

## 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(記号: 5.9.a-2017、NO2.a-1)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)<sup>(1)</sup>: 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)<sup>(1)</sup>: 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<sup>(2)</sup>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 分間遠心分離し<sup>(3)</sup>、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、抽出液を共栓遠心沈殿管<sup>(4)</sup> 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、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<sup>(4)</sup> 1.5 mL にとる。
- f) 遠心力  $8000 \times g \sim 10000 \times g$  で約 5 分間遠心分離し<sup>(5)</sup>、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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$ ) 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 $\sim$ 6 mm、長さ 150 mm $\sim$ 250 mm、粒径 5  $\mu\text{m}$ )

- 2) **カラム槽温度**: 30  $^{\circ}\text{C}$  $\sim$ 40  $^{\circ}\text{C}$
- 3) **溶離液**<sup>(1)</sup>: リン酸水素二ナトリウム $\cdot$ 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  $\mu\text{m}$  以下)でろ過する。
- 4) **流量**: 0.9 mL/min $\sim$ 1.0 mL/min
- 5) **注入量**: 10  $\mu\text{L}$
- 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  $\mu\text{L}$  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 のピーク面積との検量線を作成する。

#### c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 10  $\mu\text{L}$  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  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )<sup>(1)</sup>を調製し、**(2) h)**の亜硝酸標準液(100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )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 $\sim$ 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 % $\sim$ 100.8 %、100.4 % $\sim$ 102.0 %、103.1 % $\sim$ 106.6 %及び 101.2 % $\sim$ 105.9 %あった。

また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。亜硝酸は 0.0255 % (質量分率) $\sim$ 0.291 % (質量分率)の範囲で十分な室間再現精度を有していた。

なお、この試験法の定量下限は 0.0003 % (質量分率)程度である。

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 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_R$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_R$ <sup>7)</sup> (%)
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              | 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

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

### (5) 試験法フローシート 肥料中の亜硝酸試験法のフローシートを次に示す。

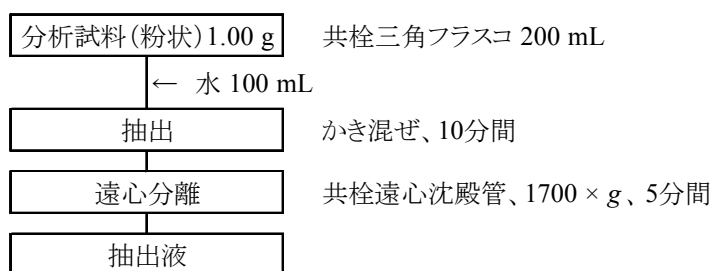


図1-1 肥料中の亜硝酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

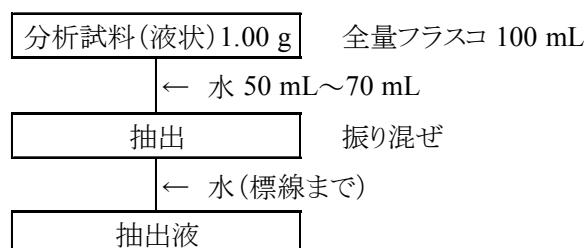


図1-2 肥料中の亜硝酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

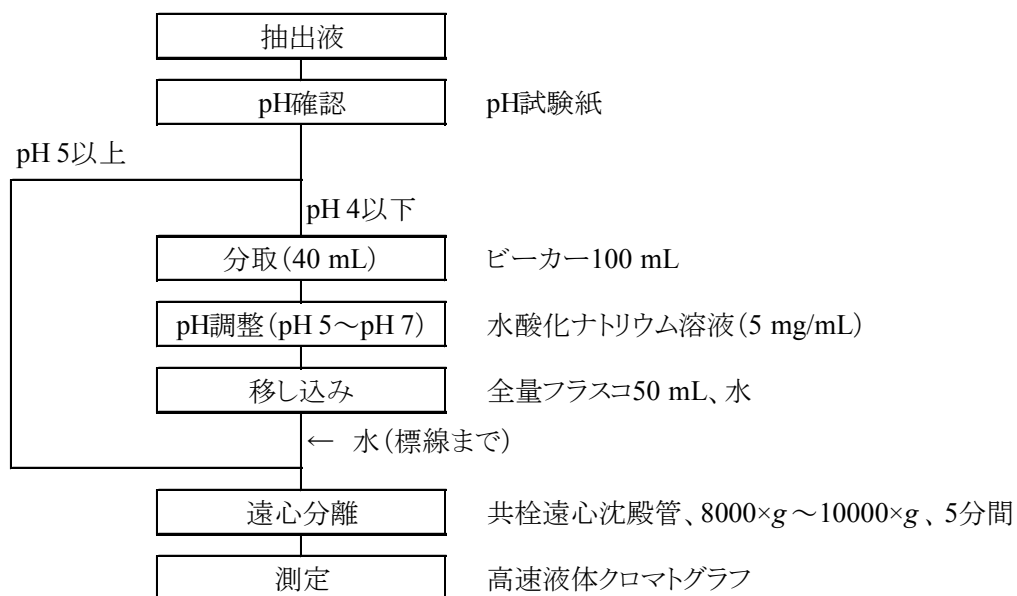
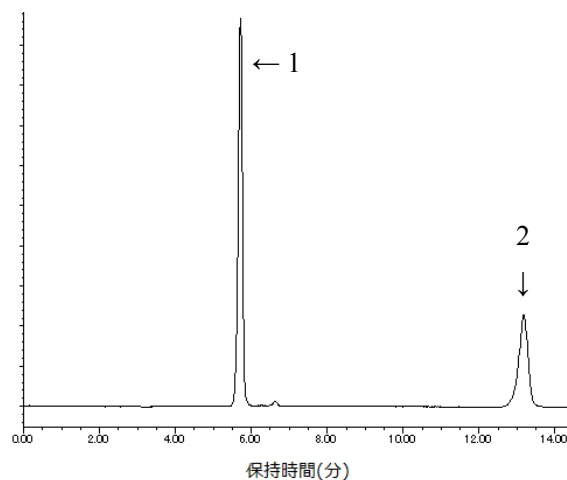


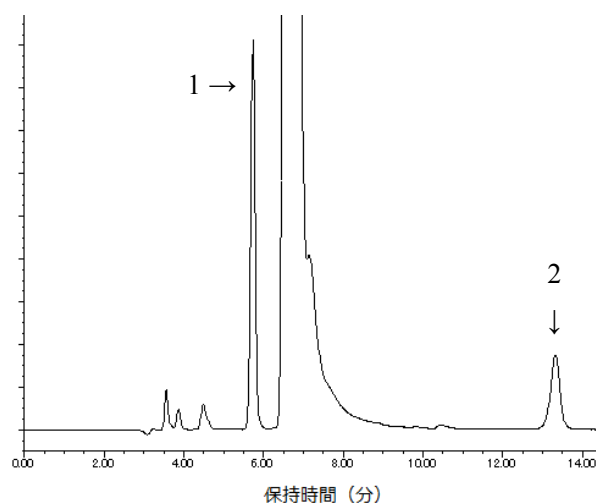
図2 肥料中の亜硝酸試験法フローシート(測定操作)

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



(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(記号: 5.10.a-2017、B-N.a-1)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。この方法の性能は備考 6 に示す。

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

#### (2) 試薬 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) リン酸二水素カリウム: JIS K 9007 に規定する特級又は同等の品質のもの。
- c) リン酸: JIS K 9005 に規定する特級又は同等の品質のもの。
- d) ビウレット性窒素標準液(B-N 2 mg/mL)<sup>(1)</sup>: ビウレット[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]<sup>(2)</sup>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 に加温して溶かし、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<sup>(3)</sup>を共栓遠心沈殿管<sup>(4)</sup> 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<sup>(5)</sup>、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 $\sim$ 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<sup>(6)</sup>、共栓遠心沈殿管<sup>(4)</sup> 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<sup>(5)</sup>、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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ )
- 2) **カラム槽温度:** 40  $^{\circ}\text{C}$
- 3) **溶離液<sup>(1)</sup>:** 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  $\mu\text{m}$  以下) でろ過する。
- 4) **流量:** 0.6 mL/min
- 5) **注入量:** 10  $\mu\text{L}$
- 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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{L}$  を HPLC に注入し、波長 190 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク高さを求める。
- 2) 各検量線用標準液のビウレット性窒素(B-N)濃度と波長 190 nm のピーク高さとの検量線を作成する。

## c) 試料の測定

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

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

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

精度の評価のため、配合肥料、化成肥料及び家庭園芸用複合肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.005 % (質量分率)程度である。

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 $T$ <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>7)</sup> (%)
配合肥料	5	0.204	0.0006	0.3	0.0017	0.9
化成肥料	5	0.0969	0.0006	0.6	0.0016	1.6
家庭園芸用複合肥料	5	0.0103	0.0001	0.9	0.0001	0.9

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数( $T$ ) $\times$ 併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

表2 ビウレット性窒素試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_R$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_R$ <sup>7)</sup> (%)
化成肥料1	9	0.00963	0.00030	3.1	0.00029	3.1
化成肥料2	10	0.0201	0.0003	1.6	0.0007	3.4
化成肥料3	12	0.114	0.013	11.7	0.017	15.3
化成肥料4	11	0.212	0.017	7.8	0.026	12.4
尿素肥料	12	0.832	0.050	6.0	0.086	10.3

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

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

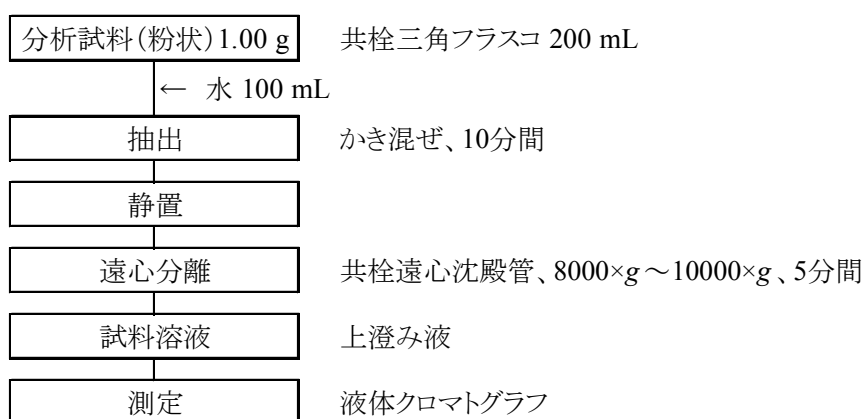


図1 肥料中のビウレット性窒素試験法のフローシート(抽出操作(4.1.1)及び測定)

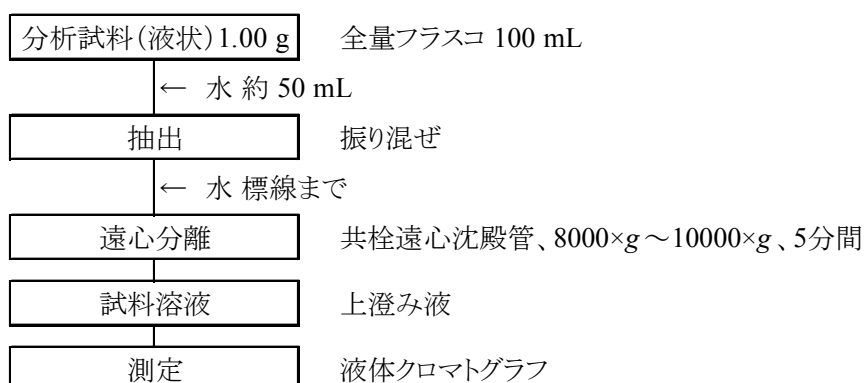
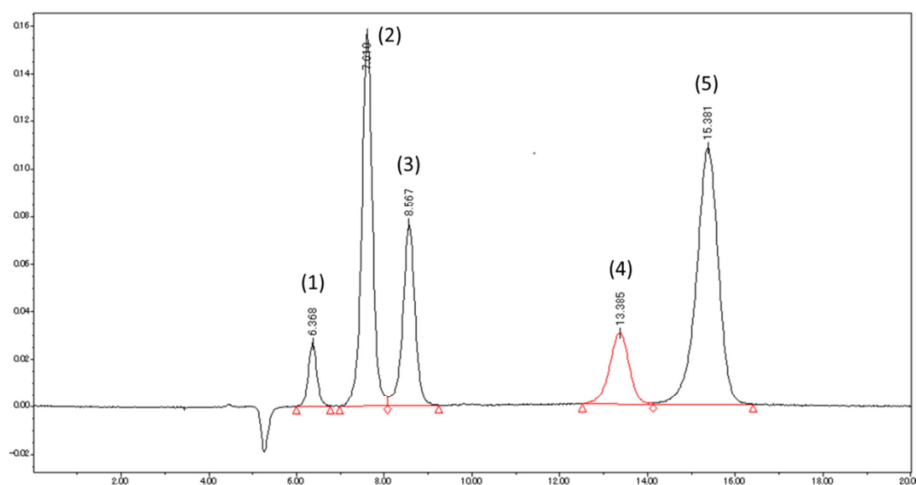


図2 肥料中のビウレット性窒素試験法のフローシート(抽出操作(4.1.2)及び測定)

**参考** ビウレット性窒素の検量線用標準液のクロマトグラムを次に示す。



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

ピーク名

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

HPLC の測定条件

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

その他の条件は(4.2) a) HPLC 測定条件の例示のとおり

## 5.11 チタン

### 5.11.a ICP 発光分光分析法(1)

#### (1) 概要

この試験法(記号: 5.11.a-2017、Ti.a-1)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、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、チタンを波長 334.941 nm で測定して分析試料中のチタン(Ti)を求める。なお、この試験法の性能は備考 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) **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。
- d) **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。
- e) **チタン標準液(Ti 1 mg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルなチタン標準液(Ti 1 mg/mL)。
- f) **チタン標準液(Ti 0.1 mg/mL)**: チタン標準液(Ti 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。
- g) **検量線用チタン標準液(Ti 0.1 µg/mL~20 µg/mL)<sup>(1)</sup>**: チタン標準液(Ti 0.1 mg/mL)の 0.1 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。
- h) **検量線用空試験液**: f) 及び g) の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

**備考 1.** 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。g) 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チタン標準液を調製するとよい。

#### (3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **ICP 発光分光分析装置** JIS K0116 に規定する発光分光分析装置。
  - 1) **ガス**: JIS K 1105 に規定する純度 99.5 % (体積分率) 以上のアルゴンガス
- b) **ホットプレート又は砂浴**: ホットプレートは表面温度 350 °C まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 300 °C 以上にできるようにしたもの。

#### (4) 試験操作

##### (4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 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<sup>(2)</sup>。

- 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<sup>(3)</sup>。
- f) 時計皿をずらし<sup>(4)</sup>、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて液量が 2 mL 以下になるまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+10)約 5 mL 及び水約 20 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、穏やかに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、水で全量フラスコ 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(2)** 過塩素酸による有機物の酸化反応は極めて急激で爆発的に進行する。このため、危険のないように硝酸による有機物の分解を十分に行ってから過塩素酸を添加する。

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

(4) 時計皿を外してもかまわない。

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

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

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

分析線波長：334.941 nm

**b) 検量線の作成**

- 1) 検量線用チタン標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、波長 334.941 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用チタン標準液及び検量線用空試験液のチタン濃度と指示値との検量線を作成する。

**c) 試料の測定**

- 1) 試料溶液の一定量(チタンとして 0.01 mg~2 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 標線まで塩酸(1+23)25 mL を加える。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からチタン量を求め、分析試料中のチタン(Ti)を算出する。

**備考 3.** 真度の評価のため、軽量気泡コンクリート粉末肥料、混合りん酸肥料、化成肥料、鉍さいマンガン肥料、成形複合肥料、液状複合肥料、混合堆肥複合肥料及び配合肥料を用いて、添加回収試験を行った結果、0.01 % (質量分率)~0.5 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率は 92.9 %~99.5 %であった。

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

なお、この試験法の定量下限は0.001%(質量分率)程度である。

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 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r^{4)}$ (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r^{5)}$ (%)	$s_{I(T)}^{6)}$ (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{I(T)}^{7)}$ (%)
混合りん酸肥料	7	0.950	0.013	1.7	0.031	4.3
化成肥料	7	0.130	0.002	1.4	0.006	3.2

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数( $T$ )×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 肥料中のチタン試験法のフローシートを次に示す。

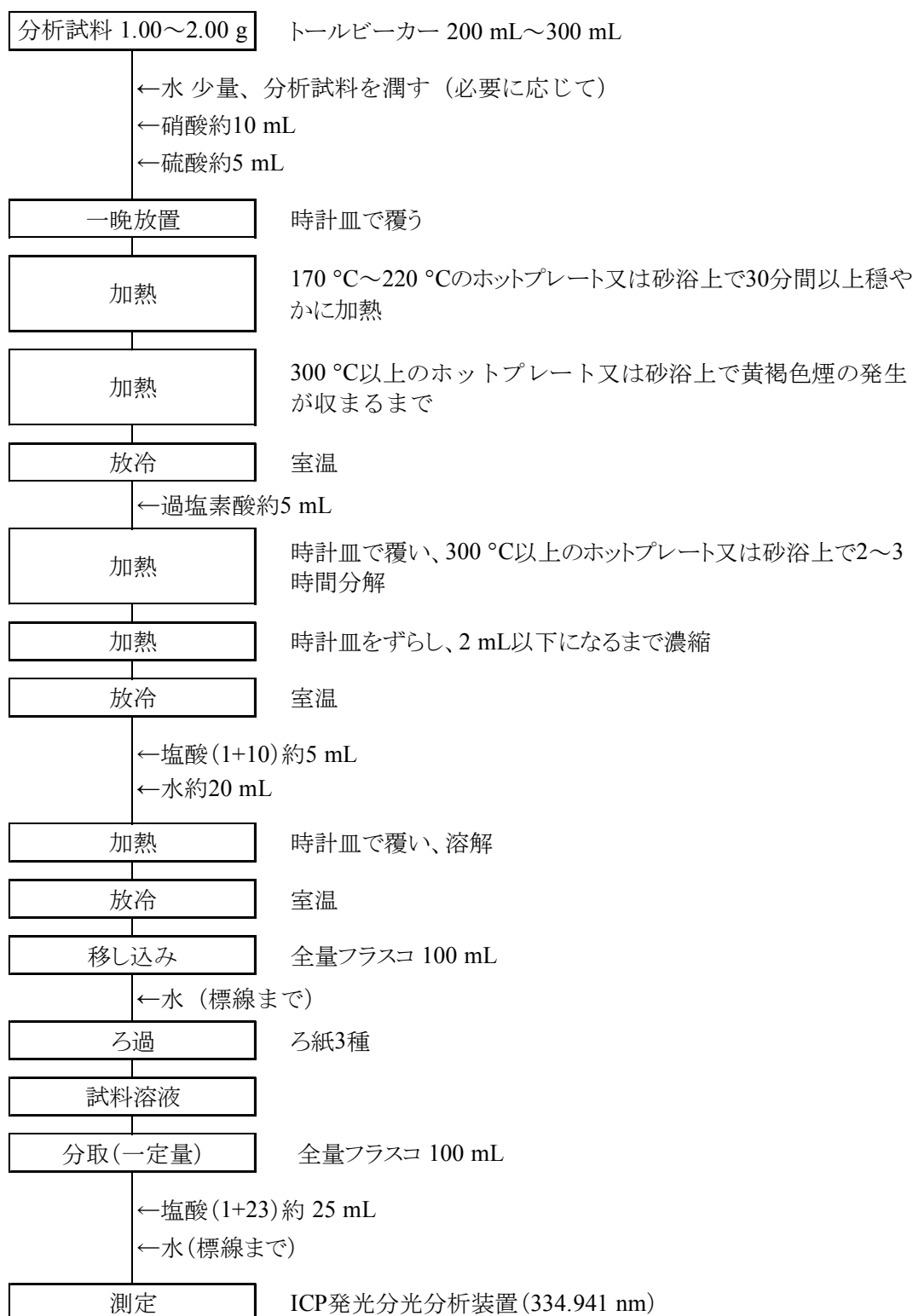


図 肥料中のチタン試験法フローシート

## 5.11.b ICP 発光分光分析法(2)

## (1) 概要

この試験法(記号:5.11.b-2017、Ti.b-1)は鉍さいけい酸質肥料に適用する。

分析試料を硫酸水素アンモニウムで融解した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、チタンを波長 334.941 nm で測定して分析試料中のチタン(Ti)を求める。なお、この試験法の性能は備考 2 に示す。

## (2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硫酸水素アンモニウム: 純度 98 % (質量分率) 以上
- c) 塩酸: JIS K 8180 に規定する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。
- d) チタン標準液(Ti 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなチタン標準液(Ti 1 mg/mL)。
- e) チタン標準液(Ti 0.1 mg/mL): チタン標準液(Ti 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) 検量線用チタン標準液(Ti 0.1 µg/mL~20 µg/mL)<sup>(1)</sup>: チタン標準液(Ti 1 mg/mL)の 0.1 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<sup>(1)</sup>: 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. 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。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チタン標準液を調製するとよい。

## (3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置 JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
  - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.5 % (体積分率) 以上のアルゴンガス
- b) ホットプレート: ホットプレートは表面温度 400 °C まで調節可能なもの。

## (4) 試験操作

## (4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL に入れる。
- b) 硫酸水素アンモニウム約 10 g を加える<sup>(2)</sup>。
- c) 350 °C 以上のホットプレートで加熱し、融解した硫酸水素アンモニウムと分析試料を完全に接触させる<sup>(3)</sup>。
- d) 時計皿で覆い、350 °C 以上で 1 時間加熱する。
- e) 放冷後、塩酸(1+5)約 25 mL 加え、トールビーカーを時計皿で覆い、穏やかに加熱して溶かす。
- f) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移し、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過する。
- g) ろ液の 10 mL を別の全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで塩酸(1+23)を加えて試料溶液とする。



h) 空試験として、別のトールビーカーを用いて**b)～f)**の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

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

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

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

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

分析線波長：334.941 nm

b) **検量線の作成**

1) 検量線用チタン標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、波長 334.941 nm の指示値を読み取る。

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

c) **試料の測定**

1) 試料溶液を**b) 1)**と同様に操作して指示値を読み取る。

2) 検量線からチタン量を求め、分析試料中のチタン(Ti)を算出する。

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

精度の評価のため、鉍さいけい酸質肥料2点を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表1に示す。

なお、この試験法の定量下限は0.02%(質量分率)程度である。

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 <sup>2)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup>	$s_{I(T)}$ <sup>6)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>7)</sup>
	$T$ <sup>1)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%)	(%) <sup>3)</sup>	(%)
鉍さいけい酸質肥料1	7	0.525	0.005	1.0	0.005	1.0
鉍さいけい酸質肥料2	7	0.112	0.002	1.6	0.003	2.4

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数( $T$ )×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

(5) 試験法フローシート 肥料中のチタン試験法のフローシートを次に示す。

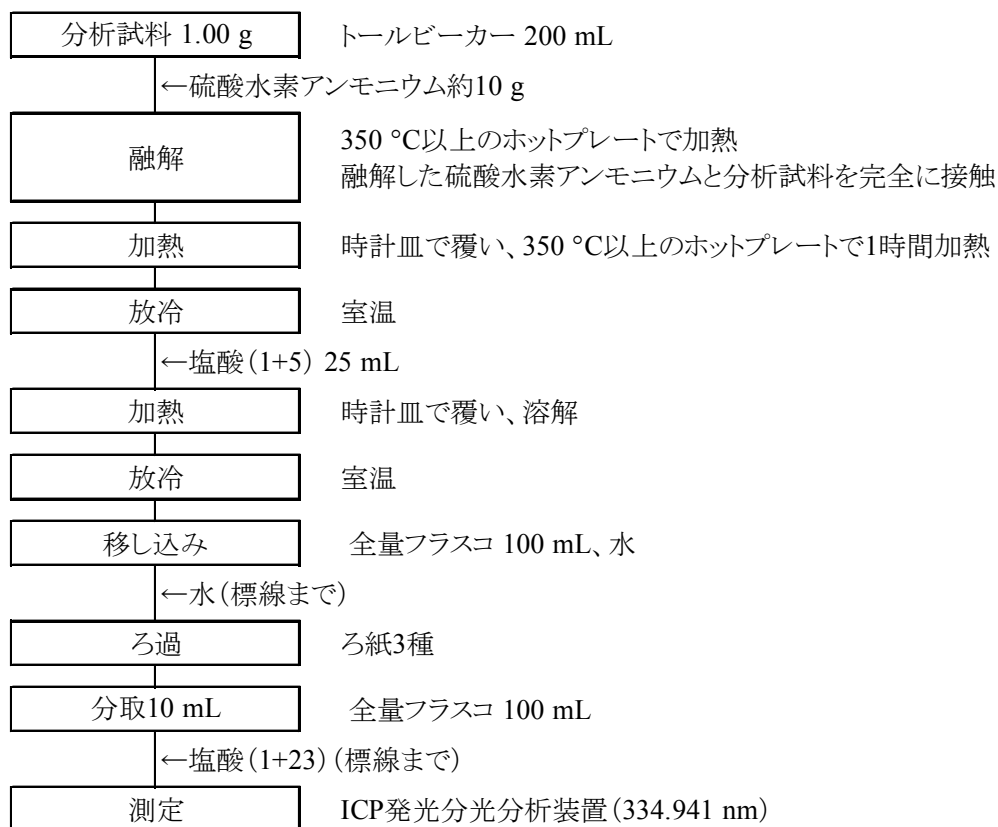


図 肥料中のチタン試験法フローシート

## 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

この試験法(記号: 6.1.a-2017、Dd-N.a-1)は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)<sup>(1)</sup>**: ジシアンジアミド[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>]<sup>(2)</sup>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 NH<sub>2</sub>、Inertsil NH<sub>2</sub>、Unison UK-Amino、Mightysil NH<sub>2</sub>、Shim-pack CLC-NH<sub>2</sub>、Shodex NH-5A、Unisil Q NH<sub>2</sub> 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<sup>(3)</sup>、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<sup>(4)</sup> 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<sup>(5)</sup>。
- 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と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))

MW<sub>1</sub>: 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%(質量分率)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 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_R$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_R$ <sup>7)</sup> (%)
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。

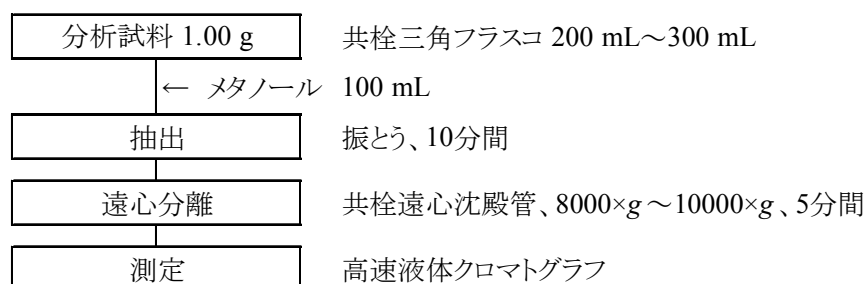
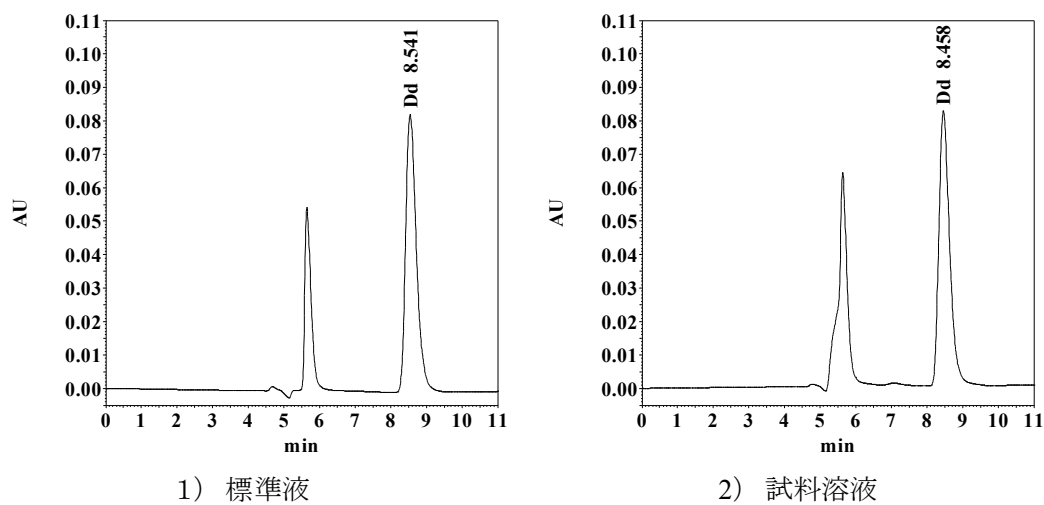


図 石灰窒素及び石灰窒素を含有する肥料中のジシアンジアミド性窒素試験法フローシート

**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  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 10  $\mu\text{L}$ ))
- 2) 試料溶液(石灰窒素)

HPLC の測定条件

カラム: Hibar LiChrosorb  $\text{NH}_2$ (内径 4.6 mm、長さ 25 cm、粒径 5  $\mu\text{m}$ )

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(記号: 6.1.b-2017、Dd-N.b-1)は肥料に適用する。ただし、石灰窒素は適用範囲から除く。

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。この方法の性能は備考 6 に示す。

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(Gd-N)及びグアニル尿素性窒素(GU-N)が同時に測定できる(備考 5 参照)。

## (2) 試薬 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) リン酸二水素カリウム: JIS K 9007 に規定する特級又は同等の品質のもの。
- c) リン酸: JIS K 9005 に規定する特級又は同等の品質のもの。
- d) ジシアンジアミド性窒素標準液(Dd-N 2 mg/mL)<sup>(1)</sup>: ジシアンジアミド[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>]<sup>(2)</sup> 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ン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<sup>(3)</sup>を共栓遠心沈殿管<sup>(4)</sup> 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<sup>(5)</sup>、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<sup>(6)</sup>、共栓遠心沈殿管<sup>(4)</sup> 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<sup>(5)</sup>、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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$ ～10  $\mu\text{m}$ )
- 2) **カラム槽温度:** 40  $^{\circ}\text{C}$
- 3) **溶離液<sup>(1)</sup>:** 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  $\mu\text{m}$  以下)でろ過する。
- 4) **流量:** 0.6 mL/min
- 5) **注入量:** 10  $\mu\text{L}$
- 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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{L}$  を HPLC に注入し、波長 190 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク高さを求める。
- 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 のピーク高さとの検量線を作成する。

## c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 10  $\mu\text{L}$  を b) 1) と同様に操作する。
- 2) ピーク高さ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 (Gd-N) 及びグアニル尿素性窒素標準液 (GU-N) の同時測定が可能である。その場合は、5.10.a 備考 5 を参照のこと。

**備考 6.** 真度の評価のため、アセトアルデヒド縮合尿素肥料、化成肥料、配合肥料、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料各 1 銘柄を用いて添加回収試験を実施した結果、3 % (質量分率)、1.5 % (質量分率) 及び 0.3 % (質量分率) の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 96.3 %~96.3 %、94.5 %~99.7 % 及び 88.9 %~100.6 % であった。

精度の評価のため、配合肥料、化成肥料及び家庭園芸用複合肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.01 % (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 $T^{1)}$	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r^{4)}$ (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r^{5)}$ (%)	$s_{I(T)}^{6)}$ (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{I(T)}^{7)}$ (%)
配合肥料	5	3.03	0.02	0.5	0.02	0.5
化成肥料	5	1.45	0.01	0.9	0.02	1.6
家庭園芸用複合肥料	5	0.145	0.001	0.9	0.003	2.3

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数 ( $T$ )  $\times$  併行試験数 (2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

表2 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 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_R$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_R$ <sup>7)</sup> (%)
化成肥料1	10	0.0464	0.0023	5.0	0.0148	31.9
化成肥料2	12	0.206	0.011	5.1	0.031	15.2
化成肥料3	12	1.69	0.05	2.8	0.12	7.0
化成肥料4	10	2.76	0.07	2.6	0.12	4.4

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

(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。

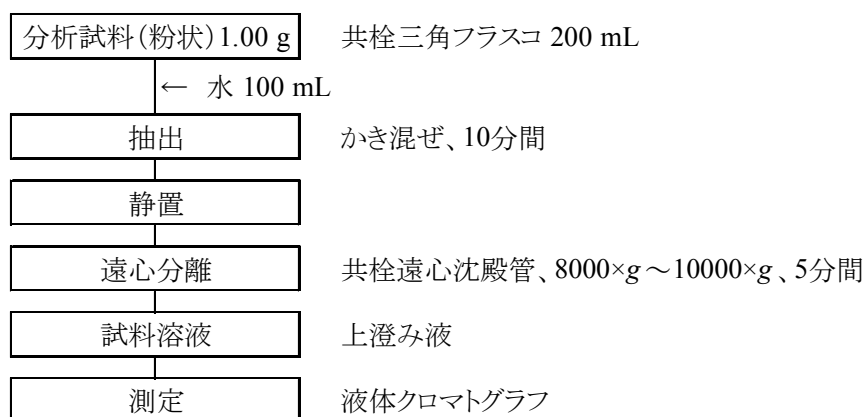


図1 肥料中のジシアンジアミド性窒素試験法のフローシート(抽出操作(4.1.1)及び測定)

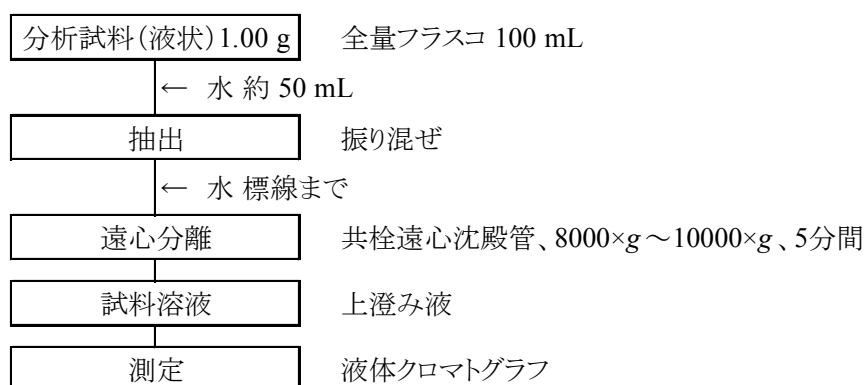
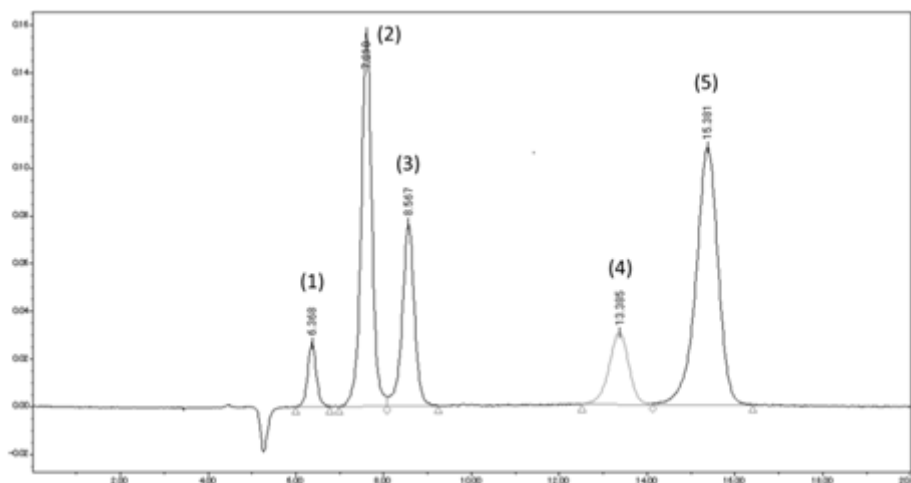


図2 肥料中のジシアンジアミド性窒素試験法のフローシート(抽出操作(4.1.2)及び測定)

**参考** ジシアンジアミド性窒素の検量線用標準液のクロマトグラムを次に示す。



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

ピーク名

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

HPLC の測定条件

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

その他の条件は(4.2) a) HPLC 測定条件の例示のとおり

## 6.2 塩素

### 6.2.a イオンクロマトグラフ法

#### (1) 概要

この試験法(記号: 6.2.a-2017、Cl.a-1)は硫酸加里、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<sup>(1)</sup>: 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<sup>-</sup> 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<sup>-</sup> 1000 mg/L)。
- g) 塩化物イオン標準液 (Cl<sup>-</sup> 100 µg/mL): 塩化物イオン標準液 (Cl<sup>-</sup> 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<sup>-</sup> 5 µg/mL ~ 50 µg/mL): 塩化物イオン標準液 (Cl<sup>-</sup> 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<sup>-</sup> 1 µg/mL ~ 2 µg/mL): 検量線用塩化物イオン標準液 (Cl<sup>-</sup> 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<sup>(2)</sup>。
- 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<sup>(2)(3)</sup>。

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<sup>-</sup> 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  $\mu\text{m}$  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<sup>(4)</sup>。  
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<sup>(5)</sup>。
- 2) **カラム槽**: カラム槽温度を 40  $^{\circ}\text{C}$  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  $\mu\text{m}$  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  $1700 \times g$  で約 5 分間遠心分離し<sup>(6)</sup>、上澄み液を抽出液とする。
- e) 抽出液の一定量をとり、水で正確に 20 倍希釈する<sup>(7)</sup>。
- f) メンブレンフィルター(孔径 0.45  $\mu\text{m}$  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  $1700 \times g$  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  $\mu\text{m}$ )
- 2) **カラム槽温度**: 40  $^{\circ}\text{C}$
- 3) **溶離液**: (2j)により調製したもの。
- 4) **流量**: 0.8 mL/min
- 5) **注入量**: 20  $\mu\text{L}$
- 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との検量線を作成する。  
検量線の作成は、試料の測定時に行う。

**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 % (質量分率) ~ 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ブ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 % (質量分率) ~ 13.4 % (質量分率) 及び 1.8 % (質量分率) ~ 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、ノンサブレッサー法では 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 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r^{4)}$ (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r^{5)}$ (%)	$s_{1(T)}^{6)}$ (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{1(T)}^{7)}$ (%)
＜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。

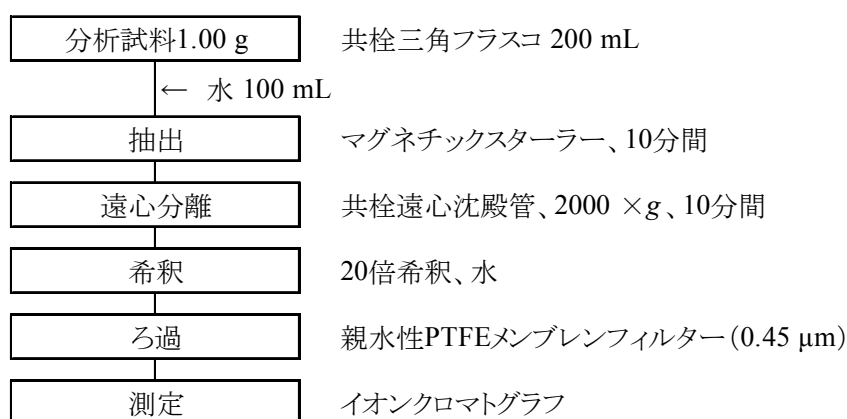
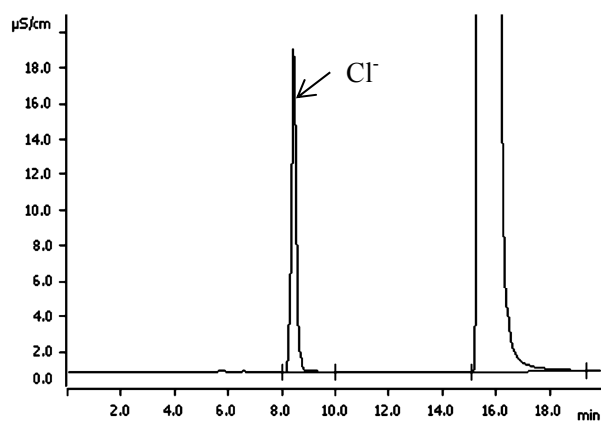


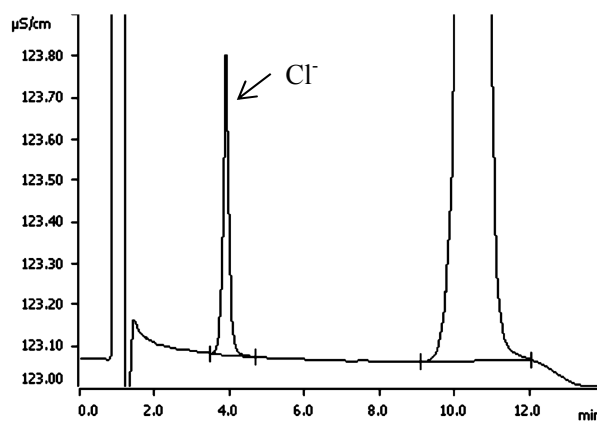
図 肥料中の塩素試験法フローシート



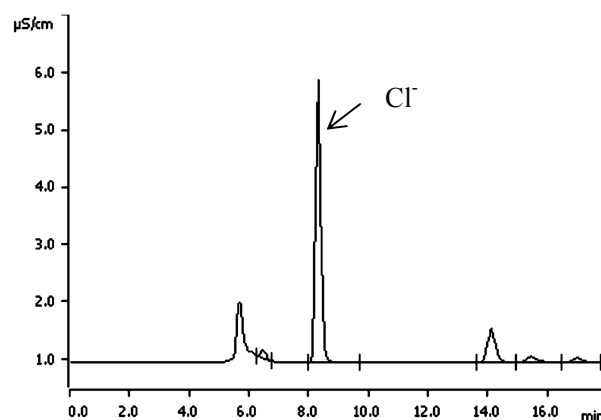
参考 試料溶液(硫酸加里苦土及び魚かす粉末)の IC クロマトグラムを次に示す。



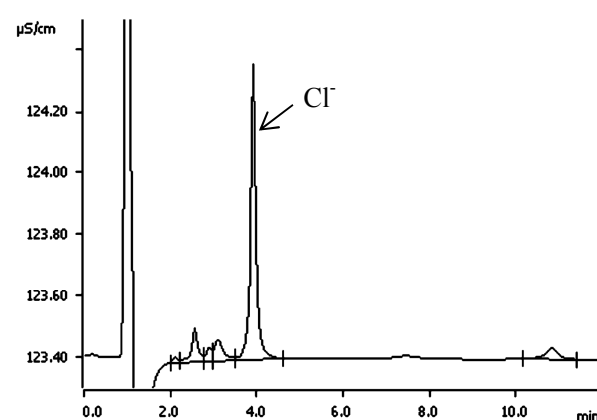
(A) 硫酸加里苦土のクロマトグラム  
(サプレッサー法)



(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<sup>-</sup>))

## 6.2.b 硝酸銀法

## (1) 概要

この試験法(記号: 6.2.b-2017、C1.b-1)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(HNO<sub>3</sub> 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<sup>(1)</sup>: 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<sup>(1)</sup>。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)<sup>(1)</sup>: 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。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の塩素 (\% (質量分率))} \\ & = V_4 \times C \times f \times (35.45) / W_2 \times (100/1000) \times (V_5 / V_6) \\ & = V_4 \times f \times (35.45/25) / W_2 \end{aligned}$$

$V_4$ : 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。

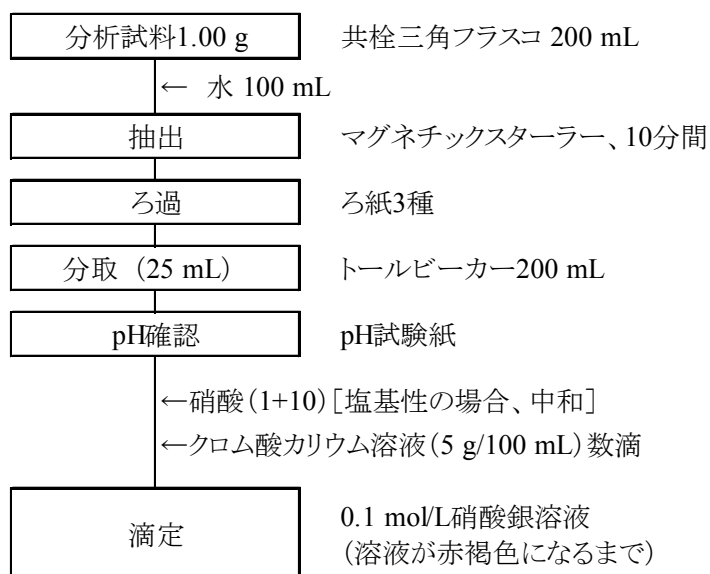


図 硫酸加里等中の塩素試験法フローシート