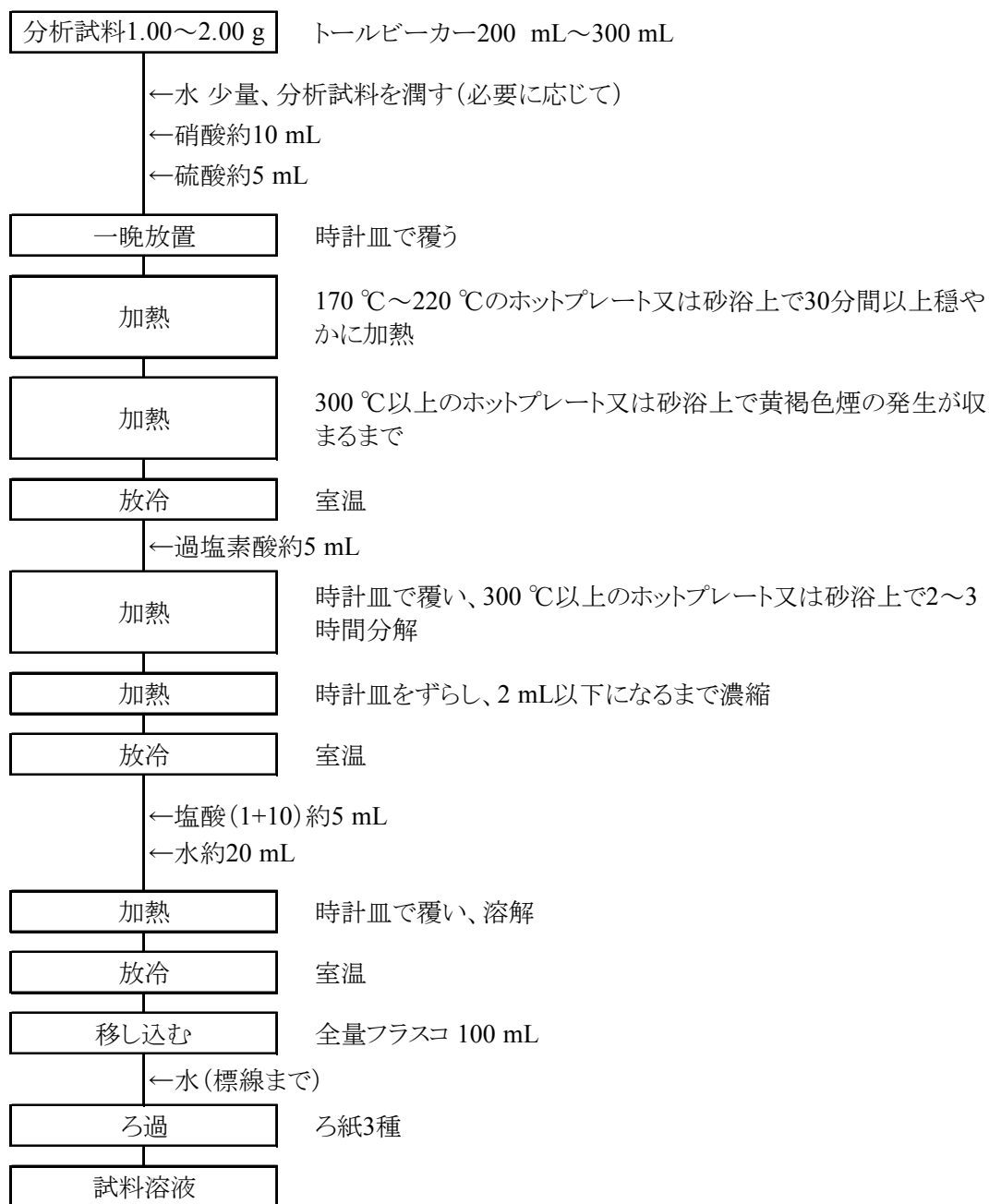


図 肥料中のひ素試験法フローシート(1)
(試料溶液の調製)

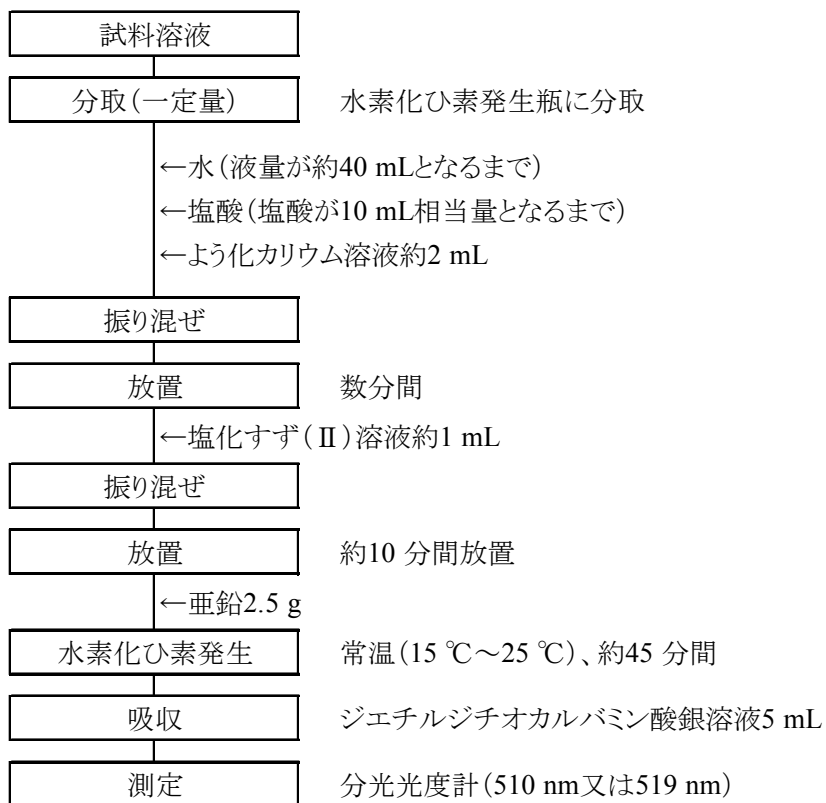


図 肥料中のひ素試験法フローシート(2)
(測定操作)

5.2.c ICP 質量分析法(液状の汚泥肥料)

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料に適用する。

分析試料に硝酸一過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱抽出し、内標準元素を加えた後、ICP 質量分析装置(ICP-MS)に導入し、ひ素及び内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、ひ素の指示値と内標準元素の指示値との比を求め、分析試料中のひ素(As)を求める。なお、この試験法の性能は備考4に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する 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) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬。
- d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)。
- f) ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)を調製する。
- g) レニウム標準液(Re 1 mg/mL)⁽⁴⁾: 国家計量標準にトレーサブルなレニウム標準液(Re 1 mg/mL)。
- h) レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾: レニウム標準液(Re 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)を調製する。
- i) ひ素標準液(As 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 0.1 mg/mL)。
- j) ひ素標準液(As 5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ひ素標準液(As 0.1 mg/mL) 5 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- k) 検量線用ひ素標準液(As 1 ng/mL~100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ひ素標準液(As 5 µg/mL) 0.02 mL~2 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- l) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)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) 冷暗所で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- (3) 保存する場合は、ひ素を含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。
- (4) 鉛を同時に測定する場合に使用する。
- (5) 調製する容量の 1/10 容量の内標準液を加える。

備考 1. (2)のひ素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用ひ素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) ICP 質量分析装置 JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析装置。
 - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.995 %以上のアルゴンガス

- b) 圧力容器分解装置:** 密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解をおこなうことができ次の要件を満たすもの。
- 1) **分解装置本体:** マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。
 - 2) **排気システム:** 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。
 - 3) **密閉容器:** 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。
- c) 遠心分離機:** 約 $1700 \times g$ で遠心分離可能なもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 $20.0 \text{ g}^{(6)}$ をはかりとり、密閉容器に入れる。
- b) 硝酸 2.5 mL 、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。
- c) 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁷⁾。
- d) $240 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分以上強熱⁽⁷⁾して分解する⁽⁸⁾。
- e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL に移す。
- f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽¹⁰⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- h) 空試験として、別の密閉容器を用いて **b) ~ g)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(6) 水分含有量から換算して分析試料採取量 20.0 g 中の固形分含有量は 0.5 g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らす。

(7) マイクロ波分解装置条件例: 0 min (室温) $\rightarrow 10 \text{ min}$ ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow 20 \text{ min}$ ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow 40 \text{ min}$ (室温), 初期出力 1400 W

(8) 分解液が着色するなど有機物の残存が認められる場合、(4.1) **b) ~ d)** の操作を繰り返す。

(9) ポリプロピレン製等の容器で測定に影響しないもの。

(10) 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 2. (4.1) の操作は、5.1.b の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(内標準法)は、JIS K 0133 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 質量分析装置の操作方法による。

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

ひ素: モニターイオン (m/z): 75

ロジウム: モニターイオン (m/z): 103

- b) 検量線の作成**

- 1) 検量線用ひ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、測定対象元素と内標準元素のそれぞれのモニターイオンにおけるイオンカウント値の比を読み取る。
- 2) 測定対象元素の濃度とイオンカウント値の比との関係から検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(ひ素として 0.05 μg ~5 μg 相当量)を全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- 2) 内標準液 5 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- 3) b) 1)と同様に操作してイオンカウント値の比を読み取る。
- 4) 空試験溶液のを 1)~3)と同様に操作し、試料溶液について得たイオンカウント値の比を補正する。
- 5) 検量線からひ素量を求め、分析試料中のひ素(As)を算出する。

備考 3. c) 4)の補正方法に換え、空試験におけるひ素量を求めて分析試料中のひ素(As)を補正してもよい。

備考 4. 真度評価のため、液状の工業汚泥肥料 2 点及び汚泥発酵肥料 6 点を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、現物中のひ素(As)として 1 mg/kg~9 mg/kg、0.1 mg/kg~0.9 mg/kg 及び 0.02 mg/kg~0.04 mg/kg の濃度レベルでの平均回収率は 85.0 %~105.9 %、90.6 %~108.5 %及び 95.0 %であった。

精度の評価のための、2 種類の液状汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 3 μg /kg 程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 T 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⁾ (%)
汚泥発酵肥料1	5	1.43	0.07	4.6	0.07	4.8
汚泥発酵肥料2	5	0.341	0.017	5.0	0.017	5.0

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 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

備考 5. ICP-MS 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カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)及びひ素標準液(As 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)の一定量を混合し、硝酸(1+19)で希釈して混合標準液(Cd 0.5 μg /mL、Pb 5 μg /mL、Ni 5 μg /mL、Cr 5 μg /mL、As 5 μg /mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾を調製する。混合標準液を 0.02 mL~2 mL を全量フラスコ⁽⁹⁾ 100 mL に段階的にとり、内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 μg /mL)及びレニウム標準液(Re 0.1 μg /mL)をそれぞれ 10 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加え、表 2 の濃度範囲の検量線用混合標準液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾を調製する。表 2 の測定条件で(4.2)b)~c)と同様に操作し、分析試料中の各元素濃度を算出する。

表2 検量線用混合標準液の調製濃度及びモニターイオン

試験項目名	測定対象物質(元素)		内標準物質(元素) ¹⁾	
	元素の濃度 (ng/mL)	モニターイオン (<i>m/z</i>)	元素の濃度 (ng/mL)	モニターイオン (<i>m/z</i>)
ヒ素	As 1~100	75	Rh 10	103
カドミウム	Cd 0.1~10	111, 114	Rh 10	103
ニッケル	Ni 1~100	60, 58	Rh 10	103
クロム	Cr 1~100	53, 52, 50	Rh 10	103
鉛	Pb 1~100	208, 206, 207	Re 10	187

1) Rh: ロジウム、Re: レニウム

備考 6. 定量に先だって ICP 質量分析計による定性分析を行うことにより、測定対象元素及び内標準元素の測定質量数に対する妨害の有無と程度を推定することができる。干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。ただし、ヒ素の測定では質量数の変更はできない。スペクトル干渉を低減する手法として JIS K0133 の磁場形二重収束質量分析計又はコリジョンリアクションセルを用いることができる。

参考文献

- 1) 八木寿治: ICP 質量分析計(ICP-MS)及び還元気化原子吸光光度計(CV-AAS)による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, **8**, 26~37 (2015)

- (5) **ヒ素試験法フローシート** 液状汚泥肥料中のヒ素試験法のフローシートを次に示す。

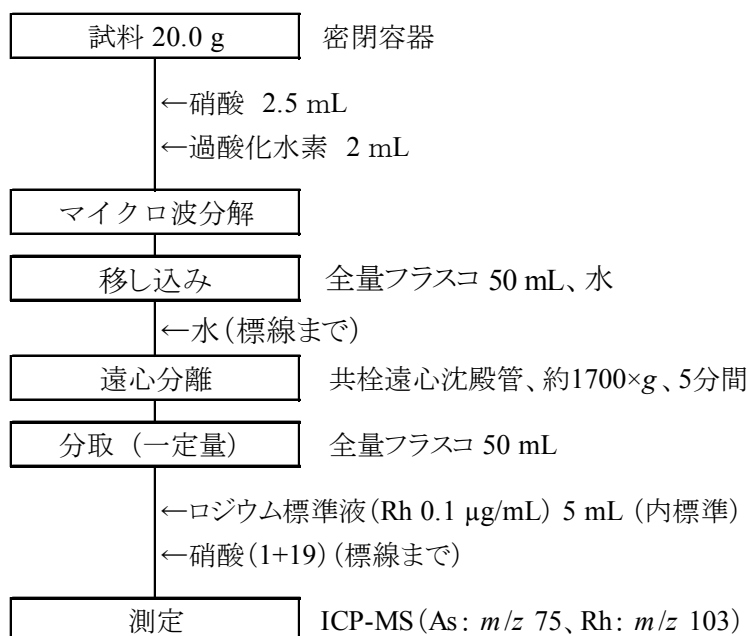


図 液状汚泥肥料中のヒ素試験法フローシート

5.3 カドミウム

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。

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、カドミウムによる原子吸光を波長 228.8 nm で測定し、分析試料中のカドミウム(Cd)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) **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) **カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL)。
- e) **カドミウム標準液(Cd 10 µg/mL)**: カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) **検量線用カドミウム標準液(Cd 0.05 µg/mL~0.5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾**: カドミウム標準液(Cd 10 µg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL 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⁾⁽²⁾**: 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。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2) のカドミウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カドミウム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) **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⁽³⁾機能を有するもの。
 - 1) **光源部**: カドミウム中空陰極ランプ(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、ガス量及びけいい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °Cにできるようにする。

注(3) 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 5.00 g をはかりとり、トールビーカー200 mL～300 mL 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、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、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(4) 炭化操作例：煙が出なくなるまで約 250 °Cで加熱する。

(5) 強熱時間例：8～16 時間

(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)** の操作で全量フラスコ 100 mL 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 2. 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 3. **(4.1)** の操作は、**4.9.1.a** の**(4.1)**と同様の操作である。

(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：228.8 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用カドミ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 228.8 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カドミウム標準液及び検量線用空試験液のカドミ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⁽⁸⁾を **b) 1)**と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 空試験溶液を **b) 1)**と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線からカドミウム量を求め、分析試料中のカドミウム(Cd)を算出する。

注(8) 試料溶液中のカドミウム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 4. **c) 2)**の補正方法に換えて、空試験におけるカドミウム量を求めて分析試料中のカドミウム(Cd)を補

正してもよい。

備考 5. 工業汚泥肥料及び汚泥発酵肥料(5 点)を用いて回収試験を実施した結果、5 mg/kg 及び 0.5 mg/kg の濃度レベルでの回収率は 97.5 %~99.2 %及び 96.7 %~99.7 %であった。

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

なお、この試験法の定量下限は 0.1 mg/kg 程度である。

表1 カドミウム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

試料の種類	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	RSD_r ³⁾ (%)	RSD_R ⁴⁾ (%)
下水汚泥肥料a	10	1.50	5.5	6.4
下水汚泥肥料b	10	3.35	1.2	4.2
汚泥発酵肥料a	10	1.96	1.0	4.4
汚泥発酵肥料b	11	3.81	1.9	3.2
汚泥発酵肥料c	10	1.80	3.5	4.9

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 (n =試験室数×試料数(2))

3) 併行相対標準偏差

4) 室間相対標準偏差

参考文献

- 1) 榊原良成, 松崎 学, 天野忠雄: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 ー分解方法の改良ー, 肥料研究報告, **1**, 41~49 (2008)
- 2) 榊原良成, 松崎 学: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 ー共同試験成績ー, 肥料研究報告, **1**, 50~59 (2008)
- 3) 顯谷久典, 竹葉佳己: 焼成汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロム測定 ー無機質肥料の分解法の適用ー, 肥料研究報告, **3**, 30~42 (2010)

(5) カドミウム試験法フローシート 肥料中のカドミウム試験法のフローシートを次に示す。

分析試料 5.00 g	トールビーカー 200 mL~300 mL
炭化	穏やかに加熱
灰化	450 °C±5 °Cで強熱
放冷	室温
	←水 少量
	←硝酸約 10 mL
	←塩酸約 30 mL
加熱	時計皿で覆い、分解
加熱	時計皿をずらし、酸の除去
放冷	室温
	←塩酸(1+5) 約25 mL~50 mL
加熱	時計皿で覆い、溶解
放冷	室温
移し込み	全量フラスコ 100 mL~200 mL、水
	←水(標線まで)
ろ過	ろ紙3種
測定	原子吸光分析装置(228.8 nm)

図 肥料中のカドミウム試験法フローシート

5.3.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。

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(以下 ICP-OES)に導入し、カドミウムによる発光を波長 228.802 nm で測定し、分析試料中のカドミウム(Cd)を求める。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 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) カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL)。
- e) カドミウム標準液(Cd 0.25 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾: カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL)一定量を塩酸(1+23)で希釈し、カドミウム標準液(Cd 0.25 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。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)のカドミウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カドミウム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) 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に保持できるもの。
- 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 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL 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⁽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、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、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(3) 炭化操作例：煙が出なくなるまで約 250 °C で加熱する。

(4) 強熱時間例：8～16 時間

(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)** の操作で全量フラスコ 100 mL 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 2. 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 3. (4.1) の操作は、4.9.1.a の(4.1)と同様の操作である。

(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：228.802 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 個の全量フラスコ 10 mL にとる。

2) カドミウム標準液(0.25 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 228.802 nm の指示値を読み取る。

5) 空試験溶液 5 mL を全量フラスコ 10 mL 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、添加したカドミウム濃度と補正した指示値との検量線を作成する。

7) 検量線の切片からカドミウム量を求め、分析試料中のカドミウム(Cd)を算出する。

備考 4. c)5)の補正方法に換えて、空試験におけるカドミウム量を求めて分析試料中のカドミウム(Cd)を補正してもよい。

備考 5. 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 5** を参照のこと。

備考 6. 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 :0.003 mg/kg～3.32 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 $y = -0.03 + 1.009x$ であり、その相関係数(r)は 0.996 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 0.8%～4.1%である。

なお、この試験法の定量下限は 0.2 mg/kg 程度である。

参考文献

- 1) 恵智正宏, 井上智江, 田端 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 発光分析装置の適用, 肥料研究報告, 4, 30~35 (2011)

(5) **カドミウム試験法フローシート** 肥料中のカドミウム試験法のフローシートを次に示す。

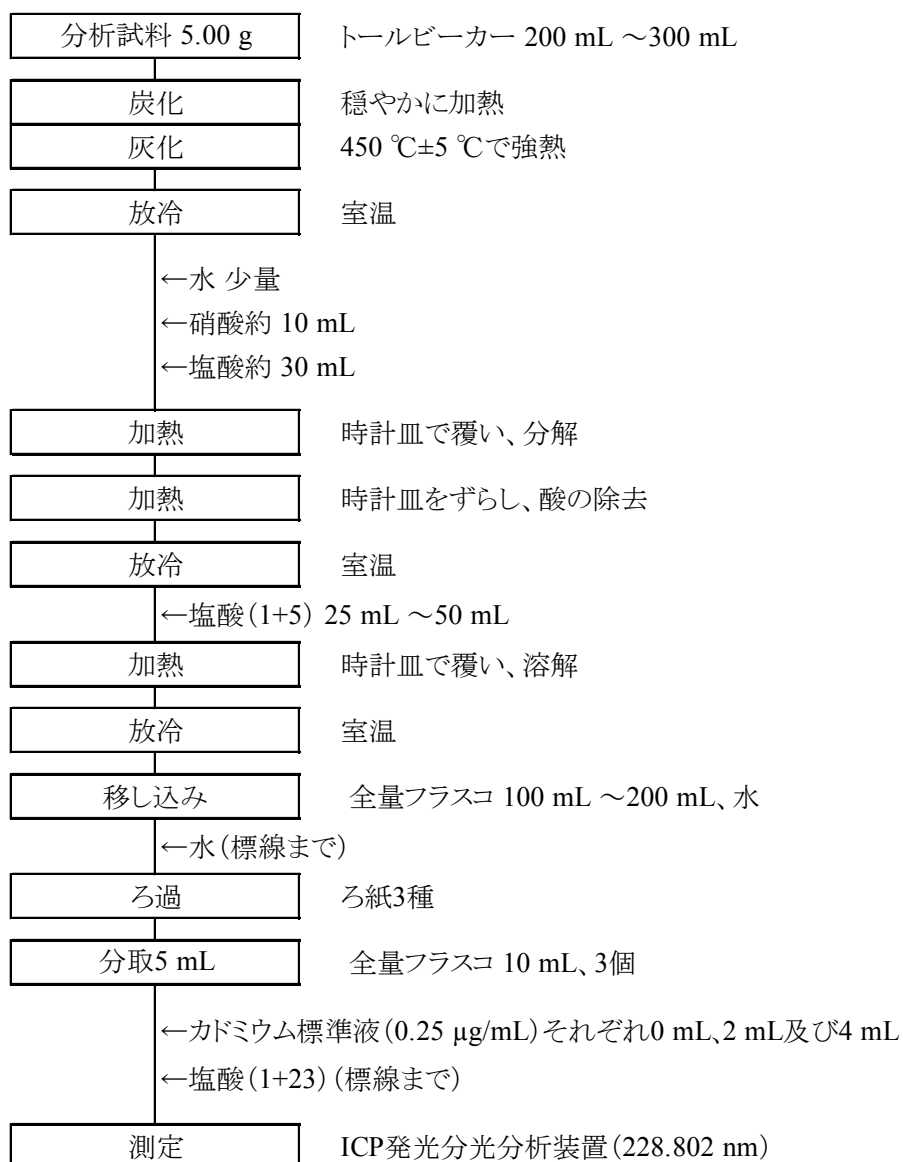


図 肥料中のカドミウム試験法フローシート

5.3.c ICP 質量分析法(液状の汚泥肥料)

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料に適用する。

分析試料に硝酸一過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱抽出し、内標準元素を加えた後、ICP 質量分析装置(ICP-MS)に導入し、カドミウム及び内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、カドミウムの指示値と内標準元素の指示値との比を求め、分析試料中のカドミウム(Cd)を求める。なお、この試験法の性能は備考4に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する 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) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬。
- d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)。
- f) ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)を調製する。
- g) レニウム標準液(Re 1 mg/mL)⁽⁴⁾: 国家計量標準にトレーサブルなレニウム標準液(Re 1 mg/mL)。
- h) レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾: レニウム標準液(Re 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)を調製する。
- i) カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL)。
- j) カドミウム標準液(Cd 0.5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: カドミウム標準液(Cd 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、カドミウム標準液(Cd 0.5 µg/mL)を調製する。
- k) 検量線用カドミウム標準液(Cd 0.1 ng/mL~100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: カドミウム標準液(Cd 0.5 µg/mL)の 0.02 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- l) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)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) 冷暗所で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(3) 保存する場合は、カドミウムを含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。

(4) 鉛を同時に測定する場合に使用する。

(5) 調製する容量の 1/10 容量の内標準液を加える。

備考 1. (2) のカドミウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カドミウム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) ICP 質量分析装置 JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析装置。

- 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.995 %以上のアルゴンガス

b) 圧力容器分解装置：密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解をおこなうことができ次の要件を満たすもの。

- 1) **分解装置本体：**マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。
- 2) **排気システム：**耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。
- 3) **密閉容器：**微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。

c) 遠心分離機：約 $1700 \times g$ で遠心分離可能なもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 $20.0 \text{ g}^{(6)}$ をはかりとり、密閉容器に入れる。
- b) 硝酸 2.5 mL 、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。
- c) 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁷⁾。
- d) $240 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分以上強熱⁽⁷⁾して分解する⁽⁸⁾。
- e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL に移す。
- f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽¹⁰⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- h) 空試験として、別の密閉容器を用いて **b) ~ g)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(6) 水分含有量から換算して分析試料採取量 20.0 g 中の固形分含有量は 0.5 g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らす。

(7) マイクロ波分解装置条件例： 0 min (室温) $\rightarrow 10 \text{ min}$ ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow 20 \text{ min}$ ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow 40 \text{ min}$ (室温)、初期出力 1400 W

(8) 分解液が着色するなど有機物の残存が認められる場合は(4.1) **b) ~ d)** の操作を繰り返す。

(9) ポリプロピレン製等の容器で測定に影響しないもの。

(10) 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 2. (4.1) の操作は、5.1.b の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(内標準法)は、JIS K 0133 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 質量分析装置の操作方法による。

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

カドミウム: モニターイオン (m/z): $111, 114$

ロジウム: モニターイオン (m/z): 103

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用カドミ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、測定対象元素と内標準元素のそれぞれのモニターイオンにおけるイオンカウント値の比を読み取る。
- 2) 測定対象元素の濃度とイオンカウント値の比との関係から検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(カドミウムとして 0.005 µg~0.5 µg 相当量)を全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- 2) 内標準液 5 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- 3) b) 1)と同様に操作してイオンカウント値の比を読み取る。
- 4) 空試験溶液を 1)~3)と同様に操作し、試料溶液について得たイオンカウント値の比を補正する。
- 5) 検量線からカドミウム量を求め、分析試料中のカドミウム(Cd)を算出する。

備考 3. c) 4)の補正方法に換え、空試験におけるカドミウム量を求めて分析試料中のカドミウム(Cd)を補正してもよい。

備考 4. 真度評価のため、液状の工業汚泥肥料 2 点及び汚泥発酵肥料 6 点を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、現物中のカドミウム(Cd)として 0.1 mg/kg~0.9 mg/kg、0.01 mg/kg~0.09 mg/kg 及び 2 µg/kg~4 µg/kg の濃度レベルでの平均回収率は 89.4 %~108.5 %、91.0 %~112.0 %及び 96.3 %~108.5 %であった。

精度の評価のための、2 種類の液状汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.2 µg /kg 程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (mg/kg)	$s_r^{3)}$	$RSD_r^{4)}$	$s_{I(T)}^{5)}$	$RSD_{I(T)}^{6)}$
			(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)
汚泥発酵肥料1	5	0.139	0.007	5.1	0.010	7.0
汚泥発酵肥料2	5	0.0360	0.0011	3.2	0.0020	5.6

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 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

備考 5. ICP-MS では多元素同時測定が可能である。その場合は、**5.2.c 備考 5**を参照のこと。

備考 6. 定量に先だって ICP 質量分析計による定性分析を行うことにより、測定対象元素及び内標準元素の測定質量数に対する妨害の有無と程度を推定することができる。干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。ただし、ひ素の測定では質量数の変更はできない。スペクトル干渉を低減する手法として JIS K0133 の磁場形二重収束質量分析計又はコリジョンリアクションセルを用いることができる。

参考文献

- 1) 八木寿治: ICP 質量分析計(ICP-MS)及び還元気化原子吸光光度計(CV-AAS)による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, **8**, 26~37 (2015)

(5) カドミウム試験法フローシート 液状汚泥肥料中のカドミウム試験法のフローシートを次に示す。

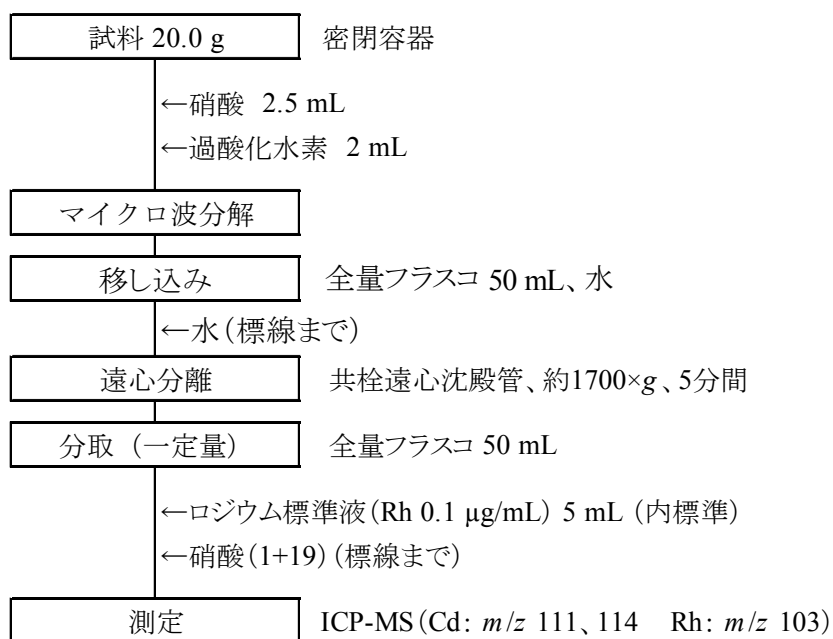


図 液状汚泥肥料中のカドミウム試験法フローシート

5.3.d ICP 質量分析法

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料を除く汚泥肥料に適用する。

分析試料に硝酸一過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱抽出し、内標準元素を加えた後、ICP 質量分析計(ICP-MS)に導入し、カドミウム及び内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、カドミウムの指示値と内標準元素の指示値との比を求め、分析試料中のカドミウム(Cd)を求める。なお、この試験法の性能は備考3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) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬。
- d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)。
- f) ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)を調製する。
- g) カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL)。
- h) カドミウム標準液(Cd 0.5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: カドミウム標準液(Cd 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、カドミウム標準液(Cd 0.5 µg/mL)を調製する。
- i) 検量線用カドミウム標準液(Cd 0.1 ng/mL~100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: カドミウム標準液(Cd 0.5 µg/mL)の0.02 mL~20 mLを全量フラスコ 100 mLに段階的にとり、内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mLを加え⁽⁴⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- j) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL) 10 mLを全量フラスコ 100 mLにとり⁽⁴⁾、標線まで硝酸(1+19)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) 冷暗所で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(3) 保存する場合は、カドミウムを含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。

(4) 調製する容量の 1/10 容量の内標準液を加える。

備考 1. (2)のカドミウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カドミウム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) ICP 質量分析計 JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析計。
 - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.995 %以上のアルゴンガス。
- b) 圧力容器分解装置: 密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解をおこなうことができ次の要件を満たすもの。
 - 1) 分解装置本体: マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温

度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。

- 2) **排気システム**: 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。
- 3) **密閉容器**: 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。
- c) **遠心分離機**: 約 1700×g で遠心分離可能なもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 0.20 g をはかりとり、密閉容器に入れる。
- b) 硝酸 2.5 mL、過酸化水素 2 mL を徐々に加える⁽⁵⁾。
- c) 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁶⁾。
- d) 240 °C±5 °C で 10 分以上強熱⁽⁶⁾して分解する⁽⁷⁾。
- e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁸⁾ 50 mL に移す。
- f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁸⁾ 50 mL にとる。
- g) 遠心力約 1700×g で約 5 分間遠心分離し⁽⁹⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- h) 空試験として、別の密閉容器を用いて b)～g) の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(5) 一週間放置するとよい。

- (6) マイクロ波分解装置条件例: 0 min (室温)→10min (240 °C)→20 min (240 °C)→40 min (室温), 初期出力 1400 W
- (7) 分解液が着色するなど有機物の残存が認められる場合は(4.1)b)～d)の操作を繰り返す。
- (8) ポリプロピレン製の容器で測定に影響しないもの。
- (9) 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×g 程度となる。

(4.2) **測定** 測定(内標準法)は、JIS K 0133 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 質量分析計の操作方法による。

- a) **ICP 質量分析計の測定条件** ICP 質量分析計の測定条件は、以下を参考にして設定する。
カドミウム: モニターイオン(m/z): 111
ロジウム: モニターイオン(m/z): 103
- b) **検量線の作成**
 - 1) 検量線用カドミ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、測定対象元素と内標準元素のそれぞれのモニターイオンにおけるイオンカウント値の比を読み取る。
 - 2) 測定対象元素の濃度とイオンカウント値の比との関係から検量線を作成する。
- c) **試料の測定**
 - 1) 試料溶液の一定量(カドミウムとして 0.005 µg～0.5 µg 相当量)を全量フラスコ⁽⁸⁾ 50 mL にとる。
 - 2) 内標準液 5 mL を加え⁽⁴⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
 - 3) b) 1)と同様に操作してイオンカウント値の比を読み取る。

- 4) 空試験溶液を 1)～3)と同様に操作し、試料溶液について得たイオンカウント値の比を補正する。
5) 検量線からカドミウム量を求め、分析試料中のカドミウム(Cd)を算出する。

備考 2. c)4)の補正方法に換え、空試験におけるカドミウム量を求めて分析試料中のカドミウム(Cd)を補正してもよい。

備考 3. 真度の評価のため、汚泥肥料(26点)を用いて ICP 質量分析計の測定値(x_i :0.18 mg/kg～3.02 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 $y=0.0402+1.01x$ であり、その相関係数(r)は 0.997であった。

精度の評価のための、2種類の汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.1 mg/kg(質量分率)程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (mg/kg)	$s_r^{3)}$	$RSD_r^{4)}$	$s_{I(T)}^{5)}$	$RSD_{I(T)}^{6)}$
			(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)
汚泥発酵肥料1	5	0.263	0.022	8.5	0.031	11.7
汚泥発酵肥料2	5	2.39	0.04	1.6	0.10	4.1

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 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

備考 4. 定量に先だって ICP 質量分析計による定性分析を行うことにより、測定対象元素及び内標準元素の測定質量数に対する妨害の有無と程度を推定することができる。干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。スペクトル干渉を低減する手法として JIS K0133 の磁場形二重収束質量分析計又はコリジョンリアクションセルを用いることができる。

(5) **カドミウム試験法フローシート** 固形汚泥肥料中のカドミウム試験法のフローシートを次に示す。

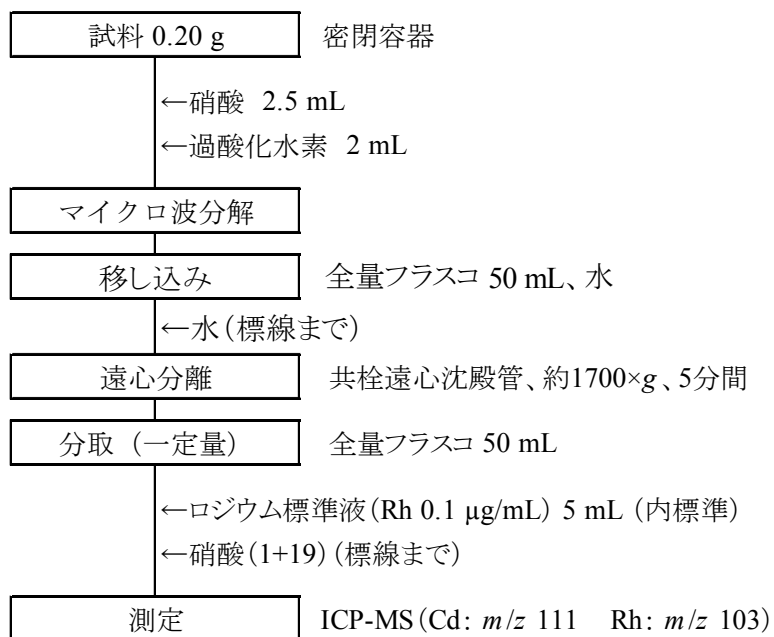


図 固形汚泥肥料中のカドミウム試験法フローシート

5.4 ニッケル

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。

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、ニッケルによる原子吸光を波長 232.0 nm で測定し、分析試料中のニッケル(Ni)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) **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) **ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL)。
- e) **検量線用ニッケル標準液(Ni 0.5 µg/mL~5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾**: ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL 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⁾⁽²⁾**: 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。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)のニッケル標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用ニッケル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) **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⁽³⁾機能を有するもの。
 - 1) **光源部**: ニッケル中空陰極ランプ(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(3) 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 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL 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、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、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(4) 炭化操作例：煙が出なくなるまで約 250 °Cで加熱する。

(5) 強熱時間例：8～16 時間

(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) の操作で全量フラスコ 100 mL 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 2. 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 3. (4.1) の操作は、4.9.1.a の(4.1)と同様の操作である。

(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：232.0 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用ニッケル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 232.0 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用ニッケル標準液及び検量線用空試験液のニッケル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⁽⁸⁾を b) 1) と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 空試験溶液を b) 1) と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線からニッケル量を求め、分析試料中のニッケル(Ni)を算出する。

注(8) 試料溶液中のニッケル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 4. c) 2) の補正方法に換えて、空試験におけるニッケル量を求めて分析試料中のニッケル(Ni)を補正してもよい。

備考 5. 工業汚泥肥料及び汚泥発酵肥料(5 点)を用いて回収試験を実施した結果、300 mg/kg 及び 30

mg/kg の濃度レベルでの回収率は 98.5 %~100.3 %及び 97.1 %~99.9 %であった。

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

なお、この試験法の定量下限は 1 mg/kg 程度である。

表1 ニッケル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

試料の種類	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	RSD_r ³⁾ (%)	RSD_R ⁴⁾ (%)
下水汚泥肥料a	11	56.9	1.1	4.6
下水汚泥肥料b	11	21.8	2.2	3.9
汚泥発酵肥料a	11	28.9	1.3	6.4
汚泥発酵肥料b	11	28.5	1.8	4.4
汚泥発酵肥料c	12	58.3	1.6	4.4

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 (n =試験室数×試料数(2))

3) 併行相対標準偏差

4) 室間相対標準偏差

参考文献

- 1) 榊原良成, 松崎 学, 天野忠雄: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 ー分解方法の改良ー, 肥料研究報告, **1**, 41~49 (2008)
- 2) 榊原良成, 松崎 学: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 ー共同試験成績ー, 肥料研究報告, **1**, 50~59 (2008)
- 3) 顯谷久典, 竹葉佳己: 焼成汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロム測定 ー無機質肥料の分解法の適用ー, 肥料研究報告, **3**, 30~42 (2010)

(5) ニッケル試験法フローシート 肥料中のニッケル試験法のフローシートを次に示す。

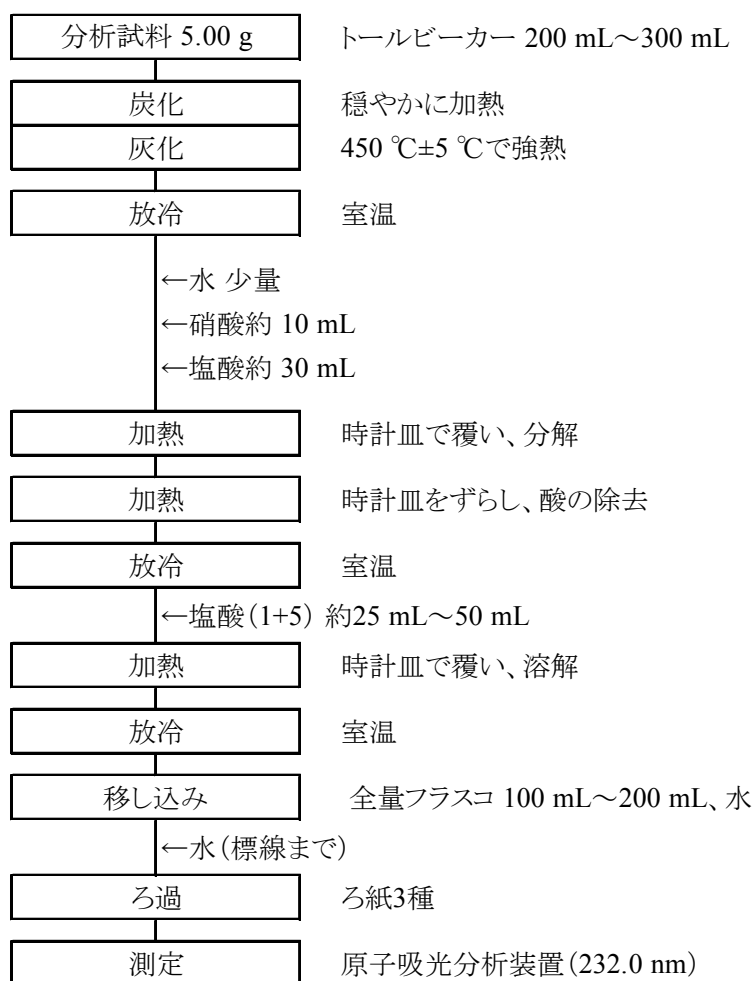


図 肥料中のニッケル試験法フローシート

5.4.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。

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(以下 ICP-OES)に導入し、ニッケルによる発光を波長 231.604 nm で測定し、分析試料中のニッケル(Ni)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) 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) ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL)。
- e) ニッケル標準液(Ni 2.5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾: ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL)一定量を塩酸(1+23)で希釈し、ニッケル標準液(Ni 2.5 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。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)のニッケル標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用ニッケル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) 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に保持できるもの。
- 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 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL~300 mL 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、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL~200 mL に移し、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(3) 炭化操作例：煙が出なくなるまで約 250 °C で加熱する。

(4) 強熱時間例：8～16 時間

(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)** の操作で全量フラスコ 100 mL 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 1. 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 2. (4.1) の操作は、4.9.1.a の(4.1)と同様の操作である。

(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：231.604 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 個の全量フラスコ 10 mL にとる。

2) ニッケル標準液(2.5 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 231.604 nm の指示値を読み取る。

5) 空試験溶液 5 mL を全量フラスコ 10 mL 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、添加したニッケル濃度と補正した指示値との検量線を作成する。

7) 検量線の切片からニッケル量を求め、分析試料中のニッケル(Ni)濃度を算出する。

備考 3. c) 5) の補正方法に換えて、空試験におけるニッケル量を求めて分析試料中のニッケル(Ni)を補正してもよい。

備考 4. 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 5** を参照のこと。

備考 5. 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 : 8.4 mg/kg～129 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 $y = -0.96 + 1.010x$ 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 1.0%～2.6%である。

なお、この試験法の定量下限は 8 mg/kg 程度である。

参考文献

- 1) 恵智正宏, 井上智江, 田端 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 発光分析装置の適用, 肥料研究報告, 4, 30~35 (2011)

- (5) ニッケル試験法フローシート 肥料中のニッケル試験法のフローシートを次に示す。

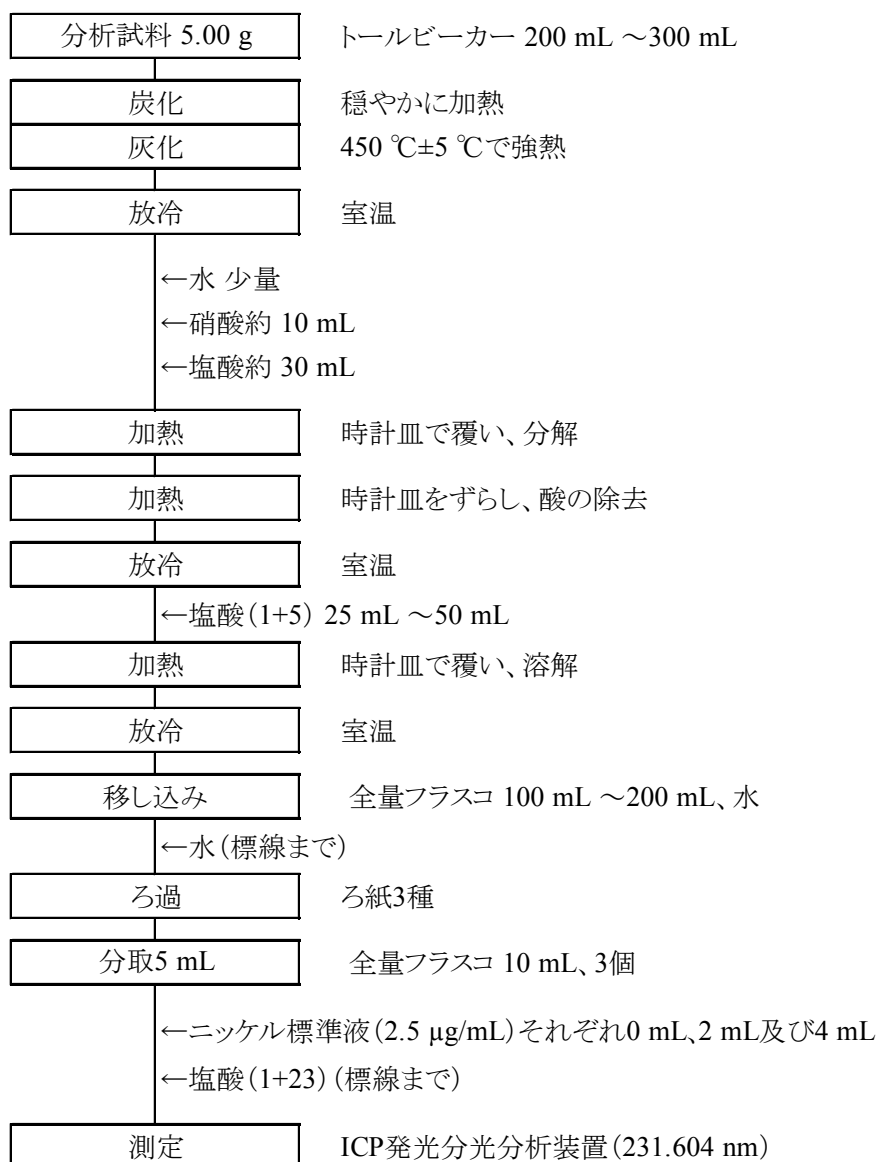


図 肥料中のニッケル試験法フローシート

5.4.c ICP 質量分析法(液状の汚泥肥料)

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料に適用する。

分析試料に硝酸一過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱抽出し、内標準元素を加えた後、ICP 質量分析装置(ICP-MS)に導入し、ニッケル及び内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、ニッケルの指示値と内標準元素の指示値との比を求め、分析試料中のニッケル(Ni)を求める。なお、この試験法の性能は備考4に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する 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) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬。
- d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)。
- f) ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)を調製する。
- g) レニウム標準液(Re 1 mg/mL)⁽⁴⁾: 国家計量標準にトレーサブルなレニウム標準液(Re 1 mg/mL)。
- h) レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾: レニウム標準液(Re 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)を調製する。
- i) ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL)。
- j) ニッケル標準液(Ni 5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL) 5 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- k) 検量線用ニッケル標準液(Ni 1 ng/mL~100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ニッケル標準液(Ni 5 µg/mL) 0.02 mL~2 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- l) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)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) 冷暗所で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- (3) 保存する場合は、ニッケルを含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。
- (4) 鉛を同時に測定する場合に使用する。
- (5) 調製する容量の 1/10 容量の内標準液を加える。

備考 1. (2)のニッケル標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用ニッケル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) ICP 質量分析装置 JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析装置。
 - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.995 %以上のアルゴンガス

- b) 圧力容器分解装置：** 密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解をおこなうことができ次の要件を満たすもの。
- 1) **分解装置本体：** マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。
 - 2) **排気システム：** 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。
 - 3) **密閉容器：** 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。
- c) 遠心分離機：** 約 $1700 \times g$ で遠心分離可能なもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 $20.0 \text{ g}^{(6)}$ をはかりとり、密閉容器に入れる。
- b) 硝酸 2.5 mL 、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。
- c) 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁷⁾。
- d) $240 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分以上強熱⁽⁷⁾して分解する⁽⁸⁾。
- e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL に移す。
- f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽¹⁰⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- h) 空試験として、別の密閉容器を用いて **b) ~ g)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(6) 水分含有量から換算して分析試料採取量 20.0 g 中の固形分含有量は 0.5 g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らす。

(7) マイクロ波分解装置条件例： 0 min (室温) $\rightarrow 10 \text{ min}$ ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow 20 \text{ min}$ ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow 40 \text{ min}$ (室温)、初期出力 1400 W

(8) 分解液が着色するなど有機物の残存が認められる場合は(4.1) **b) ~ d)** の操作を繰り返す。

(9) ポリプロピレン製の容器で測定に影響しないもの。

(10) 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 2. (4.1) の操作は、5.1.b の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(内標準法)は、JIS K 0133 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 質量分析装置の操作方法による。

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

ニッケル：モニターイオン (m/z) : $60, 58$

ロジウム：モニターイオン (m/z) : 103

- b) 検量線の作成**

- 1) 検量線用ニッケル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、測定対象元素と内標準元素のそれぞれのモニターイオンにおけるイオンカウント値の比を読み取る。
- 2) 測定対象元素の濃度とイオンカウント値の比との関係から検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(ニッケルとして 0.05 μg ~5 μg 相当量)を全量フラスコ⁹⁾ 50 mL にとる。
- 2) 内標準液 5 mL を加え⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- 3) b) 1)と同様に操作してイオンカウント値の比を読み取る。
- 4) 空試験溶液を 1)~3)と同様に操作し、試料溶液について得たイオンカウント値の比を補正する。
- 5) 検量線からニッケル量を求め、分析試料中のニッケル(Ni)を算出する。

備考 3. c) 4)の補正方法に換え、空試験におけるニッケル量を求めて分析試料中のニッケル(Ni)を補正してもよい。

備考 4. 真度評価のため、液状の工業汚泥肥料 2 点及び汚泥発酵肥料 6 点を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、現物中のニッケル(Ni)として 10 mg/kg~60 mg/kg、1 mg/kg~9 mg/kg 及び 0.1 mg/kg~0.9 mg/kg の濃度レベルでの平均回収率は 89.6 %~99.2 %、91.5 %~114.7 %及び 96.1 %~103.7 %であった。

精度の評価のための、2 種類の液状汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 6 μg /kg 程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 T 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⁾ (%)
汚泥発酵肥料1	5	8.60	0.44	5.1	0.61	7.0
汚泥発酵肥料2	5	2.04	0.13	6.1	0.13	6.4

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 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

備考 5. ICP - MS では多元素同時測定が可能である。**5.2.c 備考 5**を参照のこと。

備考 6. 定量に先だって ICP 質量分析計による定性分析を行うことにより、測定対象元素及び内標準元素の測定質量数に対する妨害の有無と程度を推定することができる。干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。ただし、ひ素の測定では質量数の変更はできない。スペクトル干渉を低減する手法として JIS K0133 の磁場形二重収束質量分析計又はコリジョンリアクションセルを用いることができる。

参考文献

- 1) 八木寿治: ICP 質量分析計(ICP-MS)及び還元気化原子吸光光度計(CV-AAS)による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, 8, 26~37 (2015)

(5) ニッケル試験法フローシート 液状汚泥肥料中のニッケル試験法のフローシートを次に示す。

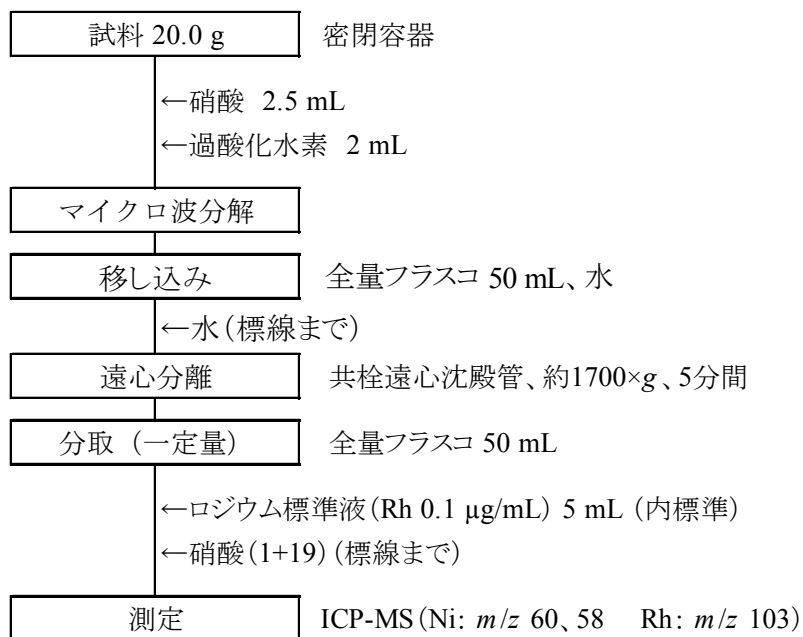


図 液状汚泥肥料中のニッケル試験法フローシート

5.5 クロム

5.5.a フレーム原子吸光法(有機物を含む肥料)

(1) 概要

この試験法は有機物を含む肥料に適用する。

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、クロムによる原子吸光を波長 357.9 nm 又は 359.3 nm で測定し、分析試料中のクロム(Cr)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) 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⁽¹⁾: JIS K 8783 に規定する二硫酸カリウム 100 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- e) クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)。
- f) 検量線用クロム標準液(Cr 0.5 µg/mL~5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾: クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え⁽³⁾、更に標線まで塩酸(1+23)を加える。
- g) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾: 干渉抑制剤溶液約 50 mL⁽³⁾を全量フラスコ 500 mL にとり、標線まで f) の操作で使用した塩酸(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) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(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)のクロム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用クロム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) 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⁽⁴⁾機能を有するもの。
 - 1) 光源部: クロム中空陰極ランプ(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(4) 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 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL 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、硝酸約 10 mL 及び塩酸 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⁽⁷⁾、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⁽⁸⁾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、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、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(5) 炭化操作例：煙が出なくなるまで約 250 °Cで加熱する。

(6) 強熱時間例：8～16 時間

(7) 時計皿を外してもかまわない。

(8) 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) の操作で全量フラスコ 100 mL 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 2. (4.1) の操作は、4.9.1.a の(4.1)と同様の操作である。

(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：357.9 nm 又は 359.3 nm⁽⁹⁾

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用クロム標準液及び検量線用空試験液をフレーム⁽¹⁰⁾中に噴霧し、波長 357.9 nm 又は 359.3 nm⁽⁹⁾の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用クロム標準液及び検量線用空試験液のクロ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 25 mL⁽¹¹⁾を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え⁽³⁾、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) 空試験溶液を 1)～2) 及び b) 1)と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 5) 検量線からクロム量を求め、分析試料中のクロム(Cr)を算出する。

- 注(9)** ゼーマン分裂補正方式でバックグラウンド補正する場合は、分析線波長としては 359.3 nm が推奨されている。
- (10) 少燃料のアセチレン-空気フレイムを用いる。また、アセチレン-酸化二窒素フレイムを用いることもできる。
- (11) 試料溶液中のクロム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、分取量を少なくする。

備考 3. アセチレン-空気フレイムにおいて多燃料フレイムにすると感度は高くなるが、鉄、ニッケル等共存物質の干渉も大きくなる。

アセチレン-酸化二窒素フレイムではこれらの干渉はほとんど影響しない。

備考 4. c)4)の補正方法に換え、空試験におけるクロム量を求めて分析試料中のクロム(Cr)を補正してもよい。

備考 5. 工業汚泥肥料及び汚泥発酵肥料(5点)を用いて回収試験を実施した結果、500 mg/kg 及び 50 mg/kg の濃度レベルでの回収率は 97.5%~100.0%及び 95.9%~101.9%であった。

また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表1に示す。

なお、この試験法の定量下限は 1 mg/kg 程度である。

表1 クロム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

試料の種類	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	RSD_r ³⁾ (%)	RSD_R ⁴⁾ (%)
下水汚泥肥料a	12	33.6	5.3	15.6
下水汚泥肥料b	12	26.3	4.9	18.7
汚泥発酵肥料a	11	41.3	2.1	11.0
汚泥発酵肥料b	12	30.2	5.5	13.8
汚泥発酵肥料c	12	85.0	6.4	12.5

1) 解析に用いた試験室数

3) 併行相対標準偏差

2) 平均値 (n =試験室数×試料数(3))

4) 室間相対標準偏差

参考文献

- 1) 榊原良成, 松崎 学, 天野忠雄: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 - 分解方法の改良 -, 肥料研究報告, **1**, 41~49 (2008)
- 2) 榊原良成, 松崎 学: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 - 共同試験成績 -, 肥料研究報告, **1**, 50~59 (2008)
- 3) 榊原良成, 井上智江: 汚泥肥料中のクロム試験法の妥当性確認 - 測定操作の評価 -, 肥料研究報告, **2**, 130~136 (2009)

(5) クロム試験法フローシート 有機物を含む肥料中のクロム試験法のフローシートを次に示す。

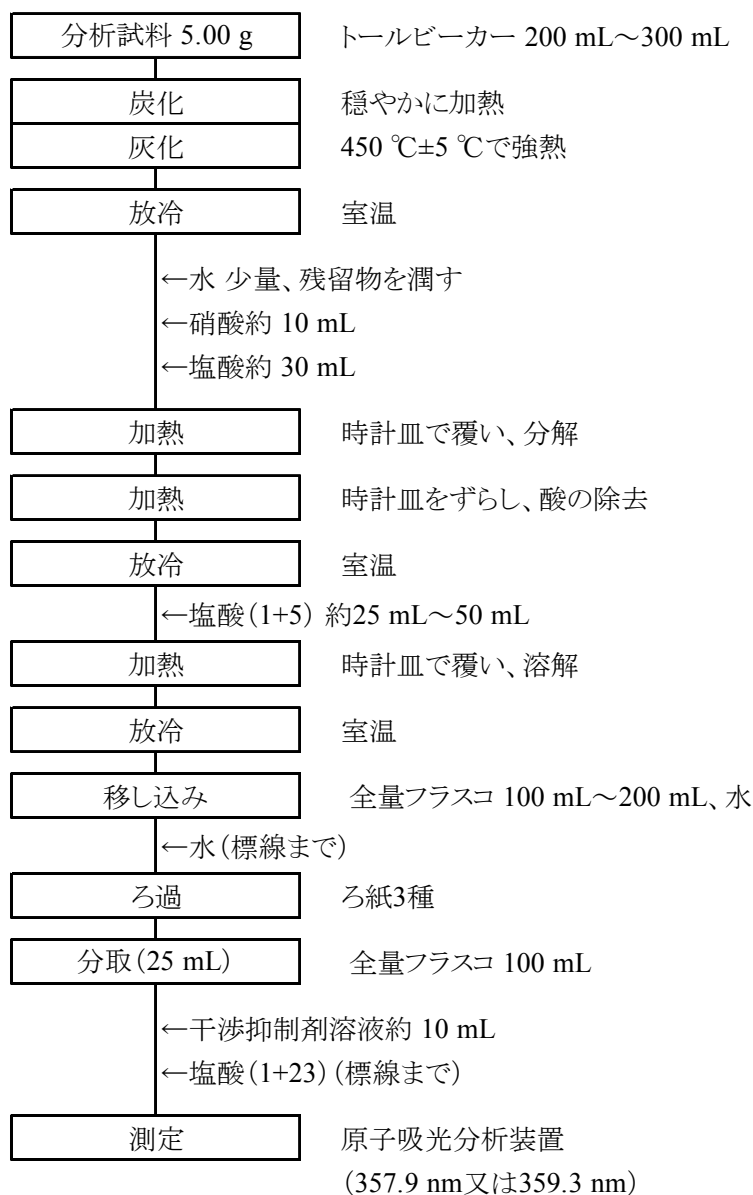


図 有機物を含む肥料中のクロム試験法フローシート

5.5.b フレーム原子吸光法(有機物を含まない肥料)

肥料分析法(1992年版)の5.8クロム5.8.2原子吸光法による。

参考文献

- 1) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992年版), p.91~93, 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 2) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法, p.213~216, 養賢堂, 東京(1988)

5.5.c フレーム原子吸光法(焼成汚泥肥料等)

(1) 概要

この試験法は焼成汚泥肥料等に適用する。

分析試料を硝酸-硫酸-過塩素酸で前処理した後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、クロムによる原子吸光を波長 357.9 nm 又は 359.3 nm で測定し、分析試料中のクロム(Cr)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) 硫酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) 過塩素酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- e) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- f) 干渉抑制剤溶液⁽¹⁾: JIS K 8783 に規定する二硫酸カルウム 100 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- g) クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)。
- h) クロム標準液(Cr 0.01 mg/mL)⁽¹⁾: クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- i) 検量線用クロム標準液(Cr 0.05 µg/mL~5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾: クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)又はクロム標準液(Cr 0.01 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え⁽³⁾、更に標線まで塩酸(1+23)を加える。
- j) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾: 干渉抑制剤溶液約 50 mL⁽³⁾を全量フラスコ 500 mL にとり、標線まで h) 及び i) の操作で使用した塩酸(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) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(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)のクロム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用クロム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) 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⁽⁴⁾機能を有するもの。
 - 1) 光源部: クロム中空陰極ランプ(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) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 350 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 300 °C 以上にできるようにしたもの。

注(4) 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 1.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL に入れる。
- b) 硝酸約 10 mL 及び硫酸約 5 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、一夜放置する。
- c) 170 °C～220 °C のホットプレート又は砂浴上で穏やかに 30 分以上加熱し、泡が生じなくなった後、ホットプレート又は砂浴の温度を 300 °C 以上⁽⁵⁾にして窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まるまで加熱する⁽⁶⁾。
- d) 放冷後、過塩素酸約 5 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、300 °C 以上のホットプレート又は砂浴上で 2～3 時間加熱して分解する⁽⁷⁾。
- 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液量が 2 mL 以下になるまで濃縮する⁽⁷⁾。
- g) 放冷後、塩酸(1+10)約 5 mL 及び水約 20 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、穏やかに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移し、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(5) 突沸の激しい場合、徐々に温度を上げる。

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

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

(8) 突沸のおそれのない場合は、時計皿を外してもかまわない。

備考 2. (4.1) の操作は、5.2.a の(4.1)と同様の操作である。

備考 3. (4.1) b) の操作において分析試料が固結する場合は、必要に応じて予め少量の水で分析試料を潤す。

備考 4. (4.1) g) の操作では 10 分間程度の加熱を必要とする場合がある。

(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：357.9 nm 又は 359.3 nm⁽⁹⁾

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用クロム標準液及び検量線用空試験液を少燃料のアセチレン-空気フレーム⁽¹⁰⁾中に噴霧し、波長 357.9 nm 又は 359.3 nm⁽⁹⁾の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用クロム標準液及び検量線用空試験液のクロ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 25 mL を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え⁽³⁾、標線まで塩酸(1+17)を加える。
- 3) **b) 1)**と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 空試験溶液を**1)～2)**及び**b) 1)**と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 5) 検量線からクロム量を求め、分析試料中のクロム(Cr)を算出する。

注(9) ゼーマン分裂補正方式でバックグラウンド補正する場合は、分析線波長としては 359.3 nm が推奨されている。

(10) アセチレン—酸化二窒素フレイムを用いることもできる。

備考 5. アセチレン—空気フレイムにおいて多燃料フレイムにすると感度は高くなるが、鉄、ニッケル等共存物質の干渉も大きくなる。

アセチレン—酸化二窒素フレイムではこれらの干渉はほとんど影響しない。

備考 6. **c) 4)**の補正方法に換えて、空試験におけるクロム量を求めて分析試料中のクロム(Cr)を補正してもよい。

備考 7. 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。

この試験法の定量下限は、6 mg/kg 程度である。

表1 クロム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

試料の種類	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	RSD_r ³⁾ (%)	RSD_R ⁴⁾ (%)
焼成汚泥肥料1	10	107	5.0	9.7
焼成汚泥肥料2	9	136	3.4	3.6
焼成汚泥肥料3	9	182	1.1	2.6
焼成汚泥肥料4	9	213	1.1	3.9
焼成汚泥肥料5	9	117	1.8	4.0

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 (n =試験室数×試料数(2))

3) 併行相対標準偏差

4) 室間相対標準偏差

参考文献

- 1) 顯谷久典, 竹葉佳己, 廣井利明: 焼成汚泥肥料中のクロム測定 — 砒素測定の分解法の適用 —, 肥料研究報告, **4**, 23~29 (2011)
- 2) 顯谷久典, 木村康晴, 竹葉佳己: 焼成汚泥肥料中のクロム測定 — 共同試験成績 —, 肥料研究報告, **5**, 41~47 (2012)

(5) クロム試験法フローシート 焼成汚泥肥料等中のクロム試験法のフローシートを次に示す。

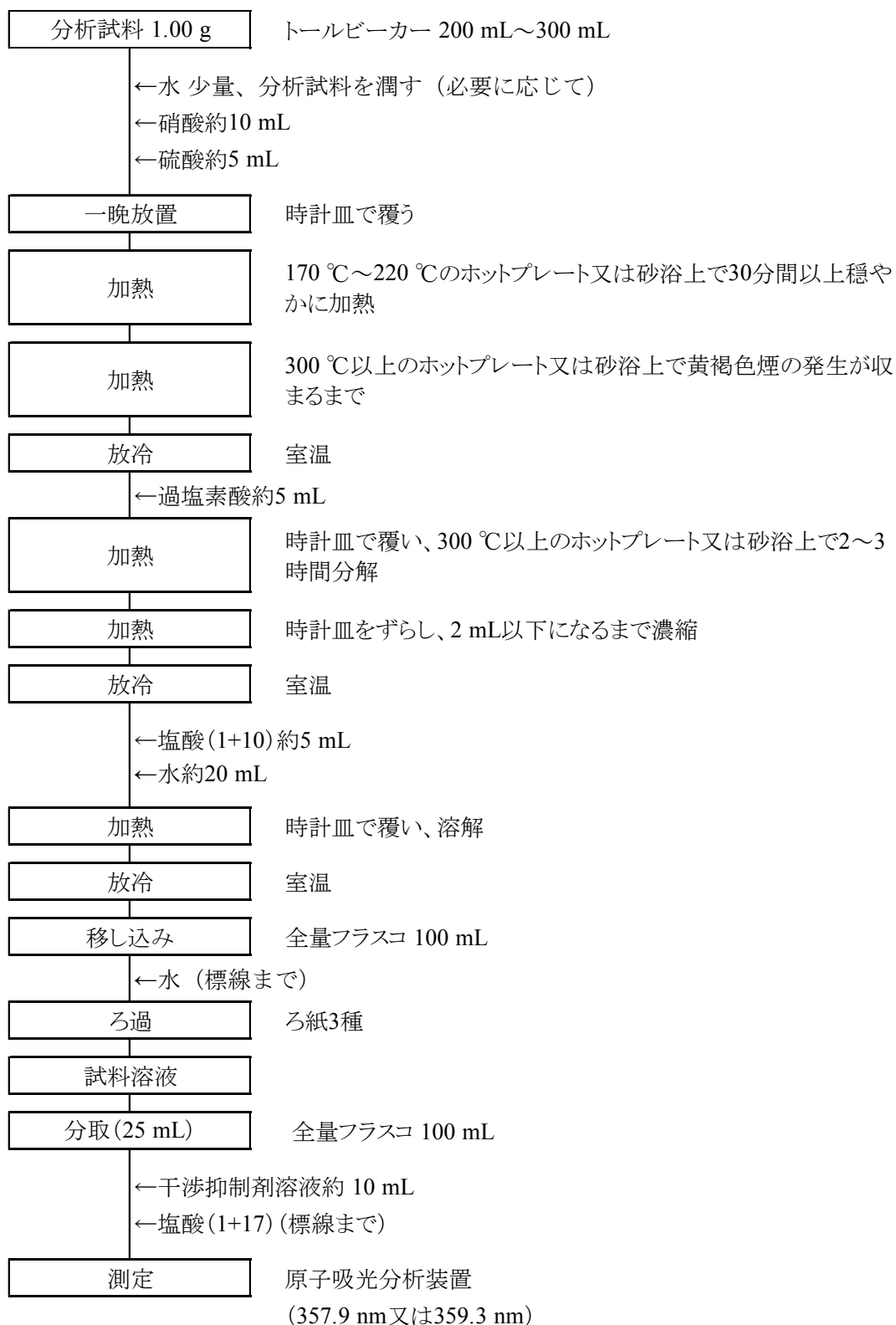


図 焼成汚泥肥料等中のクロム試験法フローシート

5.5.d ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は汚泥肥料等(焼成汚泥肥料を除く)に適用する。

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(以下ICP-OES)に導入し、クロムによる発光を波長 205.552 nm で測定し、分析試料中のクロム(Cr)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) 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) クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)。
- e) クロム標準液(Cr 2.5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾: クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)一定量を塩酸(1+23)で希釈し、クロム標準液(Cr 2.5 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。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)のクロム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用クロム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) 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に保持できるもの。
- 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 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL~300 mL 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、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL~200 mL に移し、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(3) 炭化操作例：煙が出なくなるまで約 250 °C で加熱する。

(4) 強熱時間例：8～16 時間

(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)** の操作で全量フラスコ 100 mL 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 2. (4.1) の操作は、4.9.1.a の(4.1)と同様の操作である。

(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：205.552 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 個の全量フラスコ 10 mL にとる。
- 2) クロム標準液(2.5 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 205.552 nm の指示値を読み取る。
- 5) 空試験溶液 5 mL を全量フラスコ 10mL 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、添加したクロム濃度と補正した指示値との検量線を作成する。
- 7) 検量線の切片からクロム量を求め、分析試料中のクロム(Cr)を算出する。

備考 3. c)5)の補正方法に換えて、空試験におけるクロム量を求めて分析試料中のクロム(Cr)を補正してもよい。

備考 4. 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 5** を参照のこと。

備考 5. 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 : 12.9 mg/kg～193 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 $y=1.74+0.971x$ であり、その相関係数(r)は 0.991 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 0.9 %～2.5 %である。なお、この試験法の定量下限は 4 mg/kg 程度である。

参考文献

- 1) 恵智正宏, 井上智江, 田端 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 発光分析装置の適用, 肥料研究報告, 4, 30~35 (2011)

(5) クロム試験法フローシート 肥料中のクロム試験法のフローシートを次に示す。

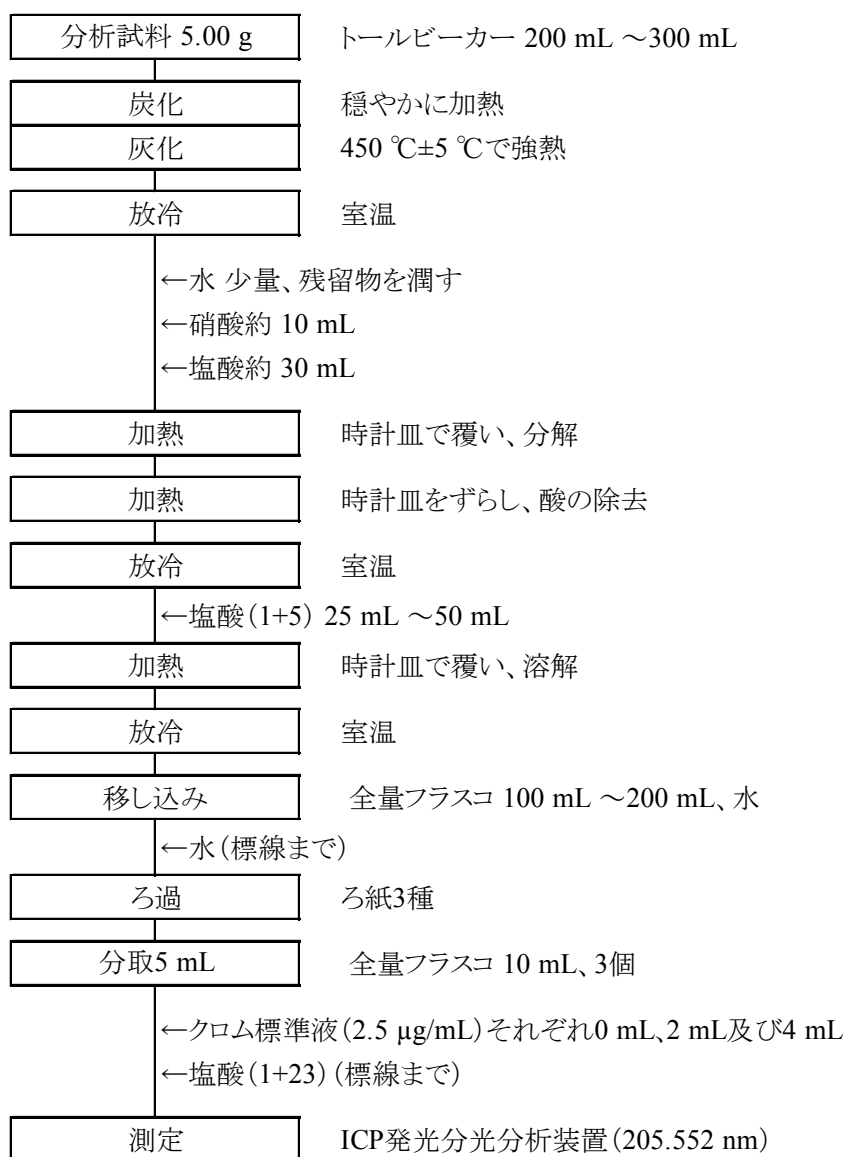


図 汚泥肥料等中のクロム試験法フローシート

5.5.e ICP 質量分析法(液状の汚泥肥料)

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料に適用する。

分析試料に硝酸一過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱抽出し、内標準元素を加えた後、ICP 質量分析装置(ICP-MS)に導入し、クロム及び内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、クロムの指示値と内標準元素の指示値との比を求め、分析試料中のクロム(Cr)を求める。なお、この試験法の性能は備考4に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する 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) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬。
- d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)。
- f) ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)を調製する。
- g) レニウム標準液(Re 1 mg/mL)⁽⁴⁾: 国家計量標準にトレーサブルなレニウム標準液(Re 1 mg/mL)。
- h) レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: レニウム標準液(Re 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)を調製する。
- i) クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 0.1 mg/mL)。
- j) クロム標準液(Cr 5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL) 5 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- k) 検量線用クロム標準液(Cr 1 ng/mL~100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: クロム標準液(Cr 5 µg/mL) 0.02 mL~2 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- l) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)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) 冷暗所で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(3) 保存する場合は、クロムを含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。

(4) 鉛を同時に測定する場合に使用する。

(5) 調製する容量の 1/10 容量の内標準液を加える。

備考 1. (2)のクロム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液(Cr 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用クロム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) ICP 質量分析装置 JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析装置。

- 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.995 %以上のアルゴンガス

b) 圧力容器分解装置：密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解をおこなうことができ次の要件を満たすもの。

- 1) **分解装置本体：**マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。
- 2) **排気システム：**耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。
- 3) **密閉容器：**微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。

c) 遠心分離機：約 $1700 \times g$ で遠心分離可能なもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 $20.0 \text{ g}^{(6)}$ をはかりとり、密閉容器に入れる。
- b) 硝酸 2.5 mL 、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。
- c) 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁷⁾。
- d) $240 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分以上強熱⁽⁷⁾して分解する⁽⁸⁾。
- e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL に移す。
- f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽¹⁰⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- h) 空試験として、別の密閉容器を用いて **b) ~ g)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(6) 水分含有量から換算して分析試料採取量 20.0 g 中の固形分含有量は 0.5 g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らすこととする。

(7) マイクロ波分解装置条件例： 0 min (室温) $\rightarrow 10 \text{ min}$ ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow 20 \text{ min}$ ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow 40 \text{ min}$ (室温)、初期出力 1400 W

(8) 分解液が着色するなど有機物の残存が認められる場合は(4.1) **b) ~ d)** の操作を繰り返す。

(9) ポリプロピレン製等の容器で測定に影響しないもの。

(10) 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 2. (4.1) の操作は、5.1.b の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(内標準法)は、JIS K 0133 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 質量分析装置の操作方法による。

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

クロム：モニターイオン (m/z) : $52, 53, 50$

ロジウム：モニターイオン (m/z) : 103

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用クロ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、測定対象元素と内標準元素のそれぞれのモニターイオンにおけるイオンカウント値の比を読み取る。
- 2) 測定対象元素の濃度とイオンカウント値の比との関係から検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(クロムとして 0.05 μg ~5 μg 相当量)を全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- 2) 内標準液 5 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- 3) b) 1)と同様に操作してイオンカウント値の比を読み取る。
- 4) 空試験溶液を 1)~3)と同様に操作し、試料溶液について得たイオンカウント値の比を補正する。
- 5) 検量線からクロム量を求め、分析試料中のクロム(Cr)を算出する。

備考 3. c) 4) の補正方法に換え、空試験におけるクロム量を求めて分析試料中のクロム(Cr)を補正してもよい。

備考 4. 真度評価のため、液状の工業汚泥肥料 2 点及び汚泥発酵肥料 6 点を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、現物中のクロム(Cr)として 10 mg/kg~90 mg/kg、1 mg/kg~9 mg/kg 及び 0.2 mg/kg~0.4 mg/kg のクロム濃度レベルでの平均回収率は 92.4 %~108.8 %、94.3 %~115.4 %及び 105.8 %~106.8 %であった。

精度の評価のための、2 種類の液状汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 1 μg /kg 程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (mg/kg)	$s_r^{3)}$ (mg/kg)	$RSD_r^{4)}$ (%)	$s_{I(T)}^{5)}$ (mg/kg)	$RSD_{I(T)}^{6)}$ (%)
汚泥発酵肥料1	5	14.3	0.6	4.0	0.7	4.7
汚泥発酵肥料2	5	3.47	0.20	5.8	0.02	0.5

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数(T) × 併行試験数(2))

3) 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

備考 5. ICP - MS では多元素同時測定が可能である。その場合は、5.2.c **備考 5** を参照のこと。

備考 6. 定量に先だって ICP 質量分析計による定性分析を行うことにより、測定対象元素及び内標準元素の測定質量数に対する妨害の有無と程度を推定することができる。干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。ただし、ひ素の測定では質量数の変更はできない。スペクトル干渉を低減する手法として JIS K0133 の磁場形二重収束質量分析計又はコリジョンリアクションセルを用いることができる。

参考文献

- 1) 八木寿治: ICP 質量分析計(ICP-MS)及び還元気化原子吸光光度計(CV-AAS)による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, 8, 26~37 (2015)

(5) クロム試験法フローシート 液状汚泥肥料中のクロム試験法のフローシートを次に示す。

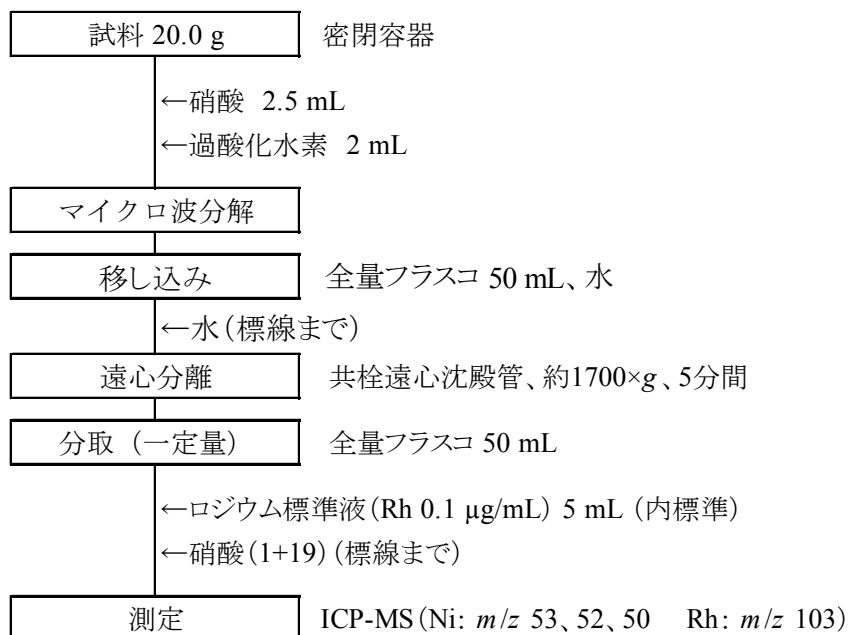


図 液状汚泥肥料中のクロム試験法フローシート

5.6 鉛

5.6.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。

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、鉛による原子吸光を波長 217.0 nm 又は 283.3 nm で測定し、分析試料中の鉛(Pb)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) 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) 鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL)。
- e) 検量線用鉛標準液(Pb 0.5 µg/mL~5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾: 鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL 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⁾⁽²⁾: 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。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)の鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液(Pb 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用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) 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⁽³⁾機能を有するもの。
 - 1) 光源部: 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(3) 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 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL 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、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、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(4) 炭化操作例：煙が出なくなるまで約 250 °C で加熱する。

(5) 強熱時間例：8～16 時間

(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) の操作で全量フラスコ 100 mL 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 2. 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 3. (4.1) の操作は、4.9.1.a の(4.1)と同様の操作である。

(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：217.0 nm 又は 283.3 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用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 217.0 nm 又は 283.3 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用鉛標準液及び検量線用空試験液の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⁽⁸⁾を b) 1) と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 空試験溶液を b) 1) と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。
- 3) 検量線から鉛量を求め、分析試料中の鉛(Pb)を算出する。

注(8) 試料溶液中の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 4. c) 2) の補正方法に換えて、空試験における鉛量を求めて分析試料中の鉛(Pb)を補正してもよい。

備考 5. 工業汚泥肥料及び汚泥発酵肥料(5 点)を用いて回収試験を実施した結果、100 mg/kg 及び 10 mg/kg の濃度レベルでの回収率は 99.1 %～100.6 %及び 97.5 %～99.6 %であった。

また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表1に示す。
 なお、この試験法の定量下限は1 mg/kg程度である。

表1 鉛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

試料の種類	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	RSD_r ³⁾ (%)	RSD_R ⁴⁾ (%)
下水汚泥肥料a	10	25.2	4.6	3.9
下水汚泥肥料b	11	29.4	3.7	4.3
汚泥発酵肥料a	10	18.6	3.2	5.0
汚泥発酵肥料b	10	22.2	1.8	7.0
汚泥発酵肥料c	11	86.8	1.3	4.0

1) 解析に用いた試験室数

3) 併行相対標準偏差

2) 平均値 (n =試験室数×試料数(2))

4) 室間相対標準偏差

参考文献

- 1) 榑原良成, 松崎 学, 天野忠雄: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 ー分解方法の改良ー, 肥料研究報告, **1**, 41~49 (2008)
- 2) 榑原良成, 松崎 学: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 ー共同試験成績ー, 肥料研究報告, **1**, 50~59 (2008)
- 3) 顯谷久典, 竹葉佳己: 焼成汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロム測定 ー無機質肥料の分解法の適用ー, 肥料研究報告, **3**, 30~42 (2010)

(5) 鉛試験法フローシート 肥料中の鉛試験法のフローシートを次に示す。

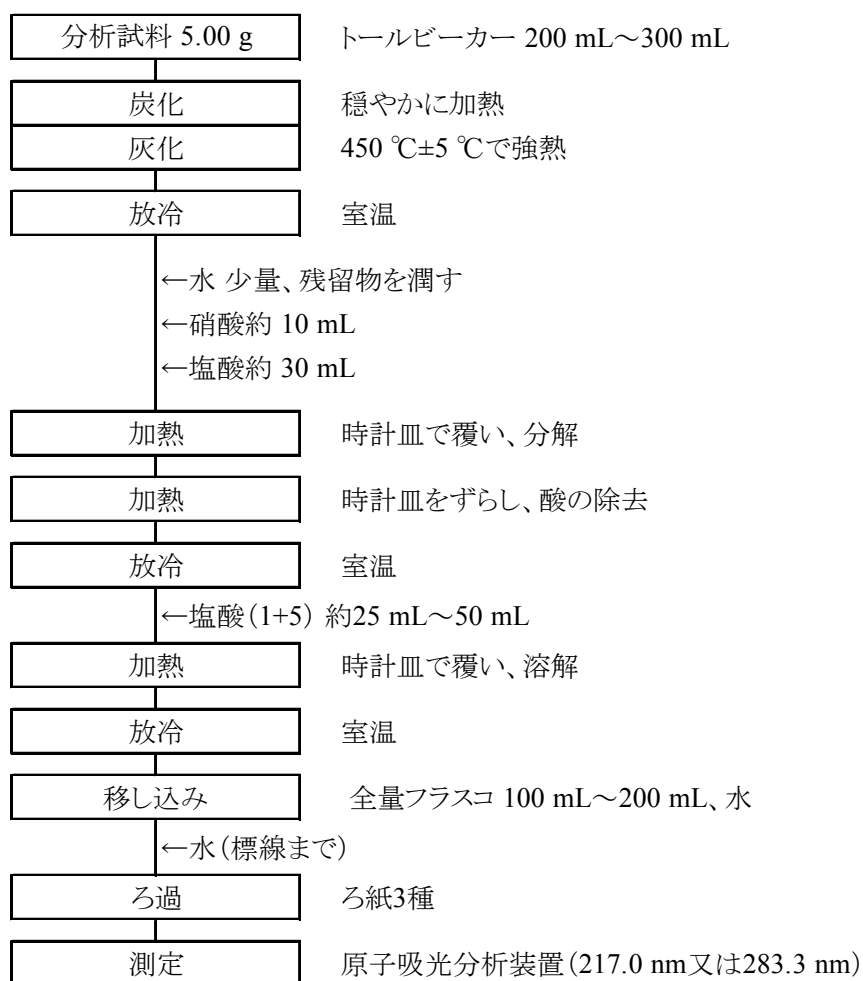


図 肥料中の鉛試験法フローシート

5.6.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。

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(以下 ICP-OES)に導入し、鉛による発光を波長 220.351 nm で測定し、分析試料中の鉛(Pb)を求める。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 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) **鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL)。
- e) **鉛標準液(Pb 2.5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾**: 鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL)一定量を塩酸(1+23)で希釈し、鉛標準液(Pb 2.5 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。

(2) 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)の鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液(Pb 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用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) **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 に保持できるもの。
- 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 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL 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、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、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(3) 炭化操作例：煙が出なくなるまで約 250 °C で加熱する。

(4) 強熱時間例：8～16 時間

(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)** の操作で全量フラスコ 100 mL 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 2. 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 3. (4.1) の操作は、4.9.1.a の(4.1)と同様の操作である。

(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：220.351 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 個の全量フラスコ 10 mL にとる。

2) 鉛標準液(2.5 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 220.351 nm の指示値を読み取る。

5) 空試験溶液 5 mL を全量フラスコ 10 mL 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) 検量線の切片から鉛量を求め、分析試料中の鉛(Pb)を算出する。

備考 4. **c)5)** の補正方法に換えて、空試験における鉛量を求めて分析試料中の鉛(Pb)を補正してもよい。

備考 5. 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 5** を参照のこと。

備考 6. 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 : 1.1 mg/kg～69.0 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 $y = -0.31 + 1.045x$ であり、その相関係数(r)は 0.993 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 0.9%～3.3%である。

なお、この試験法の定量下限は 5 mg/kg 程度である。

参考文献

1) 恵智正宏, 井上智江, 田端 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 発光分析装置の適用, 肥料研究報告, 4, 30~35 (2011)

(5) 鉛試験法フローシート 肥料中の鉛試験法のフローシートを次に示す。

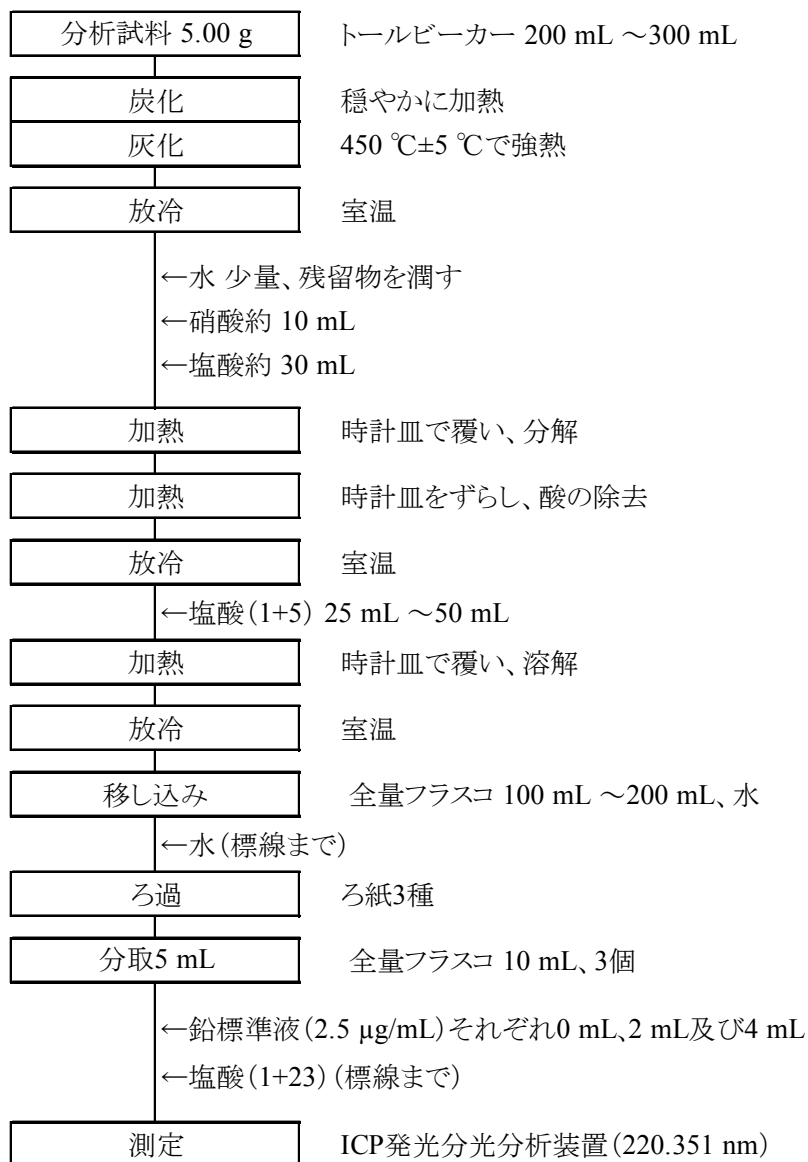


図 汚泥肥料等中の鉛試験法フローシート

5.6.c ICP 質量分析法(液状の汚泥肥料)

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料に適用する。

分析試料に硝酸一過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱抽出し、内標準元素を加えた後、ICP 質量分析装置(ICP-MS)に導入し、鉛及び内標準元素のそれぞれの質量/電荷数(m/z)における指示値を測定し、鉛の指示値と内標準元素の指示値との比を求め、分析試料中の鉛(Pb)を求める。なお、この試験法の性能は備考4に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する 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) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬。
- d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- g) レニウム標準液(Re 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなレニウム標準液(Re 1 mg/mL)。
- h) レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: レニウム標準液(Re 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)を調製する。
- e) ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)⁽⁴⁾: 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)。
- e) ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾: ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)を調製する。
- i) 鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな原子吸光用の鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL)。
- j) 鉛標準液(Pb 5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL)5 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- k) 検量線用鉛標準液(Pb 1 ng/mL~100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 鉛標準液(Pb 5 µg/mL)0.02 mL~2 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、内標準としてレニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- l) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 内標準としてレニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)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) 冷暗所で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- (3) 保存する場合は、鉛を含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。
- (4) ひ素、カドミウム、ニッケル又はクロムを同時に測定する場合に使用する。
- (5) 調製する容量の 1/10 容量の内標準液を加える。

備考 1. (2)の鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液(Pb 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用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) ICP 質量分析装置 JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析装置。
 - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.995 %以上のアルゴンガス

- b) 圧力容器分解装置：**密閉容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解をおこなうことができ次の要件を満たすもの。
- 1) **分解装置本体：**マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで密閉容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。
 - 2) **排気システム：**耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。
 - 3) **密閉容器：**微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。
- c) 遠心分離機：**約 $1700 \times g$ で遠心分離可能なもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 $20.0 \text{ g}^{(6)}$ をはかりとり、密閉容器に入れる。
- b) 硝酸 2.5 mL 、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。
- c) 密閉容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する⁽⁷⁾。
- d) $240 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分以上強熱⁽⁷⁾して分解する⁽⁸⁾。
- e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL に移す。
- f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽¹⁰⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- h) 空試験として、別の密閉容器を用いて **b) ~ g)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(6) 水分含有量から換算して分析試料採取量 20.0 g 中の固形分含有量は 0.5 g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らす。

(7) マイクロ波分解装置条件例： 0 min (室温) $\rightarrow 10 \text{ min}$ ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow 20 \text{ min}$ ($240 \text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow 40 \text{ min}$ (室温)、初期出力 1400 W

(8) 分解液が着色するなど有機物の残存が認められる場合は(4.1) **b) ~ d)** の操作を繰り返す。

(9) ポリプロピレン製等の容器で測定に影響しないもの。

(10) 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 2. (4.1) の操作は、5.1.b の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **測定** 測定(内標準法)は、JIS K 0133 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 質量分析装置の操作方法による。

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

鉛：モニターイオン(m/z) : $208, 206, 207$

レニウム：モニターイオン(m/z) : 187

- b) 検量線の作成**

- 1) 検量線用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、測定対象元素と内標準元素のそれぞれのモニターイオンにおけるイオンカウント値の比を読み取る。
- 2) 測定対象元素の濃度とイオンカウント値の比との関係から検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(鉛として 0.05 µg~5 µg 相当量)を全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- 2) 内標準液 5 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- 3) b) 1)と同様に操作してイオンカウント値の比を読み取る。
- 4) 空試験溶液を 1)~3)と同様に操作し、試料溶液について得たイオンカウント値の比を補正する。
- 5) 検量線から鉛量を求め、分析試料中の鉛(Pb)を算出する。

備考 3. c) 4)の補正方法に換え、空試験における鉛量を求めて分析試料中の鉛(Pb)を補正してもよい。

備考 4. 真度評価のため、液状の工業汚泥肥料 2 点及び汚泥発酵肥料 6 点を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、現物中の鉛(Pb)として 10 mg/kg~20 mg/kg、1 mg/kg~5 mg/kg、0.2 mg/kg~0.7 mg/kg 及び 0.04 mg/kg~0.07 mg/kg の鉛濃度レベルでの平均回収率は 91.2 %~103.1 %、85.0 %~113.9 %、93.2 %~108.1 %及び 106.1 %~109.8 %であった。

精度の評価のための、2 種類の液状汚泥肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 4 µg /kg 程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (mg/kg)	$s_r^{3)}$	$RSD_r^{4)}$	$s_{I(T)}^{5)}$	$RSD_{I(T)}^{6)}$
			(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)
汚泥発酵肥料1	5	2.80	0.09	3.1	0.27	9.7
汚泥発酵肥料2	5	0.740	0.014	1.9	0.020	2.7

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数(T) × 併行試験数(2))

3) 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

備考 5. ICP-MS では多元素同時測定が可能である。その場合は、5.2.c **備考 5** を参照のこと。

備考 6. 定量に先だって ICP 質量分析計による定性分析を行うことにより、測定対象元素及び内標準元素の測定質量数に対する妨害の有無と程度を推定することができる。干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。ただし、ひ素の測定では質量数の変更はできない。スペクトル干渉を低減する手法として JIS K0133 の磁場形二重収束質量分析計又はコリジョンリアクションセルを用いることができる。

参考文献

- 1) 八木寿治: ICP 質量分析計(ICP-MS)及び還元気化原子吸光光度計(CV-AAS)による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, 8, 26~37 (2015)

(5) **鉛試験法フローシート** 液状汚泥肥料中の鉛試験法のフローシートを次に示す。

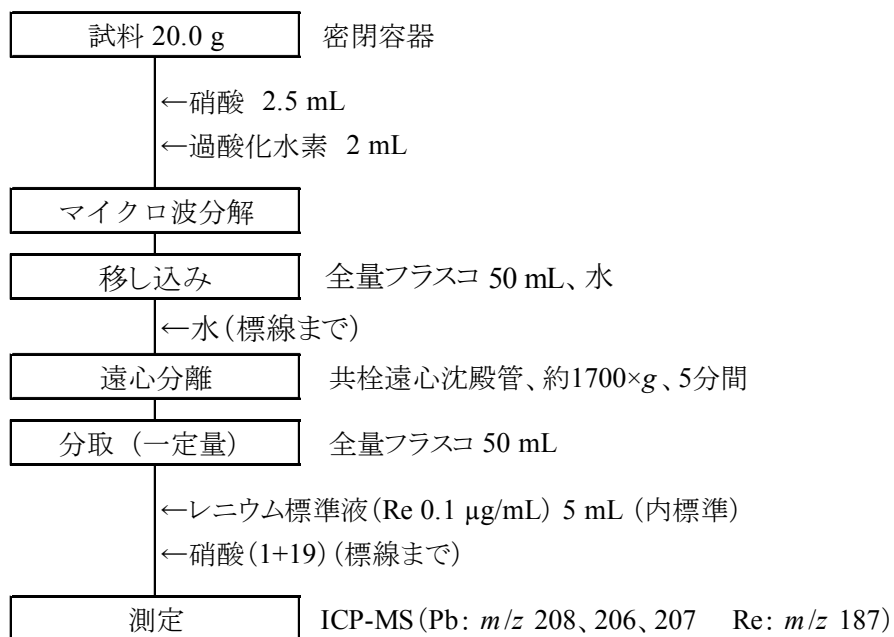


図 液状汚泥肥料中の鉛試験法フローシート

5.7 スルファミン酸(アミド硫酸)

5.7.a イオンクロマトグラフ法

(1) 概要

硫酸アンモニウムに適用する。

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

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

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) フタル酸: 純度 98 % (質量分率) 以上の試薬。
- c) *p*-ヒドロキシ安息香酸: 純度 95 % (質量分率) 以上の試薬。
- d) 1-オクタンスルホン酸ナトリウム: 純度 98 % (質量分率) 以上の試薬。
- e) 1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム: 純度 98 % (質量分率) 以上の試薬。
- f) ほう酸: JIS K 8863 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- g) 溶離液⁽¹⁾⁽²⁾: フタル酸 0.083 g、*p*-ヒドロキシ安息香酸 0.552 g、1-オクタンスルホン酸ナトリウム 0.195 g、1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム 0.376 g、ほう酸 6.183 g を全量フラスコ 1000 mL にはかりとり、水約 500 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 µm 以下)でろ過する。
- h) スルファミン酸標準液(1000 mg/L)⁽¹⁾: 容量分析用標準物質 アミド硫酸(HOSO₂NH₂:シリカゲルデシケーターター中で 48 時間乾燥したもの) 0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて溶かし、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- i) スルファミン酸標準液(10 mg/L)⁽¹⁾: 使用時に、スルファミン酸標準液(1000 mg/L) 2.5 mL を全量フラスコ 250 mL にとり、標線まで水を加える。
- j) 検量線用スルファミン酸標準液(0.3 mg/L~3 mg/L): 使用時にスルファミン酸標準液(10 mg/L)の 3 mL ~30 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 調製した溶液の濃度は、フタル酸 0.5 mmol/L、*p*-ヒドロキシ安息香酸 4.0 mmol/L、1-オクタンスルホン酸ナトリウム 0.9 mmol/L、1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム 2.0 mmol/L、ほう酸 100 mmol/L となる。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

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

b) **メンブレンフィルター**: 孔径 0.5 μm 以下、親水性 PTFE 製

注(3) Shodex IC NI-424 等の名称で市販されている。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜて溶かし、更に標線まで水を加える。
- c) 溶解液の一定量を取り、水で正確に 12.5 倍希釈する。
- d) メンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、試料溶液とする。

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

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

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

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用標準液 20 μL を IC 又は HPLC に注入し、電気伝導度のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。
- 2) 各検量線用標準液の濃度と電気伝導度のピーク面積の検量線を作成する。
検量線の作成は、試料の測定時に行う。

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

c) 試料の測定

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

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

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

すること。測定開始前に、約 120 分程度の安定化時間をとるとよい。

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

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

なお、この試験法の定量下限は 0.04 %(質量分率)程度である。

参考文献

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

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

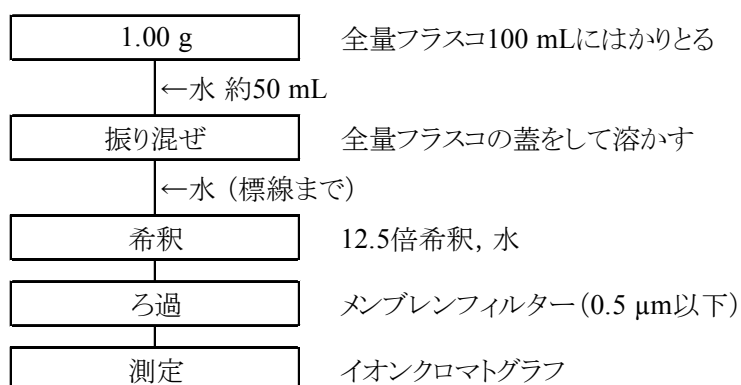
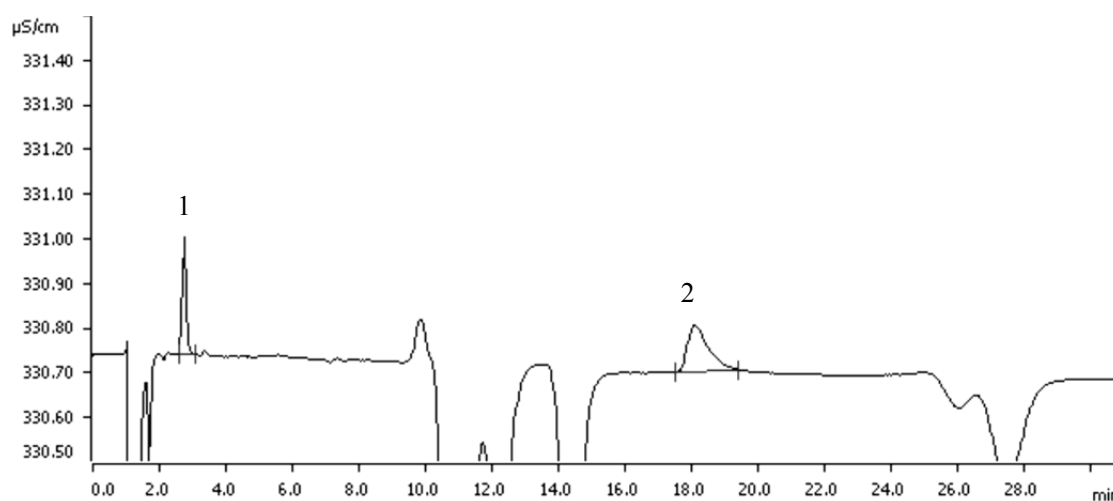
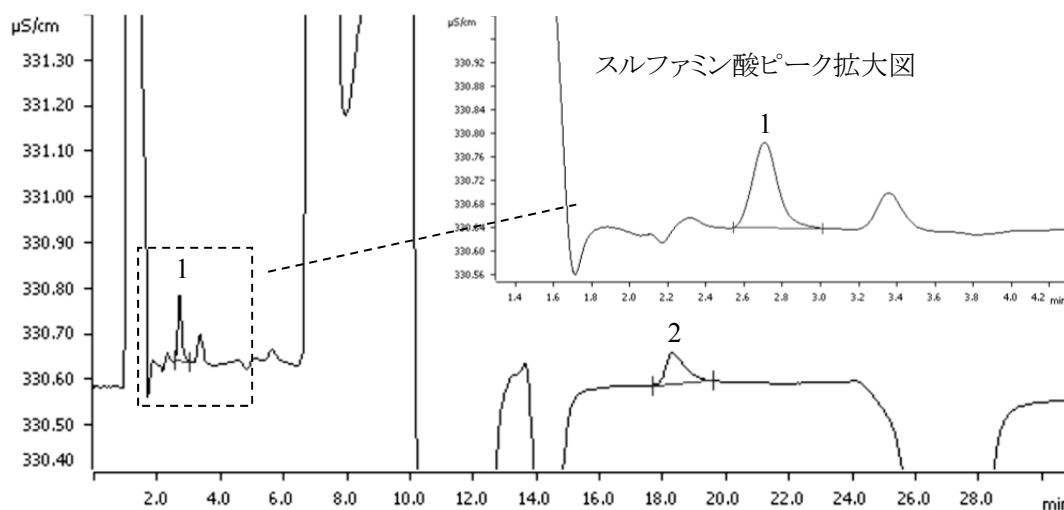


図 硫酸アンモニア中のスルファミン酸試験法フローシート

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



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



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

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

IC の測定条件

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

その他の条件は(4.2 a)の測定条件の例示のとおり

5.7.b 高速液体クロマトグラフ質量分析法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。

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

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

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

注 (1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **高速液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS)**: JIS K 0136 に規定する LC-MS で次の要件を満たすもの。
 - 1) 高速液体クロマトグラフ:
 - ① カラム槽: カラム槽温度を 30 °C ~ 45 °C で調節できるもの。
 - ② カラム: 内径 2 mm ~ 3 mm、長さ 100 mm ~ 150 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 µm の架橋型ジオールを化学結合したシリカゲル又はポリヒドロキシメタクリレートを充てんしたもの。質量分析計仕様のもの。
 - 2) 質量分析計:
 - ① イオン化法: エレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法
 - ② イオン検出方式: 選択イオン検出 (SIM) 法
- b) **マグネチックスターラー**
- c) **遠心分離機**: 1700 × g で遠心分離可能なもの。

d) **高速遠心分離機**： $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で遠心分離可能なもの。

備考 1. カラムは LUNA HILIC 又は Shodex ODP2 HP-2D の名称で市販されている。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液を共栓遠心沈殿管 50 mL にとる。
- d) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽²⁾、上澄み液を抽出液とする。

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

備考 2. (4.1.1)c) 及び d) の操作に代えて、ろ紙 3 種を用いてろ過し、ろ液を抽出液としてもよい。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加え、抽出液とする。

(4.2) **希釈** 抽出液の希釈は、次のとおり行う。

- a) 抽出液 5 mL を全量フラスコ 100 mL にとる。
- b) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽³⁾ 1.5 mL にとる。
- c) 遠心力 $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁴⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注(3) ポリプロピレン製の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

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

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

備考 4. 家庭園芸用複合肥料は、主成分の合計量が 1 %未満で液状の場合、抽出液の希釈は行わず(4.1.2)b) の操作の後(4.2)b) 及び c) の操作を実施することができる。

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

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

1) 高速液体クロマトグラフ：

- ① カラム： 架橋型ジオールを化学結合したシリカゲルカラム又はポリヒドロキシメタクリレート(内径 2 mm

～3 mm、長さ 100 mm～150 mm、粒径 5 μm)

- ② 流量: 0.2 mL/min
- ③ 溶離液: ぎ酸アンモニウム緩衝液-アセトニトリル(1+9)
- ④ カラム恒温槽: 40 °C
- ⑤ 注入量: 1 μL
- ⑥ 測定時間: 20 分

2) 質量分析計:

- ① イオン化法: エレクトロスプレーイオン(ESI)法
- ② モード: ネガティブ
- ③ キャピラリー電圧: -3.5 kv
- ④ イオン源温度: 300 °C
- ⑤ ネブライザガス流量: 1.5 L/min
- ⑥ デソルベーション温度: 250 °C
- ⑦ モニターイオン: m/z 95.9

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用標準液 1 μL を LC-MS に注入し、モニターイオン(m/z)のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。
- 2) 各検量線用標準液のスルファミン酸濃度とモニターイオンのピーク面積から検量線を作成する。

c) 試料の測定

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

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

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

なお、この試験法の定量下限は 0.002 % (質量分率) 程度である。また、**備考 4** に示す、抽出液の希釈操作を省略する方法の定量下限は 0.0002 % 程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	T ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
硫酸アンモニア	5	0.0974	0.0011	1.1	0.0027	2.7
副産窒素肥料	5	0.0656	0.0014	2.1	0.0017	2.6
化成肥料	5	0.00510	0.00012	2.4	0.00029	5.8

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

参考文献

- 1) 伊藤浩平, 藤田真理子, 橋本良美, 白井裕治: 液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS)による肥料中のスルファミン酸の測定, 肥料研究報告, 8, 38-49 (2015)

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

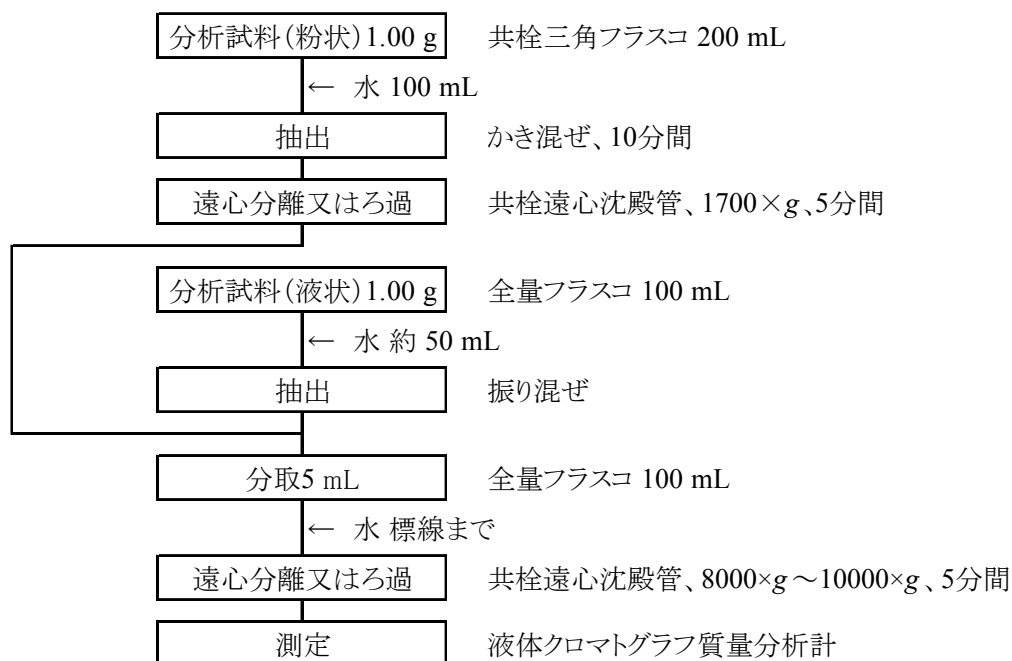
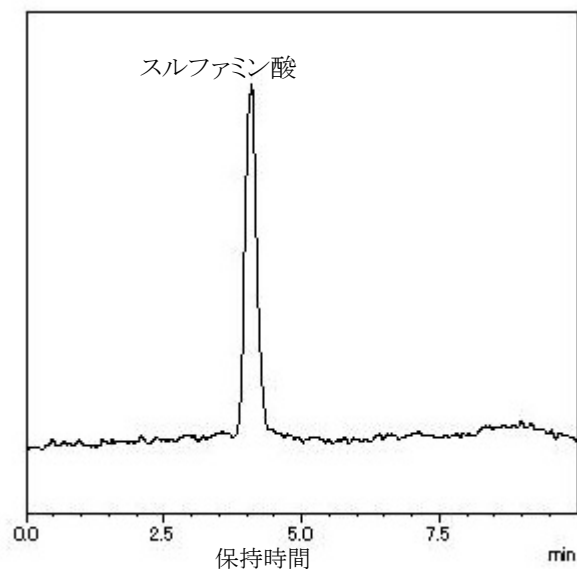
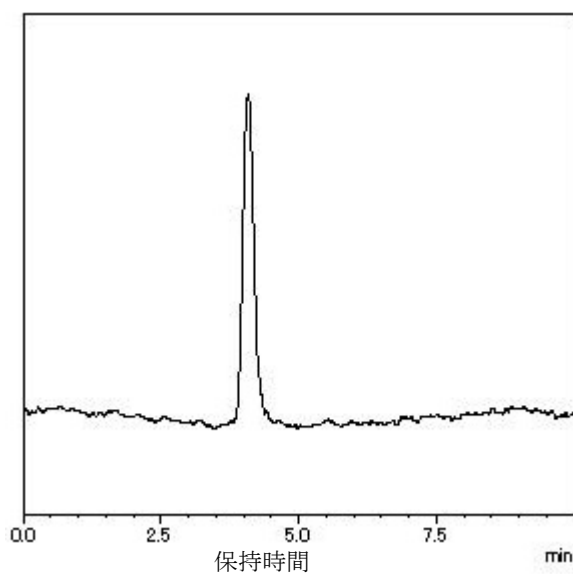


図 肥料中のスルファミン酸試験法フローシート

参考 スルファミン酸の検量線用標準液のクロマトグラムを次に示す。



(A) 標準液
(スルファミン酸として 0.6 ng 相当量)



(B) 試料溶液
(スルファミン酸として質量分率 0.1 %相当量を化成肥料に添加)

参考図 スルファミン酸のクロマトグラム

LC-MS の測定条件

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

その他の条件は(4.3) a) LC-MS 測定条件の例示のとおり

5.8 チオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)

5.8.a イオンクロマトグラフ法

(1) 概要

硫酸アンモニアに適用する。

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

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

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) フタル酸: 純度 98 % (質量分率) 以上の試薬。
- c) *p*-ヒドロキシ安息香酸: 純度 95 % (質量分率) 以上の試薬。
- d) 1-オクタンスルホン酸ナトリウム: 純度 98 % (質量分率) 以上の試薬。
- e) 1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム: 純度 98 % (質量分率) 以上の試薬。
- f) ほう酸: JIS K 8863 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- g) 溶離液⁽¹⁾⁽²⁾: フタル酸 0.083 g、*p*-ヒドロキシ安息香酸 0.552 g、1-オクタンスルホン酸ナトリウム 0.195 g、1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム 0.376 g、ほう酸 6.183 g を全量フラスコ 1000 mL にはかりとり、水約 500 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過する。
- h) チオシアン酸アンモニウム標準液(1000 mg/L)⁽¹⁾: JIS K 9000 に規定するチオシアン酸アンモニウム⁽³⁾ 0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて溶かし、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- i) チオシアン酸アンモニウム標準液(10 mg/L)⁽¹⁾: 使用時に、チオシアン酸アンモニウム標準液(1000 mg/L) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで水を加える。
- j) 検量線用チオシアン酸アンモニウム標準液(0.3 mg/L~3 mg/L): 使用時にチオシアン酸アンモニウム標準液(10 mg/L)の 3 mL~30 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 調製した溶液の濃度は、フタル酸 0.5 mmol/L、*p*-ヒドロキシ安息香酸 4.0 mmol/L、1-オクタンスルホン酸ナトリウム 0.9 mmol/L、1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム 2.0 mmol/L、ほう酸 100 mmol/L となる。

(3) 潮解性があるのでデシケーター中で保存することを推奨する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

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

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

注(4) Shodex IC NI-424 等の名称で市販されている。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜて溶かし、更に標線まで水を加える。
- c) 溶解液の一定量を取り、水で正確に 12.5 倍希釈する。
- d) メンブレンフィルター(孔径 0.5 µm 以下)でろ過し、試料溶液とする。

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

- a) **イオンクロマトグラフ(IC)又は高速液体クロマトグラフ(HPLC)の測定条件**: 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。
 - 1) **カラム**: 第 4 級アンモニウム基を結合した親水性メタクリレート系ゲルカラム(内径 4 mm、長さ 100 mm、粒径 5 µm)
 - 2) **カラム槽温度**: 58 °C
 - 3) **溶離液**: (2)g)により調製したもの。
 - 4) **流量**: 1 mL/min
 - 5) **注入量**: 20 µL
 - 6) **検出器**: 電気伝導度検出器

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用標準液 20 µL を IC 又は HPLC に注入し、電気伝導度のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。
- 2) 各検量線用標準液の濃度と電気伝導度のピーク面積の検量線を作成する。
検量線の作成は、試料の測定時に行う。

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

c) 試料の測定

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

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

出すること。

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

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

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

なお、この試験法の定量下限は 0.04 %(質量分率)程度である。

参考文献

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

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

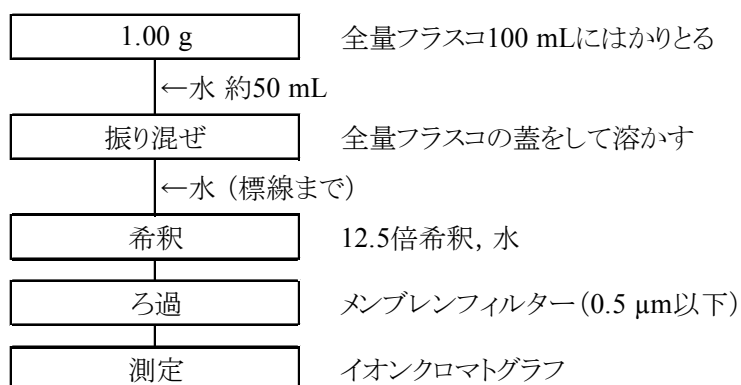
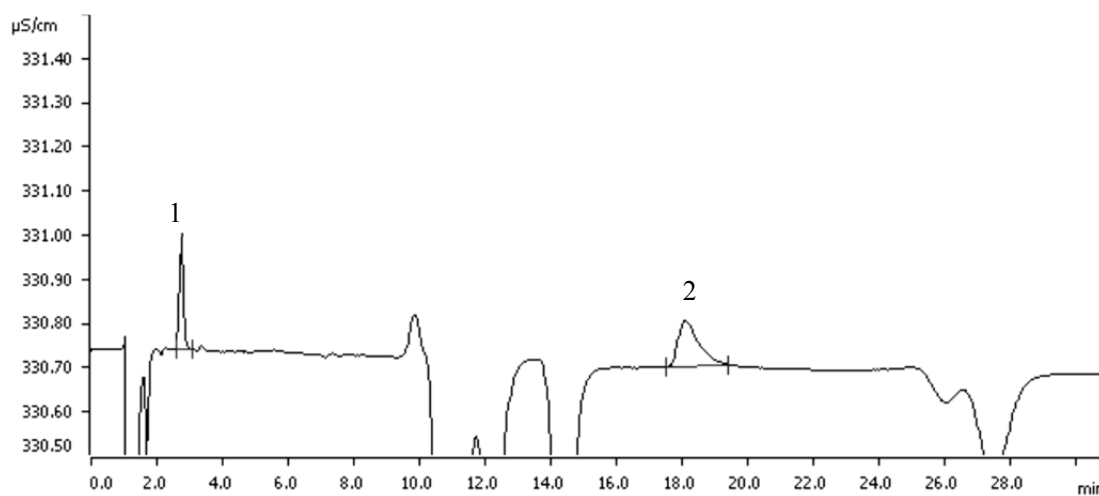
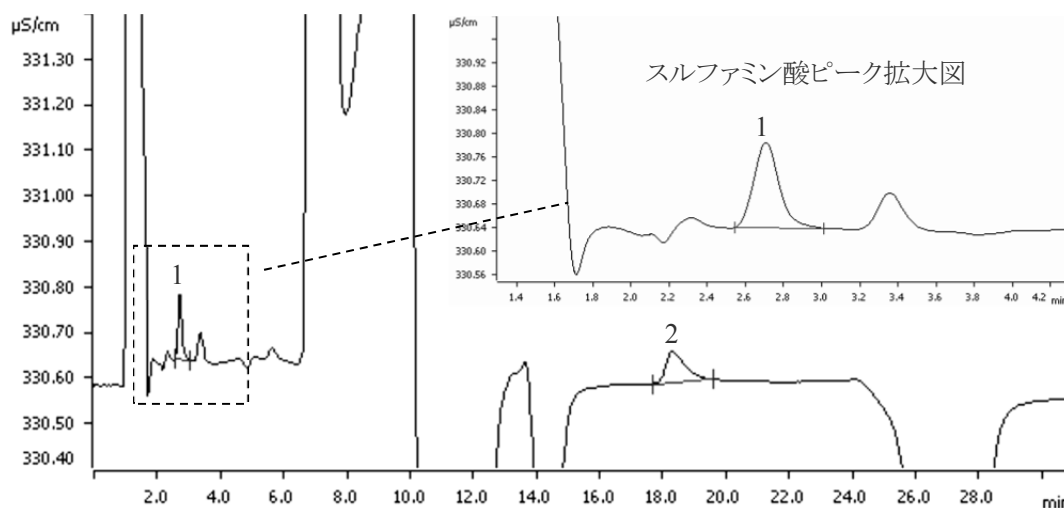


図 硫酸アンモニア中のチオシアン酸アンモニウム試験法フローシート

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



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



(B) 試料溶液(硫酸アンモニウム中にスルファミン酸、チオシアン酸アンモニウムとして各 0.25 % (質量分率) (2,500 µg/g) 相当量添加)

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

IC の測定条件

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

その他の条件は(4.2 a)の測定条件の例示のとおり

5.8.b 高速液体クロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。

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

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

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

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

注 (1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **高速液体クロマトグラフ(HPLC)**: JIS K 0124 に規定する HPLC で次の要件を満たすもの。
 - 1) **カラム**: 内径 4 mm~6 mm、長さ 150 mm~250 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 µm のアミノ基を化学結合したポリビニルアルコール又はアミノ基を化学結合したシリカゲル⁽²⁾を充てんしたもの。
 - 2) **カラム槽**: カラム槽温度を 30 °C~45 °C で調節できるもの。
 - 3) **検出部**: 吸光光度検出器で波長 210 nm 付近で測定できるもの。
- b) **マグネチックスターラー**
- c) **遠心分離機**: 1700×g で遠心分離可能なもの。
- d) **高速遠心分離機**: 8000×g~10000×g で遠心分離可能なもの。
- e) **pH 試験紙**: 指示薬を紙に染み込ませ、乾燥させたもので、pH 1~pH 11 の範囲を測定でき、pH 1 間隔の変色表が添付されているもの。

注 (2) シリカゲルの残存シラノール基はイオンの測定に影響を及ぼすことがあるので、そのシラノール基を処理してチオシアン酸の測定に影響しないカラムを使用すること。処理例として、シリコーンポリマーの均一な薄膜によるシリカゲルの完全な被覆等がある。

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

備考 2. pH 試験紙は UNIV 試験紙等の名称で市販されている。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液を共栓遠心沈殿管 50 mL にとる。
- d) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離⁽³⁾、上澄み液を抽出液とする。

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

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加え、抽出液とする。

(4.2) **pH 調整** 抽出液の pH 調整は、次のとおり行う。

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

注 (4) ポリプロピレン製の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

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

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

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

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

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

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

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

b) 検量線の作成

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

c) 試料の測定

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

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

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

また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表に示す。チオシアン酸アンモニウムは 0.00476 %～0.204 %の範囲で十分な室間再現精度を有していた。

なお、この試験法の定量下限は 0.002 % (質量分率)程度である。

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

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
家庭園芸用複合肥料1	10	0.00476	0.00019	4.1	0.00060	12.7
家庭園芸用複合肥料2	9	0.00976	0.00029	2.9	0.00050	4.7
家庭園芸用複合肥料3	9	0.0506	0.0019	3.7	0.0022	4.3
化成肥料1	10	0.101	0.002	2.3	0.003	2.6
化成肥料2	11	0.204	0.006	2.7	0.008	3.7
化成肥料3	9	0.00989	0.00037	3.8	0.00060	6.5

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値(n =試験室数×試料数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

参考文献

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

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

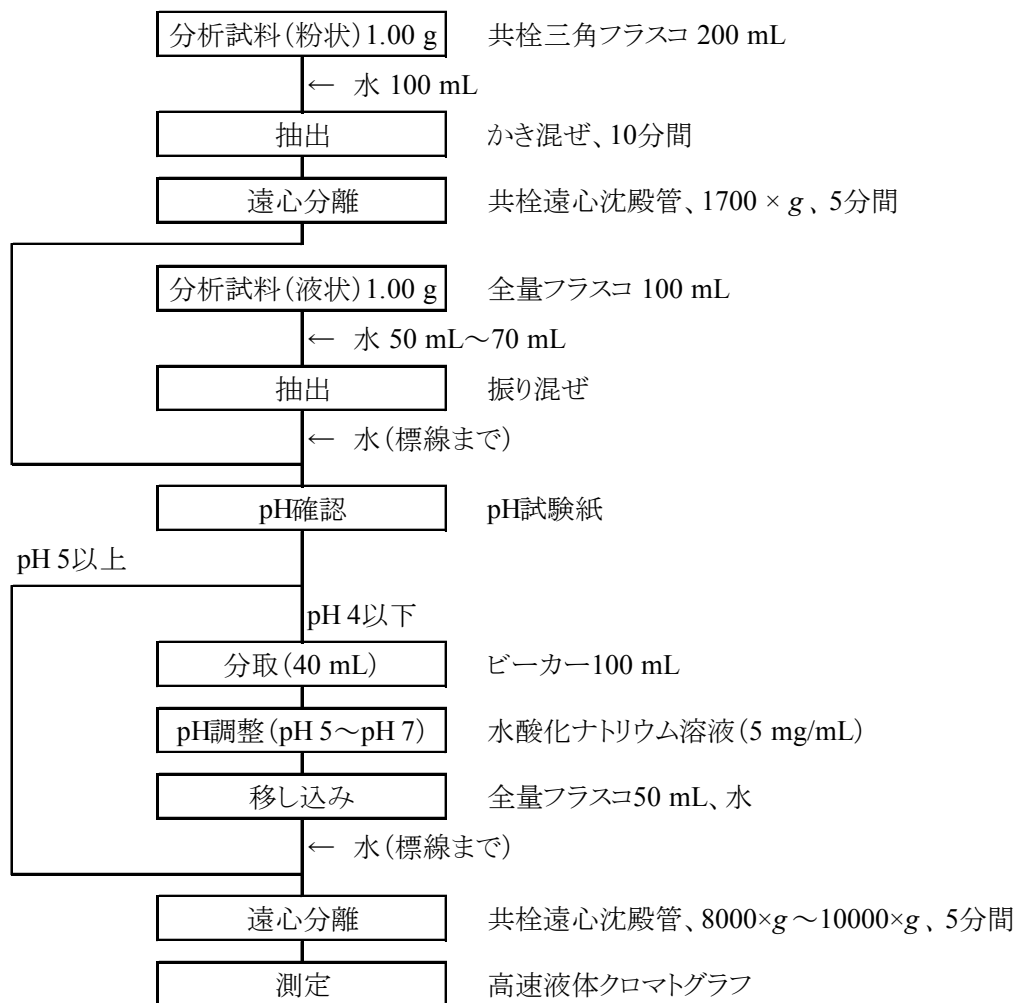
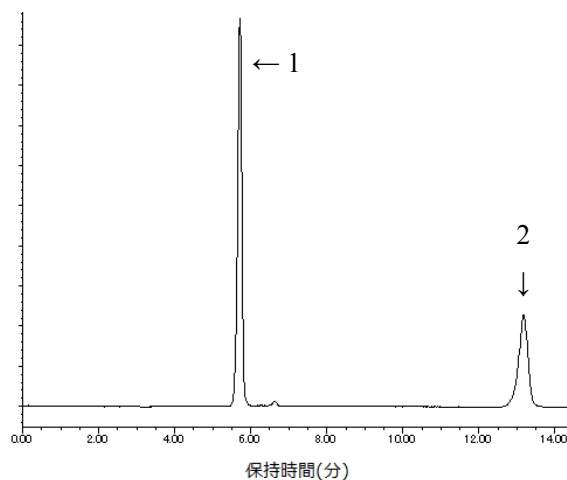


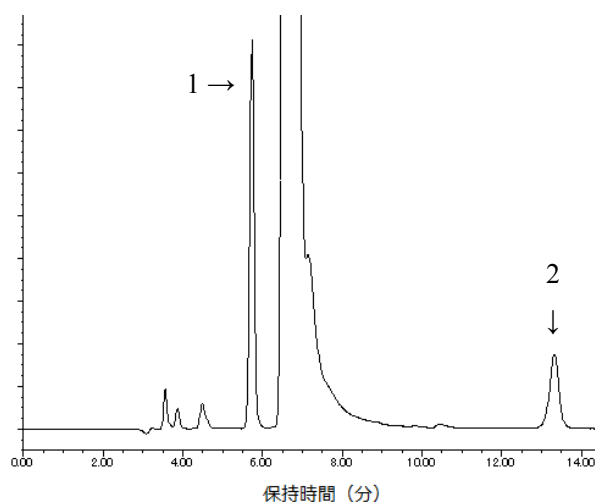
図 肥料中のチオシアン酸アンモニウム試験法フローシート

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



(A) 混合標準液

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



(B) 試料溶液

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

参考図 亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウムの HPLC クロマトグラム

(ピーク:1.亜硝酸、2.チオシアン酸)

HPLC の測定条件

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

その他の条件は(4.3 a) HPLC 測定条件の例示のとおり

5.9 亜硝酸

5.9.a 高速液体クロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。

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

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

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

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

注 (1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 高速液体クロマトグラフ(HPLC): JIS K 0124 に規定する HPLC で次の要件を満たすもの。
 - 1) カラム: 内径 4 mm~6 mm、長さ 150 mm~250 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 µm のアミノ基を化学結合したポリビニルアルコール又はアミノ基を化学結合したシリカゲル⁽²⁾を充てんしたもの。
 - 2) カラム槽: カラム槽温度を 30 °C~45 °C で調節できるもの。
 - 3) 検出部: 吸光光度検出器で波長 210 nm 付近で測定できるもの。
- b) マグネチックスターラー
- c) 遠心分離機: 1700×g で遠心分離可能なもの。
- d) 高速遠心分離機: 8000×g~10000×g で遠心分離可能なもの。
- e) pH 試験紙: 指示薬を紙に染み込ませ、乾燥させたもので、pH 1~pH 11 の範囲を測定でき、pH 1 間隔の変色表が添付されているもの。

注 (2) シリカゲルの残存シラノール基はイオンの測定に影響を及ぼすことがあるので、そのシラノール基を処理して亜硝酸の測定に影響しないカラムを使用すること。処理例として、シリコンポリマーの均一な薄膜によるシリカゲルの完全な被覆等がある。

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

備考 2. pH 試験紙は UNIV 試験紙等の名称で市販されている。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) 水 100 mL を加え、マグネットスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液を共栓遠心沈殿管 50 mL にとる。
- d) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離⁽³⁾、上澄み液を抽出液とする。

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

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加え、抽出液とする。

(4.2) **pH 調整** 抽出液の pH 調整は、次のとおり行う。

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

注 (4) ポリプロピレン製の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

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

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

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

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

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

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

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

b) 検量線の作成

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

c) 試料の測定

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

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

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

また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表に示す。亜硝酸は 0.0255 %～0.291 % の範囲で十分な室内再現精度を有していた。

なお、この試験法の定量下限は 0.0003 % (質量分率) 程度である。

表1 亜硝酸試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
家庭園芸用複合肥料1	10	0.0502	0.0005	1.1	0.0009	1.7
家庭園芸用複合肥料2	11	0.0255	0.0007	2.6	0.0009	3.5
家庭園芸用複合肥料3	9	0.150	0.004	2.9	0.005	3.6
化成肥料1	10	0.202	0.004	1.9	0.004	2.2
化成肥料2	10	0.291	0.004	1.3	0.005	1.7
化成肥料3	10	0.0498	0.0007	1.4	0.0010	2.0

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値(n =試験室数×試料数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

参考文献

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

(5) 試験法フローシート 肥料中の亜硝酸試験法のフローシートを次に示す。

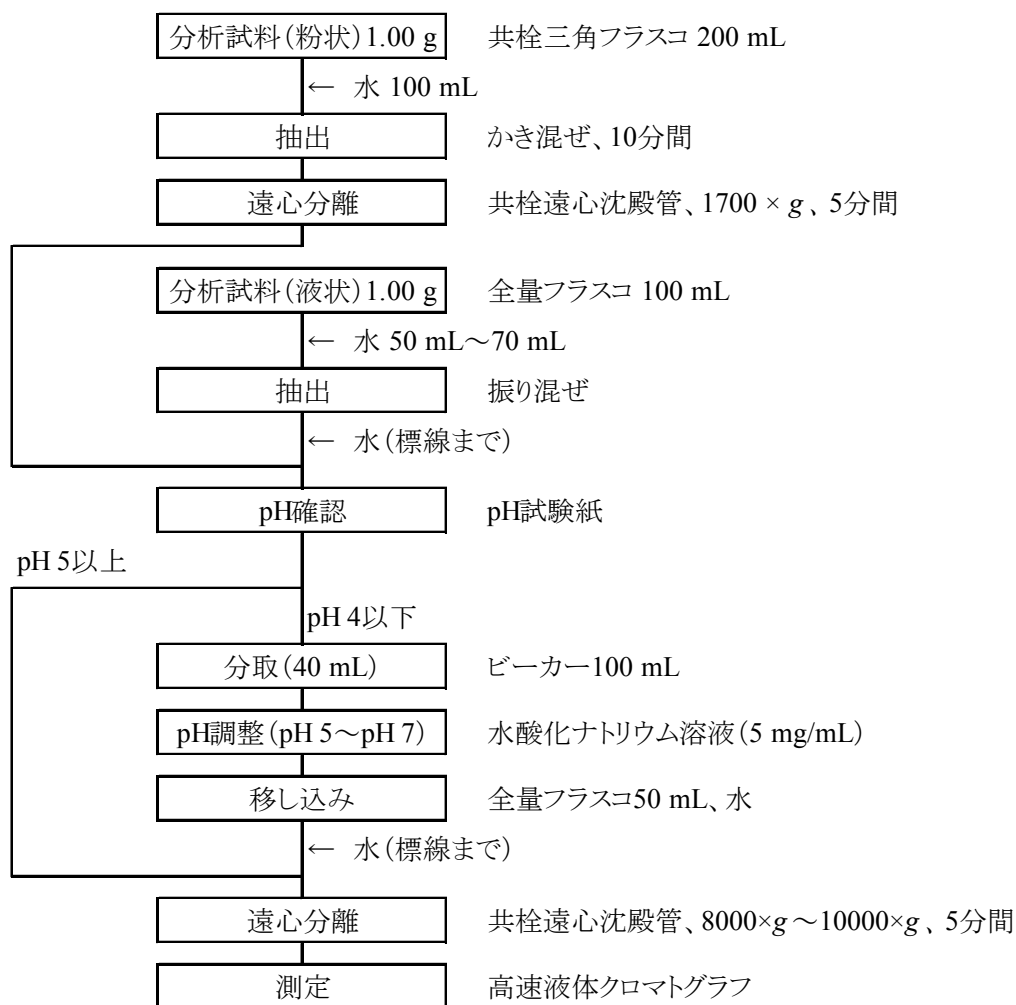
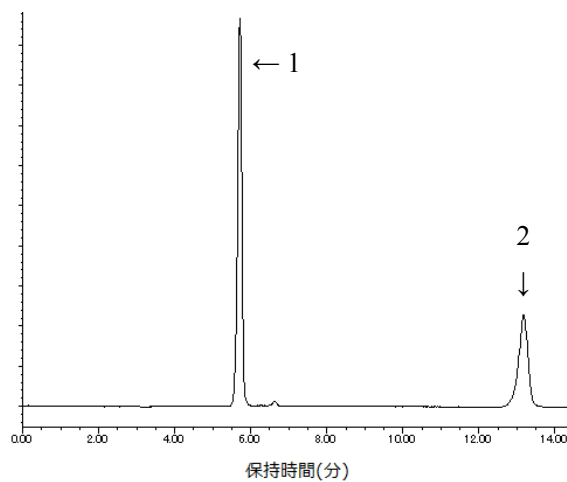


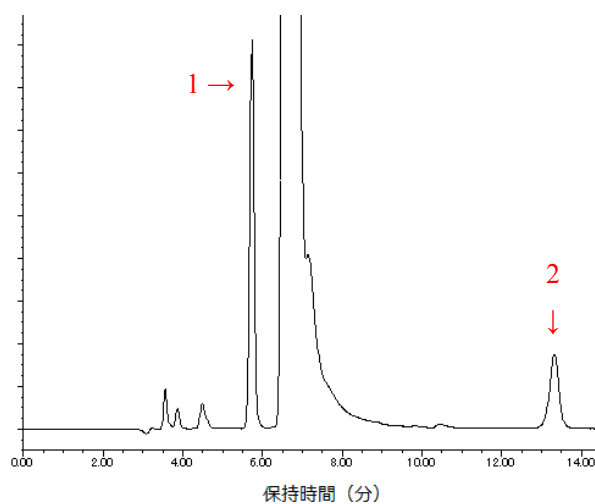
図 肥料中の亜硝酸試験法フローシート

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



(A) 混合標準液

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



(B) 試料溶液

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

参考図 亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウムの HPLC クロマトグラム

HPLC の測定条件

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

その他の条件は(4.3) a) HPLC 測定条件の例示のとおり

5.10 ビウレット性窒素

5.10.a 高速液体クロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。

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

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

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

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

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) ビウレットとして 97%(質量分率)以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. ビウレットは和光純薬工業、関東化学及び東京化成工業より市販されている。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 高速液体クロマトグラフ(HPLC): JIS K 0124 に規定する HPLC で次の要件を満たすもの。
 - 1) カラム: 内径 7.5 mm、長さ 100 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 µm~10 µm の弱酸性イオン交換樹脂を充てんしたもの。
 - 2) カラム槽: カラム槽温度を 30 °C~45 °Cで調節できるもの。
 - 3) 検出器: 吸光光度検出器で波長 190 nm 付近で測定できるもの。
- b) マグネチックスターラー
- c) 高速遠心分離機: 8000×g~10000×gで遠心分離可能なもの。

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

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液⁽³⁾を共栓遠心沈殿管⁽⁴⁾ 1.5 mL にとる。
- d) 遠心力 $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で約 5 分間遠心分離⁽⁵⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注 (3) 試料溶液中のビウレット性窒素 (B-N) 濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、上澄み液の一定量を水で希釈する。

(4) ポリプロピレン製の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

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

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加えて、振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加え⁽⁶⁾、共栓遠心沈殿管⁽⁴⁾ 1.5 mL にとる。
- d) 遠心力 $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で約 5 分間遠心分離⁽⁵⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注 (6) 試料溶液中のビウレット性窒素 (B-N) 濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、定容した溶液の一定量を水で希釈する。

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

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

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

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

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

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用標準液 10 μL を HPLC に注入し、波長 190 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。
- 2) 各検量線用標準液のビウレット性窒素(B-N)濃度と波長 190 nm のピーク面積の検量線を作成する。

c) 試料の測定

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

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

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

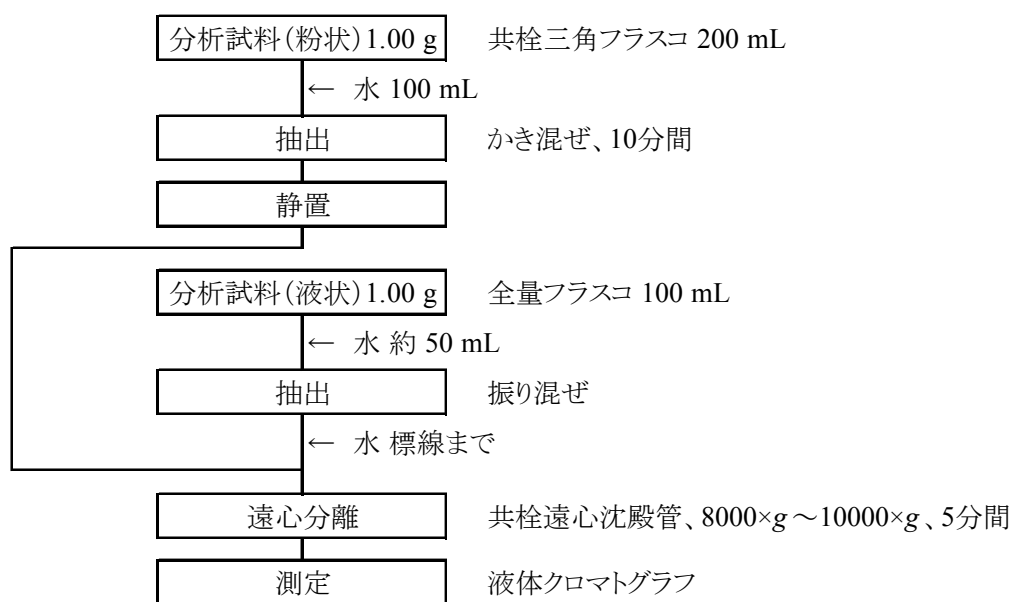


図 肥料中のビウレット性窒素試験法のフローシート

5.11 チタン

肥料分析法(1992年版)の5.16 チタンの分析法による。

参考文献

- 1) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992年版), p.111~113, 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 2) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法, p.246~249, 養賢堂, 東京(1988)

5.12 亜硫酸

肥料分析法(1992年版)の5.3 亜硫酸の分析法による。

参考文献

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

6. その他の制限事項に係る試験

6.1 ジシアンジアミド性窒素

6.1.a 高速液体クロマトグラフ法(1)

(1) 概要

石灰窒素及びそれを含む肥料に適用する。

メタノールを分析試料に加えてジシアンジアミド(Dd)を抽出し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、アミノプロピルシリカゲルカラムで分離し、波長 215 nm で測定し、分析試料中のジシアンジアミド性窒素(Dd-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) **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。
- b) **メタノール**: HPLC の溶離液に使用するメタノールは HPLC 用又は同等の品質の試薬。
- c) **アセトニトリル**: HPLC 用又は同等の品質の試薬。
- d) **ジシアンジアミド標準液(1 mg/mL)⁽¹⁾**: ジシアンジアミド[C₂H₄N₄]⁽²⁾0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量のメタノールを加えて溶かし、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで同溶媒を加える。冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- e) **ジシアンジアミド標準液(0.1 mg/mL)**: ジシアンジアミド標準液(1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線までメタノールを加える。
- f) **検量線用ジシアンジアミド標準液(10 µg/mL～50 µg/mL)**: 使用時にジシアンジアミド標準液(0.1 mg/mL)の 5 mL～25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線までメタノールを加える。
- g) **検量線用ジシアンジアミド標準液(1 µg/mL～10 µg/mL)**: 使用時に検量線用ジシアンジアミド標準液(20 µg/mL)の 2.5 mL～25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線までメタノールを加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) ジシアンジアミドとして 98%(質量分率)以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. ジシアンジアミドは和光純薬工業及び関東化学よりジシアノジアミドとして市販されている。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **高速液体クロマトグラフ(HPLC)**: JIS K 0124 に規定する HPLC で次の要件を満たすもの。
 - 1) **カラム**: 内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm のステンレス鋼のカラム管にアミノ基又はアミノプロピル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。
 - 2) **カラム槽**: カラム槽温度を 30 °C～45 °C で調節できるもの。
 - 3) **検出部**: 吸光光度検出器で波長 215 nm 付近で測定できるもの。
- b) **振とう機**
- c) **高速遠心分離機**: 8000×g～10000×g で遠心分離可能なもの。

備考 2. カラムは Hibar LiChrosorb NH₂、Inertsil NH₂、Unison UK-Amino、Mightysil NH₂、Shim-pack CLC-NH₂、Shodex NH-5A、Unisil Q NH₂ 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 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL～300 mL に入れる。
- b) 直ちにメタノール 100 mL を加え⁽³⁾、振とう機を用いて約 10 分間振り混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液を共栓遠心沈殿管⁽⁴⁾ 1.5 mL にとる。
- d) 遠心力 8000×g～10000×g で約 5 分間遠心分離する⁽⁵⁾。
- e) 上澄み液 1 mL を試料溶液とする。

注(3) 空気中に放置すると定量値が高くなるので、直ちにメタノールを加える。

(4) ポリプロピレン製の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの

(5) 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10000 rpm で遠心力 8100×g～10000×g 程度となる。

備考 3. (4.1)c)～e)の操作に代えて、PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

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

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

- 1) **カラム:** アミノ基又はアミノプロピル基を化学結合したシリカゲルカラム(内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm、粒径 5 μm)
- 2) **カラム槽温度:** 30 °C～40 °C
- 3) **溶離液:** アセトニトリル-メタノール(6+1)
- 4) **流量:** 1 mL/min
- 5) **検出器:** 吸光光度検出器、測定波長 215 nm

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用ジシアンジアミド標準液 10 μL を HPLC に注入し、波長 215 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積又は高さを求める。
- 2) 各検量線用ジシアンジアミド標準液の濃度と波長 215 nm のピーク面積又は高さの検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液を 10 μL を **b) 1)**と同様に操作する。
- 2) 検量線からジシアンジアミド(Dd)量を求め、分析試料中のジシアンジアミド(Dd)濃度を算出する。
- 3) 次の式によってジシアンジアミド性窒素(Dd-N)を算出する。

分析試料中のジシアンジアミド性窒素(Dd-N) (%(質量分率))

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

$$=A \times 0.6664$$

A: 分析試料中のジシアンジアミド(Dd) (%(質量分率))

MW₁: 窒素の 4 原子量(56.027)

MW_2 : ジシアンジアミドの分子量(84.080)

備考 4. 石灰窒素(3点)及び石灰窒素入り配合肥料(2点)を用いて回収試験を実施した結果、ジシアンジアミドとして6及び0.6%(質量分率)の濃度レベルでの回収率は94.9%~105.1%及び95.6%~103.5%であった。

また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表1に示す。

なお、この試験法の定量下限は0.01%(質量分率)程度である。

表1 ジシアンジアミド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⁾ (%)
石灰窒素1	9	0.0321	0.0010	3.2	0.0012	3.8
石灰窒素2	10	0.159	0.002	1.3	0.006	3.8
石灰窒素3	11	0.245	0.002	0.7	0.008	3.3
配合肥料1	11	0.124	0.001	0.7	0.002	2.0
配合肥料2	11	0.410	0.007	1.6	0.008	1.9

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値(n =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) 齊木雅一, 浅尾美由起: 石灰窒素等中のジシアンジアミド性窒素測定 -高速液体クロマトグラフ法-, 肥料研究報告, 2, 25~31 (2009)
- 2) 齊木雅一, 義本将之: 石灰窒素等中のジシアンジアミド性窒素測定 -共同試験成績-, 肥料研究報告, 2, 32~37 (2009)

(5) **ジシアンジアミド性窒素試験法フローシート** 石灰窒素及び石灰窒素を含む肥料中のジシアンジアミド性窒素試験法のフローシートを次に示す。

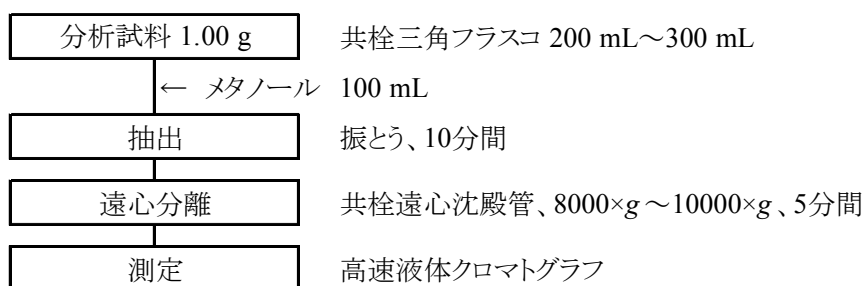
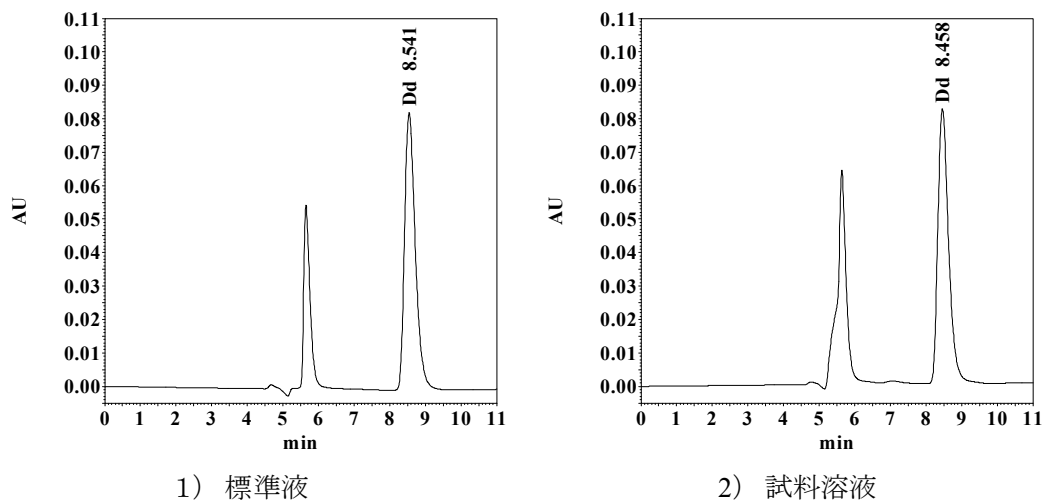


図 石灰窒素及び石灰窒素を含有する肥料中のジシアンジアミド性窒素試験法フローシート

参考 検量線用ジシアンジアミド標準液及び試料溶液(石灰窒素)の HPLC クロマトグラムを次に示す。



参考図 ジシアンジアミドの HPLC クロマトグラム

- 1) ジシアンジアミド標準液(ジシアンジアミド 100 ng 相当量(10 $\mu\text{g/mL}$, 10 μL))
- 2) 試料溶液(石灰窒素)

HPLC の測定条件

カラム: Hibar LiChrosorb NH_2 (内径 4.6 mm、長さ 25 cm、粒径 5 μm)

その他の条件は(4.2) a) HPLC の測定条件の例示のとおり

6.1.b 高速液体クロマトグラフ法(2)

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。

分析試料に水を加えてジシアンジアミドを抽出し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、弱酸性イオン交換カラムで分離し、波長 190 nm で測定し、分析試料中のジシアンジアミド性窒素(Dd-N)を求める。

この方法によって、ビウレット性窒素(B-N)、尿素性窒素(U-N)、グアニジン性窒素(Gu-N)及びグアニル尿素性窒素(Gy-N)が同時に測定できる(備考 5 参照)。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) リン酸二水素カリウム: JIS K 9007 に規定する特級又は同等の品質のもの。
- c) リン酸: JIS K 9005 に規定する特級又は同等の品質のもの。
- d) ジシアンジアミド性窒素標準液(Dd-N 2 mg/mL)⁽¹⁾: ジシアンジアミド[C₂H₄N₄]⁽²⁾0.300 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて溶かし、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- e) 検量線用ジシアンジアミド性窒素標準液(Dd-N 200 µg/mL): ビウレット性窒素標準液(B-N 2 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで水を加える。
- f) 検量線用ジシアンジアミド性窒素標準液(Dd-N 50 µg/mL~100 µg/mL): ジシアンジアミド性窒素標準液(Dd-N 200 µg/mL) 25 mL~50 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで水を加える。
- g) 検量線用ジシアンジアミド性窒素標準液(Dd-N 1 µg/mL~50 µg/mL): 使用時にジシアンジアミド性窒素標準液(Dd-N 100 µg/mL) を 1 mL~50 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) ジシアンジアミドとして 98%(質量分率)以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. ジシアンジアミドは東京化成工業より市販されている。また、和光純薬工業及び関東化学よりジシアノジアミドとして市販されている。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 高速液体クロマトグラフ(HPLC): JIS K 0124 に規定する HPLC で次の要件を満たすもの。
 - 1) カラム: 内径 7.5 mm、長さ 100 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 µm~10 µm の弱酸性イオン交換樹脂を充てんしたもの。
 - 2) カラム槽: カラム槽温度を 30 °C~45 °C で調節できるもの。
 - 3) 検出器: 吸光光度検出器で波長 190 nm 付近で測定できるもの。
- b) マグネチックスターラー
- c) 高速遠心分離機: 8000×g~10000×g で遠心分離可能なもの。

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

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液⁽³⁾を共栓遠心沈殿管⁽⁴⁾ 1.5 mL にとる。
- d) 遠心力 $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁵⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注 (3) 試料溶液中のジシアンジアミド性窒素(Dd-N)濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、上澄み液の一定量を水で希釈する。

(4) ポリプロピレン製の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

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

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加えて、振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加え⁽⁶⁾、共栓遠心沈殿管⁽⁴⁾ 1.5 mL にとる。
- d) 遠心力 $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁵⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注 (6) 試料溶液中のジシアンジアミド性窒素(Dd-N)濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、定容した溶液の一定量を水で希釈する。

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

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

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

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

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

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用標準液 10 μL を HPLC に注入し、波長 190 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。
- 2) 各検量線用標準液のジシアンジアミド性窒素 (Dd-N) 濃度と波長 190 nm のピーク面積の検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 10 μL を **b) 1)**と同様に操作する。
- 2) ピーク面積から検量線よりジシアンジアミド性窒素 (Dd-N) 量を求め、分析試料中のジシアンジアミド性窒素 (Dd-N) を算出する。

備考 5. この試験法ではビウレット性窒素 (B-N)、尿素性窒素 (U-N)、ジシアンジアミド性窒素 (Dd-N)、グアニジン性窒素 (Gu-N) 及びグアニル尿素性窒素標準液 (Gy-N) の同時測定が可能である。その場合は、**5.10.a 備考 5** を参照のこと。

(5) **試験法フローシート** 肥料中のジシアンジアミド性窒素試験法のフローシートを次に示す。

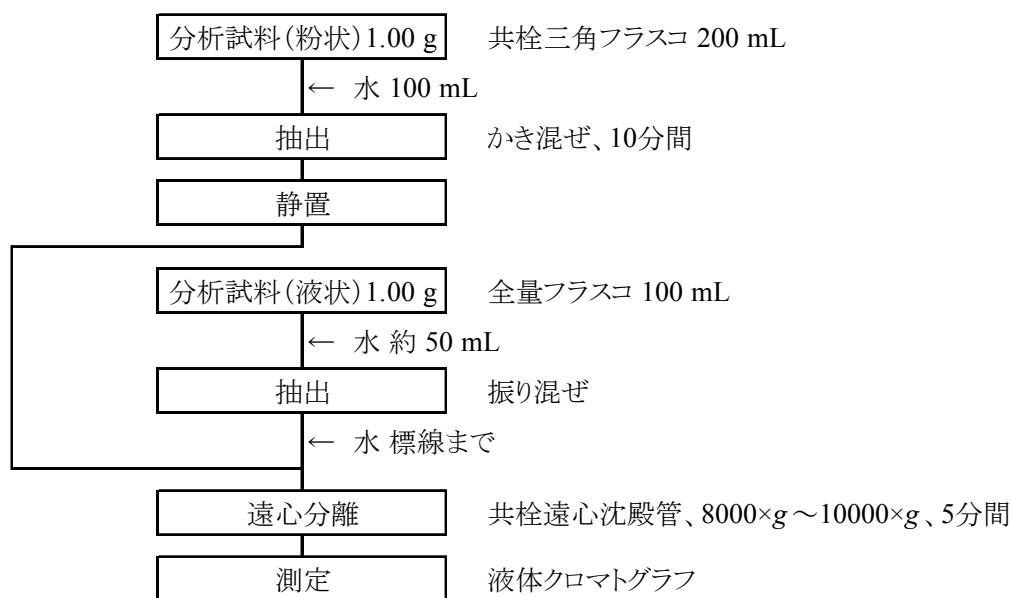


図 肥料中のジシアンジアミド性窒素試験法のフローシート

6.2 塩素

6.2.a イオンクロマトグラフ法

(1) 概要

硫酸加里、重炭酸加里、硫酸加里苦土、魚かす粉末、魚かす、堆肥に適用する。

分析試料に水を加えて塩化物イオンを抽出し、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、分析試料中の塩素(Cl)を求める。なお、この試験法の性能は備考 3 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) 1 mol/L 炭酸ナトリウム溶液: イオンクロマトグラフィー用のもの。
- c) フタル酸: 純度 98 % (質量分率) 以上の試薬。
- d) 6-アミノヘキサン酸⁽¹⁾: 純度 97 % (質量分率) 以上の試薬。
- e) フェニルボロン酸: 純度 97 % (質量分率) 以上の試薬。
- f) 塩化物イオン標準液 (Cl⁻ 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな塩化物イオン標準液 (Cl⁻ 1000 mg/L)。
- g) 塩化物イオン標準液 (Cl⁻ 100 µg/mL): 塩化物イオン標準液 (Cl⁻ 1 mg/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) 検量線用塩化物イオン標準液 (Cl⁻ 5 µg/mL~50 µg/mL): 塩化物イオン標準液 (Cl⁻ 100 µg/mL) 5 mL ~50 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで水を加える。
- i) 検量線用塩化物イオン標準液 (Cl⁻ 1 µg/mL~2 µg/mL): 検量線用塩化物イオン標準液 (Cl⁻ 20 mg/L) 5 mL ~10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで水を加える。
- j) サプレッサー法用溶離液: 1 mol/L 炭酸ナトリウム溶液 6.4 mL を全量フラスコ 1000 mL にとり、標線まで水を加え、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⁽²⁾。
- k) ノンサプレッサー法用溶離液: フタル酸 0.349 g、6-アミノヘキサン酸 0.380 g、フェニルボロン酸 0.732 g を全量フラスコ 1000 mL にとり、水約 500 mL 加えて溶かし標線まで水を加え、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⁽²⁾⁽³⁾。

注(1) 別名 6-アミノ-*n*-カプロン酸ともいう。

(2) 調製例であり、必要に応じた量を調整する。

(3) 事前に 10 倍濃度液を調製し、その都度 10 倍希釈して使用してもよい。

備考 1. (2) の塩化物イオン標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな塩化物イオン標準液 (Cl⁻ 0.1 mg/mL) を用いて検量線用塩化物イオン標準液を調製することもできる。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) マグネチックスターラー
- 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(IC): JIS K 0127 に規定する IC で次の要件を満たすもの。
 - 1) カラム: サプレッサー法に使用する場合、内径 4.0 mm、長さ 250 mm、粒径 5 µm に第 4 級アンモニウム

基を結合したポリビニルアルコール系多孔質粒子を充填したもの⁽⁴⁾。

ノンサプレッサー法に使用する場合、内径 4.6 mm、長さ 100 mm に第 4 級アンモニウム基を結合した親水性ポリメタクリレート系ゲルを充填したもの⁽⁵⁾。

- 2) **カラム槽**: カラム槽温度を 40 °C に調節できるもの。
- 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

注(4) Shodex IC SI-52 4E 等の名称で市販されている。

(5) Shodex IC NI-424 等の名称で市販されている。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液を共栓遠心沈殿管 50 mL にとる。
- d) 遠心力約 1700×g で約 5 分間遠心分離し⁽⁶⁾、上澄み液を抽出液とする。
- e) 抽出液の一定量を取り、水で正確に 20 倍希釈する⁽⁷⁾。
- 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(6) ローター半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×g 程度となる。

(7) 検量線を越える場合には 20 倍以上で希釈する。

備考 2. (4.1.1)c) 及び d) の操作に代えて、ろ紙 3 種を用いてろ過し、ろ液を抽出液としてもよい。

(4.2) **測定** 測定は、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(IC)の操作方法による。

a) **イオンクロマトグラフ(IC)の測定条件**: 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

aa) サプレッサー法

- 1) **カラム**: 第 4 級アンモニウム基を結合したポリビニルアルコール系多孔質粒子カラム(内径 4 mm、長さ 250 mm、粒径 5 µm)
- 2) **カラム槽温度**: 40 °C
- 3) **溶離液**: (2)j) により調製したもの。
- 4) **流量**: 0.8 mL/min
- 5) **注入量**: 20 µL
- 6) **検出器**: 電気伝導度検出器

ab) ノンサプレッサー法

- 1) **カラム**: 第 4 級アンモニウム基を結合した親水性ポリメタクリレート系ゲルカラム(内径 4.6 mm、長さ 100

mm)

- 2) **カラム槽温度**: 40 °C
- 3) **溶離液**: (2)k)により調製したもの。
- 4) **流量**: 1.0 mL/min
- 5) **注入量**: 20 µL
- 6) **検出器**: 電気伝導度検出器

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用標準液 20 µL を IC に注入し、電気伝導度のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。
- 2) 各検量線用標準液の濃度と電気伝導度のピーク面積の検量線を作成する。
検量線の作成は、試料の測定時に行う。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 20 µL を **b) 1)**と同様に操作する。
- 2) ピーク面積から検量線より塩化物イオン濃度を求め、分析試料中の塩素(Cl)を算出する。

備考 3. 硫酸加里、硫酸加里苦土、重炭酸加里、牛ふん堆肥及び魚かす粉末に塩素として 1.8 %～33.4 % (質量分率)の塩化ナトリウムを添加した試料を用いてサプレッサー法で添加回収試験を行った結果、33.4 % (質量分率)、10 %～13.4 % (質量分率)及び 1.8 %～9.1 % (質量分率)の塩素としての添加レベルで平均回収率は 100.8 %、98.6 %～101.1 %及び 96.2 %～103.2 %であり、ノンサプレッサー法では 100.2 %、96.4 %～97.2 %及び 93.3 %～101.4 %であった。

精度の評価のため、硫酸加里、硫酸加里苦土、重炭酸加里、牛ふん堆肥及び魚かす粉末を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.1 % (質量分率)程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	$s_r^{4)}$	$RSD_r^{5)}$	$s_{1(T)}^{6)}$	$RSD_{1(T)}^{7)}$
			(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
＜サブレッサー法＞						
硫酸加里	5	9.93	0.01	0.1	0.03	0.3
魚かす粉末	5	6.13	0.03	0.5	0.07	1.1
＜ノンサブレッサー法＞						
硫酸加里	5	4.86	0.01	0.2	0.08	1.7
硫酸加里苦土	5	4.89	0.02	0.4	0.06	1.2
重炭酸加里	5	4.85	0.02	0.4	0.06	1.3
牛ふん堆肥	5	13.15	0.04	0.3	0.16	1.2

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 坂井田里子, 藤田真理子, 白井裕治: イオンクロマトグラフ(IC)法による肥料中の塩素の測定, 肥料研究報告, 8, 50~60 (2015)

- (5) 試験法フローシート 肥料中の塩素試験法のフローシートを次に示す。

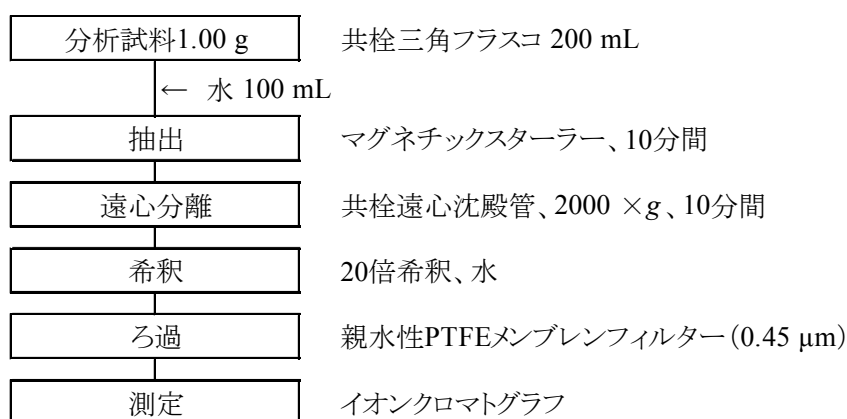
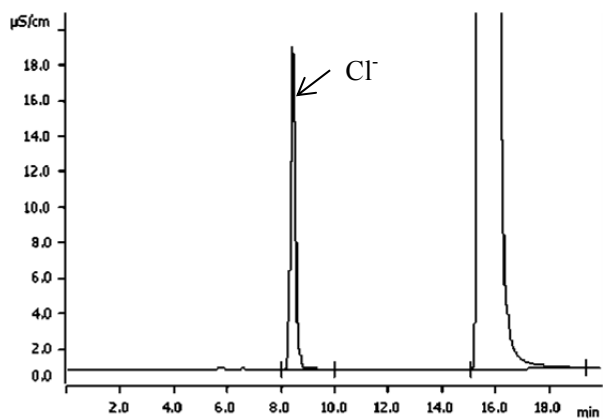
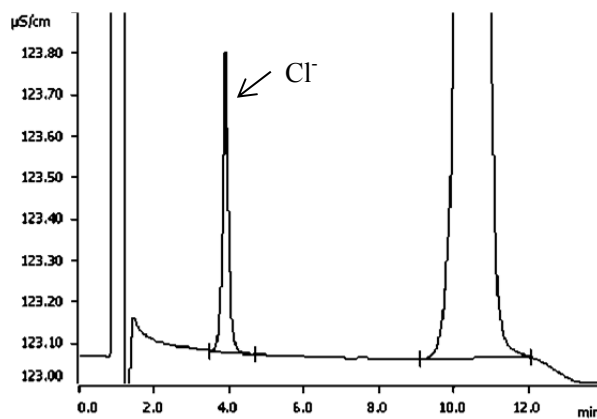


図 肥料中の塩素試験法フローシート

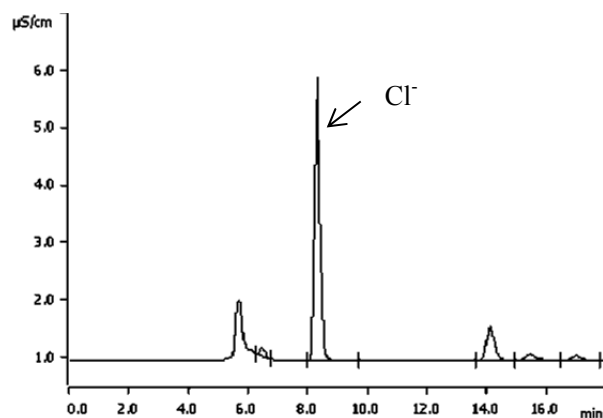
参考 試料溶液(硫酸加里苦土及び魚かす粉末)の IC クロマトグラムを次に示す。



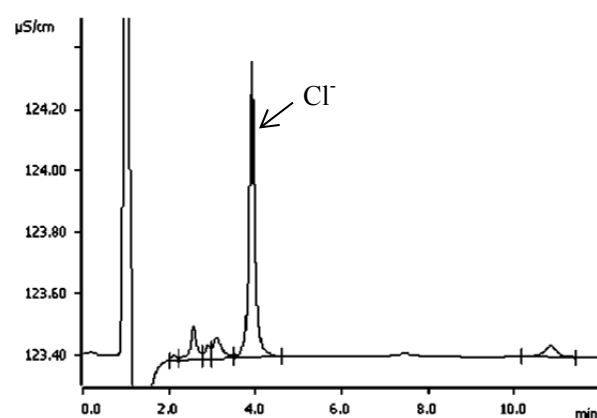
(A) 硫酸加里苦土のクロマトグラム
(サプレッサー法)



(B) 硫酸加里苦土のクロマトグラム
(ノンサプレッサー法)



(C) 魚かす粉末のクロマトグラム
(サプレッサー法)



(D) 魚かす粉末のクロマトグラム
(ノンサプレッサー法)

参考図 塩化物イオンの IC クロマトグラム
(ピーク:1.塩化物イオン(Cl⁻))

6.2.b 硝酸銀法

(1) 概要

この試験法は硫酸加里、重炭酸加里及び硫酸加里苦土に適用する。

分析試料に水を加えて塩化物イオンを抽出し、0.1 mol/L 硝酸銀標準液で滴定(沈殿)し、分析試料中の塩素(Cl)を求める。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。

b) 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) 0.1 mol/L 硝酸銀溶液⁽¹⁾: JIS K 8550 に規定する硝酸銀 17 g をビーカー2000 mL にはかりとり、水 1000 mL を加えて溶かし、着色瓶に貯蔵する。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の塩化ナトリウムを 600 °C±25 °C で1時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、約 1.5 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、全量フラスコ 250 mL に移し入れ、標線まで水を加えて塩化ナトリウム溶液とする⁽¹⁾。0.1 mol/L 硝酸銀溶液の使用日毎に、塩化ナトリウム溶液 10 mL を三角フラスコ 200 mL にとり、指示薬としてクロム酸カリウム溶液(5 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L 硝酸銀溶液で溶液の色が赤褐色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L 硝酸銀溶液のファクターを算出する。

0.1 mol/L 硝酸銀溶液のファクター(f)

$$\begin{aligned} &= W_1 \times (A/100) \times (1/58.44) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C) \\ &= (W_1 \times A/V_3) \times (4/58.44) \end{aligned}$$

W_1 : 採取した塩化ナトリウムの質量(g)

A : 塩化ナトリウムの純度(%(質量分率))

V_1 : 分取した塩化ナトリウム溶液の容量(10 mL)

V_2 : 塩化ナトリウム溶液の定容量(250 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.1 mol/L 硝酸銀溶液の容量(mL)

C : 0.1 mol/L 硝酸銀溶液の設定濃度(0.1 mol/L)

d) クロム酸カリウム(5 g/100 mL)⁽¹⁾: JIS K 8312 に規定するクロム酸カリウム 5 g を水 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) マグネチックスターラー

b) pH 試験紙: 指示薬を紙に染み込ませ、乾燥させたもので、pH 1~pH 11 の範囲を測定でき、pH 1 間隔の変色表が添付されているもの。

備考 1. pH 試験紙は UNIV 試験紙等の名称で市販されている。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。
- c) 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 25 mL をトールビーカー 200 mL にとる。
- b) pH 試験紙で溶液の pH を確認し、塩基性の場合は硝酸 (1+10) で中和する。
- c) 指示薬としてクロム酸カリウム溶液 (5 g/100 mL) 数滴を加え、0.1 mol/L 硝酸銀溶液で溶液の色が赤褐色になるまで滴定する。
- d) 次の式によって分析試料中の塩素 (Cl) を算出する。

分析試料中の塩素 (% (質量分率))

$$= V_4 \times C \times f \times (35.45) / W_2 \times (100/1000) \times (V_5 / V_6)$$

$$= V_4 \times f \times (35.45/25) / W_2$$

V_4 : 試料溶液の滴定に要した 0.1 mol/L 硝酸銀溶液の容量 (mL)

C : 0.1 mol/L 硝酸銀溶液の設定濃度 (0.1 mol/L)

f : 0.1 mol/L 硝酸銀溶液のファクター

V_5 : (4.1) b) における抽出に供した水の液量 (100 mL)

V_6 : (4.2) a) において滴定に供した試料溶液の分取量 (25 mL)

W_2 : 分析試料の質量 (g)

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.199~201, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) 試験法フローシート 硫酸加里等中の塩素試験法のフローシートを次に示す。

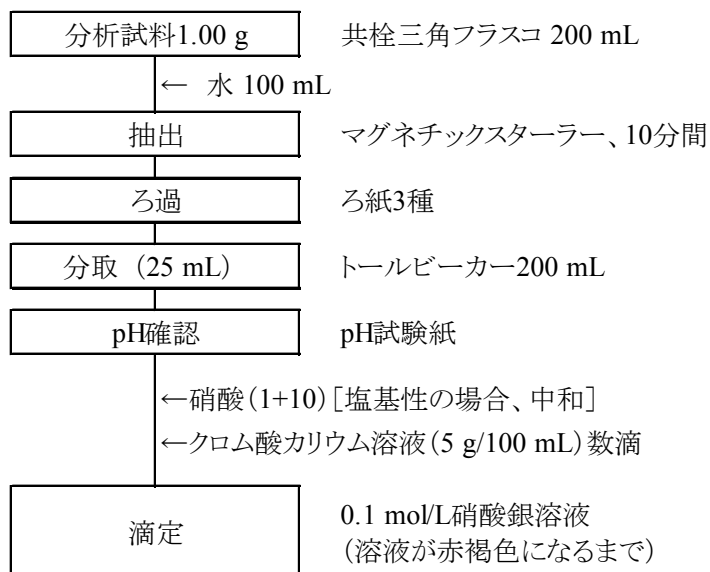


図 硫酸加里等中の塩素試験法フローシート

6.3 尿素性窒素

6.3.a ウレアーゼ法

(1) 概要

この試験法は尿素を含む肥料又はアセトアルデヒド縮合尿素等の尿素化合物に適用する。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。

水又はりん酸塩溶液(冷緩衝液)を分析試料に加えて抽出し、ウレアーゼを抽出液の一定量に加えて尿素をアンモニウムイオンに加水分解する。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。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、別途ウレアーゼ空試験及びウレアーゼ未分解空試験の滴定値を補正して分析試料中の尿素性窒素(U-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、同様に補正して分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を求める。この試験法は、肥料分析法(1992年版)のウレアーゼ法に対応する。

(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 4～5 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、全量フラスコ 250 mL 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。

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

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) **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) **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～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)

- e) **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。
- f) **ウレアーゼ**: ウレアーゼ 0.5 g で尿素 0.25 g を完全に分解する試薬。
- g) **水酸化ナトリウム溶液(5 g/L)⁽¹⁾**: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 5 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- h) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- 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。

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) d) 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。

備考 3. ナタマメ由来の精製品が市販されている。冷蔵庫に保存しておいても活性が落ちることがあるので、使用前に JIS K 8731 に規定する尿素を用いて同様に試験してその活性を確認することを推奨する。

(3) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **回転振り混ぜ機:** 全量フラスコ 500 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- 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) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) **尿素を含む複合肥料**

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、全量フラスコ 500 mL に入れる。
- b) 水約 400 mL を加え、30~40 回転/分で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、抽出液とする。

備考 4. a) の操作で、分析試料 2.50 g をはかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 5. (4.1.2) の操作は、4.2.4.a の(4.1)と同様の操作である。

(4.1.2) **尿素化合物及び尿素化合物を含む複合肥料**

- a) 分析試料⁽⁵⁾ 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) リン酸塩溶液 200 mL を加え、30~40 回転/分で 30 分間振り混ぜる。
- c) 放冷後、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、抽出液とする。

注(5) 尿素化合物は**備考 6**により分析用試料を調製する。

備考 6. 目開き 850 μm のふるいを通すまで、試験品を乳鉢、乳棒等を用いて押し砕く。

備考 7. 加水分解して尿素を生成するのおそれのない分析試料の場合は、(4.1.1)により抽出液を調製してもよい。

備考 8. (4.1)b)~d)の操作における溶液の温度は 26 $^{\circ}\text{C}$ 以下とする。

備考 9. (4.1.2)の操作は、6.5.a の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) **ウレアーゼによる加水分解** 加水分解は、次のとおり行う。

- a) 抽出液の一定量(U-Nとして 10 mg 相当量以上、Nとして 10 mg~100 mg 相当量)を蒸留フラスコ 300 mL に入れる。
- b) 水を加えて液量を約 50 mL とする。
- c) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)数滴加え、溶液の色がうすい黄赤色になるまで水酸化ナトリウム溶液(5 g/L)又は塩酸(1+200)を加える⁽⁶⁾。
- e) 抽出液中の尿素を分解するために十分な量のウレアーゼを加え⁽⁷⁾⁽⁸⁾、密栓して 40 $^{\circ}\text{C}$ ~45 $^{\circ}\text{C}$ の水浴中で

加温する。

- f) 放冷して試料溶液とする。
- g) 抽出液空試験として、別の蒸留フラスコを用いて a) の操作を実施し⁽⁹⁾、未分解試験溶液を調製する。
- h) ウレアーゼ空試験として、別の蒸留フラスコを用いて b)、e) 及び f) の操作を実施し⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾、空試験溶液を調製する。

注(6) pH 5.6～pH 5.8

- (7) ウレアーゼの添加量の一例を備考 20 に示す。
- (8) ウレアーゼが容器の壁面についた場合、少量の水で洗い落とす。
- (9) 試料溶液の調製と同量の抽出液を分取する。
- (10) 試料溶液の調製と同量のウレアーゼを加える。

(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⁽¹¹⁾を受器⁽¹²⁾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) 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～3 g を加え⁽¹³⁾、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。
- f) 未分解試験溶液を a)～e) と同様に操作して未分解試験溶液よりの留出液を得る。
- h) 空試験溶液を a)～e) と同様に操作して空試験溶液よりの留出液を得る。

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)に浸せる三角フラスコ 200 mL～300 mL 又はビーカー 200 mL～300 mL を用いる。
- (13) 必要に応じて、少量のシリコーン油を加える。

備考 10. (4.2)b) の操作は、容器内のアンモニアガスが放出しないように素早く実施する。

(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) 未分解試験溶液よりの留出液を a) と同様に操作して滴定する。
- c) 空試験溶液よりの留出液を a) と同様に操作して滴定する。
- e) 次の式によって分析試料中の尿素性窒素(U-N)を算出する。

分析試料中の尿素性窒素(U-N) (%(質量分率))

$$= (B \times ((V_6 - V_7) - (V_6 - V_8) - (V_6 - V_9)) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (14.007/W_2) \times (100/1000))$$

$$= (B \times (-V_6 - V_7 + V_8 + V_9)) \times C_1 \times f_1 \times (V_{10}/V_{11}) \times (1.4007/W_2)$$

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)において受器にとつた 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

V_7 : (4.3.1) 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)

V_8 : (4.3.1) b)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_9 : (4.3.1) c)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

V_{10} : (4.1.1) c) 又は (4.1.2) c)における抽出液の定容量(mL)

V_{11} : (4.2) a)において加水分解に供した抽出液の分取量(mL)

W_2 : (4.1.1) a) 又は (4.1.2) a)における分析試料の質量(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) 未分解試験溶液よりの留出液を a)と同様に操作して滴定する。
- c) 空試験溶液よりの留出液を a)と同様に操作して滴定する。
- e) 次の式によって分析試料中の尿素性窒素(U-N)を算出する。

分析試料中の尿素性窒素(U-N) (%(質量分率))

$$= (V_{12} - V_{13} - V_{14}) \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (V_8/V_9) \times (14.007/W_2) \times (100/1000)$$

$$= (V_{12} - V_{13} - V_{14}) \times C_2 \times f_2 \times (V_8/V_9) \times (2.8014/W_2)$$

V_{12} : (4.3.2) a)において滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

V_{13} : (4.3.2) b)において滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

V_{14} : (4.3.2) c)において滴定に要した 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_{10} : (4.1.1) c) 又は (4.1.2) c)における抽出液の定容量(mL)

V_{11} : (4.2) a)において加水分解に供した抽出液の分取量(mL)

W_2 : (4.1.1) a) 又は (4.1.2) a)における分析試料の質量(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 11. 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 1~2 分間煮沸し、冷却後滴定するとよい。

備考 12. 自動滴定装置を用いて(2) a) 標定、(2) d) 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 13. ウレアーゼの添加量及び滴定量の一例を次に示す。

尿素有量が推定できる場合、(4.1.1)又は(4.1.1)の操作後の(4.2)aにおける抽出液の分取量中の尿素有量は次式により算出される。

抽出液の分取量中の尿素有量の推定量(mg)

$$= (D_1/100) \times W_2 \times (V_{11}/V_{10})$$

D_1 : 分析試料中の尿素有量の推定量(%(質量分率))

V_{10} : (4.1.1)c又は(4.1.2)cにおける抽出液の定容量(mL)

V_{11} : (4.2)aにおいて加水分解に供した抽出液の分取量(mL)

W_2 : (4.1.1)a又は(4.1.2)aにおける分析試料の質量(g)

尿素有量が推定できる場合は、尿素化合物の尿素性窒素有量の含有許容量又は表示成分量の窒素有量からアンモニア性窒素有量及び硝酸性窒素有量を差し引いた窒素有量を尿素性窒素有量(U-N)の含有量の最大量付近として見積もる。この場合、(4.1.1)又は(4.1.1)の操作後の(4.2)aにおける抽出液の分取量中の尿素有量の見積量は次式により算出される。

抽出液の分取量中の尿素有量の見積量(mg)

$$= (D_2/100) \times (60.056/(14.007 \times 2)) \times W_2 \times (V_{11}/V_{10})$$

$$= (D_2/100) \times 2.1438 \times W_2 \times (V_{11}/V_{10})$$

D_2 : 分析試料中の尿素性窒素有量(U-N)の見積量(%(質量分率))

V_{10} : (4.1.1)c又は(4.1.2)cにおける抽出液の定容量(mL)

V_{11} : (4.2)aにおいて加水分解に供した抽出液の分取量(mL)

W_2 : (4.1.1)a又は(4.1.2)aにおける分析試料の質量(g)

ウレアーゼは「0.5 g以下で尿素 0.25 gを完全に分解するもの」と規定されていることから、尿素 1 mgの分解にはウレアーゼ 2 mg程度必要となる。抽出液の分取量中の尿素有量の推定量又は見積量を約 43 mg(尿素性窒素有量として約 20 mg)とした場合、ウレアーゼは約 86 mg必要となる。

なお、尿素性窒素有量として約 20 mg分取した際、試料溶液からの留出液の滴定値((4.3.2)a)又は(4.3.2)a)と未分解試験溶液よりの留出液の滴定値((4.3.2)a)又は(4.3.2)a)の差は、滴定液として 0.1 mol/L水酸化ナトリウム溶液を用いた場合は 14 mL程度、0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液を用いた場合は 7 mL程度、0.25 mol/L硫酸を用いた場合は 3 mL程度と推定される。

参考文献

- 1) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法, p.56~59, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) 尿素性窒素試験法フローシート 肥料中の尿素性窒素試験法のフローシートを次に示す。

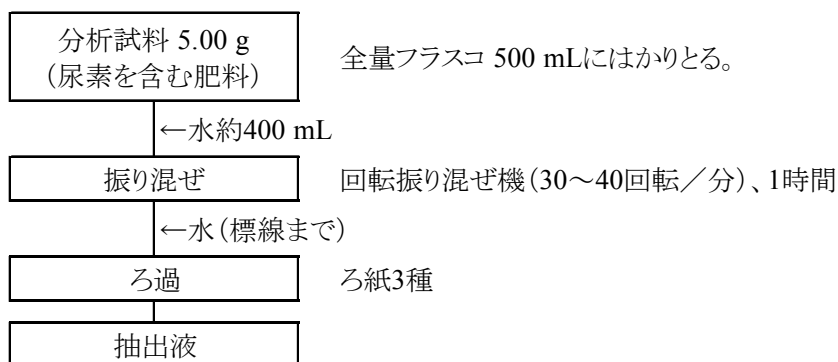


図 尿素性窒素試験法フローシート(1)
(尿素を含む肥料の抽出操作)

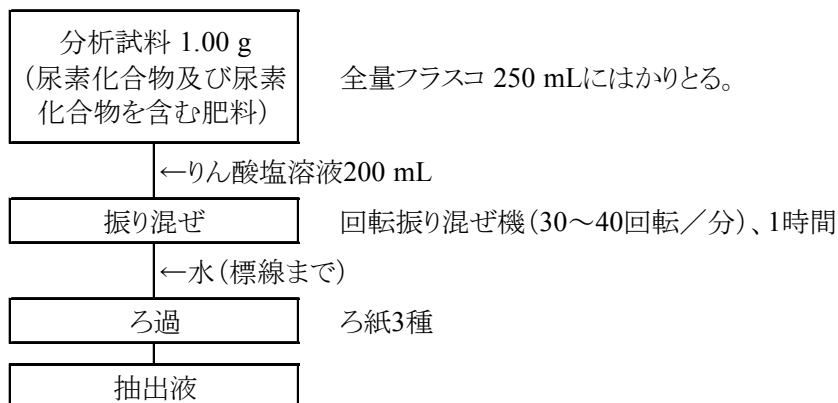


図 尿素性窒素試験法フローシート(2)
(尿素化合物及び尿素化合物を含む肥料の抽出操作)

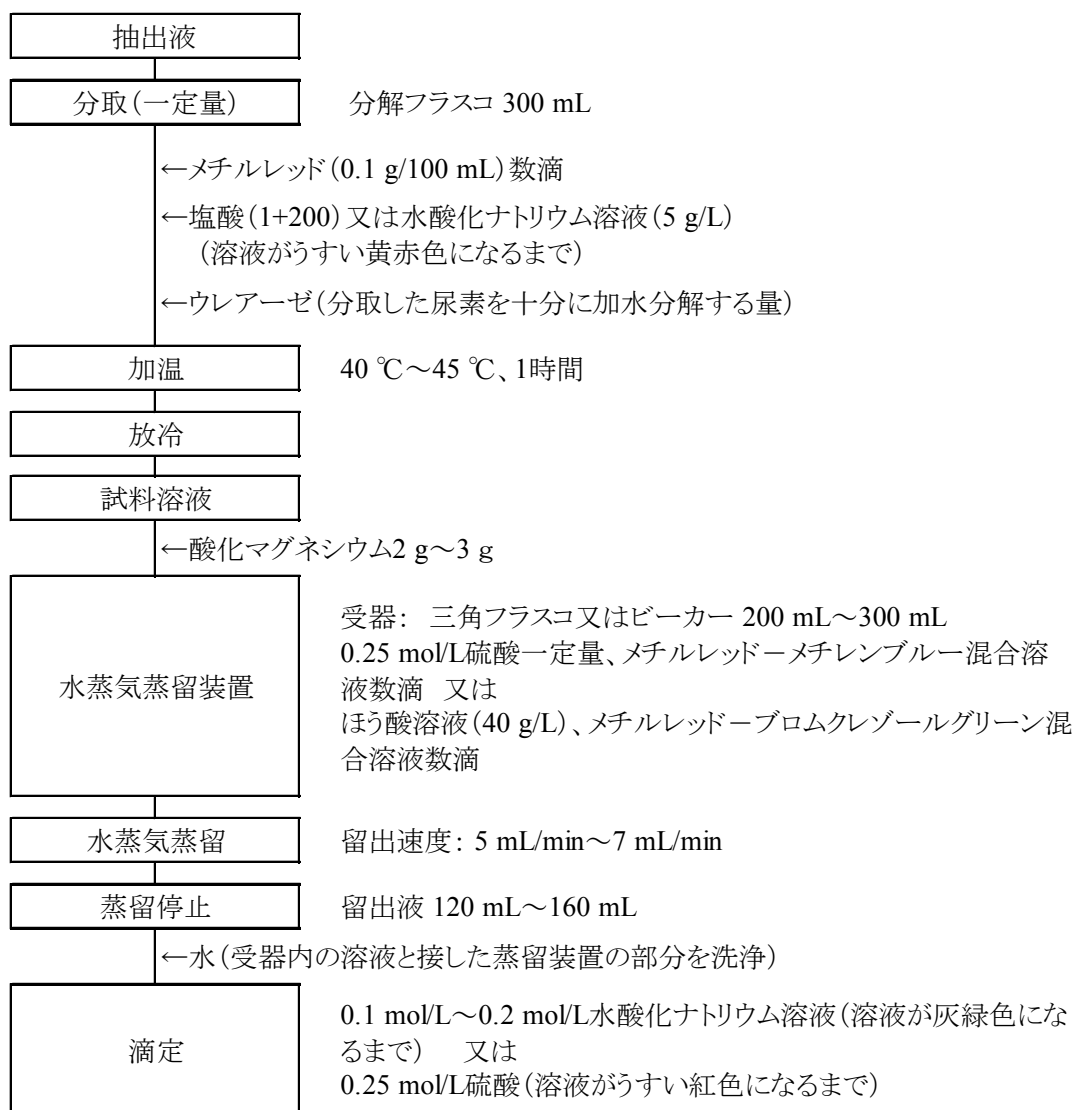


図 尿素性窒素試験法フローシート(3)
(ウレアーゼによる加水分解、蒸留及び測定操作)

6.3.b 高速液体クロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。

分析試料に水を加えて尿素を抽出し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、弱酸性イオン交換カラムで分離し、波長 190 nm で測定し、分析試料中の尿素性窒素(U-N)を求める。

この方法によって、ビウレット性窒素(B-N)ジシアンジアミド性窒素(Dd-N)、グアニジン性窒素(Gu-N)及びグアニル尿素性窒素(Gy-N)が同時に測定できる(備考 4 参照)。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) リン酸二水素カリウム: JIS K 9007 に規定する特級又は同等の品質のもの。
- c) リン酸: JIS K 9005 に規定する特級又は同等の品質のもの。
- d) 尿素性窒素標準液(U-N 2 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 8731 に規定する尿素 0.429 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて溶かし、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- e) 検量線用尿素性窒素標準液(U-N 200 µg/mL): 尿素性窒素標準液(U-N 2 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで水を加える。
- f) 検量線用尿素性窒素標準液(U-N 50 µg/mL~100 µg/mL): 尿素性窒素標準液(U-N 200 µg/mL) 25 mL~50 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで水を加える。
- g) 検量線用尿素性窒素標準液(U-N 1 µg/mL~50 µg/mL): 使用時に尿素性窒素標準液(U-N 0.1 mg/mL)を 1 mL~50 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 高速液体クロマトグラフ(HPLC): JIS K 0124 に規定する HPLC で次の要件を満たすもの。
 - 1) カラム: 内径 7.5 mm、長さ 100 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 µm~10 µm の弱酸性イオン交換樹脂を充てんしたもの。
 - 2) カラム槽: カラム槽温度を 30 °C~45 °C で調節できるもの。
 - 3) 検出器: 吸光光度検出器で波長 190 nm 付近で測定できるもの。
- b) マグネチックスターラー
- c) 高速遠心分離機: 8000×g~10000×g で遠心分離可能なもの。

備考 1. カラムは Asahipak ES-502C 7C の名称で市販されている。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。

- c) 静置後、上澄み液⁽²⁾を共栓遠心沈殿管⁽³⁾1.5 mL にとる。
- d) 遠心力 $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で約 5 分間遠心分離⁽⁴⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注 (2) 試料溶液中の尿素性窒素(U-N)濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、上澄み液の一定量を水で希釈する。

(3) ポリプロピレン製の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

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

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加えて、振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加え⁽⁵⁾、共栓遠心沈殿管⁽³⁾1.5 mL にとる。
- d) 遠心力 $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で約 5 分間遠心分離⁽⁴⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注 (5) 試料溶液中の尿素性窒素(U-N)濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、定容した溶液の一定量を水で希釈する。

備考 2. (4.1.1)c)～d) 又は(4.1.2)c)～d)の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

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

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

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

備考 3. 溶離液は、りん酸二水素カリウム 19.6 g 及びりん酸 0.584 g を水に溶かして 500 mL とし、冷蔵保存し、使用時にその一定量を 10 倍に希釈し、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過して調製してもよい。

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用標準液 10 μL を HPLC に注入し、波長 190 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。
- 2) 各検量線用標準液の尿素性窒素(U-N)濃度と波長 190 nm のピーク面積の検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 10 μL を b) 1) と同様に操作する。
- 2) ピーク面積から検量線より尿素性窒素(U-N)量を求め、分析試料中の尿素性窒素(U-N)を算出する。

備考 4. この試験法ではビウレット性窒素(B-N)、尿素性窒素(U-N)、ジシアンジアミド性窒素(Dd-N)、グアニジン性窒素(Gu-N)及びグアニル尿素性窒素標準液(Gy-N)の同時測定が可能である。その場合は、5.10.a 備考 5 を参照のこと。

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

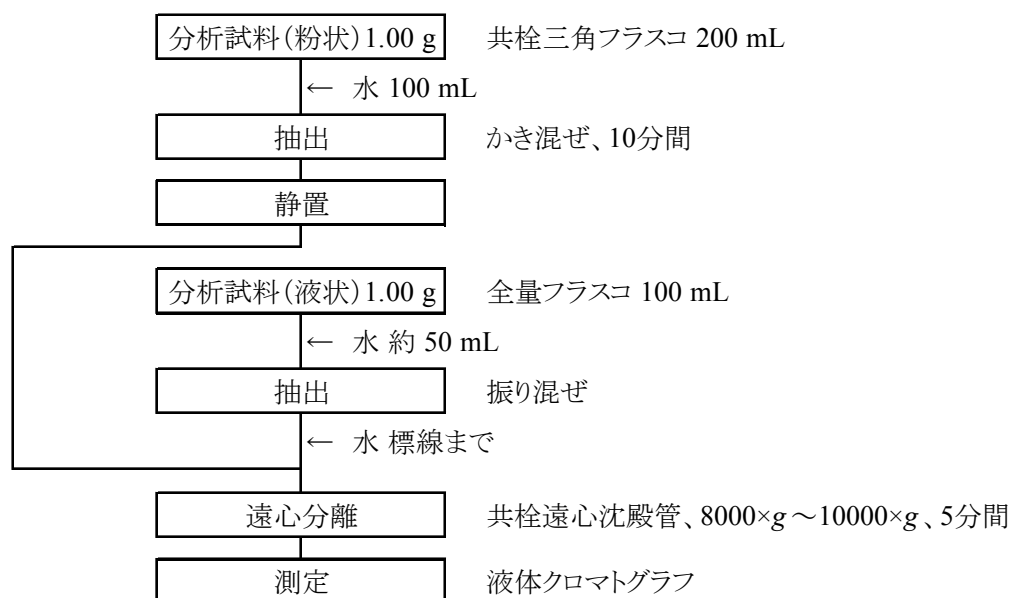


図 肥料中の尿素性窒素試験法のフローシート

6.4 グアニジン性窒素

6.4.a 高速液体クロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。

分析試料に水を加えてグアニジンを抽出し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、弱酸性イオン交換カラムで分離し、波長 190 nm で測定し、分析試料中のグアニジン性窒素(Gu-N)を求める。

この方法によって、ビウレット性窒素(B-N)、ジシアンジアミド性窒素(Dd-N)、尿素性窒素(U-N)及びグアニル尿素性窒素(Gy-N)が同時に測定できる(備考 5 参照)。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) リン酸二水素カリウム: JIS K 9007 に規定する特級又は同等の品質のもの。
- c) リン酸: JIS K 9005 に規定する特級又は同等の品質のもの。
- d) グアニジン性窒素標準液(Gu-N 2 mg/mL)⁽¹⁾: グアニジン硫酸塩[$C_2H_{10}N_6 \cdot H_2SO_4$]⁽²⁾0.515 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて溶かし、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- e) 検量線用グアニジン性窒素標準液(Gu-N 200 µg/mL): グアニジン性窒素標準液(Gu-N 2 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで水を加える。
- f) 検量線用グアニジン性窒素標準液(Gu-N 50 µg/mL~100 µg/mL): グアニジン性窒素標準液(Gu-N 200 µg/mL) 25 mL~50 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで水を加える。
- g) 検量線用グアニジン性窒素標準液(Gu-N 1 µg/mL~50 µg/mL): 使用時にグアニジン性窒素標準液(Gu-N 100 µg/mL)を 1 mL~50 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) グアニジン硫酸塩として 98 % (質量分率)以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. グアニジン硫酸塩は和光純薬工業及び関東化学及び東京化成工業より市販されている。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 高速液体クロマトグラフ(HPLC): JIS K 0124 に規定する HPLC で次の要件を満たすもの。
 - 1) カラム: 内径 7.5 mm、長さ 100 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 µm~10 µm の弱酸性イオン交換樹脂を充てんしたもの。
 - 2) カラム槽: カラム槽温度を 30 °C~45 °C で調節できるもの。
 - 3) 検出器: 吸光光度検出器で波長 190 nm 付近で測定できるもの。
- b) マグネチックスターラー
- c) 高速遠心分離機: 8000×g~10000×g で遠心分離可能なもの。

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

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液⁽³⁾を共栓遠心沈殿管⁽⁴⁾ 1.5 mL にとる。
- d) 遠心力 $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で約 5 分間遠心分離⁽⁵⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注 (3) 試料溶液中のグアニジン性窒素 (Gu-N) 濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、上澄み液の一定量を水で希釈する。

(4) ポリプロピレン製の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

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

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加えて⁽⁶⁾、振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁴⁾ 1.5 mL にとる。
- d) 遠心力 $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で約 5 分間遠心分離⁽⁵⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注 (6) 試料溶液中のグアニジン性窒素 (Gu-N) 濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、定容した溶液の一定量を水で希釈する。

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

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

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

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

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

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用標準液 10 μL を HPLC に注入し、波長 190 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。
- 2) 各検量線用標準液のグアニジン性窒素(Gu-N)濃度と波長 190 nm のピーク面積の検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 10 μL を b) 1) と同様に操作する。
- 2) ピーク面積から検量線よりグアニジン性窒素(Gu-N)量を求め、分析試料中のグアニジン性窒素(Gu-N)を算出する。

備考 5. この試験法ではビウレット性窒素(B-N)、尿素性窒素(U-N)、ジシアンジアミド性窒素(Dd-N)、グアニジン性窒素(Gu-N)及びグアニル尿素性窒素標準液(Gy-N)の同時測定が可能である。その場合は、5.10.a 備考 5 を参照のこと。

(5) 試験法フローシート 肥料中のグアニジン性窒素試験法のフローシートを次に示す。

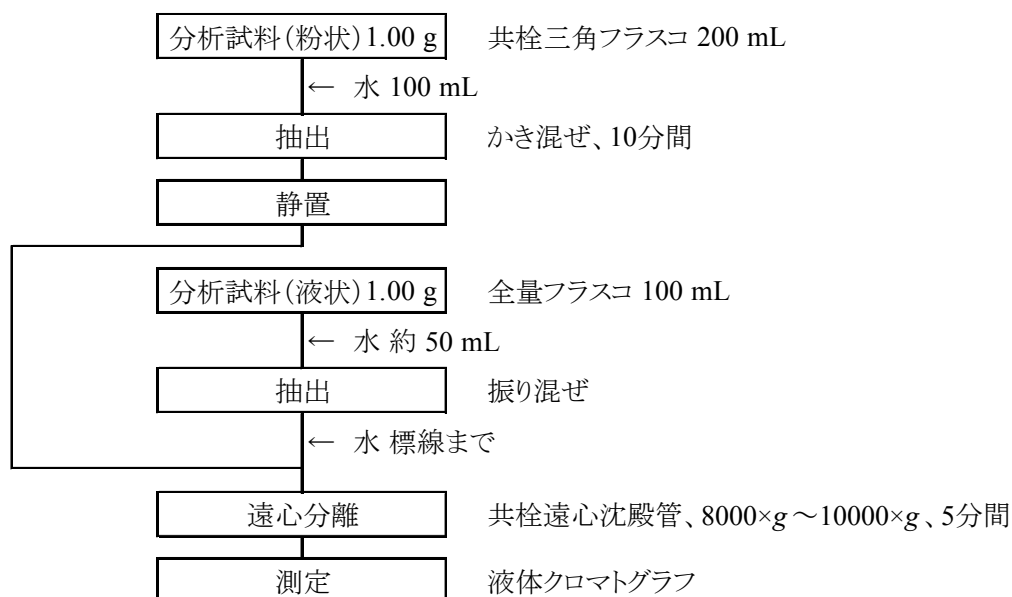


図 肥料中のグアニジン性窒素試験法のフローシート

6.5 冷緩衝液可溶性窒素(水に溶ける窒素)

6.5.a 冷緩衝液法

(1) 概要

この試験法はホルムアルデヒド加工尿素肥料に適用する。

りん酸塩溶液(冷緩衝液)を分析試料に加えて抽出し、硫酸銅(Ⅱ)五水和物、硫酸及び硫酸カリウムを加え、ケルダール法で前処理して冷緩衝液可溶性窒素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、分析試料中の冷緩衝液可溶性窒素(水に溶ける窒素)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、分析試料中の冷緩衝液可溶性窒素(水に溶ける窒素)を求める。

(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4～5 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、全量フラスコ 250 mL 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。

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

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) **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。

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

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

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) **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) **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。
- 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 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- h) **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。
- i) **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。
- j) **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。
- k) **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。
- l) **りん酸塩溶液**: JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウム 3.63 g 及び JIS K 9020 に規定するりん酸水素二ナトリウム 5.68 g を水 1000 mL に溶かす⁽⁵⁾。使用に際して、液温を約 25 °C に調整する(冷緩衝液)

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) pH 7.0±pH 0.2

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) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 250 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) **水蒸気蒸留装置**
- c) **分解フラスコ**: 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料⁽⁶⁾ 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) リン酸塩溶液 200 mL を加え、30~40 回転/分で 30 分間振り混ぜる。
- c) 放冷後、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、抽出液とする。

注(6) 分析用試料は**備考 3**により調製する。

備考 3. 目開き 850 μm のふるいを通過するまで、試験品を乳鉢、乳棒等を用いて押し砕く。

備考 4. 加水分解のおそれのない分析試料の場合は、リン酸溶液に代えて水を用いてもよい。

備考 5. (4.1) b)~d)の操作における溶液の温度は 26 $^{\circ}\text{C}$ 以下とする。

(4.2) **ケルダール分解** 分解は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(冷緩衝液可溶性窒素として 0.5 g 相当量以下)を分解フラスコ 300 mL に入れる。
- b) JIS K 8962 に規定する硫酸銅(II)五水和物⁽⁷⁾ 0.1 g を加え、更に硫酸 5 mL を加えて振り混ぜ、徐々に加熱して水分を蒸発させる。
- f) 放冷後、JIS K 8962 に規定する硫酸カリウム 1 g を加え、加熱して分解する。
- d) 更に 30 分間強熱する。
- e) 放冷後、液量が約 30 mL になるまで振り混ぜながら水を加え、放冷して分解液とする。

注(7) 必要に応じて粉末にする。

(4.3) **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) 水酸化ナトリウム溶液(200 g/L~500 g/L)適量⁽¹⁰⁾を分解液に加え、この分解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(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)に浸せる三角フラスコ 200 mL~300 mL 又はビーカー200 mL~300 mL 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。

(4.4) 測定 測定は、次のとおり行う。

(4.4.1) (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冷緩衝液可溶性窒素を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の冷緩衝液可溶性窒素(\% (質量分率))} \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (14.007/W_2) \times (100/1000) \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (1.4007/W_2) \end{aligned}$$

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) c)における抽出液の定容量(mL)

V_9 : (4.2) a)においてケルダール分解に供した抽出液の分取量(mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

(4.4.2) (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冷緩衝液可溶性窒素を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の冷緩衝液可溶性窒素(\% (質量分率))} \\ & = V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (14.007/W_2) \times (100/1000) \\ & = V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (2.8014/W_2) \end{aligned}$$

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) c)における抽出液の定容量(mL)

V_{12} : (4.2) a)においてケルダール分解に供した抽出液の分取量(mL)

W_2 : 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. 自動滴定装置を用いて(2) a) 標定、(2) c) 標定及び(4.4)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.67~68, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) 冷緩衝液可溶性窒素試験法フローシート ホルムアルデヒド加工尿素肥料中の冷緩衝液可溶性窒素試験法のフローシートを次に示す。

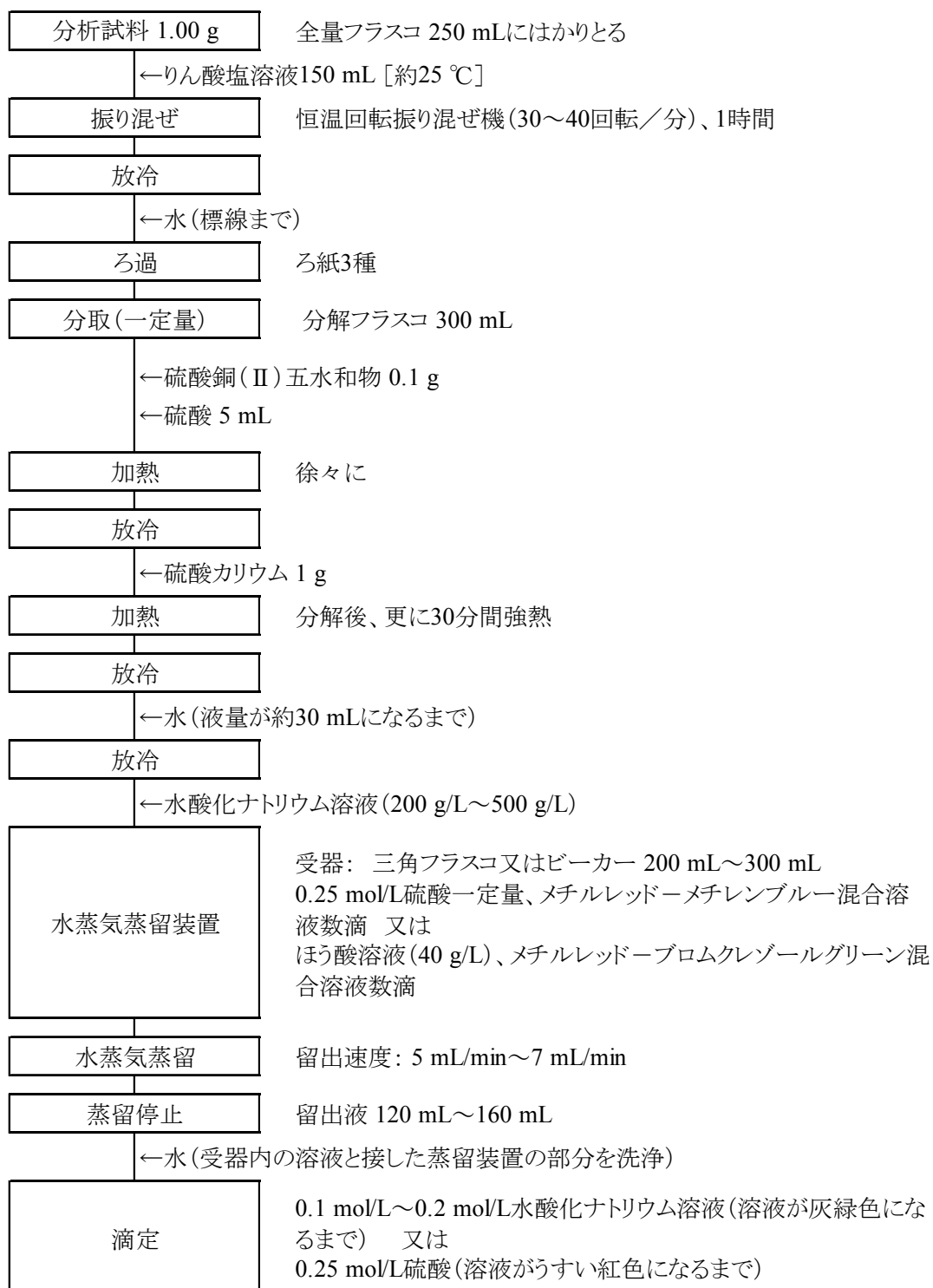


図 ホルムアルデヒド加工尿素肥料中の冷緩衝液可溶性窒素試験法フローシート

6.6 熱緩衝液可溶性窒素(熱水に溶出する窒素)

6.6.a 熱緩衝液法

(1) 概要

この試験法はメチロール尿素重合肥料に適用する。

熱りん酸塩溶液(熱緩衝液)を分析試料に加えて熱緩衝液可溶性窒素を溶離し、不溶解物を硫酸カリウム及び硫酸銅(II)五水和物及び硫酸を加え、ケルダール法で前処理して熱緩衝液不溶性窒素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、分析試料中の熱緩衝液不溶性窒素を求める。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、分析試料中の熱緩衝液不溶性窒素を求める。別途 4.1.1 により測定した窒素全量(T-N)から熱緩衝液不溶性窒素を差し引き、熱緩衝液可溶性窒素(熱水に溶出する窒素)を算出する。

(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 4~5 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、全量フラスコ 250 mL 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。

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

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⁾を三角フラスコ 200 mL~300 mL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) **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-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。
- m) **熱りん酸塩溶液**: JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウム 3.63 g 及び JIS K 9020 に規定するりん酸水素二ナトリウム 5.68 g を水 1000 mL に溶かす⁽⁷⁾。使用に際して、沸騰するまで加熱する(熱緩衝液)。

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。

(7) pH 7.0±pH 0.2

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) **水浴:** 水を沸騰させることができるもの。

b) **水蒸気蒸留装置**

c) **分解フラスコ:** 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ

d) **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) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料⁽⁸⁾ 1.00 g をはかりとり、トールビーカー 300 mL に入れる。

b) 熱りん酸塩溶液 100 mL を加え、静かにかき混ぜる。

c) トールビーカーを時計皿で覆い、沸騰水浴中で 10 分ごとにかき混ぜながら 30 分間加熱する。

d) 直ちにろ紙 3 種でろ過し、容器を熱りん酸塩溶液 100 mL で不溶解物を全てろ紙上に移し、更に熱水で不溶解物を洗浄する。

注(8) 分析用試料は**備考 3**により調製する。

備考 3. 目開き 850 μm のふるいを通すまで、試験品を乳鉢及び乳棒を用いて押し砕く。

(4.2) **ケルダール分解** 分解は、次のとおり行う。

a) (4.1) d) の不溶解物をろ紙ごとを分解フラスコ 300 mL～500 mL 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⁽⁹⁾。

e) 放冷後、少量の水を加えて良く振り混ぜ、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移し⁽¹⁰⁾、更に振り混ぜる。

f) 放冷後、標線まで水を加え、分解液とする。

注(9) 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。

(10) 測定で試料溶液を全量使用する場合は、全量フラスコに移す操作は必要ない。

(4.3) **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⁽¹¹⁾を受器⁽¹²⁾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) 分解液の一定量を蒸留フラスコ 300 mL 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(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)に浸せる三角フラスコ 200 mL～300 mL 又はビーカー 200 mL～300 mL を用いる。
- (13) 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。青色が生ずる。

(4.4) 測定 測定は、次のとおり行う。

(4.4.1) (4.3)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熱緩衝液不溶性窒素を算出する。
- c) 別途 4.1.1 により測定した窒素全量(T-N)から熱緩衝液不溶性窒素を差し引いて熱緩衝液可溶性窒素を求める⁽¹⁴⁾。

分析試料中の熱緩衝液不溶性窒素(% (質量分率))

$$= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (14.007/W_2) \times (100/1000)$$

$$= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (1.4007/W_2)$$

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

V₈: (4.2) f)における分解液の定容量(mL)

V₉: (4.3) b)において蒸留に供した抽出液の分取量(mL)

W₂: 分析試料の質量(g)

注(14) 窒素全量(T-N)及び熱緩衝液不溶性窒素は数値の丸めを実施しない生データを用いる。

(4.4.2) (4.3)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⁽¹⁵⁾になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中の熱緩衝液不溶性窒素を算出する。
- c) 別途 4.1.1 により測定した窒素全量(T-N)から熱緩衝液不溶性窒素を差し引いて熱緩衝液可溶性窒素を求める。

分析試料中の熱緩衝液不溶性窒素(% (質量分率))

$$= V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (14.007/W_2) \times (100/1000)$$

$$=V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (2.8014/W_2)$$

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} : (4.2) f) における分解液の定容量 (mL)

V_{12} : (4.3) b) において蒸留に供した抽出液の分取量 (mL)

W_2 : 分析試料の質量 (g)

注(15) 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(4.4)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.68~69, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) 熱緩衝液可溶性窒素試験法フローシート メチロール尿素重合肥料中の熱緩衝液可溶性窒素試験法のフローシートを次に示す。

分析試料 1.00 g	トールビーカー 300 mLにはかりとる。
	←熱りん酸塩溶液150 mL
かき混ぜ	静かに
加熱	沸騰水浴 10分間ごとにかき混ぜながら30分間
ろ過	ろ紙3種、熱りん酸塩溶液100 mLで移し込む
	←熱水で洗浄
移し入れ	分解フラスコ300 mL～500 mL
	←分解促進剤 5 g～10 g
	←硫酸 20 mL～40 mL
加熱	穏やかに
加熱	泡が発生しなくなってから、有機物が完全に分解するまで強熱
放冷	
	←水 少量
移し込み	全量フラスコ 250 mL～500 mL、水
放冷	室温
	←水(標線まで)
分取(一定量)	蒸留フラスコ 300 mL
	←水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)
水蒸気蒸留装置	受器: 三角フラスコ又はビーカー 200 mL～300 mL 0.25 mol/L硫酸一定量、メチルレッド-メチレンブルー混合溶液数滴 又は ほう酸溶液(40 g/L)、メチルレッド-ブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴
水蒸気蒸留	留出速度: 5 mL/min～7 mL/min
蒸留停止	留出液 120 mL～160 mL
	←水(受器内の溶液と接した蒸留装置の部分を洗浄)
滴定	0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液(溶液が灰緑色になるまで) 又は 0.25 mol/L硫酸(溶液がうすい紅色になるまで)

図 メチロール尿素重合肥料中の熱緩衝液可溶性窒素試験法フローシート

6.7 窒素の活性係数

6.7.a 緩衝液法

(1) 概要

この試験法はホルムアルデヒド加工尿素肥料に適用する。

分析試料に水を加えて冷水可溶性窒素を溶離し、不溶解物を硫酸カリウム及び硫酸銅(Ⅱ)五水和物及び硫酸を加え、ケルダール法で前処理して冷水不溶性窒素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、分析試料中の冷水不溶性窒素を求める。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、分析試料中の冷水可溶性窒素を求める。別途、熱りん酸塩溶液(熱緩衝液)を分析試料に加えて熱緩衝液可溶性窒素を溶離し、以下同様の操作を行って分析試料中の熱緩衝液不溶性窒素を求める。冷水不溶解物から熱緩衝液不溶性窒素を差し引いた値を冷水不溶解物で除して窒素の活性係数を算出する。

(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 4～5 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、全量フラスコ 250 mL 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 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⁾を三角フラスコ 200 mL～300 mL 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。

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

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

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) **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-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。
- m) **熱りん酸塩溶液**: JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウム 1.43 g 及び JIS K 9020 に規定するりん酸水素二ナトリウム 9.10 g を水 1000 mL に溶かす⁽⁷⁾。使用に際して、沸騰するまで加熱する(熱緩衝液)。

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。

(7) pH 7.5±pH 0.2

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) **水浴:** 水を沸騰させることができるもの。

b) **水蒸気蒸留装置**

c) **分解フラスコ:** 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ

d) **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) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。(4.1.1) f) 及び(4.1.2) d) の不溶解物をそれぞれ(4.2) **ケルダール分解** に供する。

(4.1.1) **冷水による抽出**

a) 分析試料⁽⁸⁾ 1.00 g をはかりとり、ビーカー 50 mL に入れる。

b) 少量の JIS K 8101 に規定するエタノールを加えて潤し、25 °C ± 2 °C の水 20 mL を加え、かき混ぜる。

c) 5 分間ごとにかき混ぜながら 15 分間放置する。

d) 上澄み液をろ紙 2 種でろ過する。

e) 不溶解物を 25 °C ± 2 °C の水で 5 回洗浄し、上澄み液をろ過する。

f) 25 °C ± 2 °C の水で不溶解物を全てろ紙上に移し、更に同温度の水で不溶解物をろ液が 250 mL になるまで洗浄する。

注(8) 分析用試料は**備考 3** により調製する。

備考 3. 目開き 850 µm のふるいを通すまで、試験品を乳鉢、乳棒等を用いて押し砕く。

(4.1.2) **熱りん酸塩溶液による抽出**

a) 冷水不溶解物窒素 0.12 g 相当量の分析試料⁽⁸⁾ をはかりとり、トールビーカー 200 mL に入れる。

b) 熱りん酸塩溶液 100 mL を加え、かき混ぜる。

c) トールビーカーを時計皿で覆い、沸騰水浴中で 10 分ごとにかき混ぜながら 30 分間加熱する。

d) 直ちにろ紙 2 種でろ過し⁽⁹⁾、容器を沸騰した水で不溶解物を全てろ紙上に移し、更に沸騰した水 100 mL で不溶解物を洗浄する。

注(9) ろ過操作に 4 分間以上の時間を要した場合は、新たに**備考 4** により抽出操作を実施する。

備考 4. (4.1.2) a) ~ c) の操作を実施した後、けい藻土 1 g を加えてかき混ぜ、(4.1.2) d) の操作を実施する。

(4.2) **ケルダール分解** 分解は、次のとおり行う。

a) (4.1.1) f) 又は(4.1.2) d) の不溶解物をろ紙ごとを分解フラスコ 300 mL ~ 500 mL 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⁽¹⁰⁾。
- e) 放冷後、少量の水を加えて良く振り混ぜ、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移し⁽¹¹⁾、更に振り混ぜる。
- f) 放冷後、標線まで水を加え、分解液とする。

注(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。

(11) 測定で試料溶液を全量使用する場合は、全量フラスコに移す操作は必要ない。

(4.3) 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⁽¹²⁾を受器⁽¹³⁾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⁽¹²⁾を受器⁽¹³⁾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) 分解液の一定量を蒸留フラスコ 300 mL にとり、水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)適量⁽¹⁴⁾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(12) 5 mL～20 mL

(13) 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)に浸せる三角フラスコ 200 mL～300 mL 又はビーカー 200 mL～300 mL を用いる。

(14) 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。

(4.4) 測定 測定は、次のとおり行う。

(4.4.1) (4.3)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(3)によって分析試料中の冷水不溶性窒素(N_1)及び熱緩衝液不溶性窒素(N_2)をそれぞれ算出する。
- c) 次の式(4)によって分析試料中の窒素の活性係数を求める⁽¹⁵⁾。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の冷水不溶性窒素}(N_1) \text{又は熱緩衝液不溶性窒素}(N_2) (\% \text{ (質量分率)}) \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (14.007/W_2) \times (100/1000) \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (1.4007/W_2) \quad \dots\dots (3) \end{aligned}$$

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 : (4.2 f)における分解液の定容量(mL)

V_9 : (4.3 b)において蒸留に供した抽出液の分取量(mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

窒素の活性係数(%)

$$= ((N_1 - N_2) / N_1) \times 100 \quad \dots\dots (4)$$

N_1 : 冷水不溶性窒素(%(質量分率))

N_2 : 熱緩衝液不溶性窒素(%(質量分率))

注(15) 冷水不溶性窒素(N_1)又は熱緩衝液不溶性窒素(N_2)は数値の丸めを実施しない生データを用いる。

(4.4.2) (4.3)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⁽¹⁶⁾になるまで滴定する。

b) 次の式(5)によって分析試料中の冷水不溶性窒素(N_1)及び熱緩衝液不溶性窒素(N_2)をそれぞれ算出する。

c) (4.4.1)の式(4)によって分析試料中の窒素の活性係数を求める⁽¹⁴⁾。

分析試料中の冷水不溶性窒素(N_1)又は熱緩衝液不溶性窒素(N_2)(%(質量分率))

$$\begin{aligned} &= V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (V_{11} / V_{12}) \times (14.007 / W_2) \times (100 / 1000) \\ &= V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (V_{11} / V_{12}) \times (2.8014 / W_2) \quad \dots\dots (3) \end{aligned}$$

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} : (4.2 f)における分解液の定容量(mL)

V_{12} : (4.3 b)において蒸留に供した抽出液の分取量(mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

注(16) 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 5. 自動滴定装置を用いて(2) a) 標定、(2) c) 標定及び(4.4)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.68~69, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) 窒素の活性係数試験法フローシート ホルムアルデヒド加工尿素肥料の窒素の活性係数試験法のフローシートを次に示す。

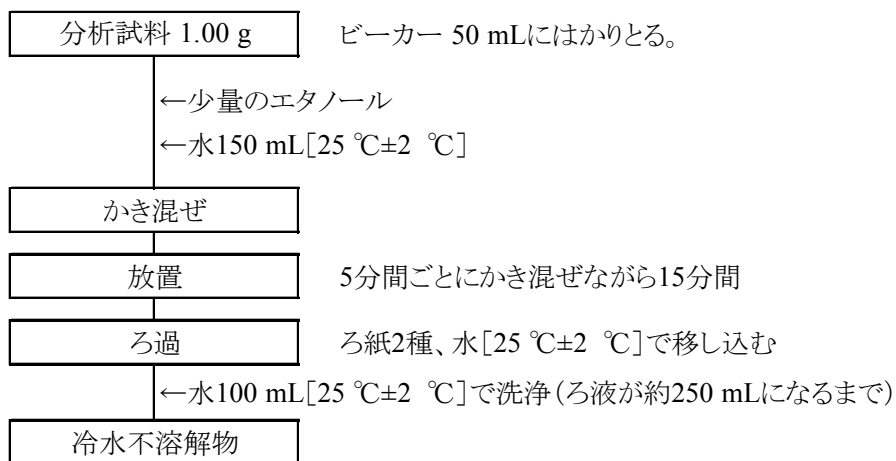


図 ホルムアルデヒド加工尿素肥料の窒素の活性係数試験法フローシート(1)
(冷水による抽出)

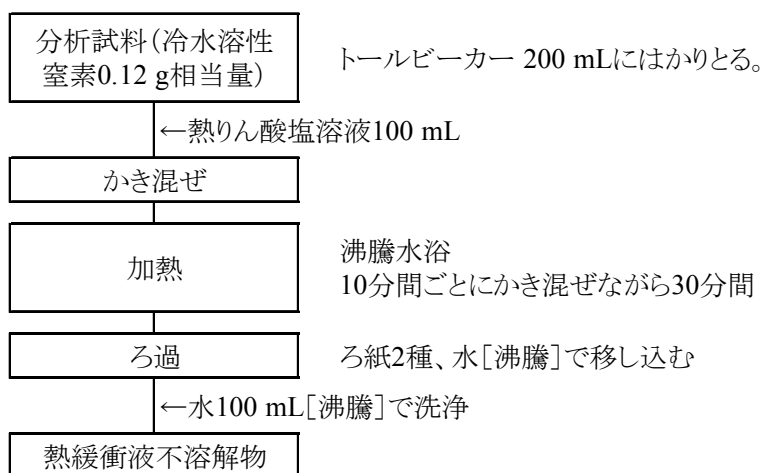


図 ホルムアルデヒド加工尿素肥料の窒素の活性係数試験法フローシート(2)
(熱りん酸塩溶液による抽出)

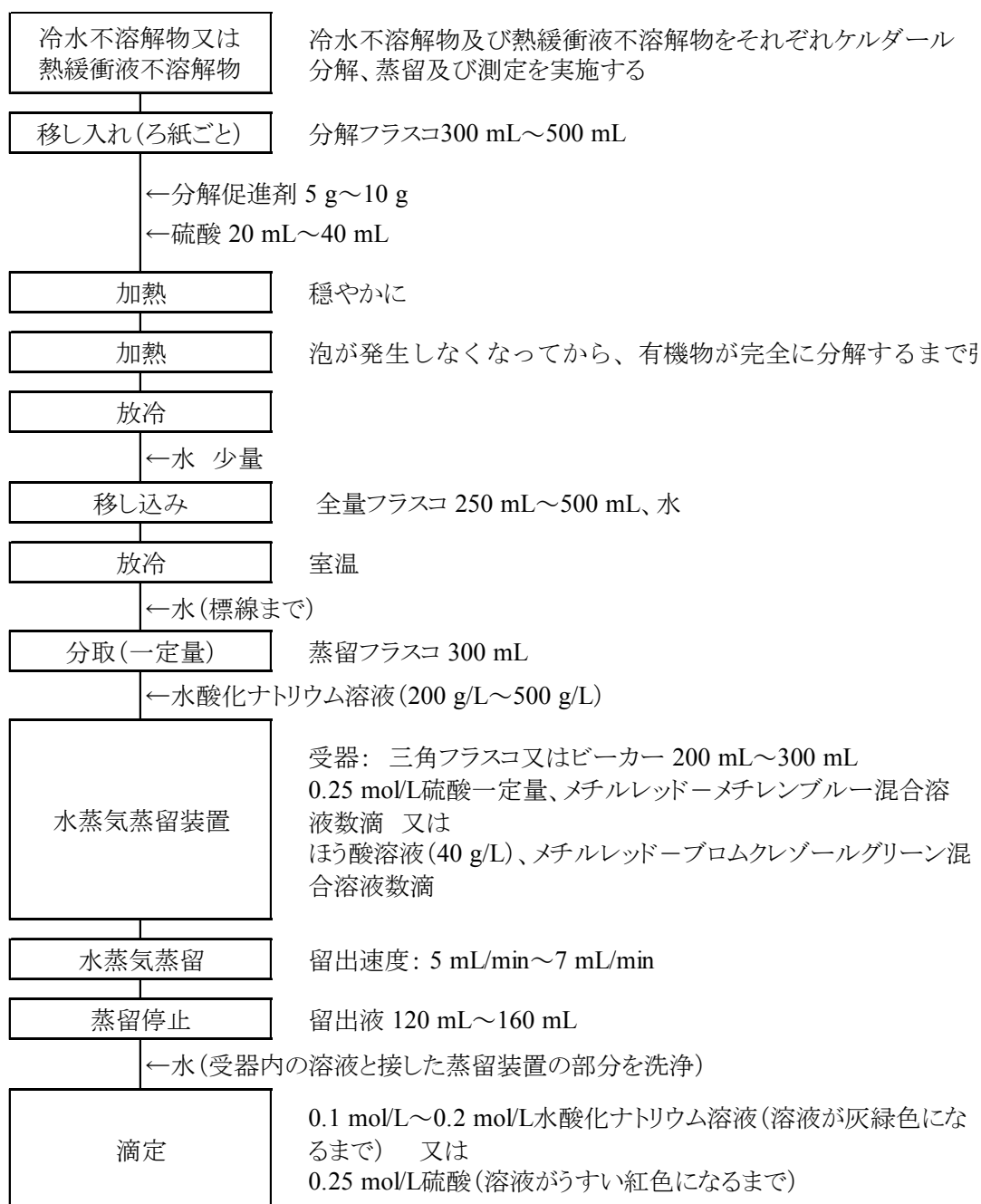


図 ホルムアルデヒド加工尿素肥料の窒素の活性係数試験法フローシート(3)
(測定操作)

6.8 初期溶出率

6.8.a 水中静置法

(1) 概要

被覆肥料に適用する。初期溶出率は被覆肥料の速効性成分であり、対象成分として窒素全量(T-N)、アンモニア性窒素(A-N)、硝酸性窒素(N-N)、水溶性りん酸(W-P₂O₅)、水溶性加里(W-K₂O)及び水溶性苦土(W-MgO)がある。

試験品に水を加え、24時間30℃の水中で保温静置し、対象成分の初期溶出量を求める。別途4.1.1、4.1.2、4.1.3、4.2.4、4.3.3又は4.6.3により該当する成分量を求める。対象成分の初期溶出量を該当する成分量で除して初期溶出率を算出する。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **窒素全量用試薬液**: 窒素全量を測定する場合4.1.1の各項の試薬。
- b) **アンモニア性窒素用試薬液**: アンモニア性窒素を測定する場合は4.1.2の各項の試薬。
- c) **硝酸性窒素用試薬液**: 硝酸性窒素を測定する場合は4.1.3の各項の試薬。
- d) **水溶性りん酸用試薬液**: 水溶性りん酸を測定する場合は4.2.4の各項の試薬。
- e) **水溶性加里用試薬液**: 水溶性加里を測定する場合は4.3.3の各項の試薬。
- f) **水溶性苦土用試薬液**: 水溶性苦土を測定する場合は4.6.3の各項の試薬。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **恒温器**: 30℃±1℃もの。
- b) **窒素全量**: 窒素全量を測定する場合4.1.1の各項の器具及び装置。
- c) **アンモニア性窒素**: アンモニア性窒素を測定する場合は4.1.2の各項の器具及び装置。
- d) **硝酸性窒素**: 硝酸性窒素を測定する場合は4.1.3の各項の器具及び装置。
- e) **水溶性りん酸**: 水溶性りん酸を測定する場合は4.2.4の各項の器具及び装置。
- f) **水溶性加里**: 水溶性加里を測定する場合は4.3.3の各項の器具及び装置。
- g) **水溶性苦土**: 水溶性苦土を測定する場合は4.6.3の各項の器具及び装置。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 試験品12.5gをはかりとり、共栓付き三角フラスコ300mLに入れる⁽¹⁾。
- b) 30℃±1℃の水250mLを加え、30℃±1℃の恒温器に入れ、24時間静置する⁽²⁾。
- c) ろ紙3種でろ過し⁽³⁾、ろ液を振り混ぜて試料溶液とする。

注(1) 粉碎操作を実施せず、均質化されていない試験品を用いるため、3～5点併行で試験を実施し、定量値の信頼性を高めることが望ましい。

(2) 試験品が水中で振動すると初期溶出量が高く見積られるため、水は静かに加え、c)のろ過が終了するまで試料溶液を振り混ぜないこと。

(3) 不溶解物は三角フラスコに残すようにして、大部分の溶液をろ過する。

(4.2) 測定 対象成分の初期溶出量の測定は該当するa)～f)のそれぞれの項のとおり行う。なお、各成

分の具体的な測定操作は対応する各項による。

- a) **窒素全量**: 試料溶液の一定量をとり、**4.1.1**の各項により窒素全量を定量し、初期溶出量とする。
- b) **アンモニア性窒素**: 試料溶液の一定量をとり、**4.1.2**の各項によりアンモニア性窒素を定量し、初期溶出量とする。
- c) **硝酸性窒素**: 試料溶液の一定量をとり、**4.1.3**の各項により硝酸性窒素を定量し、初期溶出量とする。
- d) **水溶性りん酸**: 試料溶液の一定量をとり、**4.2.4**の各項により水溶性りん酸を定量し、初期溶出量とする。
- e) **水溶性加里**: 試料溶液の一定量をとり、**4.3.3**の各項により水溶性加里を定量し、初期溶出量とする。
- f) **水溶性苦土**: 試料溶液の一定量をとり、**4.6.3**の各項により水溶性苦土を定量し、初期溶出量とする。

(5) 初期溶出率の計算

- a) (4.2)で求めた対象成分の初期溶出量及び別途測定した⁽⁴⁾該当する成分量を用い、次の式によって初期溶出率(%)を算出する⁽⁵⁾。

初期溶出率(%)

$$= (C_1/C_2) \times 100$$

C_1 : 対象成分の初期溶出量(%(質量分率))

C_2 : 該当する成分量(%(質量分率))

注(4) 2.3 分析用試料の調製によって調製した分析用試料を用いて、**4.1.1**、**4.1.2**、**4.1.3**、**4.2.4**、**4.3.3** 又は**4.6.3**により窒素全量(T-N)、アンモニア性窒素(A-N)、硝酸性窒素(N-N)、水溶性りん酸(W-P₂O₅)、水溶性加里(W-K₂O)又は水溶性苦土(W-MgO)を測定する。

(5) 初期溶出量及び該当する成分量は数値の丸めを実施しない生データを用いる。

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.288~290, 養賢堂, 東京 (1988)

(6) 初期溶出率試験法フローシート 被覆肥料の初期溶出率試験法のフローシートを次に示す。

試験品 12.5 g	三角フラスコ 300 mL
	← 30 °C ± 1 °Cの水 250 mL
抽出	30 °C ± 1 °C 24時間
ろ過	ろ紙3種
対象成分の測定	対象成分の初期溶出量

図 被覆肥料の初期溶出率試験法フローシート

6.9 腐植酸(酸不溶アルカリ可溶分)

6.9.a 重量法

(1) 概要

この試験法は腐植酸塩肥料に適用する。

分析試料に塩酸(1+9)を加えて酸溶解物を溶離し、不溶解物をろ過し、不溶解物の質量を測定し、分析試料中の酸不溶解物を求める。別途分析試料に塩酸(1+9)を加えて酸溶解物を溶離し、不溶解物に水酸化ナトリウム液(10 g/L)を加えてアルカリ溶解物を溶離し、不溶解物をろ過し、分析試料中の酸不溶アルカリ不溶解物を求める。酸溶解物から酸不溶アルカリ不溶解物を差し引き、腐植酸(酸不溶アルカリ可溶分)を算出する。

(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。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 振とう機
- b) 乾燥器: 105 °C～110 °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 105 °C～110 °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) 共栓はかり瓶⁽¹⁾: JIS R 3503 に規定する平形はかり瓶 50 mm×30 mm。予め 105 °C～110 °Cの乾燥器で加熱乾燥した後、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。

注(1) 飼料分析法・解説-2009-に記載されているアルミニウム製ひょう量皿を用いてもよい。

- (2) 共栓遠心沈殿管 100 mL を 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられる回転振り混ぜ機を用いてもよい。

(4) 試験操作

(4.1) 酸不溶解物

(4.1.1) 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、共栓遠心沈殿管 100 mL に入れる。
- b) 塩酸(1+9) 50 mL を加え、振とう機を用いて⁽²⁾1 時間振り混ぜる。
- c) 遠心力約 1700×g で約 5 分間遠心分離し⁽³⁾、上澄み液を除去する⁽⁴⁾。
- d) 水を加えてかき混ぜ⁽⁵⁾、遠心力約 1700×g で約 5 分間遠心分離し⁽³⁾、上澄み液を除去する⁽⁴⁾。
- e) d) の操作を 3 回繰り返す。

注(2) 回転振り混ぜ機を使用する場合は、30～40 回転/分に調整する。

- (3) 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×g 程度となる。
- (4) 駒込ピペット等を用いて取り除く。
- (5) ガラス棒を用いてかき混ぜ、ガラス棒に付着した不溶解物を水で洗浄し、洗浄液を遠心沈殿管に加える。

(4.1.2) **測定** 測定は、次のとおり行う。

- 水で(4.1.1)eの不溶解物を全てるつぼ形ガラスろ過器中に移し、減圧ろ過する。
- 不溶解物をるつぼ形ガラスろ過器とともに乾燥器に入れ、105℃～110℃で3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、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1mgの桁まで測定する。

(4.2) **酸不溶－アルカリ不溶解物**

(4.2.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- 分析試料1gを1mgの桁まではかりとり、共栓遠心沈殿管100mLに入れる。
- 塩酸(1+9)50mLを加え、振とう機⁽²⁾を用いて⁽²⁾1時間振り混ぜる。
- 遠心力約1700×gで約5分間遠心分離し⁽³⁾、上澄み液を除去する⁽⁴⁾。
- 水を加えてかき混ぜ⁽⁵⁾、遠心力約1700×gで約5分間遠心分離し⁽³⁾、上澄み液を除去する⁽⁴⁾。
- d)の操作を3回繰り返す。
- 水酸化ナトリウム溶液(10g/L)50mLを加え、振とう機を用いて⁽²⁾1時間振り混ぜる。
- 遠心力約1700×gで約5分間遠心分離し⁽³⁾、上澄み液を除去する⁽⁴⁾。
- 水を加えてかき混ぜ⁽⁵⁾、遠心力約1700×gで約5分間遠心分離し⁽³⁾、上澄み液を除去する⁽⁴⁾。
- h)の操作を3回繰り返す。

(4.2.2) **測定** 測定は、次のとおり行う。

- 不溶解物を共栓はかり瓶とともに乾燥器に入れて加熱する⁽⁶⁾。
- 放冷後、不溶解物を共栓はかり瓶に移し替える。
- 不溶解物を共栓はかり瓶とともに乾燥器に入れ、105℃～110℃で3時間加熱する。
- 加熱後、共栓はかり瓶に蓋をし、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1mgの桁まで測定する。

注(6) (4.2.2)b)の操作が可能になる程度の温度で乾燥する。

(5) **腐植酸の計算**

- 次の式によって腐植酸を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{腐植酸}(\%(\text{質量分率})) \\ & = (A_1/W_1) \times 100 - (A_2/W_2) \times 100 \quad \dots\dots (1) \end{aligned}$$

A_1 : (4.1.2)d)で測定した酸不溶解物の質量(g)

W_1 : (4.1.1)a)で採取した分析試料の質量(g)

A_2 : (4.2.2)e)で測定した酸不溶アルカリ不溶解物の質量(g)

W_2 : (4.2.1)a)で採取した分析試料の質量(g)

参考文献

- 1) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法, p.316~317, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) 腐植酸試験法フローシート 腐植酸試験法のフローシートを次に示す。

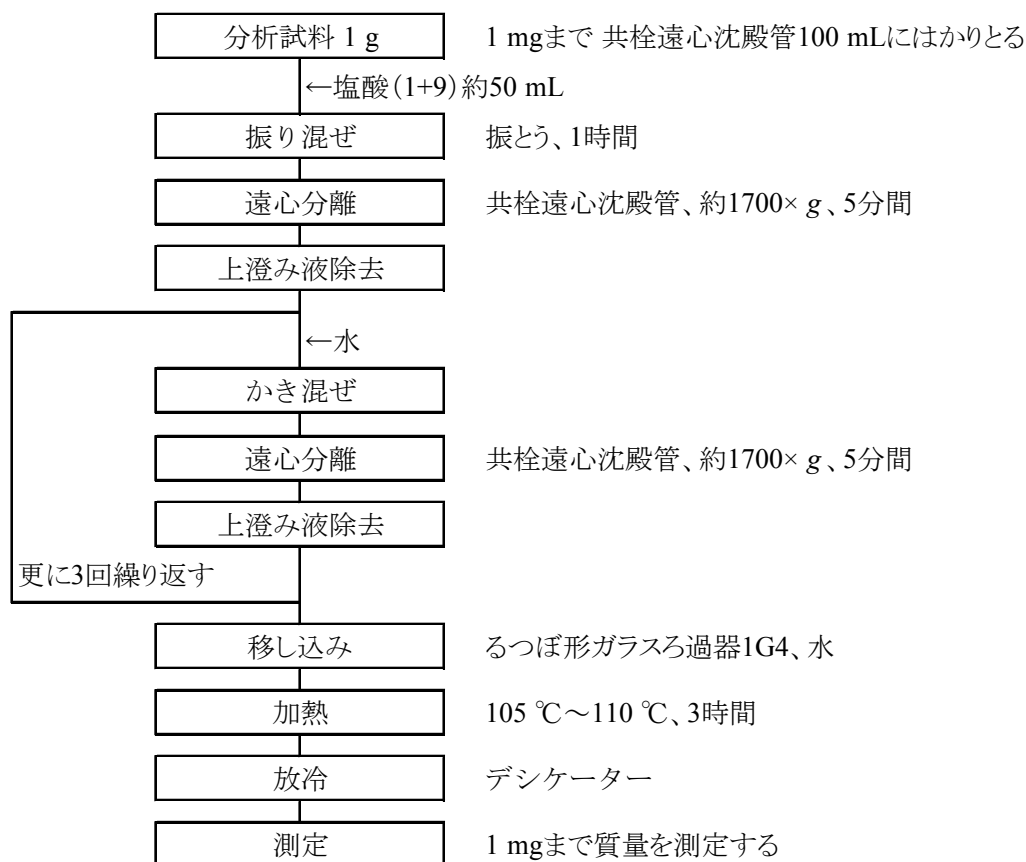


図 腐植酸塩肥料中の腐植酸試験法フローシート(1)
(酸不溶解物の測定)

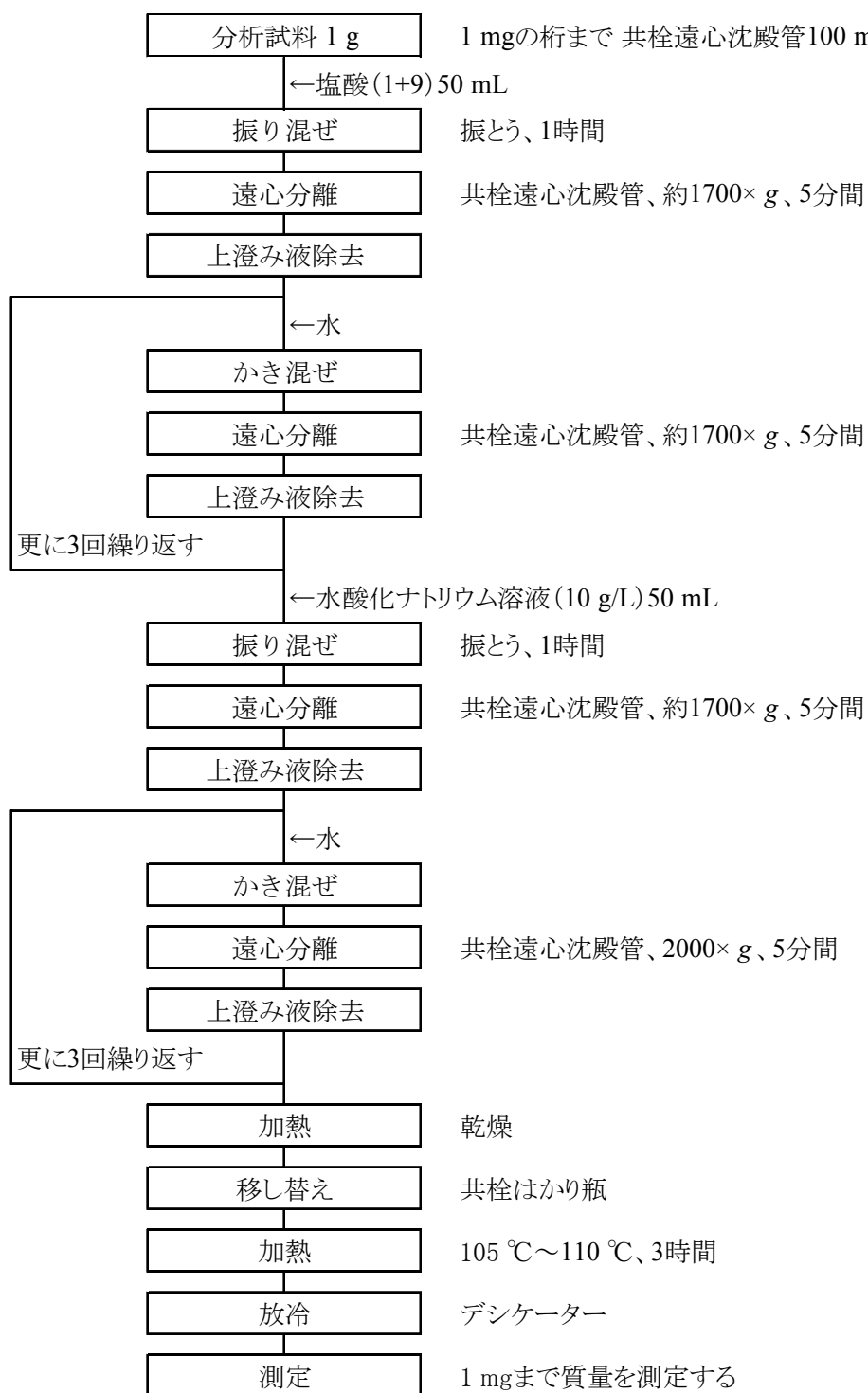


図 腐植酸塩肥料中の腐植酸試験法フローシート(2)
(酸不溶アルカリ不溶解物の測定)

6.10 硫酸塩

肥料分析法(1992年版)の5.29.2 硫酸塩の分析法による。

参考文献

- 1) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992年版), p.145~147, 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 2) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法, p.285~286, 養賢堂, 東京(1988)

6.11 二酸化炭素

肥料分析法(1992年版)の5.20 二酸化炭素の分析法による。

参考文献

- 1) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992年版), p.121~123, 日本肥糧検定協会, 東京(1992)
- 2) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法, p.259~261, 養賢堂, 東京(1988)

7. 硝酸化成抑制材

7.1 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン(AM)

7.1.a 高速液体クロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法は2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン(AM)を含む肥料に適用する。

分析試料にメタノール-水(1+1)を加えて2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジンを抽出し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、オクタデシルシリル化シリカゲルカラムで分離し、波長295 nmで測定し、分析試料中の2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン(AM)を求める。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 A3 の水。
- b) **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。
- c) **メタノール**: HPLC の溶離液に使用するメタノールは HPLC 用又は同等の品質の試薬。
- d) **2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン標準液(1 mg/mL)⁽¹⁾**: 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン [C₅H₆ClN₃]⁽²⁾ 0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。メタノール-水(1+1)を加えて溶かし、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで同溶媒を加える。冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- e) **2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン標準液(0.1 mg/mL)**: 使用時に2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン標準液(1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線までメタノール-水(1+1)を加える。
- f) **検量線用2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン標準液(10 µg/mL～50 µg/mL)**: 使用時に2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン標準液(0.1 mg/mL) の 5 mL～25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線までメタノール-水(1+1)を加える。
- g) **検量線用2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン標準液(1 µg/mL～10 µg/mL)**: 使用時に検量線用2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン標準液(20 µg/mL) の 2.5 mL～25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線までメタノール-水(1+1)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) 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジンとして 98 % (質量分率) 以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジンは和光純薬工業及び関東化学より市販されている。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **高速液体クロマトグラフ(HPLC)**: JIS K 0124 に規定する HPLC で次の要件を満たすもの。
 - 1) **カラム**: 内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm のステンレス鋼のカラム管にオクタデシル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。
 - 2) **カラム槽**: カラム槽温度を 30 °C～45 °C で調節できるもの。
 - 3) **検出部**: 吸光光度検出器で波長 295 nm 付近で測定できるもの。
- b) **マグネチックスターラー**
- c) **遠心分離機**: 1700×g で遠心分離可能なもの。
- d) **高速遠心分離機**: 8000×g～10000×g で遠心分離可能なもの。

e) **酸性アルミナカートリッジカラム**: 酸性アルミナ 500 mg~1 g を充てんしたもの⁽³⁾に注射筒 10 mL を連結し、メタノール 3 mL を入れ、流下させる。

注(3) 容量 3 mL~6 mL のカラムにシリカゲル 500 mg~1 g を充てんしたカートリッジを用いてもよい。

備考 2. カラムは Inertsil ODS、Mightysil RP-18、L-column ODS、Shim-pack VP-ODS、シリカ C18M 4D、Puresil C₁₈、COSMOSIL 5C18-MS-II 等の名称で市販されている。

備考 3. 酸性アルミナカートリッジは Bond Elut AL-A、Sep-Pak Alumina-A、Supelclean LC-Alumina-A 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 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) メタノール-水(1+1) 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 30 分間かき混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液を共栓遠心沈殿管 50 mL にとる。
- d) 遠心力約 1700×g で約 5 分間遠心分離し⁽⁴⁾、上澄み液を抽出液⁽⁵⁾とする。

注(4) 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。

(5) 試料溶液中の 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、抽出液の一定量をメタノール-水(1+1)で希釈する。

(4.2) **クリーンアップ** クリーンアップは、次のとおり行う。

- a) 抽出液を酸性アルミナカートリッジカラムに入れる。
- b) 初めの流出液約 3 mL を捨て、その後の流出液約 2 mL を試験管にとる。
- c) 流出液を共栓遠心沈殿管⁽⁶⁾ 1.5 mL にとる。
- d) 遠心力 8000×g~10000×g で約 5 分間遠心分離し⁽⁷⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注(6) ポリプロピレン製の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

(7) 回転半径 7.2 cm~8.9 cm 及び回転数 10000 rpm で遠心力 8100×g~10000×g 程度となる。

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

備考 5. 有機物を含有しない肥料の場合には、次の方法で試験することができる。

(4.1)c)~d)及び(4.2)a)~b)の操作を省略し、(4.2)c)の「流出液」を「静置後、上澄み液」に変えて操作する。

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

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

- 1) **カラム**: オクタデシル基を化学結合したシリカゲルカラム(内径 4 mm~6 mm、長さ 150 mm~250 mm、粒径 5 μ m)
- 2) **カラム槽温度**: 30 $^{\circ}$ C~40 $^{\circ}$ C
- 3) **溶離液**: メタノール-水 (4+6)
- 4) **流量**: 1 mL/min
- 5) **検出器**: 吸光光度検出器、測定波長 295 nm

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン標準液 10 μ L を HPLC に注入し、波長 295 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積又は高さを求める。
- 2) 各検量線用 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン標準液の濃度と波長 295 nm のピーク面積又は高さの検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 10 μ L を **b) 1)**と同様に操作する。
- 2) 検量線から 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン量を求め、分析試料中の 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン(AM)を算出する。

備考 6. 化成肥料(1点)及び配合肥料(2点)を用いて回収試験を実施した結果、2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジンとして1.0%(質量分率)、0.4%(質量分率)及び0.1%(質量分率)の濃度レベルでの平均回収率は99.1%~100.5%、99.3%~101.6%及び100.2%~100.7%であった。

なお、この試験法の定量下限は0.005%(質量分率)程度である。

参考文献

- 1) 白井裕治: 高速液体クロマトグラフィーによる肥料中の 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジンの定量法について, 肥検回報, **44 (3)**, 26~41(1991)

(5) 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン(AM)試験法フローシート 肥料中の 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン試験法のフローシートを次に示す。

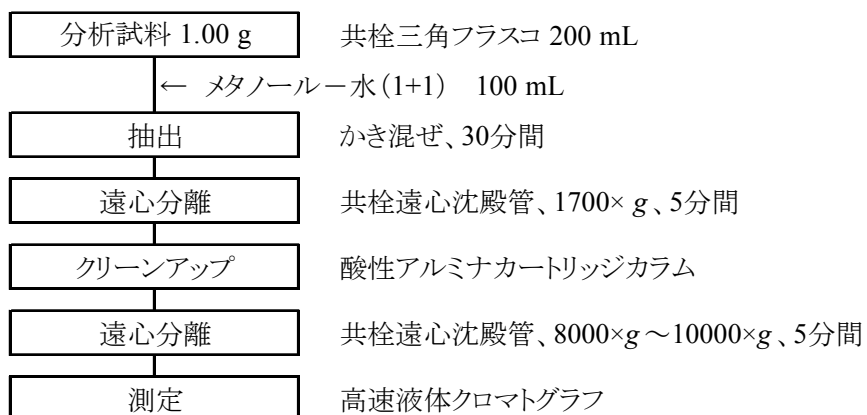
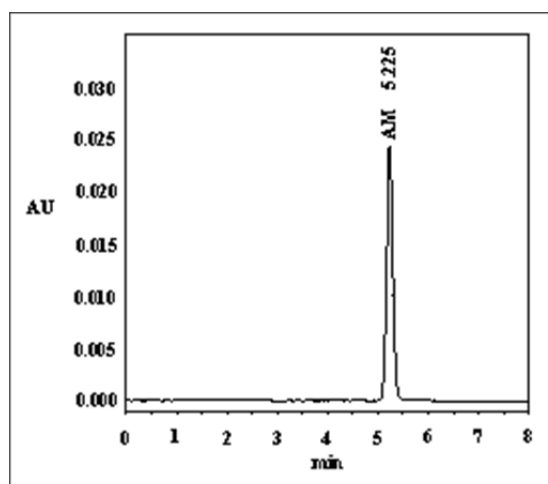


図 肥料中の2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン(AM)試験法フローシート

参考 検量線用 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン(AM)標準液の HPLC クロマトグラムを次に示す。



参考図 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン(AM)標準液の HPLC クロマトグラム

HPLC の測定条件

カラム: Mightysil RP-18 GP(内径 4.6 mm、長さ 150 mm、粒径 5 μm)

2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン標準液(100 ng 相当量)

その他の条件は(4.3) a) HPLC の測定条件の例示のとおり

7.2 1-アミノ-2-チオ尿素(ASU)

7.2.a 高速液体クロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法は 1-アミノ-2-チオ尿素(ASU)を含む肥料に適用する。

水を分析試料に加えて 1-アミノ-2-チオ尿素を抽出し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、オクタデシルシリル化シリカゲルカラムで分離し、波長 262 nm で測定し、分析試料中の 1-アミノ-2-チオ尿素(ASU)を求める。なお、この試験法の性能は備考 4 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) **水**: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) **メタノール**: HPLC の溶離液に使用するメタノールは HPLC 用又は同等の品質の試薬。
- c) **1-ヘキサスルホン酸ナトリウム**: イオンペアークロマトグラフィー用又は同等の品質の試薬。
- d) **酢酸**: HPLC 用又は同等の品質の試薬。
- e) **1-アミノ-2-チオ尿素標準液(1 mg/mL)⁽¹⁾**: 1-アミノ-2-チオ尿素 $[\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{S}]^{(2)}$ 0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。水を加えて溶かし、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで水を加える。冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- f) **1-アミノ-2-チオ尿素標準液(0.1 mg/mL)**: 使用時に 1-アミノ-2-チオ尿素標準液(1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで水を加える。
- g) **検量線用 1-アミノ-2-チオ尿素標準液(10 µg/mL～50 µg/mL)**: 使用時に 1-アミノ-2-チオ尿素標準液(0.1 mg/mL) の 5 mL～25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線まで水を加える。
- h) **検量線用 1-アミノ-2-チオ尿素標準液(1 µg/mL～10 µg/mL)**: 使用時に検量線用 1-アミノ-2-チオ尿素標準液(20 µg/mL) の 2.5 mL～25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 1-アミノ-2-チオ尿素として 98%(質量分率)以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. 1-アミノ-2-チオ尿素はグアニルチオ尿素として東京化成工業より、アミノチオ尿素として関東化学より市販されている。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **高速液体クロマトグラフ(HPLC)**: JIS K 0124 に規定する HPLC で次の要件を満たすもの。
 - 1) **カラム**: 内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm のステンレス鋼のカラム管にオクタデシル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。
 - 2) **カラム槽**: カラム槽温度を 30 °C～45 °C で調節できるもの。
 - 3) **検出部**: 吸光光度検出器で波長 262 nm 付近で測定できるもの。
- b) **マグネチックスターラー**
- c) **高速遠心分離機**: 8000×g～10000×g で遠心分離可能なもの。

備考 2. カラムは Inertsil ODS、Mightysil RP-18、L-column ODS、Shim-pack VP-ODS、シリカ C18M 4D、Puresil C₁₈、COSMOSIL 5C18-MS-II 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 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーで約 10 分間かき混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液⁽³⁾を共栓遠心沈殿管⁽⁴⁾ 1.5 mL にとる。
- d) 遠心力 $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁵⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注(3) 試料溶液中の 1-アミノ-2-チオ尿素濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、上澄み液の一定量を水で希釈する。

(4) ポリプロピレン製の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

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

備考 3. (4.1) c \sim d) の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μ m 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

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

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

- 1) **カラム:** オクタデシル基を化学結合したシリカゲルカラム(内径 4 mm \sim 6 mm、長さ 150 mm \sim 250 mm、粒径 5 μ m)
- 2) **カラム槽温度:** 30 $^{\circ}$ C \sim 45 $^{\circ}$ C
- 3) **溶離液:** メタノール-水 (2+8) 1000 mL に 1-ヘキサスルホン酸ナトリウム 0.94 g を溶かし、酢酸で pH 3.15 に調整し、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μ m 以下)でろ過する⁽¹⁾。
- 4) **流量:** 1 mL/min
- 5) **検出器:** 吸光光度検出器、測定波長 262 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 各検量線用 1-アミノ-2-チオ尿素標準液 10 μ L を HPLC に注入し、波長 262 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積又は高さを求める。
- 2) 各検量線用 1-アミノ-2-チオ尿素標準液の濃度と波長 262 nm のピーク面積又は高さの検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料液 10 μ L を b) 1) と同様に操作する。
- 2) 検量線から 1-アミノ-2-チオ尿素量を求め、分析試料中の 1-アミノ-2-チオ尿素 (ASU) を算出する。

備考 4. 化成肥料(2点)を用いて3点併行で回収試験を実施した結果、1-アミノ-2-チオ尿素として 1.0 % (質量分率)、0.5 % (質量分率) 及び 0.25 % (質量分率) の濃度レベルでの平均回収率は 99.0 % \sim 104.3 %、97.7 % \sim 100.7 % 及び 99.7 % \sim 101.3 % であった。

また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表1に示す。

なお、この試験法の定量下限は0.005%(質量分率)程度である。

表1 1-アミノ-2-チオ尿素(ASU)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	10	0.093	0.009	9.1	0.010	11.2
化成肥料2	10	0.246	0.021	8.6	0.021	8.6
化成肥料3	10	0.511	0.018	3.6	0.025	4.9
化成肥料4	10	0.759	0.039	5.1	0.040	5.3
化成肥料5	10	1.020	0.039	3.8	0.044	4.3

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値(n =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

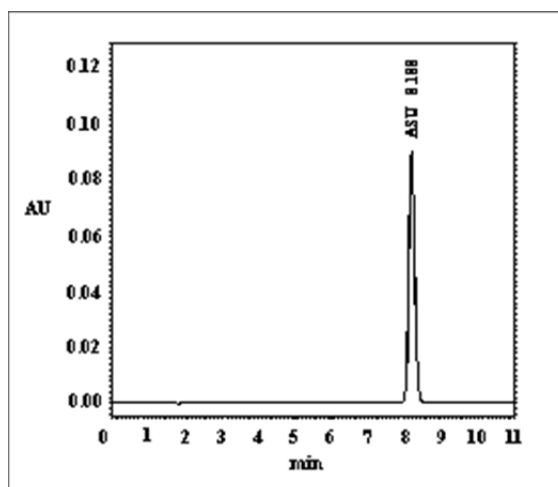
参考文献

- 千葉一則：高速液体クロマトグラフィーによる肥料中の硝酸化成抑制材 1-アミノ-2-チオウレア(ASU)の分析法について，肥検回報，**43** (4)，15~22 (1990)
 - 甲斐茂浩，渡部絵里菜：化成肥料中の硝酸化成抑制材 1-アミノ-2-チオ尿素の測定 —共同試験成績—，肥料研究報告，**6**，36~32 (2013)
- (5) **1-アミノ-2-チオ尿素試験法フローシート** 肥料中の 1-アミノ-2-チオ尿素(ASU)試験法のフローシートを次に示す。

分析試料 1.00 g	共栓三角フラスコ 200 mL
← 水 100 mL	
抽出	かき混ぜ、10分間
遠心分離	共栓遠心沈殿管、8000×g～10000×g、5分間
測定	高速液体クロマトグラフ

図 肥料中の1-アミノ-2-チオ尿素(ASU)試験法フローシート

参考 検量線用 1-アミノ-2-チオ尿素 (ASU) 標準液の HPLC クロマトグラムを次に示す。



参考図 1-アミノ-2-チオ尿素 (ASU) 標準液の HPLC クロマトグラム

HPLC の測定条件

カラム: Mightysil RP-18 GP (内径 4.6 mm、長さ 150 mm、粒径 5 μ m)

1-アミノ-2-チオ尿素標準液 (200 ng 相当量)

その他の条件は (4.2) a) HPLC の測定条件の例示のとおり

7.3 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩(ATC)

7.3.a 高速液体クロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法は 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩(ATC)を含み有機物を含まない肥料に適用する。

メタノールを分析試料に加えて 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩を抽出し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、アミノプロピルシリカゲルカラムで分離し、波長 220 nm で測定し、分析試料中の 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩(ATC)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) **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。
- b) **メタノール**: HPLC の溶離液に使用するメタノールは HPLC 用又は同等の品質の試薬。
- c) **アセトニトリル**: HPLC の溶離液に使用するアセトニトリルは HPLC 用又は同等の品質の試薬。
- d) **4-アミノ-1,2,4-トリアゾール標準液(1 mg/mL)**⁽¹⁾⁽²⁾: 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール $[\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4]$ ⁽³⁾ 0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。メタノールを加えて溶かし、褐色全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線までメタノールを加える。冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- e) **4-アミノ-1,2,4-トリアゾール標準液(0.1 mg/mL)**: 使用時に 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール標準液(1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線までメタノールを加える。
- f) **検量線用 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール標準液(10 µg/mL～50 µg/mL)**: 使用時に 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール標準液(0.1 mg/mL) の 5 mL～25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線までメタノールを加える。
- g) **検量線用 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール標準液(1 µg/mL～10 µg/mL)**: 使用時に検量線用 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール標準液(20 µg/mL) の 2.5 mL～25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線までメタノールを加える。

注(1) 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩として 1.434 mg/mL を含有している。

(2) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 4-アミノ-1,2,4-トリアゾールとして 98 % (質量分率) 以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. 4-アミノ-1,2,4-トリアゾールは 4-アミノ-1,2,4-トリアゾールとして和光純薬工業及び東京化成工業より、4-アミノ-4*H*-1,2,4-トリアゾールとして関東化学より市販されている。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **高速液体クロマトグラフ(HPLC)**: JIS K 0124 に規定する HPLC で次の要件を満たすもの。
 - 1) **カラム**: 内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm のステンレス鋼のカラム管にアミノ基又はアミノプロピル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。
 - 2) **カラム槽**: カラム槽温度を 30 °C～45 °C で調節できるもの。
 - 3) **検出部**: 吸光光度検出器で波長 220 nm 付近で測定できるもの。
- b) **マグネチックスターラー**
- c) **高速遠心分離機**: 8000×g～10000×g で遠心分離可能なもの。

備考 2. カラムは Hibar LiChrosorb NH₂、Inertsil NH₂、Unison UK-Amino、Mightysil NH₂、Shim-pack

CLC-NH₂、Shodex NH-5A、Unisil Q NH₂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 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) メタノール 100 mL を加え、マグネチックスターラーで約 10 分間かき混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液を共栓遠心沈殿管⁽⁴⁾ 1.5 mL にとる。
- d) 遠心力 8000×g～10000×g で約 5 分間遠心分離⁽⁵⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注(4) ポリプロピレン製の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

(5) 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10000 rpm で遠心力 8100×g～10000×g 程度となる。

備考 3. (4.1) c)～d)の操作に代えて、PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、ろ液を試料液としてもよい。

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

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

- 1) **カラム:** アミノ基又はアミノプロピル基を化学結合したシリカゲルカラム(内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm、粒径 5 μm)
- 2) **カラム槽温度:** 30 °C～40 °C
- 3) **溶離液:** アセトニトリル-メタノール(9+1)
- 4) **流量:** 1 mL/min
- 5) **検出器:** 吸光光度検出器、測定波長 220 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 各検量線用 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール標準液 10 μL を HPLC に注入し、波長 220 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積又は高さを求める。
- 2) 各検量線用 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール標準液の濃度と波長 220 nm のピーク面積又は高さの検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料液 10 μL を b) 1)と同様に操作する。
- 2) 検量線から 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール量を求め、分析試料中の 4-アミノ-1,2,4-トリアゾールを算出する。
- 3) 次の式によって 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩(ATC)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩(\% (質量分率))} \\ & = A \times 1.434 \end{aligned}$$

A: 分析試料中の 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール(\% (質量分率))

備考 4. 化成肥料(2点)を用いて回収試験を実施した結果、4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩として、0.5% (質量分率)、0.3% (質量分率)及び0.2% (質量分率)の濃度レベルでの平均回収率は100.2%～104.9%、100.8%～103.0%及び100.7%～104.2%であった。

なお、この試験法の定量下限は0.005% (質量分率)程度である。

参考文献

1) 坂上光一：高速液体クロマトグラフィーによる4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩の分析法について，肥検回報，**40** (4)，9～16 (1987)

(5) **4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩(ATC)試験法フローシート** 肥料中の4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩試験法のフローシートを次に示す。

分析試料 1.00 g	共栓三角フラスコ 200 mL
← メタノール 100 mL	
抽出	かき混ぜ、10分間
遠心分離	共栓遠心沈殿管、8000×g～10000×g、5分間
測定	高速液体クロマトグラフ

図 肥料中の4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩(ATC)試験法フローシート

7.4 N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸(DCS)

7.4.a 高速液体クロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法は N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸(DCS)を含み有機物を含まない肥料に適用する。

メタノール-りん酸(996+4)と水を分析試料に加えて N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸を抽出し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、オクタデシルシリル化シリカゲルカラムで分離し、波長 246 nm で測定し、分析試料中の N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸(DCS)を求める。なお、この試験法の性能は備考 3 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) 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。
- c) メタノール: HPLC の溶離液に使用するメタノールは HPLC 用又は同等の品質の試薬。
- d) りん酸: JIS K 9005 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液(1 mg/mL)⁽¹⁾: N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸 [C₁₀H₉Cl₂NO₃]0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。メタノールを加えて溶かし、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線までメタノールを加える。冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- f) N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液(0.1 mg/mL): 使用時に N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液(1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線までメタノールを加える。
- g) 検量線用 N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液(10 µg/mL~50 µg/mL): 使用時に N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液(0.1 mg/mL) の 5 mL~25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線までメタノールを加える。
- h) 検量線用 N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液(1 µg/mL~10 µg/mL): 使用時に検量線用 N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液(20 µg/mL) の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線までメタノールを加える。

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) 高速液体クロマトグラフ(HPLC): JIS K 0124 に規定する HPLC で次の要件を満たすもの。
 - 1) カラム: 内径 4 mm~6 mm、長さ 150 mm~250 mm のステンレス鋼のカラム管にオクタデシル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。
 - 2) カラム槽: カラム槽温度を 30 °C~45 °C で調節できるもの。
 - 3) 検出部: 吸光光度検出器で波長 246 nm 付近で測定できるもの。
- b) マグネチックスターラー
- c) 高速遠心分離機: 8000×g~10000×g で遠心分離可能なもの。

備考 1. カラムは Inertsil ODS、Mightysil RP-18、L-column ODS、Shim-pack VP-ODS、シリカ C18M 4D、Puresil C₁₈、COSMOSIL 5C18-MS-II 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 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) メタノール-りん酸 (996+4) 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 30 分間かき混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液⁽²⁾を共栓遠心沈殿管⁽³⁾ 1.5 mL にとる。
- d) 遠心力 $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁴⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注(2) 試料溶液中の N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、流出液の一定量をメタノールで希釈する。

(3) ポリプロピレン製の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

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

備考 2. (4.1)c \sim d)の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μ m 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

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

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

- 1) **カラム:** オクタデシル基を化学結合したシリカゲルカラム(内径 4 mm \sim 6 mm、長さ 150 mm \sim 250 mm、粒径 5 μ m)
- 2) **カラム槽温度:** 30 $^{\circ}$ C \sim 40 $^{\circ}$ C
- 3) **溶離液:** メタノール-水⁽⁵⁾ (55+45)
- 4) **流量:** 0.8 mL/min
- 5) **検出器:** 吸光光度検出器、測定波長 246 nm

注(5) 使用する水は、予めりん酸で pH 3 に調整する。

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用 N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液 10 μ L を HPLC に注入し、波長 246 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積又は高さを求める。
- 2) 各検量線用 N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液の濃度と波長 246 nm のピーク面積又は高さの検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 10 μ L を **b) 1)**と同様に操作する。
- 2) 検量線から N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸量を求め、分析試料中の N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸(DCS)を算出する。

備考 3. 化成肥料(2点)及び配合肥料(1点)を用いて回収試験を実施した結果、N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸として 0.4%(質量分率)、0.2%(質量分率)及び 0.1%(質量分率)の濃度レベルでの平均回

収率は 100.9 %～101.4 %、100.8 %～101.4 %及び 101.2 %～103.4 %であった。

なお、この試験法の定量下限は 0.005 % (質量分率) 程度である。

参考文献

- 1) 久保 明： 高速液体クロマトグラフィーによる肥料中の硝酸化成抑制材 N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸の分析法の検討について, 肥検回報, **44** (4), 25~36 (1991)
- (5) **N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸(DCS)試験法フローシート** 肥料中の N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸(DCS) 験法のフローシートを次に示す。

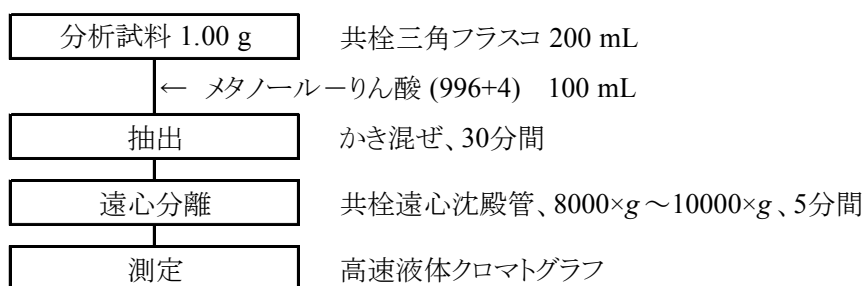
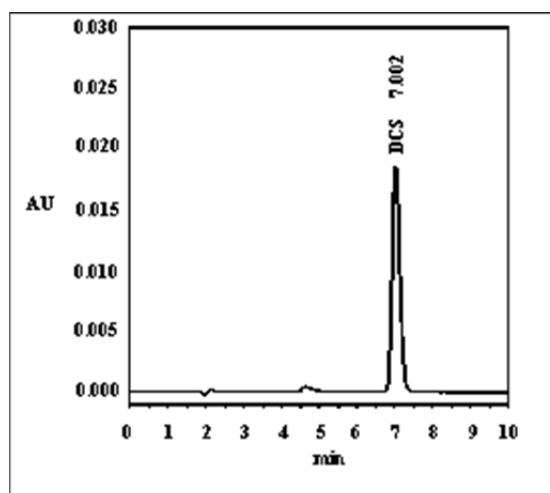


図 肥料中のN-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸(DCS)試験法フローシート

参考 検量線用 N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸(DCS)標準液の HPLC クロマトグラムを次に示す。



参考図 N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸の HPLC クロマトグラム

HPLC の測定条件

カラム: Mightysil RP-18 GP (内径 4.6 mm、長さ 150 mm、粒径 5 μm)

N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液 (100 ng 相当量)

その他の条件は (4.2) a) HPLC の測定条件の例示のとおり

7.5 ジシアンジアミド(Dd)

7.5.a 高速液体クロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法はジシアンジアミド(Dd)を含む肥料に適用する。

分析試料に水を加えて少時放置した後、メタノールを加えてジシアンジアミドを抽出し、シリカゲルカートリッジカラムで妨害物質を除去した後、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、アミノプロピルシリカゲルカラムで分離し、波長 215 nm で測定し、分析試料中のジシアンジアミド(Dd)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) **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。
- c) **メタノール**: HPLC の溶離液に使用するメタノールは HPLC 用又は同等の品質の試薬。
- d) **アセトニトリル**: HPLC 用又は同等の品質の試薬。
- e) **ジシアンジアミド標準液(1 mg/mL)**⁽¹⁾: ジシアンジアミド[C₂H₄N₄]⁽²⁾0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量のメタノールを加えて溶かし、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで同溶媒を加える。冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- f) **ジシアンジアミド標準液(0.1 mg/mL)**: 使用時にジシアンジアミド標準液(1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線までメタノールを加える。
- g) **検量線用ジシアンジアミド標準液(10 µg/mL～50 µg/mL)**: 使用時にジシアンジアミド標準液(0.1 mg/mL)の 5 mL～25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線までメタノールを加える。
- h) **検量線用ジシアンジアミド標準液(1 µg/mL～10 µg/mL)**: 使用時に検量線用ジシアンジアミド標準液(20 µg/mL)の 2.5 mL～25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線までメタノールを加える。
- i) **硫酸ナトリウム**: JIS K 8987 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) ジシアンジアミドとして 98 %以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. ジシアンジアミドは和光純薬工業及び関東化学よりジシアノジアミドとして市販されている。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **高速液体クロマトグラフ(HPLC)**: JIS K 0124 に規定する HPLC で次の要件を満たすもの。
 - 1) **カラム**: 内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm のステンレス鋼のカラム管にアミノ基又はアミノプロピル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。
 - 2) **カラム槽**: カラム槽温度を 30 °C～40 °Cで調節できるもの。
 - 3) **検出部**: 吸光光度検出器で波長 215 nm 付近で測定できるもの。
- b) **振とう機**
- c) **遠心分離機**: 1700×g で遠心分離可能なもの。
- d) **高速遠心分離機**: 8000×g～10000×g で遠心分離可能なもの。
- e) **シリカゲルカートリッジカラム**: シリカゲル 500 mg～1 g を充てんしたもの⁽³⁾に注射筒 10 mL を連結し、メタ

ノール 3 mL を入れ、流下させる。

注(3) 容量 3 mL～6 mL のカラムにシリカゲル 500 mg～1 g を充てんしたカートリッジを用いてもよい。

備考 2. カラムは Hibar LiChrosorb NH₂、Inertsil NH₂、Unison UK-Amino、Mightysil NH₂、Shim-pack CLC-NH₂、Shodex NH-5A、Unisil Q NH₂ 等の名称で市販されている。

備考 3. シリカゲルカートリッジカラムは Sep-Pak Plus Silica、InertSep Si 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 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) 水 1 mL を加え⁽⁴⁾、約 5 分間放置する。
- c) メタノール 100 mL を加え、振とう機で約 10 分間振り混ぜる。
- d) 硫酸ナトリウム適量⁽⁵⁾を加える。
- e) 静置後、上澄み液を共栓遠心沈殿管 50 mL にとる。
- f) 遠心力約 1700×g で約 5 分間遠心分離し⁽⁶⁾、上澄み液を抽出液⁽⁷⁾とする。

注(4) 試料がすべて水と触れるようによく混ぜる。

(5) 5 g～10 g 程度。

(6) 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。

(7) 試料溶液中のジシアンジアミド濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、抽出液の一定量をメタノールで希釈する。

(4.2) **クリーンアップ** クリーンアップは、次のとおり行う。

- a) 抽出液をシリカゲルカートリッジカラムに入れる。
- b) 初めの流出液 3 mL を捨て、その後の流出液約 2 mL を試験管にとる。
- c) 流出液を共栓遠心沈殿管⁽⁸⁾ 1.5 mL にとる。
- d) 遠心力 8000×g～10000×g で約 5 分間遠心分離し⁽⁹⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注(8) ポリプロピレン製の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

(9) 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10000 rpm で遠心力 8100×g～10000×g 程度となる。

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

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

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

1) **カラム:** アミノ基又はアミノプロピル基を化学結合したシリカゲルカラム(内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm

～250 mm、粒径 5 μm)

- 2) カラム槽温度: 30 °C～40 °C
- 3) 溶離液: アセトニトリル-メタノール(6+1)
- 4) 流量: 0.5 mL/min～1 mL/min
- 5) 検出器: 吸光光度検出器、測定波長 215 nm

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用ジシアンジアミド標準液 10 μL を HPLC に注入し、波長 215 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積又は高さを求める。
- 2) 各検量線用ジシアンジアミド標準液の濃度と波長 215 nm のピーク面積又は高さの検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 10 μL を **b) 1)**と同様に操作する。
- 2) 検量線からジシアンジアミド量を求め、分析試料中のジシアンジアミド(Dd)を算出する。

備考 5. 無機化成肥料(2 点)及び有機入り化成肥料(3 点)を用いて回収試験を実施した結果、2 % (質量分率)及び 0.2 % (質量分率)の濃度レベルでの回収率は 101.2 %～102.6 %及び 98.4 %～100.6 %であった。

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

なお、この試験法の定量下限は 0.01 % (質量分率)程度である。

表1 ジシアンジアミド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	0.263	0.009	3.2	0.019	7.4
化成肥料2	11	2.04	0.04	1.7	0.07	3.2
化成肥料3	13	0.548	0.011	2.0	0.033	6.0
化成肥料4	12	0.423	0.013	3.2	0.022	5.2
化成肥料5	12	1.02	0.01	1.4	0.04	4.3

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 ($n = \text{試験室数} \times \text{試料数}(2)$)

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) 齊木雅一: 肥料中の硝酸化成抑制材ジシアンジアミド測定 –高速液体クロマトグラフ法の改良–, 肥料研究報告, **3**, 43~50 (2010)
- 2) 齊木雅一: 高速液体クロマトグラフィーによる肥料中の硝酸化成抑制材ジシアンジアミド測定 –共同試験–, 肥料研究報告, **4**, 16~22 (2011)

(5) ジシアンジアミド試験法フローシート 肥料中のジシアンジアミド試験法のフローシートを次に示す。

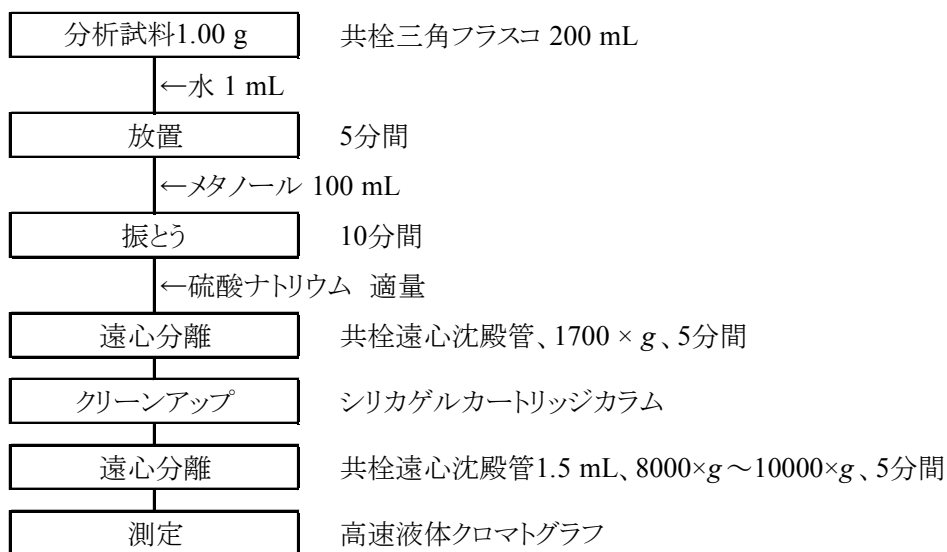
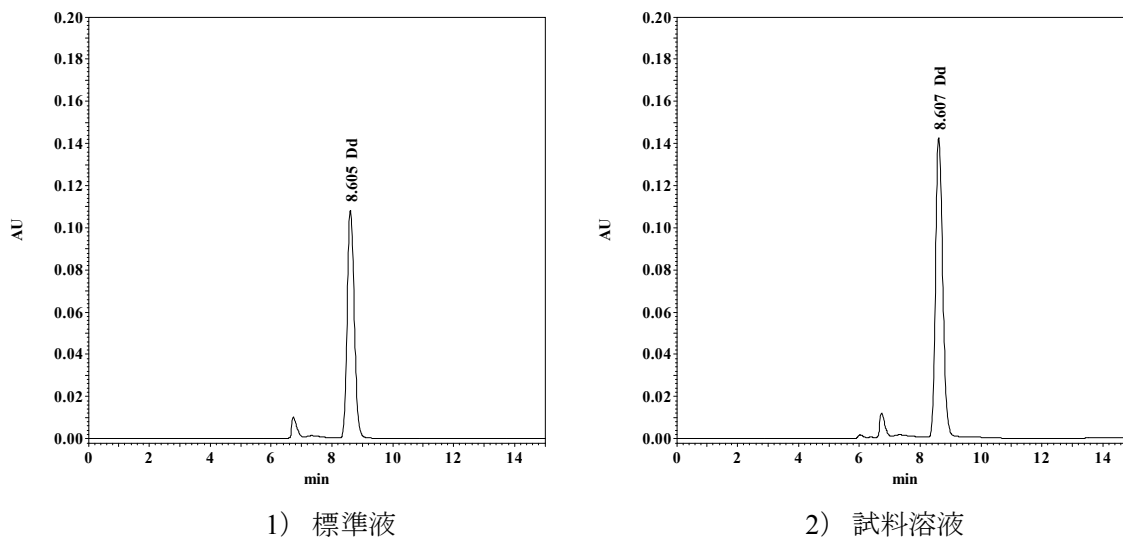


図 肥料中のジシアンジアミド(Dd)試験法のフローシート

参考 検量線用ジシアンジアミド(Dd)標準液及び試料溶液(化成肥料)のHPLCクロマトグラムを次に示す。



参考図 ジシアンジアミド(Dd)のHPLCクロマトグラム

- 1) ジシアンジアミド標準液(ジシアンジアミド 100 ng 相当量(10 $\mu\text{g/mL}$, 10 μL))
- 2) 試料溶液(化成肥料)

HPLC の測定条件

カラム: Inertsil NH₂(内径 4.6 mm、長さ 250 mm、粒径 5 μm)

カラム槽温度: 30 $^{\circ}\text{C}$

流量: 0.5 mL/min

その他の条件は(4.3) a) HPLC の測定条件の例示のとおり

7.6 2-スルファニルアミドチアゾール(ST)

7.6.a 高速液体クロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法は 2-スルファニルアミドチアゾール(ST)を含む肥料に適用する。

メタノール-水 (1+1)を分析試料に加えて 2-スルファニルアミドチアゾールを抽出し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、オクタデシルシリル化シリカゲルカラムで分離し、波長 285 nm で測定し、分析試料中の 2-スルファニルアミドチアゾール(ST)を求める。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 A3 の水。
- b) 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。
- c) メタノール: HPLC の溶離液に使用するメタノールは HPLC 用又は同等の品質の試薬。
- d) 2-スルファニルアミドチアゾール標準液(1 mg/mL)⁽¹⁾: 2-スルファニルアミドチアゾール $[\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2]$ ⁽²⁾ 0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。水を加えて溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線までメタノール-水(1+1)を加える。冷蔵庫で保存し、調製後 6ヶ月間以上経過したものは使用しない。
- e) 2-スルファニルアミドチアゾール標準液(0.1 mg/mL): 使用時に 2-スルファニルアミドチアゾール標準液(100 µg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線までメタノール-水(1+1)を加える。
- f) 検量線用 2-スルファニルアミドチアゾール標準液(10 µg/mL~50 µg/mL): 使用時に 2-スルファニルアミドチアゾール標準液(0.1 mg/mL)の 5 mL~25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線までメタノール-水 (1+1)を加える。
- g) 検量線用 2-スルファニルアミドチアゾール標準液(1µg/mL~10 µg/mL): 使用時に検量線用 2-スルファニルアミドチアゾール標準液(20 µg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線までメタノール-水(1+1)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) 2-スルファニルアミドチアゾールとして 98 % (質量分率)以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. 2-スルファニルアミドチアゾールは東京化成工業、和光純薬工業及び関東化学よりスルファチアゾールとして市販されている。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 高速液体クロマトグラフ(HPLC): JIS K 0124 に規定する HPLC で次の要件を満たすもの。
 - 1) カラム: 内径 4 mm~6 mm、長さ 150 mm~250 mm のステンレス鋼のカラム管にオクタデシル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。
 - 2) カラム槽: カラム槽温度を 30 °C~45 °C で調節できるもの。
 - 3) 検出部: 吸光光度検出器で波長 285 nm 付近で測定できるもの。
- b) マグネチックスターラー
- c) 遠心分離機: 1700×g で遠心分離可能なもの。
- d) 高速遠心分離機: 8000×g~10000×g で遠心分離可能なもの。

e) **酸性アルミナカートリッジカラム**: 酸性アルミナ 500 mg~1 g を充てんしたもの⁽³⁾に注射筒 10 mL を連結し、メタノール 3 mL を入れ、流下させる。

注(3) 容量 3 mL~6 mL のカラムにシリカゲル 500 mg~1 g を充てんしたカートリッジを用いてもよい。

備考 2. カラムは Inertsil ODS、Mightysil RP-18、L-column ODS、Shim-pack VP-ODS、シリカ C18M 4D、Puresil C₁₈、COSMOSIL 5C18-MS-II 等の名称で市販されている。

備考 3. 酸性アルミナカートリッジは Bond Elut AL-A、Sep-Pak Alumina-A、Supelclean LC-Alumina-A 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 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) メタノール-水(1+1) 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 15 分間かき混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液を共栓遠心沈殿管 50 mL にとる。
- d) 遠心力 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁴⁾、上澄み液を抽出液⁽⁵⁾とする。

注(4) 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。

(5) 試料溶液中の 2-スルファニルアミドチアゾール濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、抽出液の一定量をメタノールで希釈する。

(4.2) **クリーンアップ** クリーンアップは、次のとおり行う。

- a) 抽出液を酸性アルミナカートリッジカラムに入れる。
- b) 初めの流出液約 3 mL を捨て、その後の流出液約 2 mL を試験管にとる。
- c) 流出液を共栓遠心沈殿管⁽⁶⁾ 1.5 mL にとる。
- d) 遠心力 $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁷⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注(6) ポリプロピレン製の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

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

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

備考 5. 有機物を含有しない肥料の場合には、次の方法で試験することができる。

(4.1)c)~d)及び(4.2)a)~b)の操作を省略し、(4.2)c)の「流出液」を「静置後、上澄み液」に変えて操作する。

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

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

- 1) **カラム**: オクタデシル基を化学結合したシリカゲルカラム(内径 4 mm~6 mm、長さ 150 mm~250 mm、粒径 5 μ m)
- 2) **カラム槽温度**: 30 $^{\circ}$ C~40 $^{\circ}$ C
- 3) **溶離液**: メタノール-水 (2+8)
- 4) **流量**: 1 mL/min
- 5) **検出器**: 吸光光度検出器、測定波長 285 nm

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用 2-スルファニルアミドチアゾール標準液 10 μ L を HPLC に注入し、波長 285 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積又は高さを求める。
- 2) 各検量線用 2-スルファニルアミドチアゾール標準液の濃度と波長 285 nm のピーク面積又は高さの検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 10 μ L を **b) 1)**と同様に操作する。
- 2) 検量線から 2-スルファニルアミドチアゾール量を求め、分析試料中の 2-スルファニルアミドチアゾール(ST)を算出する。

備考 6. 化成肥料(1点)及び配合肥料(2点)を用いて回収試験を実施した結果、2-スルファニルアミドチアゾールとして 1.0%(質量分率)、0.4%(質量分率)及び 0.1%(質量分率)の濃度レベルでの平均回収率は 101.2%~102.1%、99.6%~101.7%及び 99.4%~101.0%であった。
なお、この試験法の定量下限は 0.005%(質量分率)程度である。

参考文献

- 1) 白井裕治: 高速液体クロマトグラフィーによる肥料中の 2-スルファニルアミドチアゾールの定量法について, 肥検回報, **44 (1)**, 10~20 (1991)
- (5) **2-スルファニルアミドチアゾール(ST)試験法フローシート** 肥料中の 2-スルファニルアミドチアゾール(ST)試験法のフローシートを次に示す。

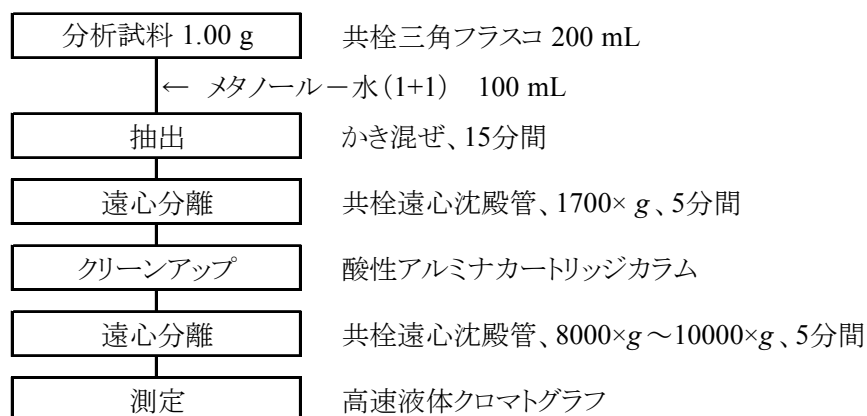
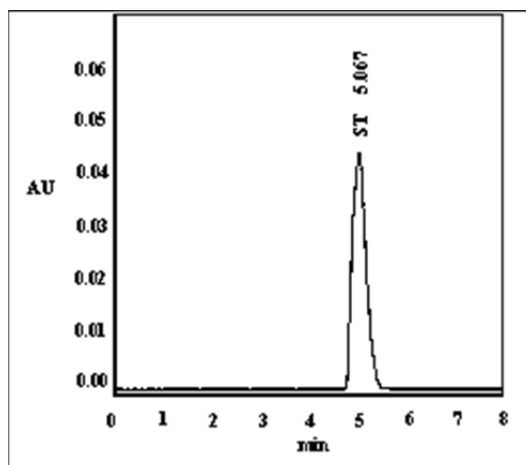


図 肥料中の2-スルファニルアミドチアゾール(ST)試験法フローシート

参考 検量線用 2-スルファニルアミドチアゾール(ST) 標準液の HPLC クロマトグラムを次に示す。



参考図 2-スルファニルアミドチアゾール (ST) の HPLC クロマトグラム

HPLC の測定条件

カラム: Mightysil RP-18 GP (内径 4.6 mm、長さ 150 mm、粒径 5 μ m)

2-スルファニルアミドチアゾール標準液 (200 ng 相当量)

その他の条件は (4.3 a) HPLC の測定条件の例示のとおり

8. その他

8.1 メラミン及びその関連物質

8.1.a ガスクロマトグラフ質量分析法

(1) 概要

有機物及び無機物を含む肥料中のメラミン及びその関連物質(以下、「メラミン等」という。)をジエチルアミン-水-アセトニトリル(1+4+5)で抽出し、BSTFA-TMCS(99+1)で誘導体化した後ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて測定し、分析試料中のメラミン等を求める。なお、この試験法の性能は備考8に示す。

備考 1. メラミン及びその関連物質の構造式は図1のとおりである。メラミンの製造過程において R₁~R₃の-NH₂が-OHに置き換わった副産物が生ずることがある。

	R ₁	R ₂	R ₃	MW
メラミン	NH ₂	NH ₂	NH ₂	126.12
アンメリン	OH	NH ₂	NH ₂	127.10
アンメリド	OH	OH	NH ₂	128.09
シアヌル酸	OH	OH	OH	129.07

図1 メラミン及びその関連物質の構造式

(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) **アセトニトリル**: JIS K 8039 に規定する残留農薬・PCB 試験用(濃縮 300 以上)又は同等の品質の試薬。
- c) **ジエチルアミン**: 特級又は同等の品質の試薬。
- d) **ピリジン(脱水)⁽¹⁾**: 純度 99.5 % (質量分率) 以上及び水分 0.05 mg/mL 以下の有機合成用又は同等の品質の試薬。
- e) **誘導体化試薬⁽²⁾**: ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド-トリメチルクロロシラン(99+1)。
- f) **メラミン等標準液(0.5 mg/mL)⁽³⁾**: メラミン[C₃H₆N₆]⁽³⁾、アンメリン[C₃H₅N₅O]⁽³⁾、アンメリド[C₃H₄N₄O₂]⁽³⁾及びシアヌル酸[C₃H₃N₃O₃]⁽³⁾約 0.05 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。少量のジエチルアミン-水(1+4)で溶かし、それぞれ全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで同溶媒を加える。
- g) **混合標準液(50 µg/mL)⁽³⁾**: 各メラミン等標準液(0.5 mg/mL) 5 mL を全量フラスコに 50 mL とり、標線までジエチルアミン-水-アセトニトリル(1+4+5)を加える。

注(1) 開封後は、硫酸ナトリウム(無水)適量を加えて密栓して保管する。

(2) 混合された誘導体化試薬は BSTFA-TMCS(99+1)の名称で市販されている。

(3) メラミン、アンメリン、アンメリド及びシアヌル酸としてそれぞれ標準試薬が市販されている。

備考 2. BSTFA-TMCS(99+1)は SUPELCO から 1 mL のアンプルで販売されている。開封後は、その日のうちに使用する。

備考 3. メラミン、アンメリン、アンメリド及びシアヌル酸の標準試薬は和光純薬工業、関東化学及び林純薬工業より販売されている。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

a) **ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)**: JIS K 0123 に規定する GC/MS で次の要件を満たすもの。

1) **ガスクロマトグラフ**:

- ① 試料導入部: スプリットレス方式が可能なもの。
- ② キャピラリーカラム: 内径 0.25 mm~0.32 mm、長さ 30 m の熔融シリカ製のキャピラリーカラム。5 %フェニル 95 %メチルポリシロキサンを 0.25 μ m 厚さでキャピラリーカラム内表面へ化学結合し、質量分析計仕様のもの。
- ③ キャリヤーガス: 純度 99.999 % (体積分率) 以上の高純度ヘリウム

2) **質量分析計**:

- ① イオン化法: 電子衝撃イオン化(EI)法
- ② イオン検出方式: 選択イオン検出(SIM)法

b) **超音波発生器**: 超音波洗浄器を用いることができる。

c) **高速遠心分離機**: 8000 $\times g$ ~10000 $\times g$ で遠心分離可能なもの。

d) **濃縮器**: 70 $^{\circ}$ C \pm 2 $^{\circ}$ C に調節できる遠心エバポレーター

e) **水浴**: 70 $^{\circ}$ C \pm 2 $^{\circ}$ C に調節できるもの。

備考 4. キャピラリーカラムは DB-5ms、Rtx-5ms、HP-5ms、SLB-5ms、BPX-5、CP-Sil 8CB low Bleed/MS、TC-5HT for GC/MS 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 0.50 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL~300 mL に入れる。

b) ジエチルアミン-水-アセトニトリル(1+4+5) 160 mL~200 mL を加え、超音波発生器を用いて約 30 分間超音波処理する。

c) 約 1.5 mL を共栓遠心沈殿管⁽⁴⁾ 1.5 mL にとり、遠心力 8000 $\times g$ ~10000 $\times g$ で約 5 分間遠心分離する⁽⁵⁾。

d) 上澄み液 1 mL を全量フラスコ 5 mL~50 mL にとり、標線までジエチルアミン-水-アセトニトリル(1+4+5) を加え、抽出液とする。

注(4) ポリプロピレン製等で試験に影響しないことを確認する。

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

備考 5. 500 μ m のふるいを通すまで粉砕して分析用試料を調製する。

備考 6. 分析試料 0.5 g をはかりとり、ジエチルアミン-水-アセトニトリル(1+4+5) 200 mL で抽出し、d) の操作で 50 倍に希釈した場合は、分析試料中のメラミン等の定量範囲は 0.2 %~10 % (質量分率) となる。その定量範囲未達のメラミン等を測定する場合は d) の操作の希釈倍率を下げる。また、メラミン等の含有量がそれぞれ 10 % (質量分率) を超える場合は分析試料の採取量を減らす必要がある。

(4.2) **誘導体化** 誘導体化は、次のとおり行う。

a) 抽出液 0.2 mL をスクルー栓付き試験管 5 mL~10 mL にとる。

- b) 試験管を濃縮器にいれ、70 °C±2 °Cで減圧濃縮し、完全に溶媒を揮散させる⁽⁶⁾。
 c) ピリジン(脱水)⁽¹⁾0.3 mL 及び誘導体化試薬⁽²⁾0.2 mL を残留物に加えて混合し、栓をして密封する。
 d) 70 °C±2 °Cの水浴中で約 45 分間加熱した⁽⁷⁾後、放冷し、試料溶液とする⁽⁸⁾。

注(6) 吹きつけ型濃縮機等を用いることができる。

- (7) b) の操作で水分が残留した場合又は c) の操作で使用する試薬に水分が含まれていた場合は、d) における誘導体化の反応が十分に進まないことがある。
 (8) 必要に応じて、試料溶液を共栓遠心沈殿管⁽⁴⁾1.5 mL にとり、8000×g～10000×g で約 5 分間遠心分離する⁽⁵⁾。

(4.3) 測定 測定は、JIS K 0123 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用するガスクロマトグラフ質量分析計の操作方法による。

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

1) ガスクロマトグラフ:

- ① 試料導入方法: スプリットレス注入法(1 min)
- ② 試料導入部温度: 280 °C
- ③ キャピラリーカラム: 5 %フェニル 95 %メチルポリシロキサンをキャピラリーカラム内表面へ化学結合した溶融シリカ製のキャピラリーカラム(内径 0.25 mm～0.32 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μm)
- ④ カラム槽温度: 100 °C(1 min)→(15 °C/min)→320 °C(3 min)
- ⑤ GC/MS 接続部温度: 250 °C
- ⑥ キャリヤーガス: ヘリウム、流量: 1.5 mL/min

2) 質量分析計:

- ① イオン化法: 電子衝撃イオン化(EI)法
- ② イオン化電圧: 70 V
- ③ イオン源温度: 230 °C
- ④ イオン検出方式: 選択イオン検出(SIM)法
- ⑤ 測定イオン: 表 1 のとおり

b) 検量線の作成

- 1) 混合標準液(50 μg/mL)5 mL を全量フラスコ 50 mL にとり、標線までジエチルアミン-水-アセトニトリル(1+4+5)を加え、混合標準液(5 μg/mL)とする。
- 2) 混合標準液(5 μg/mL)1 mL～20 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線までジエチルアミン-水-アセトニトリル(1+4+5)を加え、混合標準液(0.1 μg/mL～2 μg/mL)とする。
- 3) 混合標準液(0.1 μg/mL～2 μg/mL)を(4.2)b)～d)の操作を行って0.04 μg/mL～0.8 μg/mL相当量の検量線用混合標準液とする。
- 4) 各検量線用混合標準液1 μLをGC/MSに注入し、測定対象物質の定量用イオン(m/z)及び確認用イオン(m/z)のクロマトグラムを記録し、それぞれのピーク面積又は高さを求める。
- 5) 各測定対象物質の定量用イオン(m/z)と確認用イオン(m/z)のピーク面積比又は高さ比を算出する。
- 6) 各検量線用混合標準液の測定対象物質濃度と定量用イオン(m/z)のピーク面積又は高さの検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液を 1 μ L を **b) 4) ~ 5)**と同様に操作する⁽⁹⁾。
- 2) 検量線から各測定対象物質量を求め、分析試料中の各測定対象物質を算出する。

注(9) 標準液のピーク面積比又は高さ比に対して ± 30 %程度の範囲内であることを確認する。なお、ピーク面積比又は高さ比は濃度によって異なることがある。

備考 7. メラミン等の感度の変動が確認された場合は、次の **a)** 又は **b)** の方法により測定を行う。

- a)** (4.3)c)1) の操作で試料溶液を GC/MS に一定回数注入した後、(4.3)b)4) ~ 6) に従って操作し検量線を修正する。
- b)** 内標準物質として 2,6-ジアミノ-4-クロロピリミジン(0.5 μ g 相当量)を標準液及び試料溶液に加え、(4.2)c) ~ d)、(4.3)b)4) ~ 6) 及び c)1) と同様の操作をする。ただし、各測定対象物質と内標準物質の定量用イオン(m/z)のピーク面積比又は高さ比から検量線の作成及び分析試料中の各測定対象物質濃度を算出する。

表1 測定対象物質のフラグメントイオン

測定対象物質	測定フラグメントイオン(m/z)				
	定量用	確認用	確認用	確認用	確認用
メラミン	342	344	327	285	213
アンメリン	328	345	343	285	214
アンメリド	344	346	329	214	198
シアヌル酸	345	347	330	215	188
DACP (I.S.)	288	289	290	273	275

備考 8. 大豆油かす、魚粉、魚廃物加工肥料、混合有機質肥料、配合肥料及び化成肥料におけるメラミン等の回収試験の結果は、10 % (質量分率) 及び 0.2 % (質量分率) の添加レベルで平均回収率が 92.1 % ~ 102.9 % 及び 90.3 % ~ 102.2 % であった。

なお、この試験法のメラミン等の定量下限はそれぞれ 0.01 % (質量分率) 程度である。

参考文献

- 1) 白井裕治, 大木 純: ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)法による肥料中のメラミン及びその関連物質の同時測定, 肥料研究報告, **1**, 114~121 (2008)

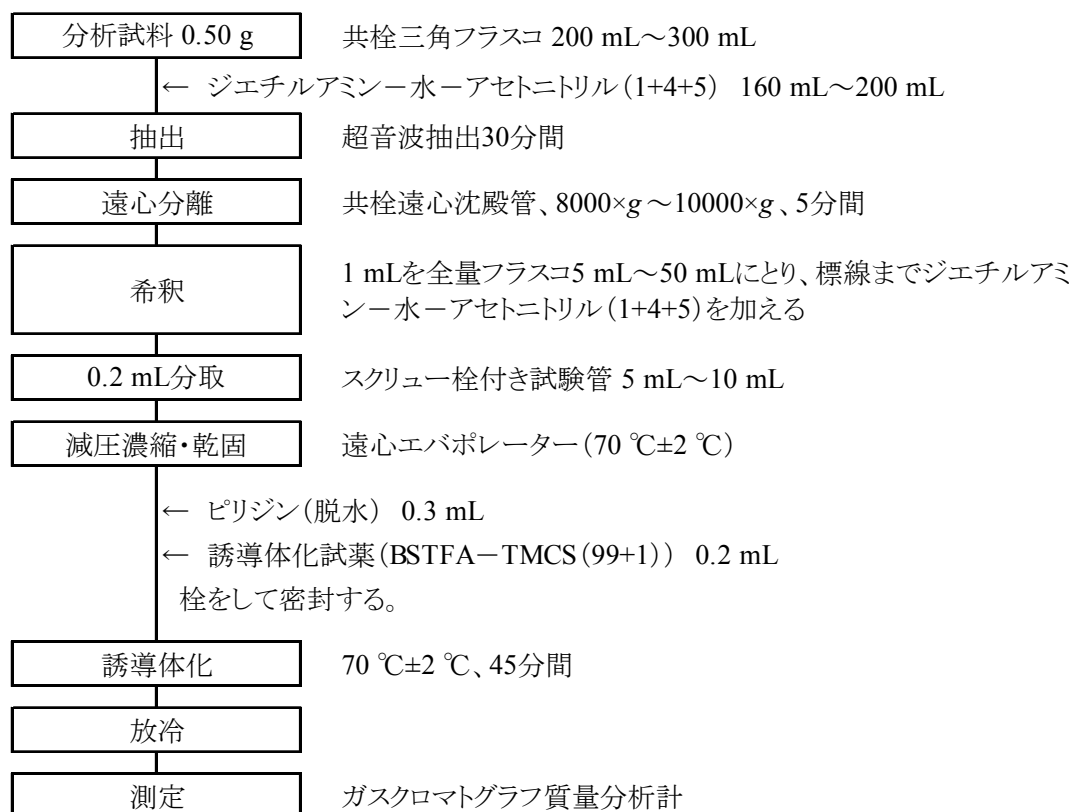
(5) **メラミン等の試験法フローシート** 肥料中のメラミン等の試験法のフローシートを次に示す。

図2 肥料中のメラミン及びその関連物質の試験法フローシート

参考 メラミン等の検量線用混合標準液の GC/MS の全イオンのクロマトグラム(TIC)を次に示す。

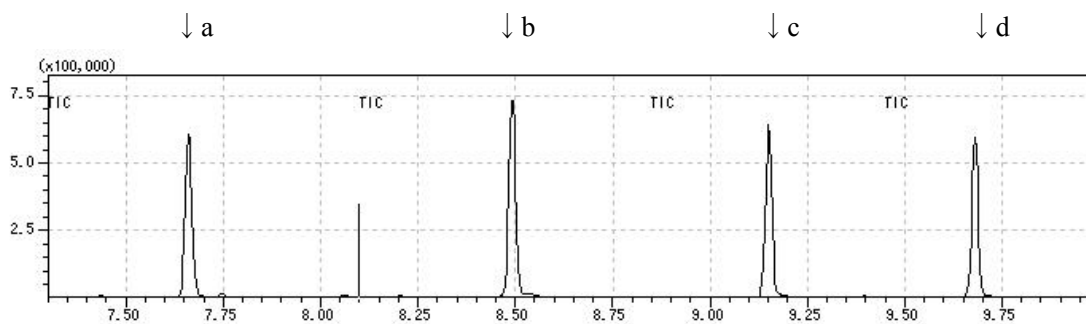


図3 メラミン及びその関連物質の GC/MS の全イオンのクロマトグラム(TIC)

GC/MS の測定条件

キャピラリーカラム: Rtx-5ms(内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μ m)

その他の条件は(4.3) a) ガスクロマトグラフ質量分析計の測定条件の例示のとおり

各全イオンクロマトグラムのピーク名

- | | |
|----------|----------|
| a) シアヌル酸 | b) アンメリド |
| c) アンメリン | d) メラミン |

GC/MS に導入した試料及び導入量

導入した試料: メラミン及びその関連物質の検量線用混合標準液(各 2 μ g/mL 相当量)

導入量: 1 μ L(メラミン及びその関連物質各 2 ng 相当量)

8.1.b (欠番)

8.1.c 高速液体クロマトグラフ法(有機物を含まない肥料)

(1) 概要

有機物を含まない肥料に適用する。

塩酸(1+15)を分析試料に加えてメラミン及びその関連物質(以下、「メラミン等」という。)を抽出し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、カルバモイル基を化学結合したシリカゲルカラムで分離し、波長 214 nm で測定し、分析試料中のメラミン等を求める。なお、この試験法の性能は備考 4 に示す。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) アセトニトリル: JIS K 8032 に規定する特級又は同等の品質の試薬。なお、HPLC の溶離液には HPLC 用試薬を使用。
- c) 塩酸: 特級又は同等の品質の試薬。
- d) リン酸塩緩衝液⁽¹⁾: JIS K 9020 に規定するりん酸水素二ナトリウム 0.237 g 及び JIS K 9009 に規定するりん酸二水素ナトリウム二水和物 0.520 g を水に溶かして 1000 mL とする⁽²⁾。HPLC 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) メラミン等標準液(0.5 mg/mL): メラミン[C₃H₆N₆]⁽³⁾、アンメリン[C₃H₅N₃O]⁽³⁾、アンメリド[C₃H₄N₄O₂]⁽³⁾及びシアヌル酸[C₃H₃N₃O₃]⁽³⁾約 0.05 g をそれぞれひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の塩酸(1+15)で溶かし、それぞれ全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで同溶液を加える。
- f) 混合標準液(50 µg/mL)⁽¹⁾: 各メラミン等標準液(0.5 mg/mL) 5 mL を全量フラスコに 50 mL とり、標線までアセトニトリル-りん酸塩緩衝液(4+1)を加える。
- g) 検量線用混合標準液(1 µg/mL~5 µg/mL): 使用時に混合標準液(50 µg/mL)の 1 mL~5 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線までアセトニトリル-りん酸塩緩衝液(4+1)を加える。
- h) 検量線用混合標準液(0.05 µg/mL~0.5 µg/mL): 使用時に混合標準液(1 µg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線までアセトニトリル-りん酸塩緩衝液(4+1)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) リン酸塩緩衝液は pH 6.7±pH 0.2 となる。

(3) メラミン、アンメリン、アンメリド及びシアヌル酸としてそれぞれ標準試薬が市販されている。

備考 1. メラミン、アンメリン、アンメリド及びシアヌル酸の標準試薬は和光純薬工業、関東化学、林純薬工業及び東京化成工業より販売されている。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 高速液体クロマトグラフ(HPLC): JIS K 0124 に規定する HPLC で次の要件を満たすもの。
 - 1) カラム: 内径 4 mm~6 mm、長さ 150 mm~250 mm のステンレス鋼のカラム管にカルバモイル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。
 - 2) カラム槽: カラム槽温度を 40 °C±1 °Cで調節できるもの。
 - 3) 検出部: 吸光光度検出器で波長 214 nm 付近で測定できるもの。
- b) 超音波発生器: 超音波洗浄機を用いることができる。
- c) 遠心分離機: 1700×g で遠心分離可能なもの。

d) **高速遠心分離機**: $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で遠心分離可能なもの。

備考 2. カラムは TSKgel Amide-80 等の名称で市販されている。メラミン、アンメリン、アンメリド及びシアヌル酸を完全に分離できることが確認されたカラムを使用すること。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 0.50 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) 塩酸(1+15) 100 mL を加え、超音波発生器を用いて約 30 分間超音波処理する。
- c) 静置後、上澄み液を共栓遠心沈殿管 50 mL にとる。
- d) 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁴⁾、上澄み液を抽出液とする。
- e) 抽出液 5 mL⁽⁵⁾を全量フラスコ 50 mL にとり、標線までアセトニトリル-りん酸塩緩衝液(4+1)を加えて希釈する。
- f) 希釈液を共栓遠心沈殿管⁽⁶⁾ 1.5 mL にとる。
- g) 遠心力 $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁷⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注 (4) 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。

(5) 試料溶液中のメラミン等の濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、上澄み液の分取量 1 mL \sim 2.5 mL とする。

(6) ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

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

備考 3. (4.1) f) \sim g) の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μ m 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

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

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

- 1) **カラム**: カルバモイル基を化学結合したシリカゲルカラム(内径 4 mm \sim 6 mm、長さ 150 mm \sim 250 mm、粒径 5 μ m)
- 2) **カラム槽温度**: $40 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$
- 3) **溶離液**: アセトニトリル-りん酸塩緩衝液(4+1)
- 4) **流量**: 1 mL/min
- 5) **検出器**: 吸光光度検出器、測定波長 214 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 各検量線用混合標準液 10 μ L を HPLC に注入し、波長 214 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積又は高さを求める。
- 2) 各検量線用混合標準液の濃度と波長 214 nm のピーク面積又は高さの検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液を 10 μ L を **b) 1)**と同様に操作する。
- 2) 検量線から各メラミン等の量を求め、分析試料中の各メラミン等を算出する。

備考 4. 石灰窒素 3 銘柄、石灰窒素入り化成肥料 1 銘柄、石灰窒素を含まない化成肥料 2 銘柄、硫安 1 銘柄及び尿素 1 銘柄を用いて回収試験を実施した結果、メラミン等として 4 % (質量分率) 及び 0.1 % (質量分率) の濃度レベルでの回収率は 90.5 % ~ 106.3 % 及び 92.2 % ~ 107.0 % であった。

また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表に示す。

なお、この試験法の定量下限はメラミン、シアヌル酸で 0.02 % (質量分率) 程度、アンメリン、アンメリドで 0.01 % (質量分率) 程度であるが、アンメリド及びシアヌル酸については、アンメリドで 0.188 % ~ 1.10 % の範囲で、シアヌル酸で 0.105 % ~ 1.15 % の範囲で十分な室間再現精度を有していた。

表1 メラミン及びその関連物質試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

農薬名	試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ⁷⁾	s_r ³⁾ (%) ⁷⁾	RSD_r ⁴⁾ (%)	s_R ⁵⁾ (%) ⁷⁾	RSD_R ⁶⁾ (%)
メラミン	石灰窒素1	9	2.83	0.04	1.4	0.12	4.3
	石灰窒素2	10	0.391	0.003	0.8	0.023	5.8
	石灰窒素入り化成肥料	9	0.845	0.019	2.2	0.036	4.2
	化成肥料	11	0.198	0.005	2.6	0.012	6.2
	硫酸アンモニア	10	0.0343	0.0015	4.5	0.0040	11.6
アンメリン	石灰窒素1	9	1.60	0.02	1.3	0.06	3.8
	石灰窒素2	10	0.105	0.001	1.3	0.002	2.3
	石灰窒素入り化成肥料	9	0.629	0.027	4.3	0.023	3.7
	化成肥料	11	0.195	0.004	2.1	0.009	4.5
	硫酸アンモニア	10	0.0346	0.0013	3.7	0.0024	6.9
アンメリド	石灰窒素1	9	1.10	0.02	2.1	0.08	7.6
	石灰窒素2	11	0.361	0.008	2.2	0.023	6.5
	石灰窒素入り化成肥料	9	0.188	0.004	2.2	0.014	7.5
	化成肥料	11	0.718	0.028	3.9	0.052	7.2
	硫酸アンモニア	11	0.0345	0.0031	8.9	0.0056	16.1
シアヌル酸	石灰窒素1	9	1.15	0.06	4.8	0.09	7.7
	石灰窒素2	10	0.390	0.018	4.5	0.029	7.4
	石灰窒素入り化成肥料	9	0.105	0.003	2.9	0.014	13.2
	化成肥料	9	0.788	0.026	3.2	0.054	6.8
	硫酸アンモニア	10	0.0365	0.0015	4.2	0.0067	18.3

1) 解析に用いた試験室数

2) 総平均値 (n = 試験室数 \times 繰返し数 (2))

3) 併行標準偏差

4) 併行相対標準偏差

5) 室間再現標準偏差

6) 室間再現相対標準偏差

7) 質量分率

参考文献

- 1) 坂東悦子, 白井裕治: 高速液体クロマトグラフ (HPLC) 法による肥料中のメラミン及びその関連物質

の同時測定, 肥料研究報告, 6, 27~35 (2013)

- 2) 坂東悦子, 甲斐茂浩: 高速液体クロマトグラフ(HPLC)法による肥料中のメラミン及びその関連物質の同時測定 -共同試験-, 肥料研究報告, 7, 10~21 (2014)

- (5) **メラミン等の試験法フローシート** 肥料中のメラミン等の試験法のフローシートを次に示す。

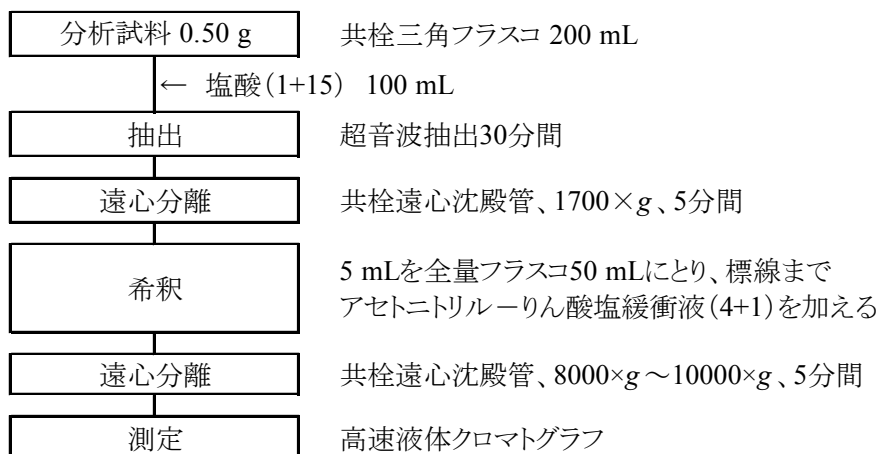
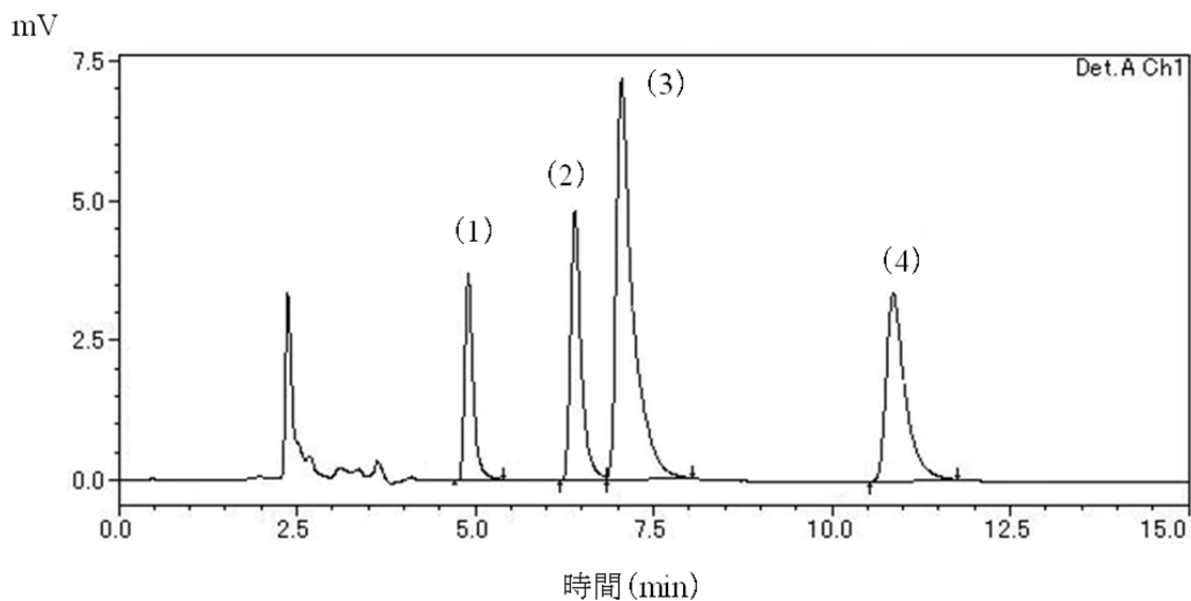


図 肥料中のメラミン及びその関連物質の試験法フローシート

参考 メラミン等の検量線用混合標準液の HPLC クロマトグラムを次に示す。



参考図 メラミン及びその関連物質の HPLC クロマトグラム

各ピークの物質名

(1) シアヌル酸 (2) アンメリド (3) メラミン (4) アンメリン

HPLC の測定条件

カラム: TSKgel Amide-80(内径 4.6 mm、長さ 250 mm、粒径 5 μ m)

メラミン及びその関連物質の検量線用混合標準液(各 10 ng 相当量(1 μ g/mL, 10 μ L))

その他の条件は(4.2 a) HPLC の測定条件の例示のとおり

8.1.d 高速液体クロマトグラフ法(有機物を含む肥料)

(1) 概要

有機質肥料及び有機物を含む肥料に適用する。

水を分析試料に加えてメラミンを抽出し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、カルバモイル基を化学結合したシリカゲルカラムで分離し、波長 214 nm で測定し、分析試料中のメラミンを求める。なお、ただし、メラミン関連物質であるシアヌル酸、アンメリド及びアンメリンは測定対象成分から除く。この方法の性能は備考 3 に示す。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) アセトニトリル: JIS K 8032 に規定する特級又は同等の品質の試薬。なお、HPLC の溶離液には HPLC 用試薬を使用。
- c) リン酸塩緩衝液⁽¹⁾: JIS K 9020 に規定するりん酸水素二ナトリウム 0.237 g 及び JIS K 9009 に規定するりん酸二水素ナトリウム二水和物 0.520 g を水に溶かして 1000 mL とする⁽²⁾。HPLC 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。
- d) メラミン標準液(0.5 mg/mL): メラミン[C₃H₆N₆]⁽³⁾約 0.05 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、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで同溶液を加える。
- e) メラミン標準液(50 µg/mL)⁽¹⁾: メラミン標準液(0.5 mg/mL) 5 mL を全量フラスコに 50 mL とり、標線までアセトニトリル-りん酸塩緩衝液(82+18)を加える。
- f) 検量線用メラミン標準液(1 µg/mL~5 µg/mL): 使用時にメラミン標準液(50 µg/mL)の 1 mL~5 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線までアセトニトリル-りん酸塩緩衝液(82+18)を加える。
- g) 検量線用メラミン標準液(0.05 µg/mL~0.5 µg/mL): 使用時にメラミン標準液(1 µg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線までアセトニトリル-りん酸塩緩衝液(82+18)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) リン酸塩緩衝液の pH は 6.7±0.2 となる。

(3) メラミンとして標準試薬が市販されている。

備考 1. メラミンの標準試薬は和光純薬工業、関東化学及び林純薬工業より販売されている。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 高速液体クロマトグラフ(HPLC): JIS K 0124 に規定する HPLC で次の要件を満たすもの。
 - 1) カラム: 内径 4 mm~6 mm、長さ 150 mm~250 mm のステンレス鋼のカラム管にカルバモイル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。
 - 2) カラム槽: カラム槽温度を 40 °C±1 °C で調節できるもの。
 - 3) 検出部: 吸光光度検出器で波長 214 nm 付近で測定できるもの。
- b) 超音波発生器: 超音波洗浄機を用いることができる。
- c) 遠心分離機: 1700×g で遠心分離可能なもの。
- d) 高速遠心分離機: 8000×g~10000×g で遠心分離可能なもの。

備考 2. カラムは TSKgel Amide-80 等の名称で市販されている。メラミン、アンメリン、アンメリド及びシアヌル酸を完全に分離できることが確認されたカラムを使用すること。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 0.50 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) 水 100 mL を加え、超音波発生器を用いて約 10 分間超音波処理する。
- c) 静置後、上澄み液を共栓遠心沈殿管 50 mL にとる。
- d) 遠心力 $1700 \times g$ で約 10 分間遠心分離⁽⁴⁾、上澄み液を抽出液とする。
- e) 抽出液 5 mL⁽⁵⁾を全量フラスコ 50 mL にとり、標線までアセトニトリル-りん酸塩緩衝液(82+18)を加えて希釈する。
- f) 希釈液を共栓遠心沈殿管⁽⁶⁾ 1.5 mL にとる。
- g) 遠心力 $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で約 5 分間遠心分離⁽⁷⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注 (4) 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。

(5) 試料溶液中のメラミン等の濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、上澄み液の分取量 1 mL~2.5 mL とする。

(6) ポリプロピレン製の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの

(7) ローター半径 7.2 cm~8.9 cm 及び回転数 10000 rpm で遠心力 $8100 \times g \sim 10000 \times g$ 程度となる。

備考 3. (4.1)f)~g)の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

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

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

- 1) **カラム:** カルバモイル基を化学結合したシリカゲルカラム(内径 4 mm~6 mm、長さ 150 mm~250 mm、粒径 5 μm)
- 2) **カラム槽温度:** $40 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$
- 3) **溶離液:** アセトニトリル-りん酸塩緩衝液(82+18)
- 4) **流量:** 1 mL/min
- 5) **検出器:** 吸光光度検出器、測定波長 214 nm

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用メラミン標準液 10 μL を HPLC に注入し、波長 214 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積又は高さを求める。
- 2) 各検量線用メラミン標準液の濃度と波長 214 nm のピーク面積又は高さの検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液を 10 μL を **b) 1)**と同様に操作する。
- 2) 検量線からメラミンの量を求め、分析試料中のメラミンを算出する。

備考 3. 真度の評価のため、なたね油かす、大豆油かす、石灰窒素有機入り化成肥料、有機入り化成肥料及び有機入り配合肥料(各 1 銘柄)を用いて添加回収試験を実施した結果、2 % (質量分率)、0.4 % (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 % ~ 99.8 %、92.4 % ~ 98.5 % 及び 93.1 % ~ 98.4 % であった。

精度の評価のため、大豆油かす及び有機入り化成肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.02 % (質量分率) 程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	$s_r^{4)}$ (%) ³⁾	$RSD_r^{5)}$ (%)	$s_{I(T)}^{6)}$ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}^{7)}$ (%)
大豆油かす	5	1.91	0.03	1.7	0.04	2.2
有機入り化成肥料	5	0.100	0.001	1.4	0.002	2.5

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

(5) **メラミン等の試験法フローシート** 肥料中のメラミン等の試験法のフローシートを次に示す。

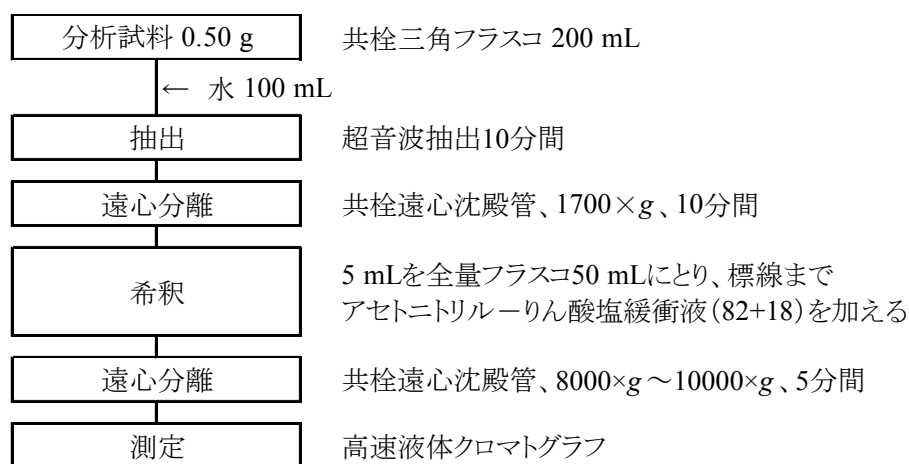
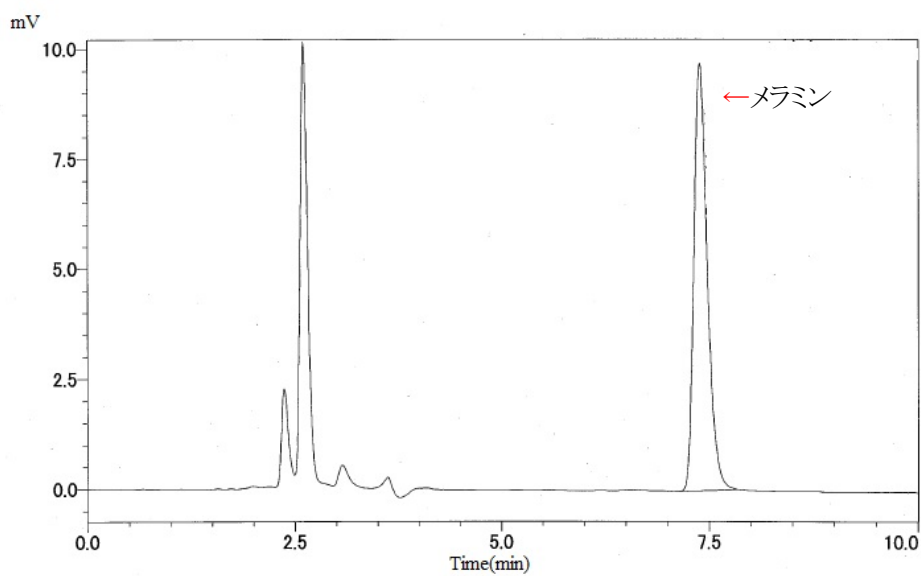


図 有機物を含む肥料中のメラミンの試験法フローシート

参考 メラミンの検量線用標準液の HPLC クロマトグラムを次に示す。



参考図 メラミンの HPLC クロマトグラム

HPLC の測定条件

カラム: TSKgel Amide-80(内径 4.6 mm、長さ 250 mm、粒径 5 μ m)

メラミンの検量線用標準液(各 10 ng 相当量(1 μ g/mL, 10 μ L))

その他の条件は(4.2) a) HPLC の測定条件の例示のとおり

8.2 クロピラリド及びその関連物質

8.2.a 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法

(1) 概要

堆肥及び汚泥発酵肥料に適用する。

肥料中のクロピラリド、アミノピラリド及びピクロラムをアルカリ性下でメタノール抽出し、酸性とアルカリ性で溶出挙動が変わることを利用して、クリーンアップカートリッジを用いて精製後、高速液体クロマトグラフ質量分析計を用いて測定し、分析試料中のクロピラリド、アミノピラリド及びピクロラムを求める。なお、この試験法の性能は備考7に示す。

備考 1. クロピラリド、アミノピラリド及びピクロラムの構造式は図1のとおりである。

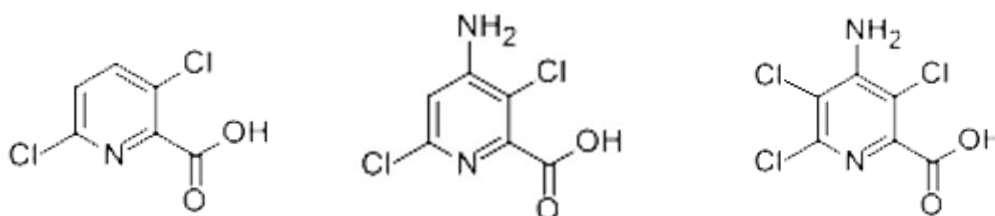


図1 クロピラリド、アミノピラリド及びピクロラムの構造式

(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。ただし、LC-MS/MS に導入する溶離液については A4 の水を使用する。
- b) **アセトニトリル**: JIS K 8039 に規定する残留農薬・PCB 試験用(濃縮 300 以上)又は同等の品質の試薬。
- c) **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。
- d) **メタノール**: LC-MS/MS の溶離液に使用するメタノールは LC-MS 用又は同等の品質の試薬。
- e) **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。
- f) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- g) **アンモニア水**: JIS K 8085 に規定する 25 % (質量分率)の特級試薬又は同等の品質のもの。
- h) **ぎ酸**: JIS K 8264 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- i) **アンモニア溶液(0.0025 % (質量分率))⁽¹⁾**: アンモニア水 0.1 mL を水 1000 mL に加える。
- j) **各農薬標準液(0.1 mg/mL)⁽¹⁾**: クロピラリド[C₆H₃C₁₂NO₂]⁽²⁾、アミノピラリド[C₆H₄C₁₂N₂O₂]⁽²⁾及びピクロラム[C₆H₃C₁₃N₂O₂]⁽²⁾約 0.01 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。少量のアセトニトリルで溶かし、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで同溶媒を加える。
- k) **混合標準液(250 ng/mL)⁽¹⁾**: 各農薬標準液(0.1 mg/mL)の一定量をぎ酸(1+1000)で希釈し、混合標準液(250 ng/mL)を調製する。
- l) **検量線用混合標準液(5 ng/mL~50 ng/mL)⁽¹⁾**: 使用時に混合標準液(100 ng/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線までぎ酸(1+1000)を加える。
- m) **検量線用混合標準液(0.5 ng/mL~5 ng/mL)⁽¹⁾**: 使用時に検量線用混合標準液(10 ng/mL)の 2.5 mL

～25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線までぎ酸(1+1000)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) 標準試薬が市販されている。

備考 2. クロピラリド、アミノピラリド及びピクロラムの標準試薬は和光純薬工業、関東化学及び林純薬工業より販売されている。

(3) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) **高速液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS/MS)**: JIS K 0136 に規定する LC-MS/MS で次の要件を満たすもの。

1) **高速液体クロマトグラフ**:

① カラム槽: カラム槽温度を 30 °C～45 °C で調節できるもの。

② カラム: 内径 2 mm～3 mm、長さ 50 mm、～150 mm、粒径 1.6 μm～2.2 μm のステンレス鋼のカラム管にオクタデシル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。質量分析計仕様のもの。

2) **質量分析計**:

① イオン化法: エレクトロスプレーイオン化(ESI)法

② イオン検出方式: 選択反応検出法

b) **振とう機**

c) **マニホールド**

d) **遠心分離機**: 1700×g で遠心分離可能なもの。

e) **高速遠心分離機**: 8000×g～10000×g で遠心分離可能なもの。

f) **濃縮器**: 40 °C±2 °C に調節できるエバポレーター

g) **コポリマーカートリッジカラム**: ジビニルベンゼン-N-ビニルピロリドン共重合体ミニカラム(200 mg)

備考 3. カラムは ACQUITY UPLC HSS C18 等の名称で市販されている。

備考 4. コポリマーカートリッジは Oasis HLB 6cc(200 mg) 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 5.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL～300 mL に入れる。

b) 水酸化ナトリウム溶液(40 g/L) 1 mL、メタノール 99 mL を加え、振とう機で約 30 分間振り混ぜる。

c) 静置後、上澄み液を共栓遠心沈殿管 50 mL にとる。

d) 遠心力約 1700×g で約 5 分間遠心分離し⁽³⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注(3) 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3,000 rpm で遠心力 1700×g 程度となる。

備考 5. 目開き 500 μm のふるいを通過するまで粉砕して分析用試料を調製する。

(4.2) **クリーンアップ(1)** クリーンアップ(1)は、次のとおり行う。

- a) カートリッジカラムを予めメタノール約 5 mL 及び水約 5 mL で速やかに洗浄する。
- b) なすフラスコ 50 mL⁽⁴⁾をカートリッジカラムの下に置き、抽出液 5 mL をカートリッジカラムに入れ、速やかに液面が充てん剤の上端に達するまで流出させる。
- c) 水酸化ナトリウム溶液(0.4 g/L)－メタノール[1+1]約 5 mL を 2 回カートリッジカラムに加え、同様に流出させる。

注(4) (4.3)b)の濃縮操作で泡立つおそれがある場合は、なすフラスコ 100 mL を用いてもよい。

(4.3) **クリーンアップ(2)** クリーンアップ(2)は、次のとおり行う。

- a) 新たなカートリッジカラムを予めアセトニトリル約 5 mL 及び塩酸(1+120)約 5 mL で速やかに洗浄する。
- b) (4.2)c)の流出液を 40 °C 以下の水浴上で 5 mL 以下まで減圧濃縮した後、塩酸(1+11)3 mL を加える。
- c) 濃縮した流出液をカートリッジカラムに入れ、速やかに液面が充てん剤の上端に達するまで流出させる。
- d) なすフラスコを塩酸(1+120)約 5 mL で 2 回洗浄し、洗液を順次カートリッジに加える。
- e) 次に、塩酸(1+120)－アセトニトリル[9+1]約 5 mL 及び水約 5 mL を順次カートリッジ加えて速やかに流出させる。
- f) 全量フラスコ 5 mL をカートリッジカラムの下に置き、アンモニア溶液(0.0025 % (質量分率))－アセトニトリル[9+1]4 mL をカートリッジカラムに加えてクロピラリド、アミノピラリド及びピクロラムを速やかに溶出させる。
- g) 標線までぎ酸(1+1000)を加え⁽⁵⁾、共栓遠心沈殿管 1.5 mL⁽⁶⁾にとる。
- h) 遠心力 8000×g～10000×g で約 5 分間遠心分離し⁽⁷⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注(5) 試料溶液中のクロピラリド、アミノピラリド及びピクロラム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、流出液の一定量をぎ酸(1+1000)で希釈する。

(6) ポリプロピレン製の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

(7) 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10000 rpm で遠心力 8100×g～10000×g 程度となる。

備考 6. (4.2)及び(4.3)の操作は、吸引装置を用いて迅速に行う。

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

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

1) **高速液体クロマトグラフ:**

- ① カラム: オクタデシル基を化学結合したシリカゲルカラム(内径 2 mm～3 mm, 長さ 50 mm～150 mm, 粒径 1.6 μm～2.2 μm)
- ② 流量: 0.2 mL/min～0.5 mL/min
- ③ 溶離液: A: ぎ酸(1+1000) B: メタノール
- ④ グラジエント: 0 min (5 %B)→5 min (60 %B)→6 min (95 %B)→7 min (5 %B)
- ⑤ カラム恒温槽: 40 °C
- ⑥ 注入量: 5 μL

2) **質量分析計:**

- ① イオン化法: エレクトロスプレーイオン化(ESI)法
- ② モード: ポジティブ
- ③ キャピラリー電圧: 1.0 kV
- ④ イオン源温度: 120 °C
- ⑤ デソルベーション温度: 400 °C
- ⑥ コーン電圧: 表1のとおり
- ⑦ コリジョンエネルギー: 表1のとおり
- ⑧ モニターイオン: 表1のとおり

表1 各農薬のモニターイオン条件等

農薬名	プレカーサー イオン (<i>m/z</i>)	プロダクト イオン (定量用) (<i>m/z</i>)	プロダクト イオン (確認用) (<i>m/z</i>)	コーン電圧 (V)	コリジョン エネルギー (定量用) (eV)	コリジョン エネルギー (確認用) (eV)
クロピラリド	192	146	110	20	20	30
アミノピラリド	207	161	189	22	22	16
ピロラム	241	195	223	28	22	16

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用混合標準液 5 μL を LC-MS/MS に注入し、クロピラリド、アミノピラリド及びピクロラムの定量用イオン(*m/z*)及び確認用イオン(*m/z*)のクロマトグラムを記録し、それぞれのピーク面積を求める。
- 2) クロピラリド、アミノピラリド及びピクロラムの定量用イオン(*m/z*)と確認用イオン(*m/z*)のピーク面積比又は高さ比を算出する。
- 3) 各検量線用混合標準液の各農薬濃度と定量用イオン(*m/z*)のピーク面積の検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液を 5 μL を **b) 2)～3)**と同様に操作する⁽⁸⁾。
- 2) 検量線から測定対象物質濃度を求め、分析試料中の測定対象物質濃度を算出する。

注(8) 標準液のピーク面積比又は高さ比に対して ± 30 %程度の範囲内であることを確認する。なお、ピーク面積比又は高さ比は濃度によって異なることがある。

備考7. 牛糞堆肥(2種類)、牛糞含有汚泥発酵肥料(2種類)及び豚糞含有汚泥発酵肥料(1種類)を用いたクロピラリド、アミノピラリド及びピクロラムの添加回収試験の結果は、1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 及び 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ の添加レベルで平均回収率が 78.1 %～90.0 %、81.0 %～117.6 %及び 71.2 %～101.3 %であった。

なお、この試験法のクロピラリド、アミノピラリド及びピクロラムの定量下限は各 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 程度である。

参考文献

- 1) 八木寿治, 関根優子, 白井裕治: 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計(LC/MS/MS)によるたい肥及び汚泥肥料中のクロピラリド測定, 肥料研究報告, **3**, 51～59 (2010)

2) 顯谷久典, 八木寿治, 橋本良美, 白井裕治: 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計(LC-MS/MS)による堆肥及び汚泥肥料中のクロピラリド, アミノピラミド及びピクロラム測定, 肥料研究報告, 7, 1~9 (2014)

(5) **クロピラリド及びその関連物質の試験法フローシート** 堆肥及び汚泥発酵肥料中のクロピラリド及びその関連物質の試験法のフローシートを次に示す。

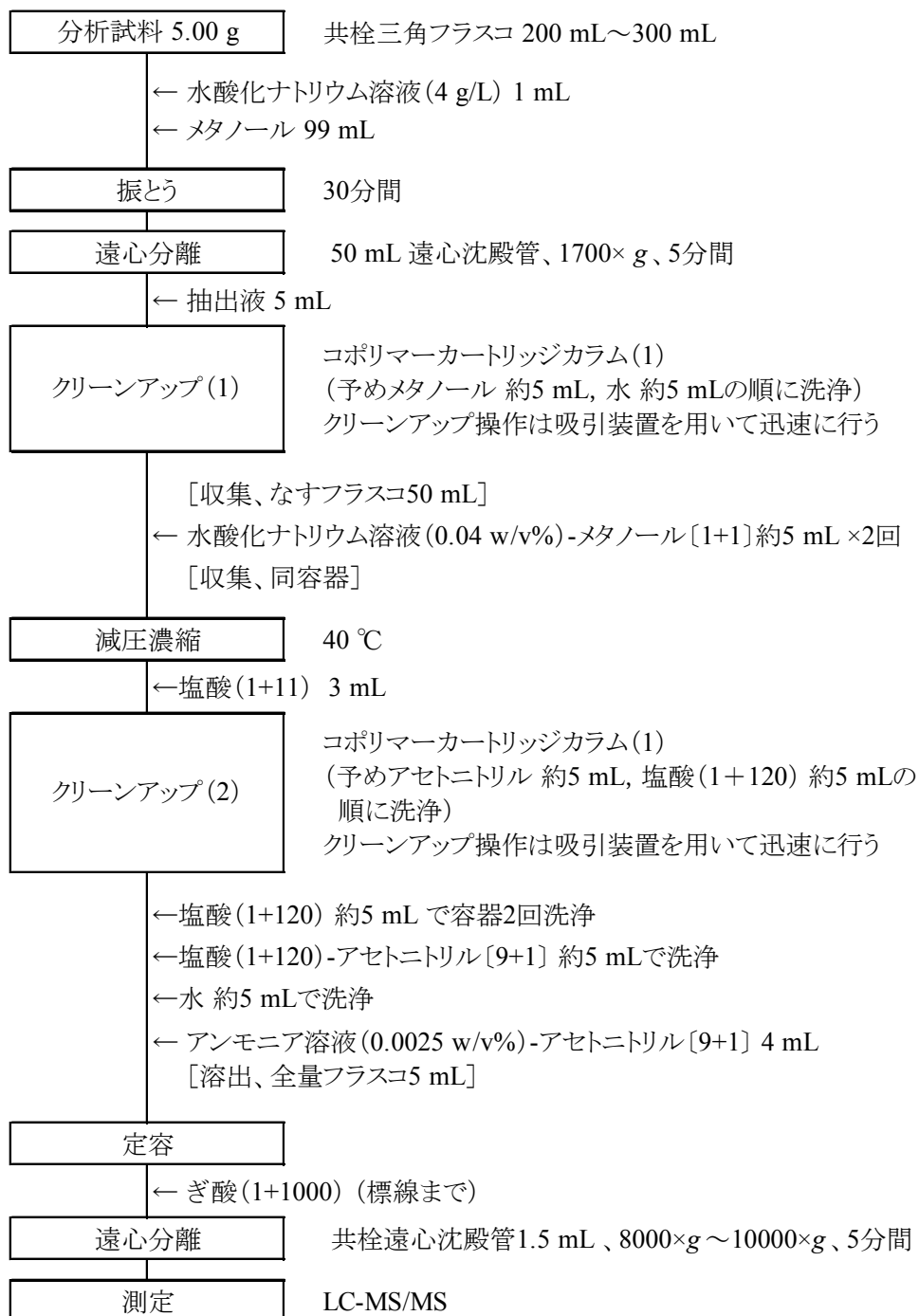
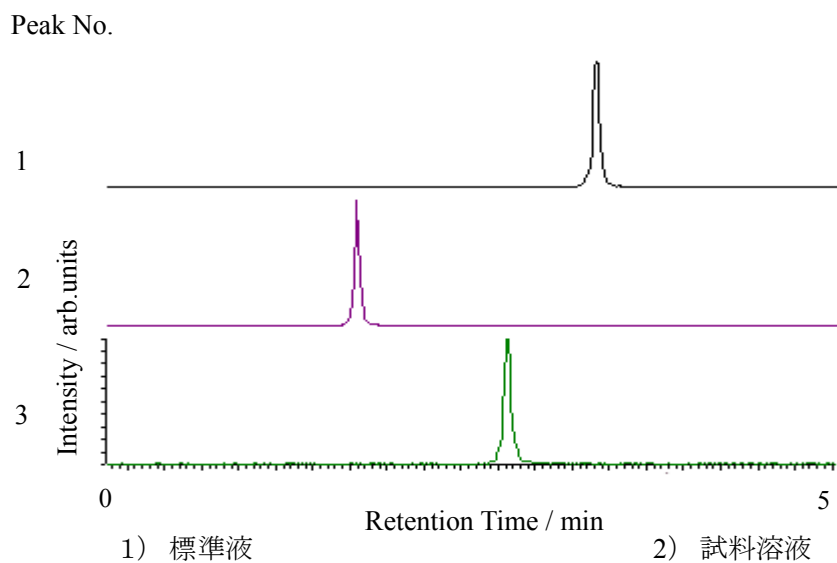


図2 堆肥及び汚泥発酵肥料中のクロピラリド及びその関連物質の試験法フローシート

参考 検量線用混合標準液及び試料溶液(牛糞堆肥)の選択反応検出クロマトグラムを次に示す。



Peak No.1: ピクロラム
 No.2: アミノピラリド
 No.3: クロピラリド

参考図 各農薬の SRM クロマトグラム

混合標準液(各農薬として 200 pg 相当量)

LC-MS/MS の測定条件

カラム: ACQUITY UPLC HSS C18(内径 2.1 mm、長さ 100 mm、粒径 1.8 μm)

その他の条件は(4.4 a) LC-MS/MS の測定条件の例示のとおり

8.3 残留農薬多成分分析

8.3.a 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法

(1) **分析対象化合物** アバメクチン: アバメクチン B1a、イベルメクチン: 22, 23-ジヒドロアベルメクチン B1a(別名イベルメクチン B1a)、エプリノメクチン: エプリノメクチン B1a、ロテノン: ロテノン、ピペロニルブトキシド: ピペロニルブトキシド、ピレトリン: ピレトリン I 及びピレトリン II

(2) 概要

液状の家庭園芸用複合肥料及び液状複合肥料に適用する。

肥料中の各農薬をアセトニトリル及び水にて溶解・抽出し、二種類のクリーンアップカートリッジを用いて精製後、高速液体クロマトグラフ質量分析計を用いて測定し、分析試料中の分析対象化合物を求める。なお、この試験法の性能は**備考 3**に示す。

(3) **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) **アセトニトリル**: JIS K 8039 に規定する残留農薬・PCB 試験用(濃縮 300 以上)又は同等の品質の試薬。
- c) **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。
- d) **メタノール**: HPLC の溶離液に使用するメタノールは LC-MS 用又は同等の品質の試薬。
- e) **酢酸エチル**: JIS K 8361 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- f) **トルエン**: JIS K 8680 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- g) **ギ酸アンモニウム**: 特級(純度 95 % (質量分率) 以上) 又は同等の品質の試薬。
- h) **ギ酸アンモニウム溶液 (0.1 mol/L)**⁽¹⁾: ギ酸アンモニウム 6.306 g を水 1000 mL に加える。
- i) **ギ酸アンモニウム溶液 (0.1 mmol/L)**⁽¹⁾: ギ酸アンモニウム溶液 (0.1 mol/L) 1 mL を水 1000 mL に加える。
- j) **ギ酸**: JIS K 8264 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- k) **ギ酸溶液 (0.1 v/v%)**⁽¹⁾: ギ酸 1 mL を水 1000 mL に加える。
- l) **ギ酸アセトニトリル溶液 (0.1 v/v%)**⁽¹⁾: ギ酸 1 mL をアセトニトリル 1000 mL に加える。
- m) **各農薬標準液 (0.1 mg/mL)**⁽¹⁾: アバメクチン[C₄₈H₇₂O₁₄]⁽²⁾、イベルメクチン[C₄₈H₇₄O₁₄]⁽²⁾、エプリノメクチン[C₅₀H₇₅NO₁₄]⁽²⁾、ロテノン[C₂₃H₂₂O₆]⁽²⁾、ピペロニルブトキシド[C₁₉H₃₀O₅]⁽²⁾ 及びピレトリン I :C₂₁H₂₈O₃ 及びピレトリン II :C₂₂H₂₈O₅⁽²⁾ 約 0.01 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。少量のメタノールで溶かし、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで同溶媒を加える(ただし、ピレトリンに関してはピレトリン I・II の含量として 0.1 mg/mL を含有する。)
- n) **混合標準液 (10 µg/mL)**: 各農薬標準液 10 mL を全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線までメタノールを加える。
- o) **混合標準液 (1000 ng/mL)**: 混合標準液 (10 µg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線までメタノールを加える。
- p) **検量線用混合標準液 (50 ng/mL~500 ng/mL)**: 使用時に混合標準液 (1000 ng/mL) の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線までメタノールを加える。
- q) **検量線用混合標準液 (5 ng/mL~50 ng/mL)**: 使用時に混合標準液 (100 ng/mL) の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 50 mL に段階的にとり、標線までメタノールを加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 標準試薬が市販されている。

備考 1. 各農薬の標準試薬は和光純薬工業、関東化学及び林純薬工業等より販売されている。

(4) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) **高速液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS/MS)**: JIS K 0136 に規定する LC-MS/MS で次の要件を満たすもの。

1) **高速液体クロマトグラフ**:

① カラム槽: カラム槽温度を 30 °C~45 °C で調節できるもの。

② カラム: 内径 2 mm~3 mm, 長さ 50 mm~150 mm, 粒径 1.6 μm~3.0 μm のステンレス鋼のカラム管にオクタデシル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。質量分析計仕様のもの⁽³⁾。

2) **質量分析計**:

① イオン化法: エレクトロスプレーイオン化(ESI)法

② イオン検出方式: 選択反応検出法

b) **超音波発生器**: 超音波洗浄器を用いることができる。

c) **濃縮器**: 40 °C まで調節できるエバポレーター

d) **多孔性けいそう土カートリッジカラム**: 多孔性けいそう土を充てんしたもの(保持容量 5 mL)⁽⁴⁾

e) **グラファイトカーボン-NH₂ 積層カートリッジカラム**: グラファイトカーボン 500 mg 及びアミノプロピルシリル化シリカゲル 500 mg を注射筒 6 mL に積層したもの⁽⁵⁾

注(3) ACQUITY UPLC HSS C18 等の名称で市販されている。

(4) Chem Elut (5 mL)等の名称で市販されている。

(5) Envi-carb/LC-NH₂ (500 mg/500 mg, 6 mL)等の名称で市販されている。

(5) **試験操作**

(5.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料 5.00 mL⁽⁶⁾を、全量フラスコ 10 mL に入れる。

b) アセトニトリル 3 mL を同全量フラスコに加え、標線まで水を加えてよく振り混ぜる。

c) 超音波発生器を用いて 5 分間超音波処理をし⁽⁷⁾、抽出液とする。

注(6) 試料の比重を量り測定終了後、分析試料中の対象物質濃度を算出する。

(7) 超音波処理の結果、溶液の体積が膨張することがあるので注意する。膨張の際にはしばらく常温にて放置するとよい。

備考 2. 比重(密度)の測定は全量フラスコ 10 mL を電子天秤に乗せ、ゼロ合わせを行い、分析試料 5.00 mL を当該フラスコに入れ、秤量値を読み取り算出することができる。

(5.2) **クリーンアップ(1)** クリーンアップ(1)は、次のとおり行う。

a) 抽出液 5 mL を、多孔性けいそう土カートリッジカラムに入れ、約 5 分間保持させる。

- b) なすフラスコ 100 mL を同カートリッジカラムの下に置き、酢酸エチル約 5 mL を 4 回、順次同カートリッジカラムに加え、液面が充てん剤の上端に達するまで溶出させる⁽⁸⁾。
- c) 溶出液を 40 °C 以下の水浴でほとんど乾固するまで減圧濃縮した後、窒素ガスを送って乾固し⁽⁹⁾、アセトニトリル-トルエン(3+1) 2 mL を加えて残留物を溶かす。

注 (8) 試験導入前には溶出確認をすること。

(9) 乾固させすぎると農薬が揮散する恐れがある。

(5.3) クリーンアップ(2) クリーンアップ(2)は、次のとおり行う。

- a) グラファイトカーボン-NH₂ 積層カートリッジカラムを予めアセトニトリル-トルエン(3+1)約 10 mL で洗浄する。
- b) なすフラスコ 100 mL を同カートリッジカラムの下に置き、(5.2) c) の溶解液を同カートリッジカラムに入れ、液面が充てん剤の上端に達するまで流出させる。
- c) 容器をアセトニトリル-トルエン(3+1)約 5 mL で 5 回洗浄し、洗液を順次同カートリッジに加え流出させる。
- d) 流出液を 40 °C 以下の水浴でほとんど乾固するまで減圧濃縮した後、窒素ガスを送って乾固し⁽¹⁰⁾、メタノール 5 mL⁽¹¹⁾を加えて残留物を溶かす。溶解液の一定量を正確にとり、メタノールで正確に 5 倍に希釈し、当該溶液を試料溶液とする。

注(10) 乾固させすぎると農薬が揮散する恐れがある。

(11) 試料溶液中の各農薬濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、試料溶液の一定量をメタノールで希釈する。

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

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

1) 高速液体クロマトグラフ:

- ① カラム: オクタデシル基を化学結合したシリカゲルカラム(内径 2 mm~3 mm, 長さ 50 mm~150 mm, 粒径 1.6 μm~3.0 μm)
- ② 流量: 0.2 mL/min~0.5 mL/min
- ③ 溶離液: A: ぎ酸アンモニウム溶液(0.1 mmol/L)ーぎ酸溶液(0.1 v/v%) [1+1]
B: ぎ酸アセトニトリル溶液(0.1 v/v%)
- ④ グラジエント: 0 min (50 %B)→15 min (95 %B)→20 min (98%B)→30 min (50 %B)
- ⑤ カラム恒温槽: 40 °C
- ⑥ 注入量: 5 μL

2) 質量分析計:

- ① イオン化法: エレクトロスプレーイオン化(ESI)法
- ② モード: ポジティブ
- ③ キャピラリー電圧: 3.0 kV
- ④ イオン源温度: 120 °C

- ⑤ デソルベーション温度: 400 °C
- ⑥ コーン電圧: 表1 のとおり
- ⑦ コリジョンエネルギー: 表1 のとおり
- ⑧ モニターイオン: 表1 のとおり

表1 各農薬のモニターイオン条件等

農薬名	プレカーサー イオン (<i>m/z</i>)	プロダクト イオン (定量用) (<i>m/z</i>)	プロダクト イオン (確認用) (<i>m/z</i>)	コーン電圧 (V)	コリジョン エネルギー (eV)
アバメクチンB1a	891	305	567	20	25
イベルメクチンB1a	893	307	551	25	25
エプリノメクチンB1a	915	186	298	20	20
ロテノン	395	213	192	35	25
ピペロニルブトキシド	356	177	147	20	15
ピレトリン I	329	161	133	20	10
ピレトリン II	373	161	133	20	10

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用混合標準液 5 μL を LC-MS/MS に注入し、測定対象物質の定量用イオン (*m/z*) 及び確認用イオン (*m/z*) のクロマトグラムを記録する。
- 2) 測定対象物質の定量用イオン (*m/z*) と確認用イオン (*m/z*) のピーク面積比又は高さ比を算出する。
- 3) 各検量線用混合標準液の測定対象物質濃度と定量用イオン (*m/z*) のピーク面積又は高さの検量線を作成する。検量線の作成は、試料の測定時に行う。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液を 5 μL を b) 2) ~ 3) と同様に操作する⁽¹²⁾。
- 2) ピーク面積又は高さから検量線より測定対象物質量を求め、分析試料中の測定対象物質を算出する。

注(12) 標準液のピーク面積比又は高さ比に対して ±30 % 程度の範囲内であることを確認する。なお、ピーク面積比又は高さ比は濃度によって異なることがある。

(5.5) 計算

次の式によって分析試料中の各農薬濃度を算出する。

$$\text{分析試料中の各農薬濃度 } (\mu\text{g/kg}) = (A \times B \times 10) / C$$

A: 検量線から求めた最終試料溶液中の各測定対象物質濃度 (ng/mL)

B: 検量線上限を超えたために最終試料溶液をさらに希釈した場合の希釈倍率

C: 分析試料における比重(密度) (g/mL)

備考 3. 液状の家庭園芸用複合肥料(3種類)、液状複合肥料(2種類)の回収試験の結果は、4000 µg/kg 及び 400 µg/kg(ただし、ピレトリンに関してはピレトリン I・IIの含量として 4000 µg/kg 及び 400 µg/kg)の添加レベルで平均回収率が 77.0%~104.5%及び 85.6%~107.9%であった。

また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の各農薬の定量下限は 10 µg/kg 程度である。

表2 残留農薬多成分分析試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

農薬名	試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (µg/kg)	添加量 (µg/kg)	回収率 (%)	RSD _r ³⁾ (%)	RSD _R ⁴⁾ (%)
アバメクチン Bla	家庭園芸用複合肥料1	8	286.8	333.3	86.1	13.3	14.4
	家庭園芸用複合肥料2	8	358.9	416.7	86.1	13.4	14.8
	家庭園芸用複合肥料3	8	425.8	500.0	85.2	8.6	11.6
	液状複合肥料1	8	288.6	333.3	86.6	7.1	8.5
	液状複合肥料2	8	405.5	500.0	81.1	7.1	7.2
イベルメクチン Bla	家庭園芸用複合肥料1	8	298.9	333.3	89.7	14.9	15.0
	家庭園芸用複合肥料2	8	382.5	416.7	91.8	14.1	19.3
	家庭園芸用複合肥料3	8	431.1	500.0	86.2	9.8	10.9
	液状複合肥料1	8	298.8	333.3	89.6	10.1	12.8
	液状複合肥料2	8	405.2	500.0	81.0	3.8	5.8
エプリノメクチン Bla	家庭園芸用複合肥料1	8	293.5	333.3	88.1	7.0	10.4
	家庭園芸用複合肥料2	8	361.9	416.7	86.9	9.2	14.3
	家庭園芸用複合肥料3	8	425.3	500.0	85.1	7.0	10.0
	液状複合肥料1	8	277.3	333.3	83.2	9.0	12.0
	液状複合肥料2	8	398.2	500.0	79.6	7.5	11.6
ロテノン	家庭園芸用複合肥料1	8	276.8	333.3	83.1	5.7	7.8
	家庭園芸用複合肥料2	8	353.5	416.7	84.8	9.8	12.5
	家庭園芸用複合肥料3	8	426.6	500.0	85.3	6.6	8.5
	液状複合肥料1	8	263.5	333.3	79.1	11.0	12.3
	液状複合肥料2	8	385.2	500.0	77.0	5.7	12.1
ピペロニル プトキシド	家庭園芸用複合肥料肥料1	8	318.2	333.3	95.5	8.1	13.2
	家庭園芸用複合肥料肥料2	8	395.6	416.7	94.9	8.4	13.6
	家庭園芸用複合肥料肥料3	8	450.3	500.0	90.1	4.6	9.3
	液状複合肥料1	8	299.7	333.3	89.9	7.4	11.0
	液状複合肥料2	8	435.8	500.0	87.2	5.8	7.4

- 1) 解析に用いた試験室数
- 2) 総平均値(n =試験室数×繰返し数(2))
- 3) 併行精度(相対標準偏差)
- 4) 室間再現精度(相対標準偏差)

表2 (続き)

農薬名	試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	添加量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回収率 (%)	RSD_r ³⁾ (%)	RSD_R ⁴⁾ (%)
ピレトリン I	家庭園芸用複合肥料1	8	160.7	186.0	86.4	9.3	11.9
	家庭園芸用複合肥料2	8	202.2	232.5	87.0	12.6	12.8
	家庭園芸用複合肥料3	8	228.6	279.0	81.9	5.4	8.8
	液状複合肥料1	8	158.2	186.0	85.1	6.8	10.4
	液状複合肥料2	8	223.1	279.0	80.0	8.5	9.1
ピレトリン II	家庭園芸用複合肥料肥料1	8	131.1	147.3	89.0	6.5	9.7
	家庭園芸用複合肥料肥料2	8	163.2	184.2	88.6	10.8	13.6
	家庭園芸用複合肥料肥料3	8	182.0	221.0	82.4	5.4	8.9
	液状複合肥料1	8	126.2	147.3	85.7	7.8	11.4
	液状複合肥料2	8	180.2	221.0	81.5	6.3	8.3

参考文献

- 1) 八木寿治, 山西正将, 白井裕治: 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計(LC/MS/MS)による液状肥料中の農薬の同時測定, 肥料研究報告, **4**, 36~48 (2011)
- 2) 八木寿治, 山西正将, 白井裕治, 柴田政人: 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計(LC-MS/MS)による液状肥料中の6種農薬の同時測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **5**, 48~59 (2012)

(6) 6種農薬一斉試験法フローシート 肥料中の6種農薬の一斉試験法のフローシートを次に示す。

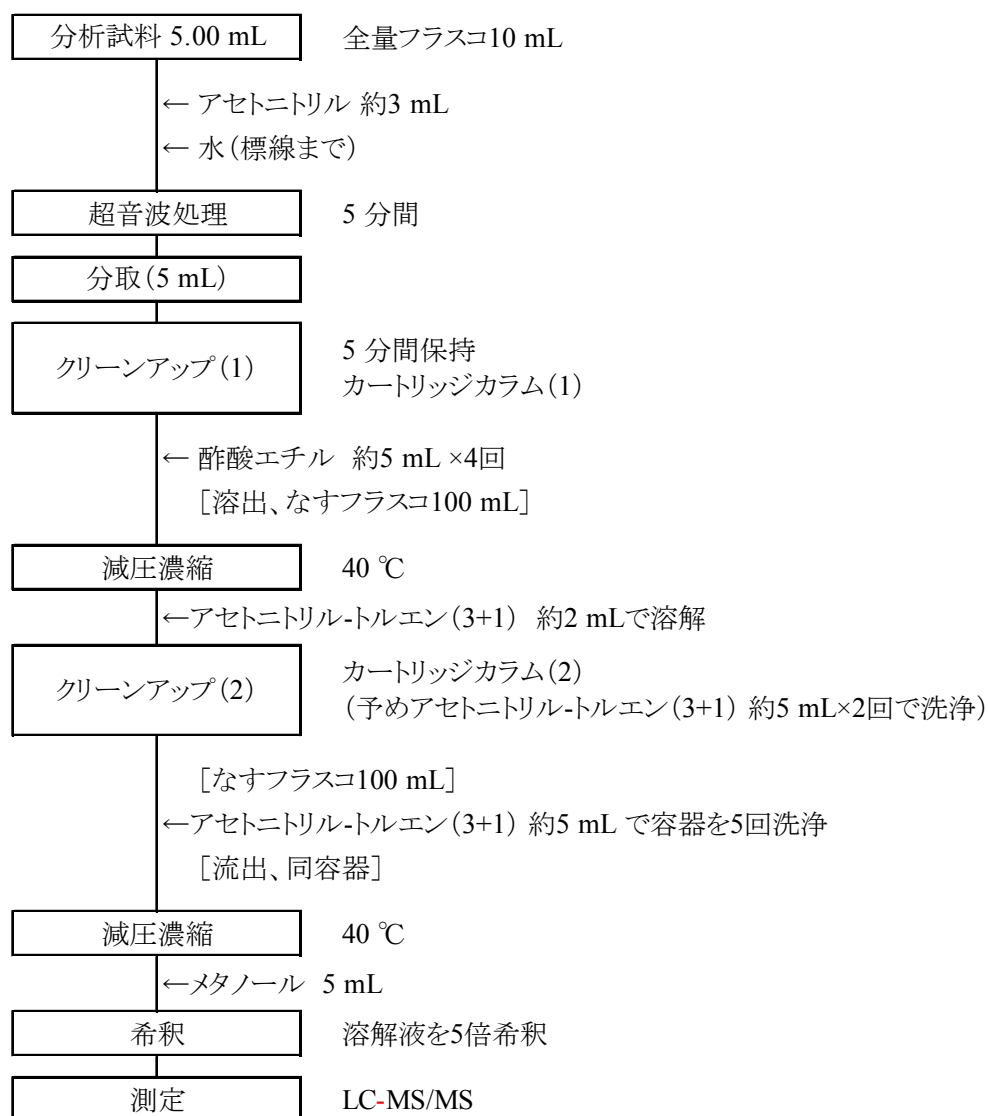
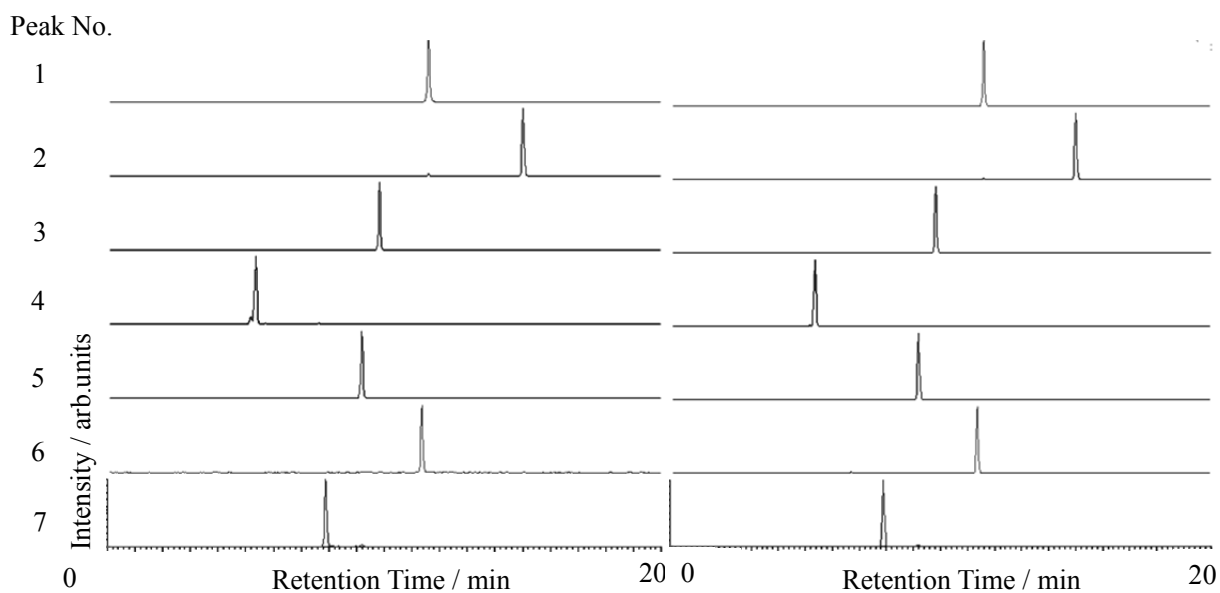


図 肥料中の6種農薬の一斉分析法フローシート

参考 検量線用混合標準液及び試料溶液(液状の家庭園芸用複合肥料)の選択反応検出クロマトグラムを次に示す。



Peak No.1: アバメクチン B1a
 No.2: イベルメクチン B1a
 No.3: エプリノメクチン B1a
 No.4: ロテノン
 No.5: ピペロニルブトキシド
 No.6: ピレトリン I
 No.7: ピレトリン II

1) 混合標準液

2) 試料溶液

参考図 各農薬の選択反応検出クロマトグラム

- 1) 混合標準液(各農薬として 2,500 pg 相当量)
 (ピレトリンに関してはピレトリン I・II の合量として 2,500 pg 相当量)
- 2) 試料溶液(液状の家庭園芸用複合肥料, 試料中 400 µg/kg 相当量添加)
 (ピレトリンに関してはピレトリン I・II の合量として 400 µg/kg 相当量)

LC-MS/MS の測定条件

カラム: ACQUITY UPLC HSS C18(内径 2.1 mm、長さ 100 mm、粒径 1.8 µm)

流量: 0.2 mL/min

その他の条件は(5.4 a) LC-MS/MS の測定条件の例示のとおり

8.4 ナトリウム

8.4.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。

分析試料を灰化及び塩酸で前処理した後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、ナトリウムによる原子吸光を波長 589.0 nm で測定し、分析試料中のナトリウム(Na)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) **塩酸**: JIS 8180 に規定する特級試薬又は同等の品質の試薬。
- b) **ナトリウム標準液(Na 1 mg/mL)⁽¹⁾**: JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウムを 600 °C±10 °Cで約1時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、2.542 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- c) **ナトリウム標準液(Na 0.1 mg/mL)⁽¹⁾**: ナトリウム標準液(Na 1 mg/mL)の 20 mL を全量フラスコ 200 mL にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- d) **検量線用ナトリウム標準液(Na 1 µg/mL～10 µg/mL)⁽²⁾**: ナトリウム標準液(Na 0.1 mg/mL)の 2.5 mL～25 mL を全量フラスコ 250 mL 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**: d)の操作で使用した塩酸(1+23)⁽³⁾。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

- (2) バーナーヘッドを傾け感度を落とす操作ができない機種にあっては、その機種にあった希釈を行う。
(例として 0.1～4 µg/mL)
- (3) 保存する場合は、ナトリウムが溶出しにくいポリプロピレン、PTFE 等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (2)b)のナトリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな原子吸光用のナトリウム標準液(Na 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)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) **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**: ナト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
- b) **電気炉**: 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。

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL 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。
- 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、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す。
- 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) 炭化操作例：煙が出なくなるまで約 250 °C で加熱する。

備考 2. (4.1) の操作は、4.2.1.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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：589.0 nm 又は 589.6 nm
- b) **検量線の作成**
 - 1) 検量線用ナト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 589.0 nm 又 589.6 nm の指示値を読み取る。
 - 2) 検量線用ナトリウム標準液及び検量線用空試験液のナト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(Naとして 0.1 mg～1 mg 相当量)⁽⁵⁾を全量フラスコ 100 mL 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) 検量線からナトリウム量を求め、分析試料中のナトリウム(Na)を算出する。

注(5) 注(2)の機種については、その機種に応じた一定量を採取する。

備考 3. 魚かす粉末、魚廃物加工肥料、なたね油かす及びその粉末、汚泥発酵肥料及び堆肥を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、ナトリウムの添加濃度が 1 % (質量分率)～10 % (質量分率)の範囲で平均回収率は 97 %～103 %であった。

精度の評価のため、魚かす粉末(塩化ナトリウム添加した試料)及び堆肥を用いて日を変えての反復試験の試験成績を一元配置分散分析により解析し、得られた中間精度及び併行精度を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.02 % (質量分率)程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	T ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
魚かす粉末	5	9.08	0.06	0.6	0.09	1.0
堆肥	5	0.0973	0.0019	2.0	0.0037	3.8

1) 2点併行試験を実施した試験日数

4) 併行標準偏差

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

5) 併行相対標準偏差

3) 質量分率

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 加藤公栄, 千田正樹, 藤田敏文: 原子吸光分析法による肥料中のナトリウムの測定, 肥料研究報告, **8**, 61~69 (2015)

- (5) **ナトリウム試験法フローシート** 肥料中のナトリウム全量試験法のフローシートを次に示す。

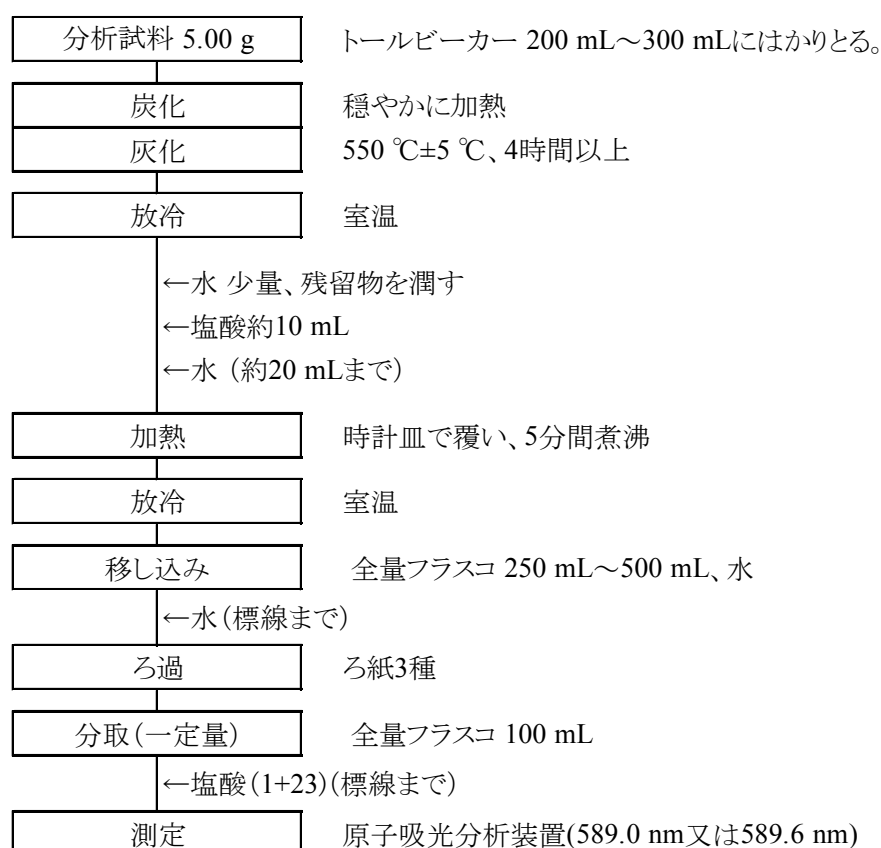


図 肥料中のナトリウム試験法フローシート

8.5 グアニル尿素性窒素

8.5.a 高速液体クロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。

分析試料に水を加えてグアニル尿素を抽出し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、弱酸性イオン交換カラムで分離し、波長 190 nm で測定し、分析試料中のグアニル尿素性窒素(Gy-N)を求める。

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

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) リン酸二水素カリウム: JIS K 9007 に規定する特級又は同等の品質のもの。
- c) リン酸: JIS K 9005 に規定する特級又は同等の品質のもの。
- d) グアニル尿素性窒素標準液(Gy-N 2 mg/mL)⁽¹⁾: グアニル尿素硫酸塩[C₄H₁₂N₈O₂·H₂SO₄]⁽²⁾ 0.540 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて溶かし、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- e) グアニル尿素性窒素標準液(Gy-N 200 µg/mL): グアニル尿素性窒素標準液(Gy-N 2 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで水を加える。
- f) 検量線用グアニル尿素性窒素標準液(Gy-N 50 µg/mL~100 µg/mL): グアニル尿素性窒素標準液(Gy-N 200 µg/mL) 25 mL~50 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで水を加える。
- g) 検量線用グアニル尿素性窒素標準液(Gy-N 1 µg/mL~50 µg/mL): 使用時にグアニル尿素性窒素標準液(Gy-N 100 µg/mL)を 1 mL~50 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) グアニル尿素硫酸塩として 98 % (質量分率) 以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. グアニル尿素硫酸塩は関東化学及び東京化成工業より市販されている。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 高速液体クロマトグラフ(HPLC): JIS K 0124 に規定する HPLC で次の要件を満たすもの。
 - 1) カラム: 内径 7.5 mm、長さ 100 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 µm~10 µm の弱酸性イオン交換樹脂を充てんしたもの。
 - 2) カラム槽: カラム槽温度を 30 °C~45 °C で調節できるもの。
 - 3) 検出器: 吸光光度検出器で波長 190 nm 付近で測定できるもの。
- b) マグネチックスターラー
- c) 高速遠心分離機: 8000×g~10000×g で遠心分離可能なもの。

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

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液⁽³⁾を共栓遠心沈殿管⁽⁴⁾ 1.5 mL にとる。
- d) 遠心力 $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で約 5 分間遠心分離⁽⁵⁾、上澄み液を試料溶液とする。

注 (3) 試料溶液中のグアニル尿素性窒素(Gy-N)濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、上澄み液の一定量を水で希釈する。

(4) ポリプロピレン製の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

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

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加えて、振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加え⁽⁶⁾、共栓遠心沈殿管⁽⁴⁾ 1.5 mL にとる。
- d) 遠心力 $8000 \times g \sim 10000 \times g$ で約 5 分間遠心分離⁽⁵⁾、上澄み液を試料溶液とする。

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

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

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

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

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

b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用標準液 10 μL を HPLC に注入し、波長 190 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。

- 2) 各検量線用標準液のグアニル尿素性窒素(Gy-N)濃度と波長 190 nm のピーク面積の検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 10 μL を b) 1)と同様に操作する。
 2) ピーク面積から検量線よりグアニル尿素性窒素(Gy-N)量を求め、分析試料中のグアニル尿素性窒素(Gy-N)を算出する。

備考 5. この試験法ではビウレット性窒素(B-N)、尿素性窒素(U-N)、ジシアンジアミド性窒素(Dd-N)、グアニジン性窒素(Gu-N)及びグアニル尿素性窒素標準液(Gy-N)の同時測定が可能である。その場合は、5.10.a 備考 5を参照のこと。

- (5) 試験法フローシート 肥料中のグアニル尿素性窒素試験法のフローシートを次に示す。

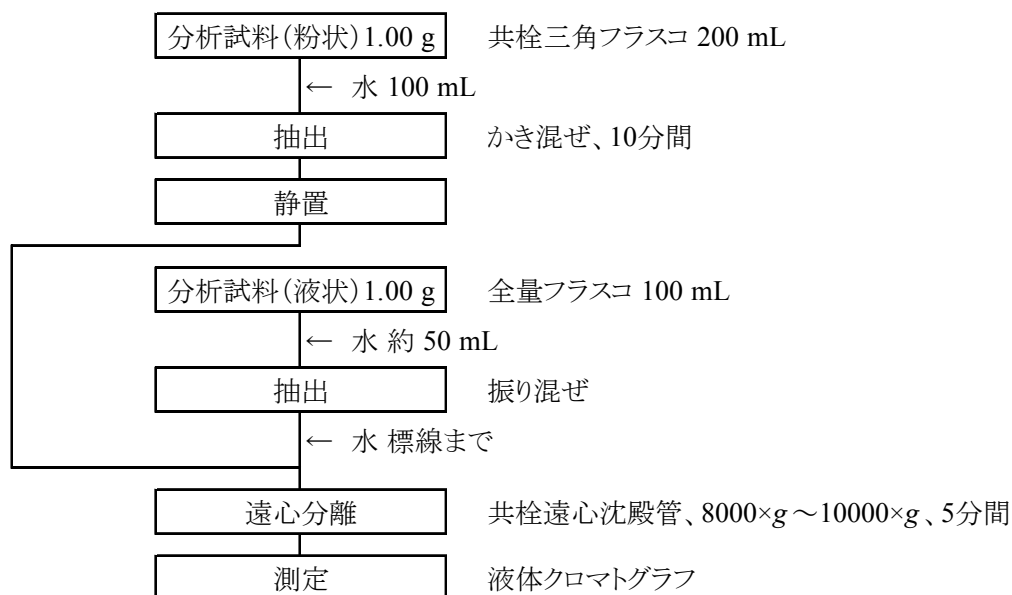


図 肥料中のグアニル尿素性窒素試験法のフローシート

別添 試験法の妥当性確認の手順

(1) 趣旨

本項は、肥料等試験法に収載しようとする試験法の妥当性を確認するための手順を示すものである。なお、肥料等試験法以外の方法によって試験を実施しようとする各試験機関がその試験法の妥当性を評価するための手順も本項に規定する方法に準じる。

なお、この項目は化学的試験法を対象とする。ただし、粉末試料中及び固形肥料中の有効態(可溶性、く溶性及び水溶性)の成分の抽出方法は、本項を適用しないものとする。

備考 1. 有効態(可溶性、く溶性及び水溶性)の成分は農林水産省告示において規定されている。また、抽出温度等の抽出条件を変更することにより測定値に影響することがある。よって、粉末肥料及び固形肥料においての有効態の成分の抽出方法の変更は当面実施せず、測定方法(抽出液の精製等も含む)の変更に限定して本項を適用するものとする。

(2) 用語の定義

本項目において、用語の定義は次のとおりとする。

- a) **選択性** 試料中に存在すると考えられる物質の存在下で、分析対象成分を正確に測定する能力。
- b) **真度** 複数の測定結果から得られた平均値と、真の値⁽¹⁾との一致の程度。
- c) **精度** 定められた条件の下で繰返された独立な測定結果の間の一致の程度。
- d) **併行精度** 同一と見なされる分析試料の測定において、同じ方法を用い、同じ試験室で、同じオペレータが、同じ装置を用いて、短時間のうちに独立な測定結果を得る条件(併行条件)による測定結果の精度。
- e) **中間精度** 同一と見なされる分析試料の測定において、同じ方法を用い、同じ試験室で、異なる要因(異なる時間、異なるオペレータ等)において独立した試験結果を得る条件(中間条件)による測定結果の精度。
- f) **室間再現精度** 同一と見なされる分析試料の測定において、同じ方法を用い、異なる試験室で、異なるオペレータが、異なる装置を用いて独立した測定結果を得る測定条件(室間再現条件)による測定結果の精度。
- g) **定量下限(LOQ)** 試料に含まれる分析対象成分の定量可能な最低量又は最小濃度。
- h) **検出下限(LOD)** 試料に含まれる分析対象成分の検出可能な最低量又は最小濃度。
- i) **標準物質** 一つ以上の規定特性について、十分均質、かつ、安定であり、測定プロセスでの使用目的に適するように作成された物質。
- j) **認証標準物質** 一つ以上の規定特性について、計量学的に妥当な手順によって値付けされ、規定特性の値及びその不確かさ、並びに計量学的トレーサビリティを記載した認証書がついている標準物質。
- k) **ブランク試料** 分析対象成分を含まない分析用試料⁽²⁾。
- l) **添加試料** 分析対象成分含有量既知の分析用試料又は標準物質を添加⁽³⁾⁽⁴⁾若しくは調合⁽³⁾した分析用試料。
- m) **自然汚染試料** 有害成分等の分析対象成分を自然に含有している肥料から調製した分析用試料。
- n) **流通試料** 肥料生産工場等で製造された肥料⁽⁵⁾から調製した分析用試料。
- o) **サロゲート** 試料の前処理操作、分析操作の各段階における収率の補正、回収率の確認などのために添加される、目的成分と化学構造が同じ、又は類似した物質。

p) **SN比** 分析目的に由来する信号(応答値)Sと、それ以外の要因に基づく信号(通常はノイズ)Nとの強度比。

注(1) 現実には認証標準物質の認証値、化合物の化学的組成、標準物質等の添加量等。

(2) 回収試験、定量下限の確認等のためのブランク試料に用いる流通肥料がない場合は、目的とするマトリックスを含有している試薬等を用いてもよい。

(3) 乳鉢等で混合し、分析対象成分を十分に均質にする。

(4) 標準液を添加した場合は、1夜放置する等の措置を実施して溶媒を十分に揮散させる。

(5) 化学的又は物理的(造粒工程等)工程により、生成又は形態が変化した分析対象成分を含む肥料など。

参考文献

- 1) JIS K 0211:分析化学用語(基礎部門) (2013)
- 2) JIS K 0214:分析化学用語(クロマトグラフィー部門) (2013)
- 3) JIS Q 0035:標準物質—認証のための一般的及び統計的な原則 (2008)
- 4) JIS Z 8101-2:統計—用語と記号—第2部:統計的品質管理用語 (1999)
- 5) JIS Z 8402-1:測定方法及び測定結果の精確さ(真度及び精度)—第1部:一般的な原理及び定義(1999)
- 6) ALINORM 09/32/23 Joint FAO/WHO Food Standards Programme: Report of the Thirtieth Session of the Codex Committee on Methods of Analysis and Sampling, Codex Alimentarius Commission Thirty-second Session (2009)
- 7) ICH Harmonised Tripartite Guideline, Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1), International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use (ICH) (2005)

(3) 妥当性確認の方法

(3.1)～(3.8)の必要な項目を計画的に試験し、得られた結果から試験の性能パラメータを推定する。

推定した性能パラメータの値が、それぞれの目標値(性能規準)に適合しているかを確認して、適合している場合は妥当性確認された試験法として評価する。

(3.1) 適用範囲

単一試験室の妥当性確認試験及び共同試験を実施し、室間再現精度まで適合した試験法は、試験に用いた肥料の種類及び濃度範囲において妥当性確認された試験法とする。よって、当該試験を実施する試験室は、内部品質管理等を実施することにより妥当性確認された方法としてその性能(再現精度等)を用いることができる。

単一試験室の妥当性確認試験を実施し、真度、併行精度、中間精度等が適合した試験法は、その試験を実施した試験室及び試験に用いた肥料の種類、濃度範囲に限定し、妥当性確認された試験法とする。よって、この試験法を導入したい他の試験室は、試験法の単一試験室の妥当性確認を新たに実施する必要がある。

(3.2) 選択性

(3.2.1) クロマトグラフ法の場合

ブランク試料について操作を行い、分析対象成分の定量に影響するピーク(妨害ピーク)がないこと⁽⁶⁾を確認する。また、多成分同時測定の場合は隣接するピークが十分に分離すること⁽⁶⁾を確認する。

注(6) 分離度(R)は、1.5以上が望ましいが、最低1.0以上であること。

備考 2. ピークの分離指標として分離度(R)が用いられる。分離度(R)1.5以上であれば、近接する二つのピークは十分に分離しており、ピーク高さ及びピーク面積いずれを用いても定量に影響しない。分離度(R)1.0以上であれば、近接する二つのピークはいくらか重なりはあるものの、ピーク高さを用いる方法で定量する場合問題とならない。

分離度(R)は、ピーク幅を用いて、(1a)式によって求められる。なお、ピークが正規分布であれば、ピーク半値幅を用いて、(1b)式によって求められる。クロマトグラフのデータ処理装置では、分離度(R)に(1b)式が用いられている場合が多い。

$$\text{分離度}(R) = \frac{t_2 - t_1}{\frac{1}{2} \times (W_1 + W_2)} \quad \dots (1a)$$

$$\text{分離度}(R) = \frac{1.18 \times (t_2 - t_1)}{\left(W_{\frac{1}{2},1} + W_{\frac{1}{2},2}\right)} \quad \dots (1b)$$

t_1 : ピーク1のリテンションタイム

t_2 : ピーク2のリテンションタイム

W_1 : ピーク1のピーク幅

W_2 : ピーク2のピーク幅

$W_{\frac{1}{2},1}$: ピーク1の半値幅

$W_{\frac{1}{2},2}$: ピーク2の半値幅

(3.2.2) クロマトグラフ法以外⁽⁷⁾の場合

ブランク試料について操作を行い、分析対象成分以外に由来した応答で、かつ定量値の正の誤差要因になり得る応答⁽⁸⁾がないことを確認する。

注(7) 吸光度法、原子吸光法、滴定法等で測定機器において分離を行わない方法。

(8) 吸光度、滴定値等をいう。

参考文献

- 1) AOAC Official Methods of Analysis Appendix K: Guidelines for Dietary Supplements and Botanicals, AOAC INTERNATIONAL (2012)
- 2) JIS K 0114:ガスクロマトグラフィー通則 (2012)
- 3) JIS K 0124:高速液体クロマトグラフィー通則 (2011)
- 4) 厚生労働省医薬食品局審査管理課長通知:「医薬品開発における生体試料中薬物濃度分析法のバリデーションに関するガイドライン」について、平成25年7月11日、薬食審査発0711第1号 (2013)

(3.3) 検量線

6~8 水準の濃度又は含量⁽⁹⁾の各検量線用標準液を 2~3 回測定⁽¹⁰⁾し、得られたシグナル⁽¹¹⁾を分析対象成分の濃度又は含量の関数としてプロットした図を用いて視覚的に直線性を評価する。

直線関係が認められる場合には、最小二乗法による回帰式の計算などの統計学的手法を用いて、検量線の傾き(b)、切片(a)及びその信頼区間及び決定係数(r^2)を算出する。更に各水準における残差⁽¹²⁾をプロットする。

注(9) 検量線用空試験溶液を含めてもよい。

(10) 感度の変化等による非線形的混乱を避けるため、測定は反復測定ごとにランダムな順序で行う。

(11) 吸光度、蛍光強度、ピーク高さ、ピーク面積等。

(12) 測定によって得られたシグナルと回帰式より推定したシグナルの差

備考 3. 切片(a)の 95 %信頼区間に原点(0)が含まれていることを推奨する。

備考 4. 決定係数(r^2)が 0.99 以上であれば使用可能であるが、精密な分析には 0.999 以上であることを推奨する。決定係数(r^2)が 0.99 未満である場合は、高次式を用いるか又は数値の変換を検討する。

備考 5. 残差の平均値は 0 であり、残差はランダムなパターンを示す。

参考文献

- 1) AOAC Official Methods of Analysis Appendix K, Guidelines for Dietary Supplements and Botanicals, AOAC INTERNATIONAL (2012)
- 2) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R., Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis, *Pure & Appl. Chem.* **74** (5), 835–855 (2002)
- 3) CLSI EP9 A2 Ed. 2, Method Comparison and Bias Estimation Using Patient Samples, Clinical and Laboratory Standards Institute (2002)

(3.4) 真度

真度を評価する方法として、①認証標準物質の利用(3.4.1)、②妥当性確認された方法による測定値との比較(3.4.2)、③回収試験(3.4.3)の順で推奨する。

なお、サロゲートを用いる場合は、その回収率がおよそ 40 %以上であることを推奨する。

(3.4.1) 認証標準物質を利用する場合

試験対象の肥料に似たマトリックスを持ち、測定レベルの濃度の測定対象成分を含む認証標準物質が利用できる成分においては、その認証標準物質を試験法に従って3点以上(n)の併行試験を実施し、測定値の平均値が認証値(特性値)に対する警戒線以内であること、又は測定値の平均値と認証値(特性値)との差の絶対値が、測定値の平均値と認証値の各々の標準不確かさを合成した標準不確かさの 2 倍を超えないこと⁽¹³⁾。

備考 6. 警戒線は認証標準物質の値付けのための共同試験より得られた(2)式によって求められる。

認証値(μ)に対する警戒線

$$= \mu \pm 2 \times \sqrt{(s_R^2 - s_r^2) + \frac{s_r^2}{n}} = \mu \pm 2 \times \sqrt{s_L^2 + \frac{s_r^2}{n}} \quad \dots(2)$$

μ : 認証値

s_R : 共同試験における室間再現標準偏差

s_r : 共同試験における併行標準偏差⁽¹⁴⁾

n : 併行試験の試験点数

s_L : 共同試験における純粋な室間標準偏差

注(13) 測定の結果と認証値(特性値)との差の評価手順は**参考 1 測定値と認証値との比較の手順**に示した。

(14) 室内標準偏差(s_W)と表記されている場合がある。

(3.4.2) 妥当性確認された試験法が別にある場合

認証標準物質が利用できず、かつ、妥当性の確認された試験法(以下「標準試験法」という。)が別にある成分においては、**a)** 又は **b)** の条件を満足することを確認する。

a) 試料数が 12 点以上ある場合 12 点以上の添加試料、自然汚染試料又は流通試料を新たな試験法及び標準試験法に従ってそれぞれ試験を実施し、各試料の 2 方法の測定値の相関図を作成し、回帰直線の傾き(b)、切片(a)及び相関係数(r)を算出し、更に予測区間を確認する。

ただし、測定値の最小値と最大値の幅が小さい場合は、対応のある t 検定を実施して有意な差が認められないことを確認する。

備考 7. 傾き(b)の 95 %信頼区間に 1 が含まれ、切片(a)の 95 %信頼区間に原点(0)が含まれ、相関係数(r)が 0.99 以上であることを推奨する。

b) 試料数が少ない場合 異なる 3 濃度以上の分析用試料について、新たな試験法及び標準試験法に従ってそれぞれ 4 点併行で添加試験を実施し、2 群の成績の等分散性を確認し、濃度毎に t 検定を実施して両側有意水準 5 %で有意な差が認められないことを確認する。

(3.4.3) 認証標準物質がなく、妥当性確認された試験法が別でない場合

異なる 3 濃度以上の試料について、それぞれ 3 点併行で試験を実施し得られた測定値の平均値を用いて回収率を求め、評価する。真度の目安は**別紙 各濃度レベルにおける真度の目標及び精度の目安**に示した。

参考文献

- 1) AOAC Official Methods of Analysis Appendix K: Guidelines for Dietary Supplements and Botanicals, AOAC INTERNATIONAL (2012)
- 2) Thompson, M., Ellison, S.L.R, Wood, R.,: Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis, *Pure & Appl. Chem.* **74** (5), 835–855 (2002)
- 3) Linsinger, T.,: Comparison of a measurement result with the certified value, European Reference Materials' application note 1, European Commission - Joint Research Centre Institute for Reference Materials and

Measurements (IRMM) (2010)

- 4) Joint FAO/WHO Food Standards Programme: Procedural manual Twenty-second edition, Codex Alimentarius Commission (2013)
- 5) ICH Harmonised Tripartite Guideline: Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1), International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use (ICH) (2005)

(3.5) 精度

共同試験(3.5.1)により室間再現精度及び併行精度を評価する。又は、単一試験室において日を変えての反復試験(3.5.2)により中間精度及び併行精度を評価する。

(3.5.1) 共同試験による室間再現精度及び併行精度

有効データを得る試験室数は8以上⁽¹⁵⁾とし、濃度の異なる5種類以上の試料について、非明示の2点併行により共同試験を実施する。得られた測定値から室間再現精度及び併行精度を求め⁽¹⁶⁾、評価する。

これらの精度を評価するための目安は別紙 各濃度レベルにおける真度の目標及び精度の目安に示した。

注(15) 必要な設備・機器を所有している試験室が限定されている場合は5以上。

(16) 算出方法は参考2 室間再現精度又は値中間精度及び併行精度の算出に示した。

(3.5.2) 単一試験室において日を変えての反復試験による中間精度及び併行精度

規定する範囲を含む異なる2濃度の分析用試料を用いて、1試験日につき2点併行で5～7日間試験⁽¹⁷⁾を実施する⁽¹⁸⁾。得られた測定値から中間精度及び併行精度を求め⁽¹⁹⁾、評価する。

これらの精度を評価するための目安は別紙 各濃度レベルにおける真度の目標及び精度の目安に示した。

注(17) 内部品質管理のデータを用いることができる。

(18) 同一の試験者が5～7日間通して試験を実施する必要はない。

(19) 算出方法は参考2 室間再現精度又は値中間精度及び併行精度の算出に示した。

参考文献

- 1) AOAC Official Methods of Analysis Appendix K: Guidelines for Dietary Supplements and Botanicals, AOAC INTERNATIONAL (2012)
- 2) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R.,: Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis, *Pure & Appl. Chem.* **74** (5), 835–855 (2002)
- 3) AOAC Official Methods of Analysis Appendix D: Guidelines for Collaborative Study Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL (2005)
- 4) Horwitz, W.: Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, *Pure & Appl. Chem.*, **67** (2), 331～343 (1995)

(3.6) 定量下限(LOQ)

(3.6.1)～(3.6.3)に従って定量下限(LOQ)を推定する。必要に応じて、推定された定量下限付近の濃度を含

む分析用試料を段階的に調製し、それぞれ 3 点併行で試験を実施し、得られた測定値の平均値が真度の目標値に適合する濃度を定量下限とする。

備考 8. 有害成分、制限成分等の定量下限 (LOQ) は、含有許容量及びそれに準ずる水準が 1.0 mg/kg 以上の場合ではその 1/5 以下であり、1.0 mg/kg 未満の場合ではその 2/5 以下であること。また、主成分・主要な成分及び材料の成分の定量下限 (LOQ) は、含有すべき最小量及び流通肥料中の含有最小量の 1/5 以下であることを推奨する。なお、定量下限 (LOQ) がそれらの最小量の 1/5 を超える場合は、上記の併行試験を実施して定量下限を確認し、試験法の適用範囲にその旨を明記する。

備考 9. 定量下限を推定するにはいくつかの方法があり、測定方法が機器分析であるか否か、使用する測定機器によって方法が異なる。(3.6.1)～(3.6.3)に示す方法とは異なる方法を用いても差し支えないが、その方法及びその方法における定量下限の定義を明記する。

(3.6.1) 併行試験により推定する方法

定量下限付近の濃度の分析用試料について、それぞれ 7～10 点併行で試験を実施し、併行標準偏差を求め、(3)式によって試料中の定量下限 (LOQ) を推定する。

$$\text{試料中の定量下限(LOQ)の推定値} = 10 \times s_r \quad \dots (3)$$

s_r : 併行標準偏差

(3.6.2) 検量線を用いて推定する方法

検量線が直線の場合は、検量線の残差又は推定した濃度ゼロにおけるシグナルの標準偏差と検量線の傾きを用いて、(4)式によって試料中の定量下限 (LOQ) を推定する。

$$\text{試料中の定量下限(LOQ)の推定値} = \frac{10 \times s}{b} \quad \dots (4)$$

s : 残差の標準偏差又は回帰直線から推定した濃度ゼロにおけるシグナルの標準偏差

b : 検量線の傾き

(3.6.3) SN 比により推定する方法

クロマトグラフ法等のベースラインノイズを伴う試験法においては、SN 比が 10:1 のピークの試料溶液中の濃度より算出して、試料中の定量下限 (LOQ) を推定する。

参考文献

- 1) ICH Harmonised Tripartite Guideline, Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1), International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use (ICH) (2005)
- 2) 厚生省医薬安全局審査管理課長通知:分析法バリデーションに関するテキスト(実施方法)について,平成9年10月28日,医薬審第338号(1997)

(3.7) 検出下限(LOD)

(3.7.1)～(3.7.3)に従って検出下限(LOD)を推定する。

備考 10. 検出下限を推定するにはいくつかの方法があり、測定方法が機器分析であるか否か、使用する測定機器によって方法が異なる。(3.7.1)～(3.7.3)に示す方法とは異なる方法を用いても差し支えないが、その方法及びその方法における検出下限の定義を明記する。

(3.7.1) 併行試験により推定する方法

定量下限付近の濃度の分析用試料又はブランク試料について、それぞれ7～10点併行で試験を実施し、併行標準偏差を求め、(5)式によって試料中の検出下限(LOD)を推定する。

$$\text{試料中の検出下限(LOD)の推定値} = 2 \times t(n - 1, 0.05) \times s_r \quad \dots (5)$$

s_r : 併行標準偏差

$t(n - 1, 0.05)$: 危険率片側5%の学生t値⁽²⁰⁾

n : 併行試験の併行点数

注(20) 併行試験7点併行の場合は1.94であり、10点併行の場合は1.83である。

(3.7.2) 検量線を用いて推定する方法

検量線が直線の場合は、検量線の残差又は推定した濃度ゼロにおけるシグナルの標準偏差と検量線の傾き(b)を用いて、(6)式によって試料中の検出下限(LOD)を推定する。

$$\text{試料中の検出下限(LOD)の推定値} = \frac{2 \times t(n - 2, 0.05) \times s}{b} \quad \dots (6)$$

s : 残差の標準偏差又は回帰直線から推定した濃度ゼロにおけるシグナルの標準偏差

b : 検量線の傾き

$t(n - 2, 0.05)$: 危険率片側5%の学生t値

n : 検量線の測定ポイント数

(3.7.3) SN比により推定する方法

クロマトグラフ法等のベースラインノイズを伴う試験法においては、SN比が3:1のピークの試料溶液中の濃度より算出して、試料中の検出下限(LOD)を推定する。

参考文献

- 1) ICH Harmonised Tripartite Guideline: Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1), International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use (ICH) (2005)

- 2) 厚生省医薬安全局審査管理課長通知:分析法バリデーションに関するテキスト(実施方法)について,平成9年10月28日,医薬審第338号(1997)

(3.8) 頑健性

頑健性は、分析法を開発する段階において検討しておくべきであり、その評価方法は開発しようとする分析法のタイプに依存する。頑健性は、分析条件を故意に変動させたときの分析法の信頼性を表す。もし、測定値が分析条件の変動の影響を受け易いようであれば、分析条件を適切に制御する方法を考慮するか、あるいは、そのことを分析法の中に注意事項として盛り込む必要がある。頑健性を評価することによってシステム適合性に関する一連のパラメータ(例えば、分離度)を確立することができよう。これらのパラメータを確認することによって、日常的分析において分析法の妥当性が維持されていることを保証できる。

代表的な変動因子は、次のとおりである。

(3.8.1) **共通する変動因子** 種々の試験法に共通する代表的な変動因子は、次のものがある。

- a) 抽出時間、抽出温度
- b) 各段階の試験溶液の安定性
- c) 試薬のグレード

(3.8.2) **クロマトグラフ法等における変動因子** クロマトグラフ法による測定又は固相抽出による精製の代表的な変動因子は、次のものがある。

- a) カラム又はカートリッジの変更(異なるロット又は異なる銘柄)
- b) 溶離液又は洗浄液の pH 及び組成の変動の影響
- c) 温度
- d) 流速
- e) マトリックスの影響及び希釈の効果

参考文献

- 1) ICH Harmonised Tripartite Guideline, Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2(R1), International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use (ICH) (2005)
- 2) 厚生省医薬安全局審査管理課長通知:分析法バリデーションに関するテキスト(実施方法)について,平成9年10月28日,医薬審第338号(1997)
- 3) Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R.: Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis, *Pure & Appl. Chem.* **74** (5), 835–855 (2002)

参考1 測定値と認証値との比較の手順

(R1.1)式により併行試験成績の総平均値(m)及び認証値(μ)とそれらの差の絶対値(Δ_m)を求める。次に、(R1.2)式より認証標準物質の認証値の標準不確かさ(u_{CRM})及び(R1.3)式より総平均値の標準不確かさ(u_m)を求める。得られた u_m 及び u_{CRM} を用いて(R1.4)式より Δ_m の合成標準不確かさ($u_{C(\Delta_m)}$)を算出し、更に包含係数($k = 2$)を用いて(R1.5)式より拡張不確かさ(U_{Δ_m})を算出する。

Δ_m と U_{Δ_m} を比較して判定式((R1.6)式)に適合しているか、すなわち Δ_m が U_{Δ_m} 以下であることを確認する。

$$\text{併行試験成績の総平均値と認証値の差の絶対値}(\Delta_m) = |m - \mu| \quad \cdots (R1.1)$$

$$\text{認証値の標準不確かさ}(u_{CRM}) = \frac{U_{95\%}}{k_{CRM}} \quad \cdots (R1.2)$$

$$\text{総平均値の測定の標準不確かさ}(u_m) = \frac{s_r}{\sqrt{n}} \quad \cdots (R1.3)$$

$$\Delta_m \text{の合成標準不確かさ}(u_{C(\Delta_m)}) = \sqrt{u_m^2 + u_{CRM}^2} \quad \cdots (R1.4)$$

$$\Delta_m \text{の拡張不確かさ}(U_{\Delta_m}) = k_{C(\Delta_m)} \times u_{C(\Delta_m)} = 2 \times u_{C(\Delta_m)} \quad \cdots (R1.5)$$

$$\text{判定式} \quad \Delta_m \leq U_{\Delta_m} \quad \cdots (R1.6)$$

m : 測定値の総平均値

μ : 認証値

$U_{95\%}$: 認証値の拡張不確かさ

k_{CRM} : 認証標準物質の拡張不確かさの包含係数

s_r : 併行標準偏差

n : 併行試験点数

$k_{C(\Delta_m)}$: Δ_m の拡張不確かさの包含係数($k_{C(\Delta_m)} = 2$)

参考2 空間再現精度又は中間精度及び併行精度の算出

(1) 測定値の構造

表1の測定値(x_{ij})は、(R2.1)式のとおり、真値(μ)、要因による変動(β)及び併行条件下の偶然誤差(以下、「偶然誤差」という)による変動(e)から成り立っている。 p 試験室がそれぞれ n 点併行で測定する共同試験を実施したとき、 β の分布は純粋な室間変動による $N(0, \sigma_L^2)$ 、 e の分布は偶然誤差による $N(0, \sigma_r^2)$ と仮定すると、(R2.2)式が導かれる。また、同一試験室において p 日間それぞれ n 点併行で測定する反復試験を実施したとき、 β の分布は日間変動(要因 T)による $N(0, \sigma_{(T)}^2)$ 、 e の分布は偶然誤差による $N(0, \sigma_r^2)$ と仮定すると、(R2.3)式が導かれる。

$$\text{測定値}(x_{ij}) = \mu + \beta_i + e_{ij} \quad \dots \quad (\text{R2.1})$$

$$\text{測定値}(x_{ij}) = \mu + N(0, \sigma_L^2) + N(0, \sigma_r^2) \quad \dots \quad (\text{R2.2})$$

$$\text{測定値}(x_{ij}) = \mu + N(0, \sigma_{(T)}^2) + N(0, \sigma_r^2) \quad \dots \quad (\text{R2.3})$$

μ : 真値

β_i : 要因における変動

e_{ij} : 偶然誤差

$N(0, \sigma_L^2)$: 平均 0、標準偏差 σ_L の β_i の正規分布 $N(0, \sigma_r^2)$: 平均 0、標準偏差 σ_r の e_{ij} の正規分布

σ_L^2 : 純粋な室間分散

σ_r^2 : 併行分散

$N(0, \sigma_{(T)}^2)$: 平均 0、標準偏差 $\sigma_{(T)}$ の β_i の正規分布

$\sigma_{(T)}^2$: 日間分散

表1 共同試験又は日を変えた反復試験の試験成績

試験室又は試験日 (要因)	分析試料番号						
	1	2	3	...	j	...	n
1	x_{11}	x_{12}	x_{13}	...	x_{1j}	...	x_{1n}
2	x_{21}	x_{22}	x_{23}	...	x_{2j}	...	x_{2n}
3	x_{31}	x_{32}	x_{33}	...	x_{3j}	...	x_{3n}
...
i	x_{i1}	x_{i2}	x_{i3}	...	x_{ij}	...	x_{in}
...
p	x_{p1}	x_{p2}	x_{p3}	...	x_{pj}	...	x_{pn}

表1 共同試験又は日を変えた反復試験の試験成績

試験室又は試験日 (要因)	分析試料番号						
	1	2	3	...	j	...	n
1	x_{11}	x_{12}	x_{13}	...	x_{1j}	...	x_{1n}
2	x_{21}	x_{22}	x_{23}	...	x_{2j}	...	x_{2n}
3	x_{31}	x_{32}	x_{33}	...	x_{3j}	...	x_{3n}
...
i	x_{i1}	x_{i2}	x_{i3}	...	x_{ij}	...	x_{in}
...
p	x_{p1}	x_{p2}	x_{p3}	...	x_{pj}	...	x_{pn}

(2) 共同試験成績による室間再現精度及び併行精度の算出手順

(2.1) 真値及び分散の推定

実際の統計解析では、真値(μ)、真の純粋な室間分散(σ_L^2)及び真の併行分散(σ_r^2)は未知であり、共同試験成績から得られる推定値に置き換えて、それぞれ平均値(m)、純粋な室間分散(s_L^2)及び併行分散(s_r^2)と表記する。

(2.2) 一元配置分散分析

共同試験に参加した試験室からの報告値のうち、プロトコルからの逸脱、機器の不調など客観的な理由が明らかである有効でない測定値を除外し、更に Cochran 検定及び Grubbs 検定を実施して外れ値を除く。外れ値を除いた成績について一元配置分散分析を実施し、表 2 の各変動要因の不偏分散(V)を求める。

表 2 一元配置分散分析表

変動要因	平方和	自由度	不偏分散 (V)	分散の期待値 $E(V)$
試験室間 (L)	SS_L	$p - 1$	V_L	$\sigma_r^2 + n \times \sigma_L^2$
偶然誤差 (e)	SS_r	$p \times (n - 1)$	V_r	σ_r^2

備考 1. 一元配置分散分析は、市販の統計ソフトや表計算ソフトのツールを用いて容易に行える。この場合、用語が異なることがあるので留意すること。(試験室間 (L) → グループ間、偶然誤差 (e) → グループ内、平方和 → 変動 等)

備考 2. 不偏分散 (V) は平方和 / 自由度によって算出される。

(2.3) 室間再現精度及び併行精度の算出

表 2 の各変動要因の分散の期待値 $E(V)$ の関係が成り立つことから、(R2.4) 式及び (R2.5) 式によって併行分散 (s_r^2) 及び純粋な室間分散 (s_L^2) を算出し、更に (R2.6) 式によって室間再現分散 (s_R^2) を算出する⁽¹⁾⁽²⁾。

$$\text{併行分散}(s_r^2) = V_r \quad \dots \quad (\text{R2.4})$$

$$\text{純粋な室間分散}(s_L^2) = \frac{V_L - V_r}{n} \quad \dots \quad (\text{R2.5})$$

$$\text{室間再現分散}(s_R^2) = s_L^2 + s_r^2 \quad \cdots \quad (\text{R2.6})$$

V_r : 一元配置分散分析表(表2)の変動要因(偶然誤差(e))の不偏分散

V_L : 一元配置分散分析表(表2)の変動要因(試験室間(L))の不偏分散

得られた併行分散及び室間再現分散から、(R2.7)式及び(R2.8)式によって併行標準偏差(s_r)及び室間再現標準偏差(s_R)を算出し、更に(R2.9)式及び(R2.10)式によって併行相対標準偏差(RSD_r)及び室間再現相対標準偏差(RSD_R)を算出する⁽²⁾⁽³⁾。

$$\text{併行標準偏差}(s_r) = \sqrt{s_r^2} \quad \cdots \quad (\text{R2.7})$$

$$\text{室間再現標準偏差}(s_R) = \sqrt{s_R^2} \quad \cdots \quad (\text{R2.8})$$

$$\text{併行相対標準偏差}(RSD_r, \%) = \frac{s_r}{m} \times 100 \quad \cdots \quad (\text{R2.9})$$

$$\text{室間再現相対標準偏差}(RSD_R, \%) = \frac{s_R}{m} \times 100 \quad \cdots \quad (\text{R2.10})$$

m : 共同試験成績の有効データの総平均値

注(1) $V_L < V_r$ の場合は、 $V_L = V_r$ (すなわち、(R2.5)式の純粋な室間分散($s_L^2 = 0$)と見なし、(R2.6)式では $s_R^2 = s_r^2$ とおく。

(2) 計算途中においては数値の丸めを実施しない。

(3) 平均値及び標準偏差は測定値の桁に丸めて表記する。相対標準偏差は小数第一位に丸めて表記する。

(3) 日を変えての反復試験成績により中間精度及び併行精度の算出手順

(3.1) 真値及び分散の推定

実際の統計解析では、真値(μ)、真の日間分散($\sigma_{(T)}^2$)及び真の併行分散(σ_r^2)は未知であり、日を変えての反復成績から得られる推定値に置き換えて、それぞれ平均値(m)、日間分散($s_{(T)}^2$)及び併行分散(s_r^2)と表記する。

(3.2) 一元配置分散分析

日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を実施し、表3の各変動要因の不偏分散(V)を求める。

表3 一元配置分散分析表

変動要因	平方和	自由度	不偏分散 (V)	分散の期待値 $E(V)$
日間 (T)	SS_T	$p - 1$	V_T	$\sigma_r^2 + n \times \sigma_{(T)}^2$
偶然誤差 (e)	SS_r	$p \times (n - 1)$	V_r	σ_r^2

備考 3. 一元配置分散分析は、市販の統計ソフトや表計算ソフトのツールを用いて容易に行える。この場合、用語が異なることがあるので留意すること。(日間(T)→グループ間、偶然誤差(e)→グループ内、平方和→変動 等)

備考 4. 不偏分散(V)は平方和/自由度によって算出される。

(3.3) 中間精度及び併行精度の算出

表 3 の各変動要因の分散の期待値 $E(V)$ の関係が成り立つことから、(R2.11)式及び(R2.12)式によって併行分散(s_r^2)及び日間分散($s_{(T)}^2$)を算出し、更に(R2.13)式によって中間分散($s_{I(T)}^2$)を算出する⁽²⁾⁽⁴⁾。

$$\text{併行分散}(s_r^2) = V_r \quad \cdots \text{(R2.11)}$$

$$\text{日間分散}(s_{(T)}^2) = \frac{V_T - V_r}{n} \quad \cdots \text{(R2.12)}$$

$$\text{中間分散}(s_{I(T)}^2) = s_{(T)}^2 + s_r^2 \quad \cdots \text{(R2.13)}$$

V_r : 一元配置分散分析表(表 3)の変動要因(偶然誤差(e))の不偏分散

V_T : 一元配置分散分析表(表 3)の変動要因(日間(T))の不偏分散

得られた併行分散の推定値及び中間分散の推定値から、(R2.14)式及び(R2.15)式によって併行標準偏差(s_r)及び中間標準偏差($s_{I(T)}$)を算出し、更に(R2.16)式及び(R2.17)式によって併行相対標準偏差(RSD_r)及び中間相対標準偏差($RSD_{I(T)}$)を算出する⁽²⁾⁽³⁾。

$$\text{併行標準偏差}(s_r) = \sqrt{s_r^2} \quad \cdots \text{(R2.14)}$$

$$\text{中間標準偏差}(s_{I(T)}) = \sqrt{s_{I(T)}^2} \quad \cdots \text{(R2.15)}$$

$$\text{併行相対標準偏差}(RSD_r, \%) = \frac{s_r}{m} \times 100 \quad \cdots \text{(R2.16)}$$

$$\text{中間相対標準偏差}(RSD_{I(T)}, \%) = \frac{s_{I(T)}}{m} \times 100 \quad \cdots \text{(R2.17)}$$

m : 日を変えての反復試験成績の総平均値

注(4) $V_T < V_r$ 場合は、 $V_T = V_r$ (すなわち、(R2.12)式の日間分散($s_{(T)}^2 = 0$)と見なし、(R2.13)式では $s_{I(T)}^2 = s_r^2$ とおく。

(4) 日を変えての反復試験成績により中間精度及び併行精度の算出例

亜りん酸塩を含む試料 1 及び試料 2 を用い、く溶性りん酸の日を変えての反復試験を実施した成績例を表 4 に示す。各試料の試験成績についてそれぞれ一元配置分散分析を実施し、各変動要因の不偏分散(V)を求める(表 5)。

(R2.11)式～(R2.17)式により、試料 1 及び試料 2 の中間精度並びに併行精度を算出した例を表 6-1 及び表

6-2 に示す。なお、各標準偏差の結果は測定値の桁まで表記し、各相対標準偏差の結果は小数第一位まで表記する。

表4 日を変えた反復試験の試験成績例

(質量分率(%))

試料No	試験日(要因)							総平均 値(m) ¹⁾
	1	2	3	4	5	6	7	
試料1	51.20	52.15	51.00	51.35	51.35	51.38	51.28	51.38
	51.45	51.85	51.09	51.28	51.10	51.38	51.43	
試料2	5.18	4.90	5.01	5.15	5.14	5.13	5.21	5.10
	5.00	5.12	5.06	5.14	5.07	5.11	5.18	

1) 平均値は測定値の桁に丸めて表記する。

表 5 一元配置分散分析表

試料 No	変動要因	平方和	自由度	不偏分散 (V)	分散の期待値 E(V)
試料 1	日間 (T)	1.0570	6	0.17616	$\sigma_r^2 + 2 \times \sigma_{(T)}^2$
	偶然誤差 (e)	0.1253	7	0.01789	σ_r^2
試料 2	日間 (T)	0.0478	6	0.00797	$\sigma_r^2 + 2 \times \sigma_{(T)}^2$
	偶然誤差 (e)	0.0448	7	0.00640	σ_r^2

表 6-1 日を変えた反復試験の試料 1 の成績からの中間精度及び併行精度の算出¹⁾

変動要因	単位	計算式	計算	結果
併行分散(s_r^2)		$= V_r$	$= 0.01789$	0.01789
併行標準偏差(s_r) ²⁾	質量分率 (%)	$= \sqrt{s_r^2}$	$= \sqrt{0.01789}$	0.13
併行相対標準偏差 (RSD_r) ³⁾	%	$= \frac{s_r}{m} \times 100$	$= \frac{0.1338}{51.38} \times 100$	0.3
日間分散($s_{(T)}^2$)		$= \frac{V_T - V_r}{n}$	$= \frac{0.17616 - 0.01789}{2}$	0.07914
中間分散($s_{I(T)}^2$)		$= s_{(T)}^2 + s_r^2$	$= 0.07914 + 0.01789$	0.09703
中間標準偏差($s_{I(T)}$) ²⁾	質量分率 (%)	$= \sqrt{s_{I(T)}^2}$	$= \sqrt{0.09703}$	0.31
中間相対標準偏差 ($RSD_{I(T)}$) ³⁾	%	$= \frac{s_{I(T)}}{m} \times 100$	$= \frac{0.3115}{51.38} \times 100$	0.6

- 1) 計算途中においては数値の丸めを実施しない。
- 2) 標準偏差は測定値の桁に丸めて表記する。
- 3) 相対標準偏差は小数第一位に丸めて表記する。

表 6-2 日を変えた反復試験の試料 2 の成績からの中間精度及び併行精度の算出¹⁾

変動要因	単位	計算式	計算	結果
併行分散(s_r^2)		$= V_r$	$= 0.00640$	0.00640
併行標準偏差(s_r) ²⁾	質量分率 (%)	$= \sqrt{s_r^2}$	$= \sqrt{0.00640}$	0.08
併行相対標準偏差 (RSD_r) ³⁾	%	$= \frac{s_r}{m} \times 100$	$= \frac{0.0800}{5.10} \times 100$	1.6
日間分散($s_{(T)}^2$)		$= \frac{V_T - V_r}{n}$	$= \frac{0.00797 - 0.00640}{2}$	0.00078
中間分散($s_{I(T)}^2$)		$= s_{(T)}^2 + s_r^2$	$= 0.00078 + 0.00640$	0.00718
中間標準偏差($s_{I(T)}$) ²⁾	質量分率 (%)	$= \sqrt{s_{I(T)}^2}$	$= \sqrt{0.00718}$	0.08
中間相対標準偏差 ($RSD_{I(T)}$) ³⁾	%	$= \frac{s_{I(T)}}{m} \times 100$	$= \frac{0.0848}{5.10} \times 100$	1.7

脚注は表 6-1 を参照

別紙 各濃度レベルにおける真度の目標及び精度の目安

クロマトグラフ法¹⁾並びにクロマトグラフ法以外の試験法の評価のための各濃度レベルにおける真度(回収率)の目標及び精度の目安は表1及び表2に示した。真度は、概ね表1の回収率以内であることを目標とする。精度は、表2の各相対標準偏差以内であることを推奨するが、それらの1.5倍まで許容する。

注(1) ガスクロマトグラフ法、ガスクロマトグラフ質量分析法、高速液体クロマトグラフ法、高速液体クロマトグラフ(タンデム)質量分析法、イオンクロマトグラフ法等をいう。

表1 各濃度レベルにおける真度の目標

濃度レベル	クロマトグラフ法	クロマトグラフ法以外の試験法
	回収率 (%)	回収率 (%)
≥25%(質量分率)	90~108	98~102
≥10%(質量分率)	90~108	97~103
≥1%(質量分率)	85~110	96~104
≥0.1%(質量分率)	85~110	94~106
≥100 mg/kg	80~115	92~108
≥10 mg/kg	70~120	90~110
≥1 mg/kg	70~120	85~115
≥100 µg/kg	70~120	85~115
≥10 µg/kg	70~120	80~120
<10 µg/kg	60~125	75~125

表2 各濃度レベルにおける精度¹⁾の目安

濃度レベル	クロマトグラフ法			クロマトグラフ法以外の試験法		
	室間再現相対	中間相対	併行相対	室間再現相対	中間相対	併行相対
	標準偏差	標準偏差	標準偏差	標準偏差	標準偏差	標準偏差
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
≥25%(質量分率)	8	6.5	4	2.5	2	1
≥10%(質量分率)	8	6.5	4	3	2.5	1.5
≥1%(質量分率)	8	6.5	4	4	3.5	2
≥0.1%(質量分率)	8	6.5	4	6	4.5	3
≥100 mg/kg	8	6.5	4	8	6.5	4
≥10 mg/kg	11	9	6	11	9	6
≥1 mg/kg	16	13	8	16	13	8
≥100 µg/kg	22	18	11	22	18	11
≥10 µg/kg	22	18	11	22	18	11
<10 µg/kg	22	18	11	22	18	11

1) 精度は、各相対標準偏差以内であることを推奨するが、それらの1.5倍まで許容する。