

4.10 銅

4.10.1 銅全量

4.10.1.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type C であり、その記号は 4.10.1.a-2017 又は T-Cu.a-1 とする。

分析試料を灰化－塩酸煮沸又は灰化－王水分解で前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、銅による原子吸光を波長 324.8 nm で測定し、分析試料中の銅全量(T-Cu)を求める。なお、この試験法の性能は備考 8 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級(HNO₃ 60 % (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- d) 銅標準液(Cu 100 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 100 µg/mL)。
- e) 検量線用銅標準液(Cu 0.5 µg/mL～5 µg/mL)⁽¹⁾: 銅標準液(Cu 100 µg/mL)の 2.5 mL～25 mL を 500 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用空試験液⁽¹⁾: e)の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)の銅標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用銅標準液を調製することもできる。

備考 2. (4.1.2)h)の操作で得られた試料溶液をカドミウム、ニッケル、クロム又は鉛の測定に供する場合、(2)の塩酸及び硝酸は有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬を用いる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置でバックグラウンド補正⁽²⁾機能を有するもの。
 - 1) 光源部: 銅中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
 - 2) ガス: フレーム加熱用ガス
 - ① 燃料ガス: アセチレン
 - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気
- b) 電気炉: 450 °C±5 °C 又は 550 °C±5 °C に調節できるもの。
- c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

注(2) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 灰化－塩酸煮沸

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽³⁾。
- c) 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる⁽³⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、塩酸約 10 mL を徐々に加え、更に水を加えて 20 mL とする。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱し、約 5 分間煮沸する。
- f) 冷却した後、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる。
- g) 標線まで水を加える。
- h) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(3) 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 550 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

備考 3. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1.1) b)～c) の操作を実施しなくてもよい。

備考 4. (4.1.1) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.2) 灰化－王水分解

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽⁴⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる⁽⁴⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽⁵⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL～50 mL⁽⁶⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、水で 100 mL～200 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(4) 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(5) 時計皿を外してもかまわない。

(6) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、h) の操作で 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 5. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1.2) b)～c) の操作を実施しなくてもよい。

備考 6. (4.1.2) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

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

分析線波長：324.8 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用銅標準液及び検量線用空試験液をフレーム中に噴霧し、波長 324.8 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用銅標準液及び検量線用空試験液の銅濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液⁽⁷⁾を b) 1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 検量線から銅量を求め、分析試料中の銅全量(T-Cu)を算出する。

注(7) 試料溶液中の銅濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、一定量を塩酸(1+23)で希釈する。

備考 7. 空試験溶液を c) 1)と同様に操作し、空試験溶液中の銅量を求め、分析試料中の銅濃度を補正してもよい。

備考 8. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、銅全量(T-Cu)として0.15%(質量分率)及び0.03%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ100.4%及び99.6%であった。

肥料認証標準物質値付けのための共同試験成績について3段枝分かれ分散分析を用いて解析し、併行精度、中間精度及び室間再現精度を算出した結果を表1に示す。

なお、この試験法の定量下限は、4 mg/kg 程度と推定された。

表1 肥料認証標準物質の銅全量の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準 物質の名称	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ mg/kg	s_r ³⁾ mg/kg	RSD_r ⁴⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁵⁾ mg/kg	$RSD_{I(T)}$ ⁶⁾ (%)	s_R ⁷⁾ mg/kg	RSD_R ⁸⁾ (%)
FAMIC-C-12	11(1)	583	9.6	1.6	11	1.9	22	3.8

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

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.254~255，養賢堂，東京（1988）
- 2) 加藤公栄，義本将之，白井裕治：汚泥肥料，たい肥及び有機質肥料中の主要な成分等の試験法の系統化，肥料研究報告，**3**，107~116（2010）
- 3) 阿部進，須永善行：銅試験法の性能調査 —フレーム原子吸光法—，肥料研究報告，**6**，165~173（2013）

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

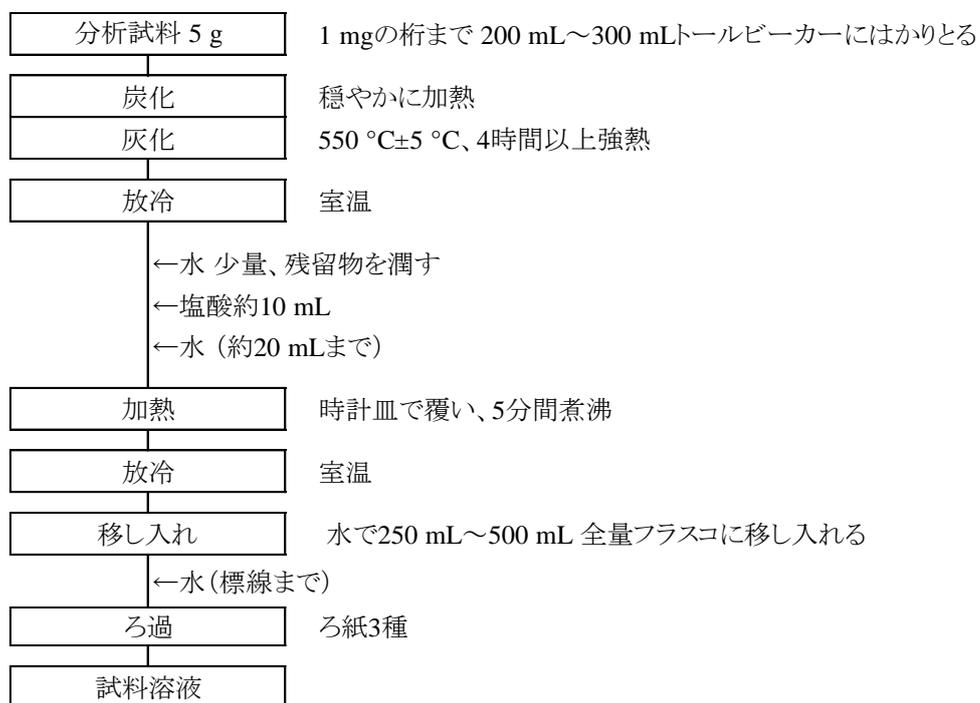


図1-1 肥料中の銅全量試験法フローシート (灰化-塩酸煮沸操作(4.1.1))

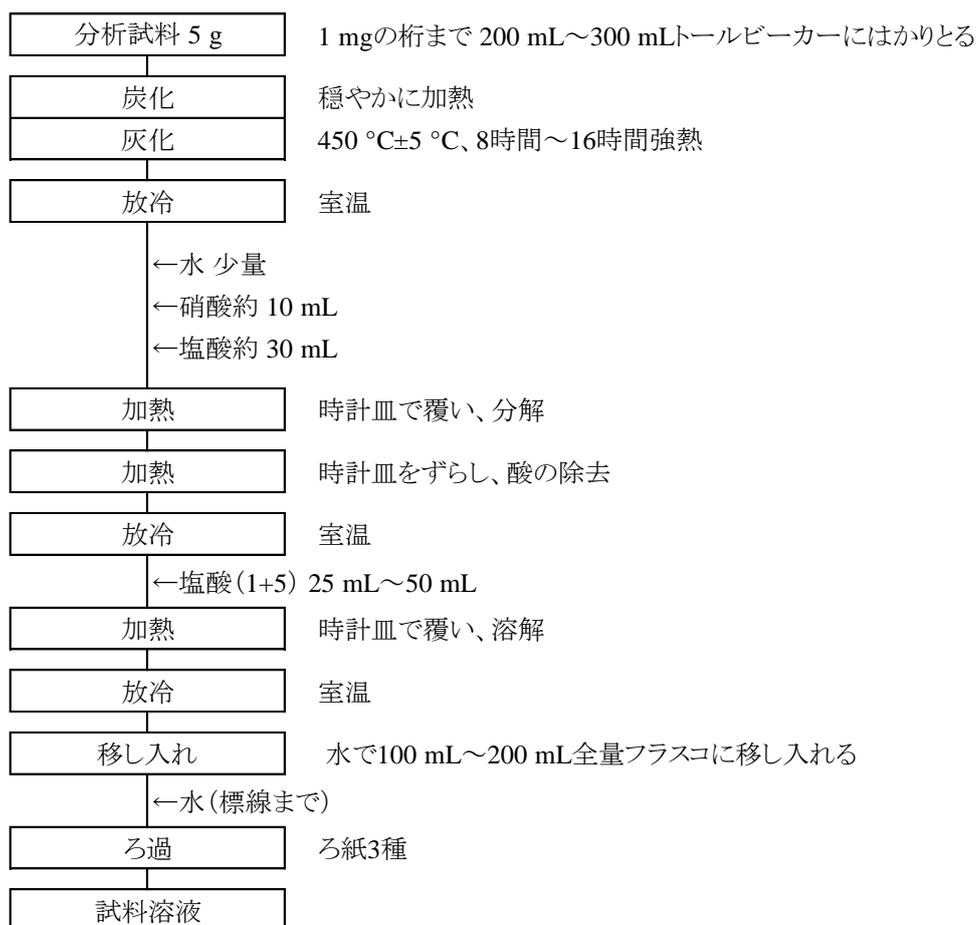


図1-2 肥料中の銅全量試験法フローシート(灰化-王水分解操作(4.1.2))

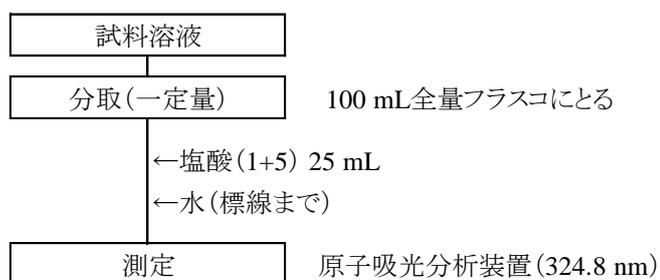


図2 肥料中の銅全量試験法フローシート(測定操作)

4.10.1.b ICP 発光分光分析法(標準添加法)

(1) 概要

この試験法は汚泥肥料等に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.10.1.b-2017 又は T-Cu.b-1 とする。

分析試料を灰化-王水分解で前処理した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、銅による発光を波長 324.754 nm で測定し、分析試料中の銅全量(T-Cu)を求める。なお、この試験法の性能は備考 7 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) 銅標準液(Cu 100 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 100 µg/mL)。
- e) 銅標準液(Cu 25 µg/mL)⁽¹⁾: 銅標準液(Cu 100 µg/mL)一定量を塩酸(1+23)で希釈し、銅標準液(Cu 25 µg/mL)を調製する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)の銅標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用銅標準液を調製することもできる。

備考 2. ICP-OES は任意の波長において得られる指示値が、光の観測方式(横方向及び軸方向)や分光器の種類によって変動するため、使用する機器に適した検量線の濃度範囲が異なる。よって事前に使用する機器に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製するとよい。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
 - 1) ガス: 純度 99.5 % (体積分率) 以上のアルゴンガス
- b) 電気炉: 450 °C±5 °C に調節できるもの。
- c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL~300 mL トールビーカーに入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽²⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間~16 時間強熱して灰化させる⁽²⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽³⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL~50 mL⁽⁴⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

- h)** 放冷後、水で 100 mL～200 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- i)** 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b)**～**h)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(2) 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(3) 時計皿を外してもかまわない。

(4) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、**h)** の操作で 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 3. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1)**b)**～**c)** の操作を実施しなくてもよい。

備考 4. (4.1) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

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

a) ICP 発光分光分析装置の測定条件 ICP 発光分光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。
分析線波長：324.754 nm

b) 検量線の作成及び試料の測定

- 1) 試料溶液 5 mL をそれぞれ 3 個の 10 mL 全量フラスコにとる。
- 2) 銅標準液(25 µg/mL) 2 mL 及び 4 mL を 1) の全量フラスコに加え、更に塩酸(1+23)を標線まで加えて標準添加法の試料溶液とする。
- 3) 1) の残りの全量フラスコに、塩酸(1+23)を標線まで加えて標準液無添加の試料溶液とする。
- 4) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液を誘導プラズマ中に噴霧し、波長 324.754 nm の指示値を読み取る。
- 5) 空試験溶液 5 mL を 10 mL 全量フラスコにとり、3)～4)と同様に操作して指示値を読み取り、各試料溶液で得たの指示値を補正する。
- 6) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液について、添加した銅濃度と補正した指示値との検量線を作成する。
- 7) 検量線の切片から銅量を求め、分析試料中の銅全量(T-Cu)を算出する。

備考 5. 空試験溶液を **b) 1)～b) 4)** 及び **b) 6)～b) 7)** と同様に操作し、空試験溶液中の銅量を求め、分析試料中の銅全量(T-Cu)を補正してもよい。

備考 6. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.9.1.b **備考 6** を参照のこと。

備考 7. 真度の評価のため、汚泥肥料(49 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(x_i : 12.0 mg/kg～1400 mg/kg)及びフレーム原子吸光法の測定値(y_i)を比較した結果、回帰式は $y = -5.5 + 1.062x$ であり、その相関係数(r)は 0.997 であった。下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、混合汚泥肥料、焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料各 1 点について、3 点併行で測定して得られた併行精度は、相対標準偏差で 0.6%～1.8%である。

なお、この試験法の定量下限は 3 mg/kg 程度と推定された。

参考文献

- 1) 恵智正宏, 井上智江, 田淵 恵, 野村哲也: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 銅及び亜鉛の同時測定 -ICP 発光分光分析装置の適用-, 肥料研究報告, 4, 30~35 (2011)

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

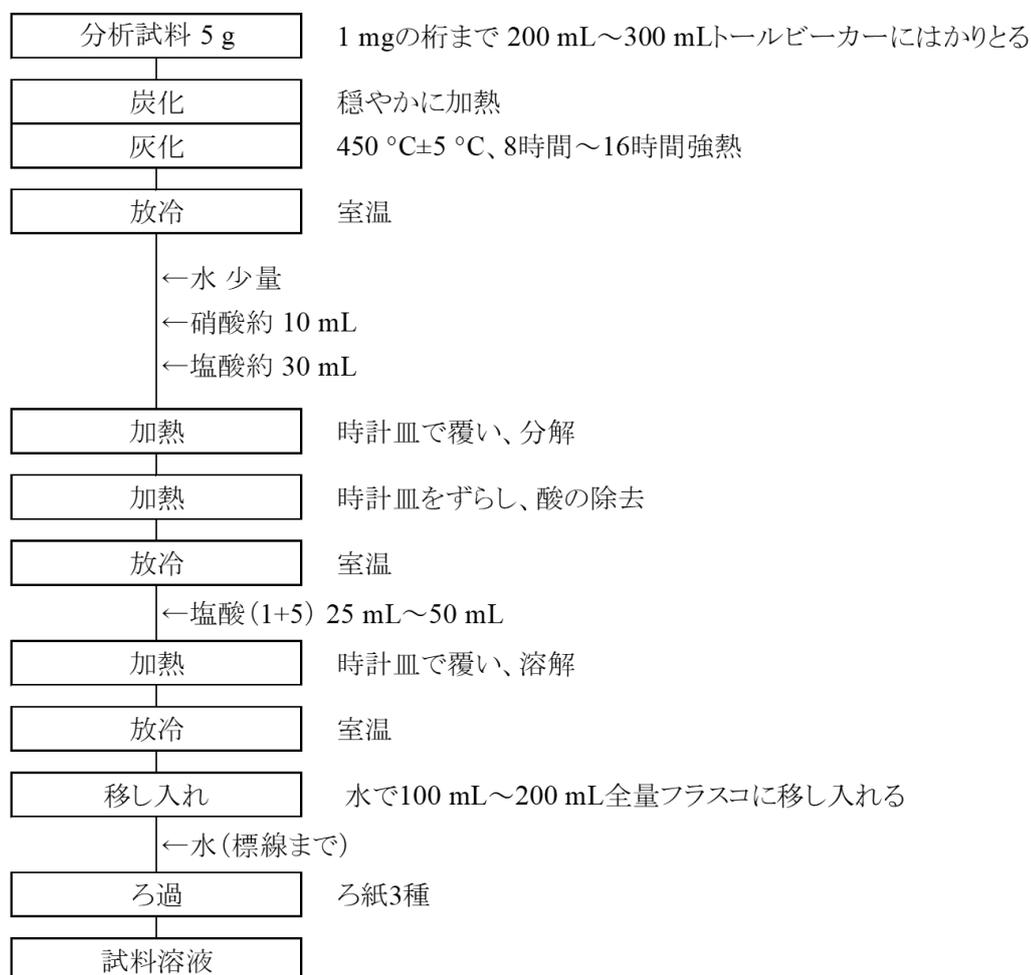


図1 肥料中の銅全量試験法フローシート(抽出操作)

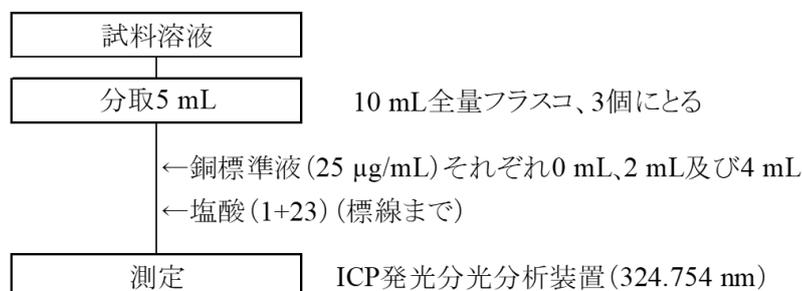


図2 肥料中の銅全量試験法フローシート(測定操作)

4.10.1.c ICP 発光分光分析法(内標準法)

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.10.1.c-2024 又は T-Cu.c-1 とする。

分析試料を灰化－王水分解で前処理し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、銅(324.754 nm)及び内標準(金(242.795 nm))のそれぞれの波長における指示値を測定し、内標準法を用いて分析試料中の銅濃度(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 A4 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) 金標準液(Au 1000 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな金標準液(Au 1000 µg/mL)、又はこれと同等な高純度金標準液(Au 1000 µg/mL)。
- e) 内標準用金標準液(Au 10 µg/mL)⁽¹⁾: 金標準液(Au 1000 µg/mL)の 1 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸(1+5)25 mL を加え、標線まで水を加える。
- f) 銅標準液(Cu 1000 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 1000 µg/mL)。
- g) 銅標準液(Cu 100 µg/mL)⁽¹⁾: 銅標準液(Cu 1000 µg/mL)を水で希釈し、銅標準液(Cu 100 µg/mL)を調製する。
- h) 検量線用銅標準液(Cu 1 µg/mL～10 µg/mL)⁽¹⁾: 銅標準液(Cu 100 µg/mL)の 1 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、塩酸(1+5)25 mL を加え、標線まで水を加える。
- i) 検量線用銅標準液(Cu 0.05 µg/mL～0.5 µg/mL)⁽¹⁾: 銅標準液(Cu 5 µg/mL)の 1 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- j) 検量線用空試験液⁽¹⁾: i)の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. 金標準液(10 µg/mL)を調製する際にイッテルビウム標準液(Yb 1000 µg/mL)1 mL を加えて混合した溶液(Au 及び Yb 各 10 µg/mL)を用いてもよい。

備考 2. 銅標準液(Cu 100 µg/mL)に換えて、混合標準液(XSTC-22、Al、B、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Sb、Si、Ti、V 及び Zn を各 100 µg/mL 含有、SPEX 社製)を用いて検量線用銅標準液を調製することもできる。

備考 3. ICP-OES は任意の波長において得られる指示値が、光の観測方式(横方向及び軸方向)や分光器によって変動するため、使用する機器に適した検量線の濃度範囲が異なる。よって事前に使用する機器に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製するとよい。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K0116 に規定する ICP 発光分光分析装置。
- b) ガス: 純度 99.5%(体積分率)以上のアルゴンガス

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽²⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる⁽²⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽³⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 50 mL を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、水で 200 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする⁽⁴⁾。

注(2) 炭化及び灰化操作例：室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(3) 時計皿を外してもかまわない。

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

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

備考 5. **(4.1)** の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

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

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

観測方向：横方向

Cu 分析線波長：324.754 nm

Au 分析線波長：242.795 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 10 mL を 20 mL 全量フラスコにとり、内標準液 1 mL を加えた後標線まで塩酸(1+23)を加える。調製した溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し⁽⁵⁾、銅と金のそれぞれの分析線波長における指示値の比を読み取る。
- 2) 銅の濃度と指示値の比で検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) **b) 1)**と同様に操作して指示値の比を読み取る。
- 2) 検量線から銅濃度を求め、分析試料中の銅濃度(Cu)を算出する。

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

備考 6. 汚泥肥料(15 点)、化成肥料(4 点)、牛ふん堆肥(1 点)、発酵鶏糞(1 点)、魚かす(1 点)、かに殻(1 点)、過りん酸石灰(1 点)、鉍さいけい酸質肥料(1 点)、熔成りん肥(1 点)、けいそう土焼成粒(1 点)、

バーミキュライト(1点)、ベントナイト(1点)、木炭(1点)を用いて本法の分析値(y_i : 5.8 mg/kg~1177 mg/kg)とフレーム原子吸光法の分析値(x_i)を比較した結果、その相関係数(r)は0.999であった。

汚泥肥料及び化成肥料を用いた日を変えての繰り返し分析の結果について一元配置分散分析を用いて解析し、併行精度及び中間精度を推定した結果を表1に示す。また、この試験法の定量下限は5 mg/kg程度と推定された。

なお、これらの結果は、試料溶液と内標準溶液を体積比10:1で混合し、ICP-OESの観測方向が横方向かつシーケンシャル形分光器を使用した場合のものである。

表1 銅全量の日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (mg/kg)	併行精度		中間精度	
			$s_r^{3)}$ (mg/kg)	$RSD_r^{4)}$ (%)	$s_{I(T)}^{5)}$ (mg/kg)	$RSD_{I(T)}^{6)}$ (%)
汚泥肥料	5	732	23	3.2	30	4.1
化成肥料	5	6.23	0.21	3.3	0.48	7.7

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(日数(T)×併行数(2))

3) 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

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

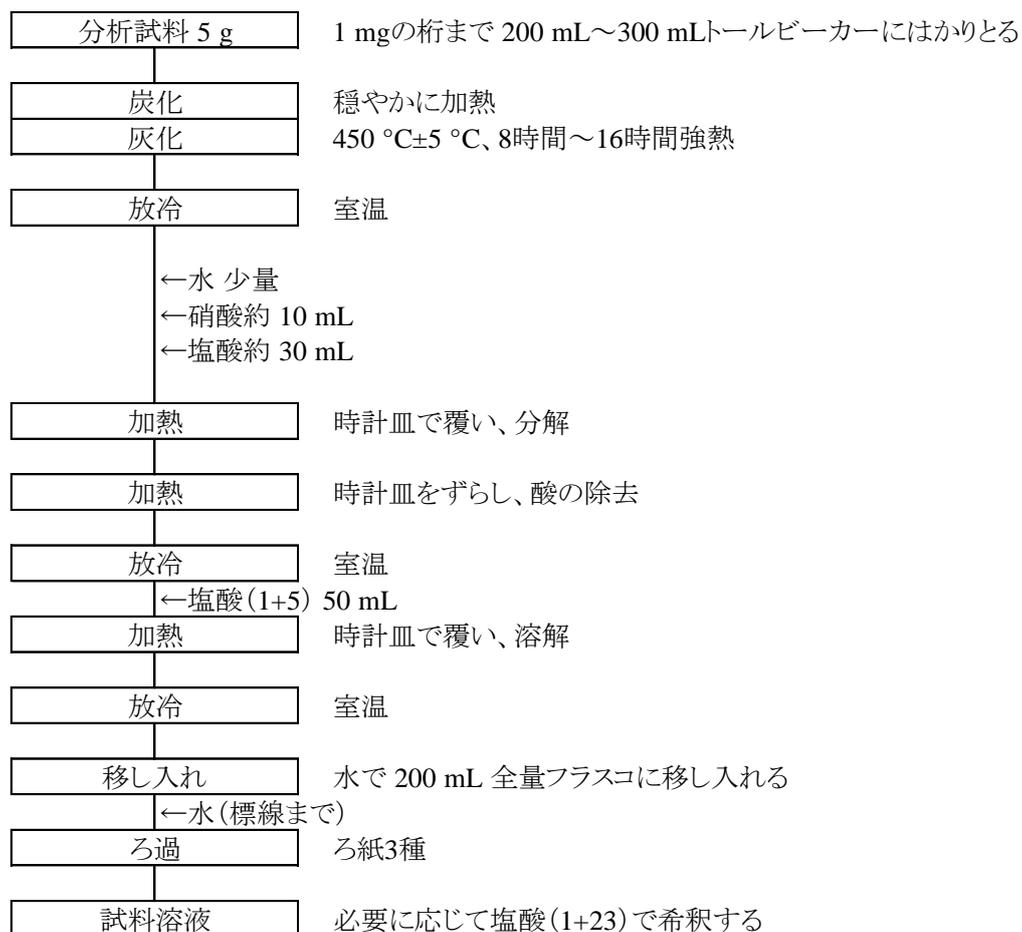


図1 肥料中の銅全量試験法のフローシート(抽出操作)

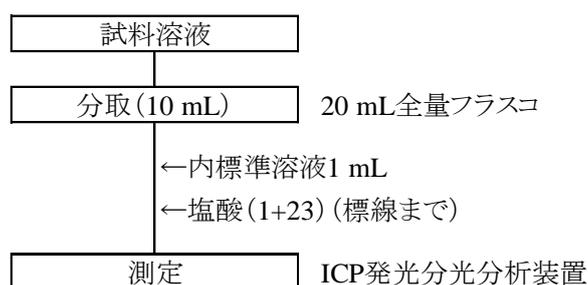


図2 肥料中の銅全量試験法のフローシート(測定操作)

4.10.2 水溶性銅

4.10.2.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は効果発現促進材として銅量を表示する肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.10.2.a-2017 又は W-Cu.a-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、銅による原子吸光を波長 324.8 nm で測定し、分析試料中の水溶性銅(W-Cu)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) 銅標準液(Cu 100 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 100 µg/mL)。
- d) 検量線用銅標準液(Cu 0.5 µg/mL~5 µg/mL)⁽¹⁾: 銅標準液(Cu 100 µg/mL)の 2.5 mL~25 mL を 500 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- e) 検量線用空試験液⁽¹⁾: d)の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)の銅標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用銅標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 上下転倒式回転振り混ぜ機: 250 mL~500 mL 全量フラスコを毎分 30 回転~40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
- b) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置でバックグラウンド補正⁽²⁾機能を有するもの。
 - 1) 光源部: 銅中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
 - 2) ガス: フレーム加熱用ガス
 - ① 燃料ガス: アセチレン
 - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気

注(2) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、500 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 水約 400 mL を加え、毎分 30 回転~40 回転で約 30 分間振り混ぜる。

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

備考 2. (4.1.1) a) の操作で、分析試料 2.5 g をはかりとり、250 mL 全量フラスコに入れても良い。その場合は b) の操作で水約 200 mL を加える。

備考 3. (4.1.1) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g⁽³⁾ を 1 mg の桁まではかりとり、100 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(3) 家庭園芸用肥料などで銅含有量が低い場合は、分析試料の採取量を 10 g とする。

備考 4. (4.1.2) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

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

- a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：324.8 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用銅標準液及び検量線用空試験液をフレーム中に噴霧し、波長 324.8 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用銅標準液及び検量線用空試験液の銅濃度と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(Cuとして0.05 mg～0.5 mg相当量)を100 mL全量フラスコにとる。
- 2) 塩酸(1+5)約25 mLを加え、標線まで水を加える。
- 3) b) 1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線から銅量を求め、分析試料中の水溶性銅(W-Cu)を算出する。

備考 5. 真度の評価のため、調製試料(固形)を用いて回収試験を実施した結果、水溶性銅(W-Cu)として10%(質量分率)、1%(質量分率)及び0.03%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ100.7%、99.4%及び102.6%であった。また、調製試料(液状)を用いて回収試験を実施した結果、水溶性銅として1%(質量分率)、0.05%(質量分率)、20 mg/kgの含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ98.8%、99.3%及び101.4%であった。

液状肥料の抽出の精度の評価のため、液状複合肥料及び液体微量要素複合肥料を用いた日を変えての分析結果について、一元配置分散分析を用いて解析し、併行精度及び中間精度を算出した結果を表1に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で10 mg/kg及び液状肥料で3 mg/kg程度と推定された。

表1 水溶性銅の日を変えた試験成績の解析結果(液状肥料)

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

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(日数(*T*)×併行数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.254~255, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 阿部進, 須永善行：銅試験法の性能調査 —フレーム原子吸光法—, 肥料研究報告, **6**, 165~173 (2013)
- 3) 川口伸司：液状肥料中の水溶性成分の簡易抽出方法, 肥料研究報告, **9**, 10~20 (2016)

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

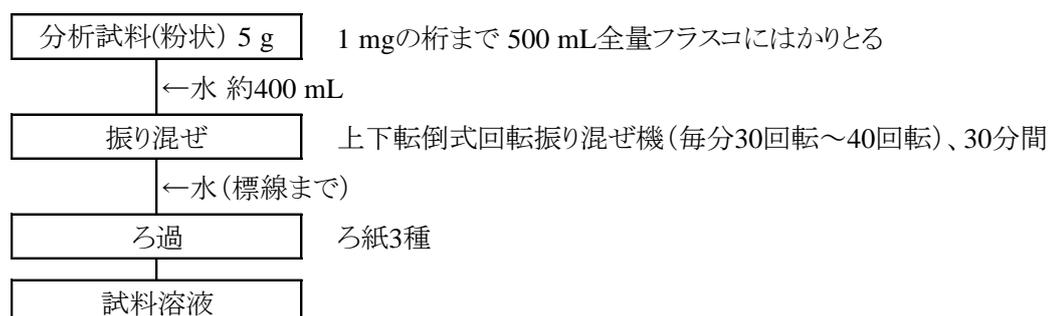


図1-1 肥料中の水溶性銅試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

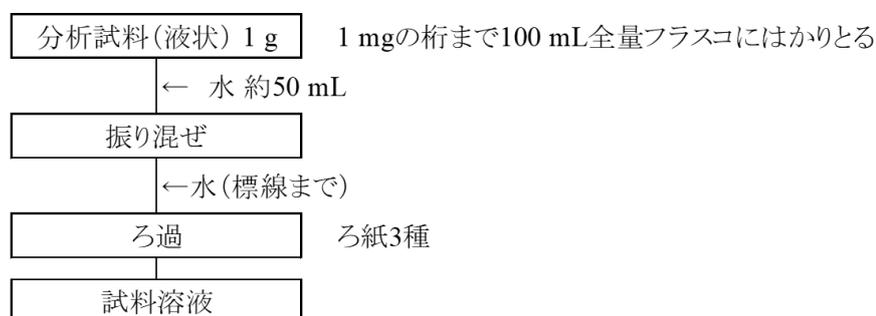


図1-2 肥料中の水溶性銅試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

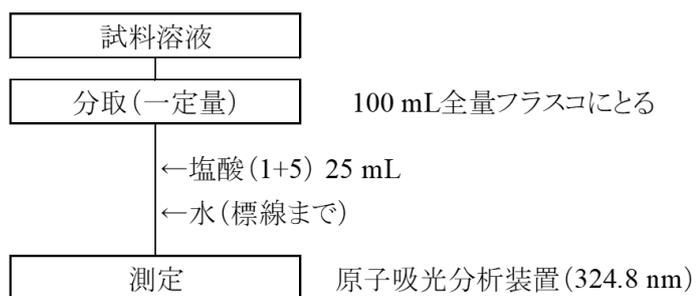


図2 肥料中の水溶性銅試験法フローシート(測定操作)

4.10.2.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は液状複合肥料、液体微量元素複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.10.2.b -2017 又は W-Cu.b-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、銅を波長 327.396 nm 等で測定して水溶性銅(W-Cu)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 銅標準液(Cu 1000 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 1000 µg/mL)。
- d) 銅標準液(Cu 100 µg/mL)⁽¹⁾: 銅標準液(Cu 1000 µg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- e) 検量線用銅標準液(Cu 1 µg/mL~20 µg/mL)⁽¹⁾: 銅標準液(Cu 100 µg/mL)の 1 mL~20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用銅標準液(Cu 0.1 µg/mL~1 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用銅標準液(Cu 10 µg/mL)の 1 mL~10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- g) 検量線用空試験液⁽¹⁾: d)、e)及びf)の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)の銅標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 10 000 µg/mL)を用いて検量線用銅標準液を調製することもできる。

備考 2. ICP-OES は任意の波長において得られる指示値が、光の観測方式(横方向及び軸方向)や分光器の種類によって変動するため、使用する機器に適した検量線の濃度範囲が異なる。よって事前に使用する機器に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製するとよい。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
 - 1) ガス: 純度 99.5 % (体積分率) 以上のアルゴンガス

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1 g⁽²⁾を 1 mg の桁まではかりとり、100 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜ、更に標線まで水を加える。
- c) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(2) 家庭園芸用肥料などで銅含有量が低い場合は、分析試料の採取量を 10 g とする。

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

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

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

分析線波長：327.396 nm、224.700 nm 又は 324.754 nm⁽³⁾

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用銅標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、分析線波長の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用銅標準液及び検量線用空試験液の銅濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液の一定量(Cuとして0.01 mg～2 mg相当量)を100 mL全量フラスコにとる。
- 2) 塩酸(1+5)25 mLを加え、標線まで水を加える。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線から銅量を求め、分析試料中の水溶性銅(W-Cu)を算出する。

注(3) 224.700 nm 又は 324.754 nm を用いることもできる。ただし、327.396 nm とは得られる発光強度が異なるため、事前に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製すること。

備考 4. ICP 発光分光分析法では多元素同時測定が可能である。その場合は、附属書 C1 表 1 の測定条件を参考に検量線用標準液を調製し、(4.2) b)～c)と同様に操作し、得られた各元素濃度の測定値に換算係数を乗じて分析試料中の各主成分量を算出する。

備考 5. 真度の評価のため、液状肥料(12点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 0.009 82 % (質量分率)～0.0819 % (質量分率))及びフレイム原子吸光法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.0006 + 0.966x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。また、液状複合肥料 1 銘柄及び家庭園芸用複合肥料 1 銘柄を用いて、添加回収試験を行った結果、0.01 % (質量分率)及び 0.1 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 93.5 % 及び 95.3 % であった。

精度の評価のため、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料を用いた日を変えての分析結果について、一元配置分散分析を用いて解析し、併行精度及び中間精度を算出した結果を表 1 に示す。また、試験法の妥当性確認のために実施した共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.0005 % (質量分率)程度と推定された。

表1 水溶性銅の日を変えた試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度	
			s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
			(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
液状複合肥料	7	0.0643	0.0006	0.9	0.0011	1.7
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.009 76	0.000 06	0.6	0.000 33	3.4

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(日数(*T*)×併行数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

表2 水溶性銅試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

分析線波長 (nm)	試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
	調製試料(液状)2	11(1)	0.533	0.006	1.1	0.010	1.8
	調製試料(液状)3	11(1)	1.09	0.007	0.6	0.02	1.6
	調製試料(液状)4	11(1)	0.113	0.0005	0.4	0.005	4.1
	調製試料(液状)5	11(1)	0.0530	0.0005	1.0	0.0010	1.9
224.700	調製試料(液状)1	10(2)	2.12	0.01	0.7	0.03	1.2
	調製試料(液状)2	10(2)	0.535	0.005	1.0	0.008	1.4
	調製試料(液状)3	10(2)	1.09	0.006	0.6	0.01	1.0
	調製試料(液状)4	10(2)	0.111	0.0005	0.4	0.002	1.5
	調製試料(液状)5	10(2)	0.0527	0.0006	1.1	0.0008	1.5
324.754	調製試料(液状)1	12(0)	2.14	0.03	1.2	0.05	2.4
	調製試料(液状)2	11(1)	0.534	0.005	0.8	0.011	2.0
	調製試料(液状)3	11(1)	1.09	0.007	0.7	0.02	1.7
	調製試料(液状)4	11(1)	0.111	0.0011	1.0	0.002	1.8
	調製試料(液状)5	11(1)	0.0532	0.0004	0.8	0.0009	1.8

1) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)

2) 平均値(n =有効試験室数×試料数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 青山恵介: ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による液状肥料中の効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, **9**, 1~9 (2016)
- 2) 山西正将, 加藤まどか, 白井 裕治: ICP-OES 法による液状肥料中の有効成分の測定法の性能評価—室間共同試験成績—, 肥料研究報告, **13**, 123~145 (2020)

(5) 水溶性銅試験法フローシート 液状肥料中の水溶性銅試験法のフローシートを次に示す。

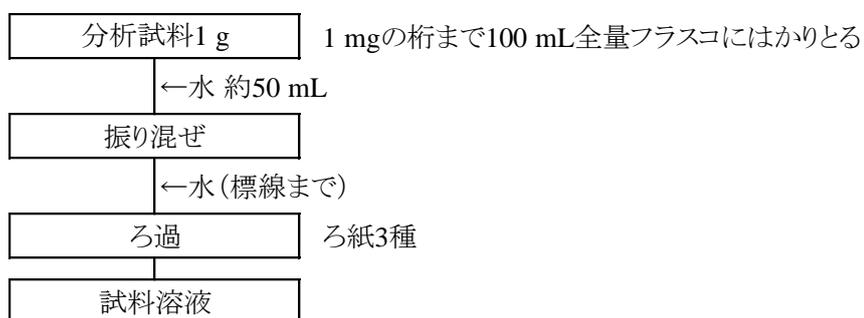


図1 液状肥料中の水溶性銅試験法フローシート (抽出操作)

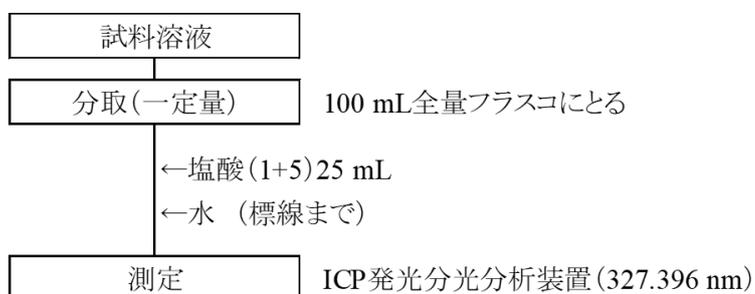


図2 液状肥料中の水溶性銅試験法フローシート (測定操作)