

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に加温した塩酸(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。

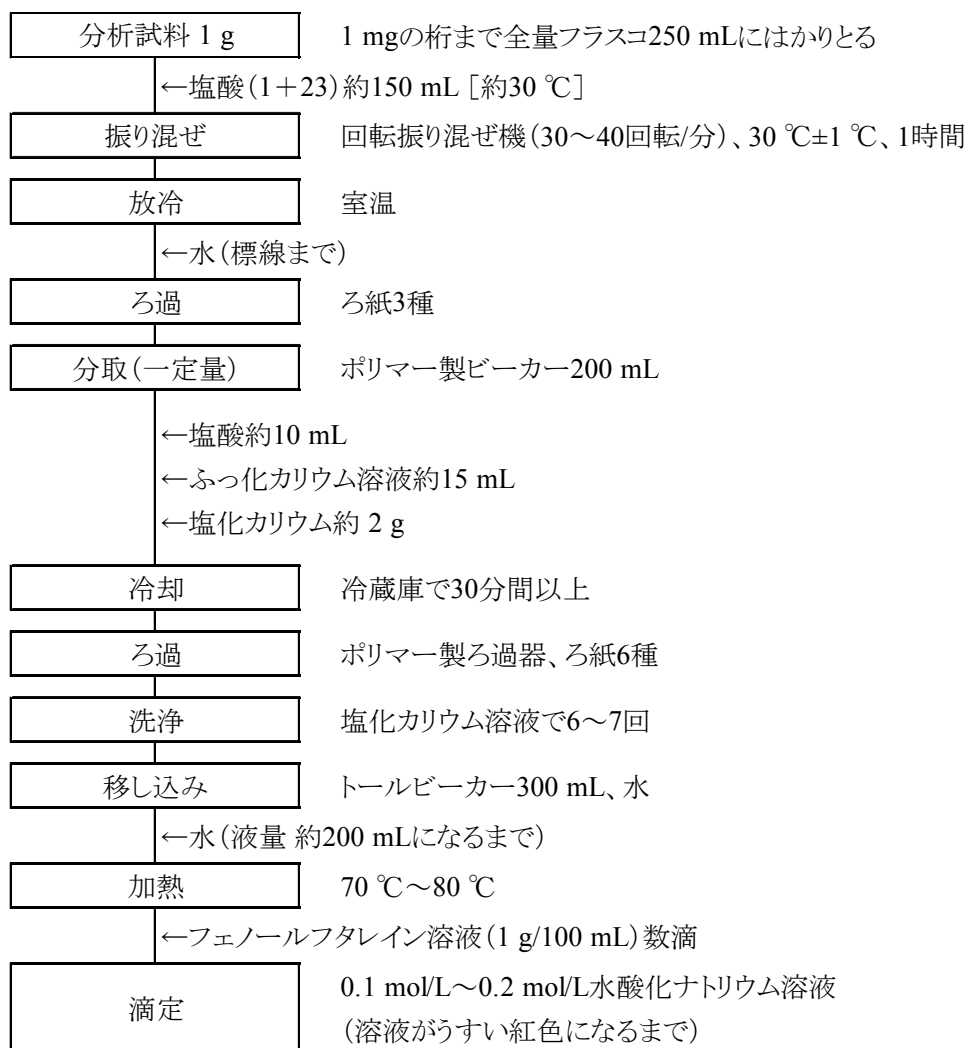


図 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート

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次に示す。

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、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。

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

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

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

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

V_5 : (4.1 c)における試料溶液の定容量(250 mL)

V_6 : (4.2 a)における試料溶液の分取量(mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

注(3) 試料溶液(1)及び試料溶液(2)の分取量は同じであること。

- (4) 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。

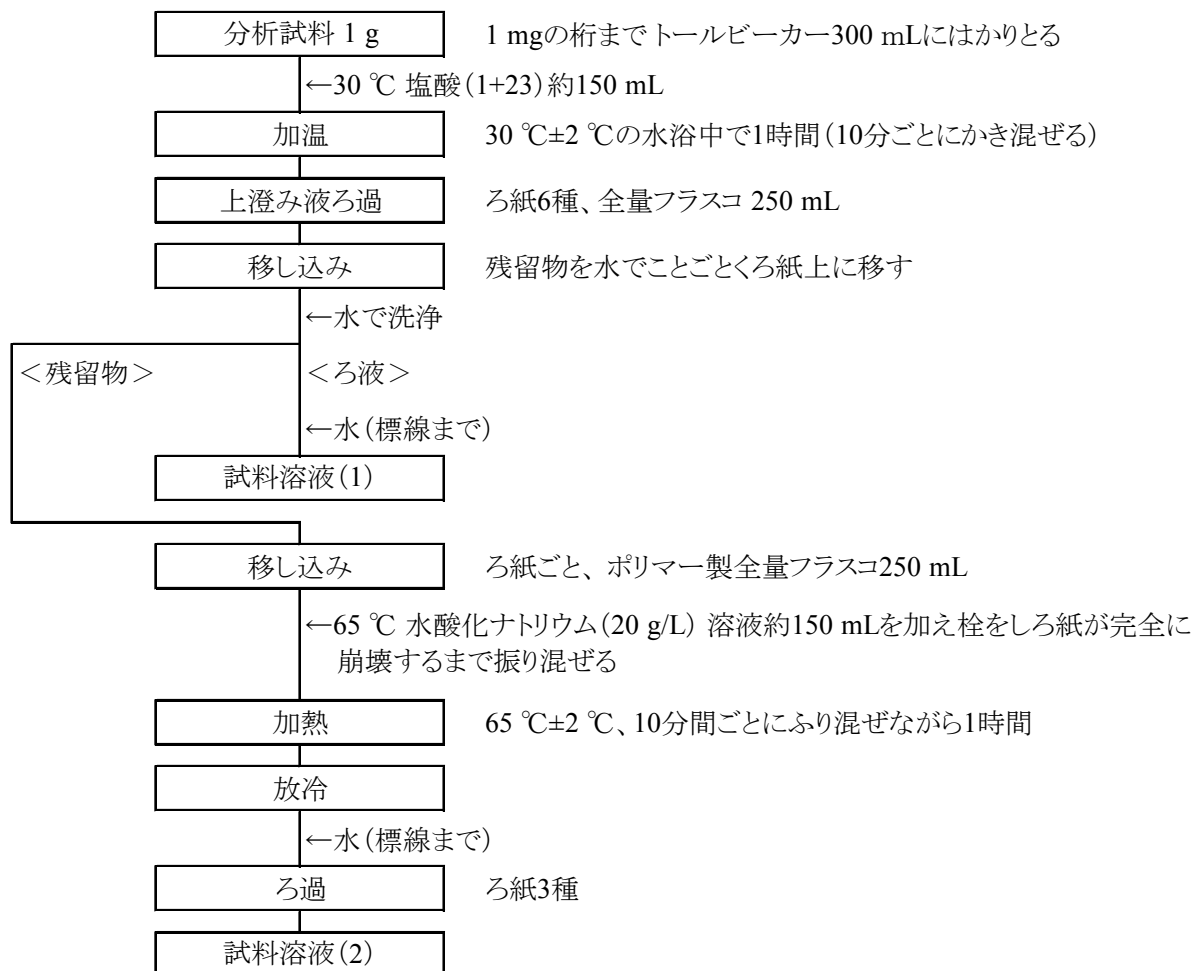


図 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(1)
(試料溶液の調製)

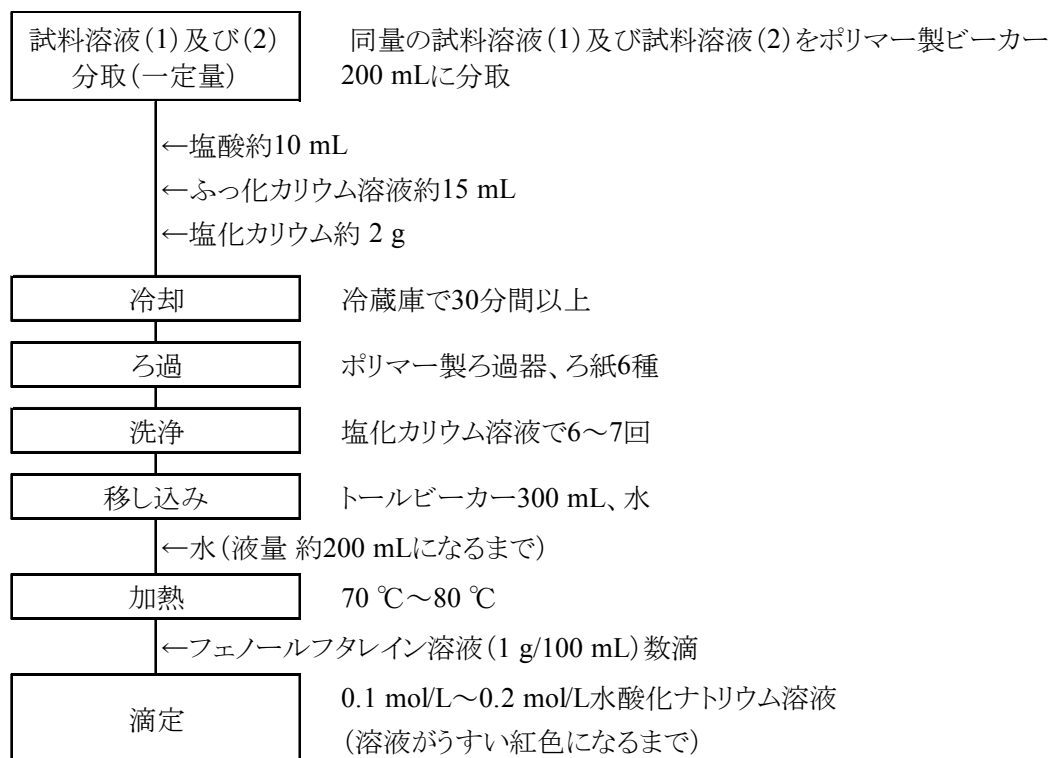


図 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(2)
(測定操作)

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。

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

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。

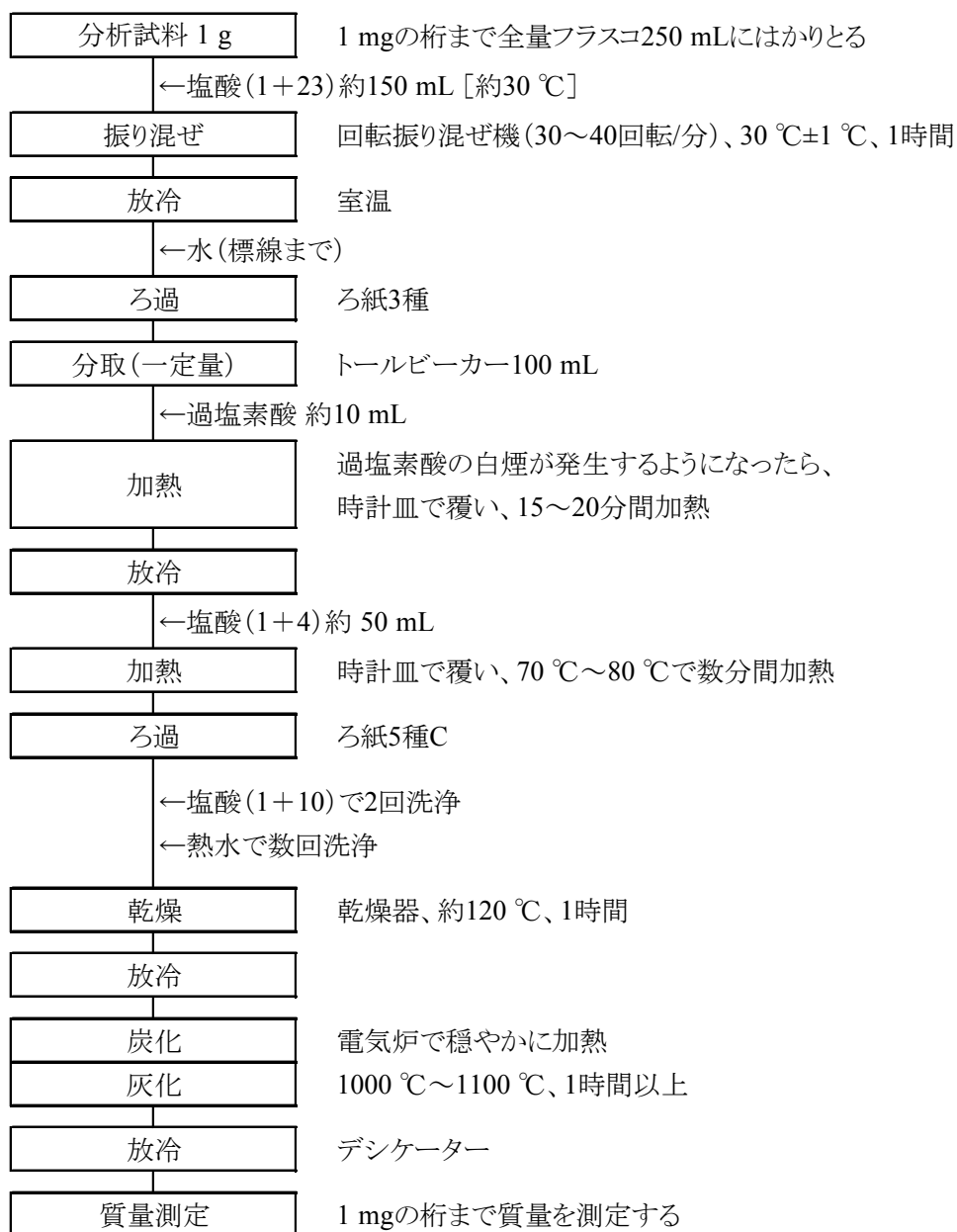


図 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート

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℃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。

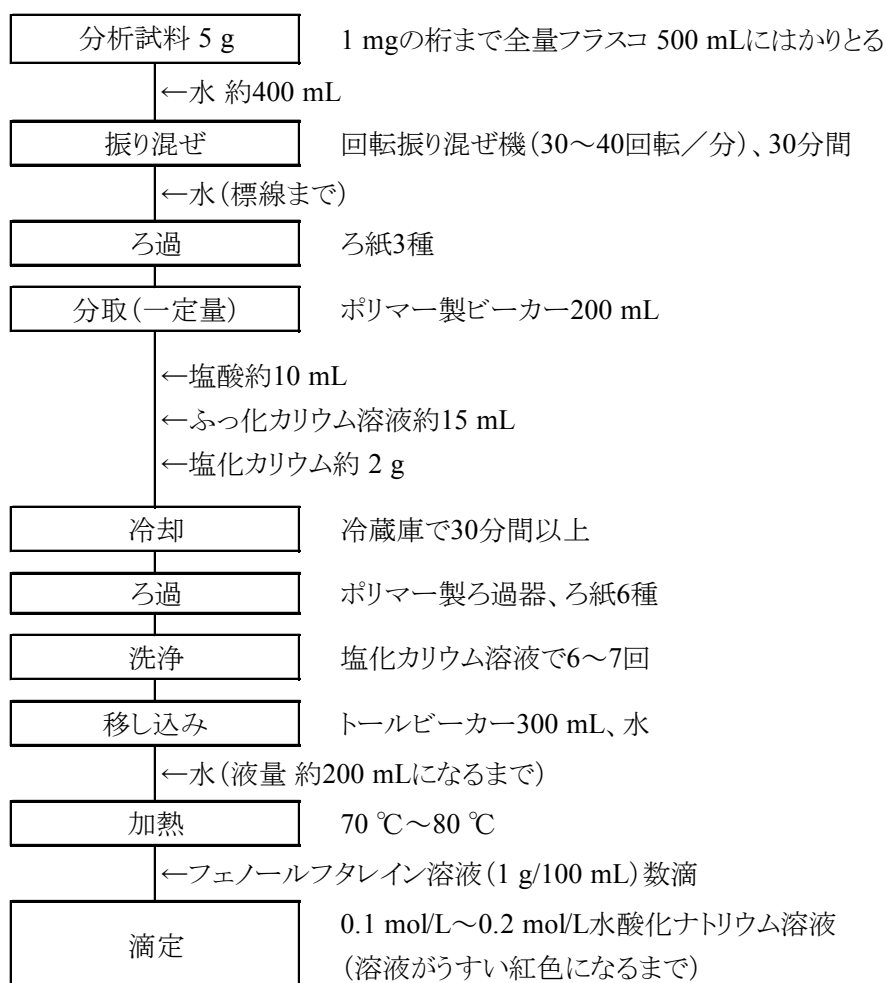


図 肥料中の水溶性けい酸試験法フローシート

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。

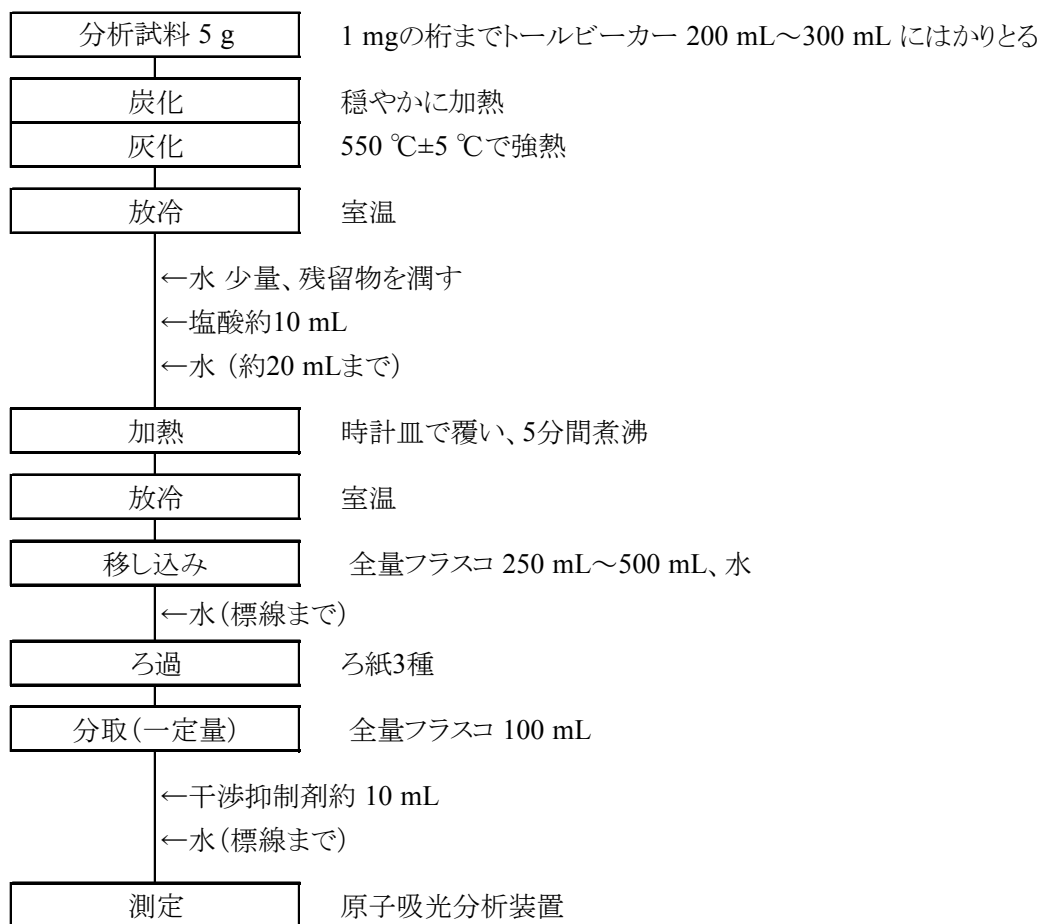


図1 肥料中の石灰全量試験法フローシート(1)
(灰化—塩酸煮沸による試料溶液の調製及び測定)

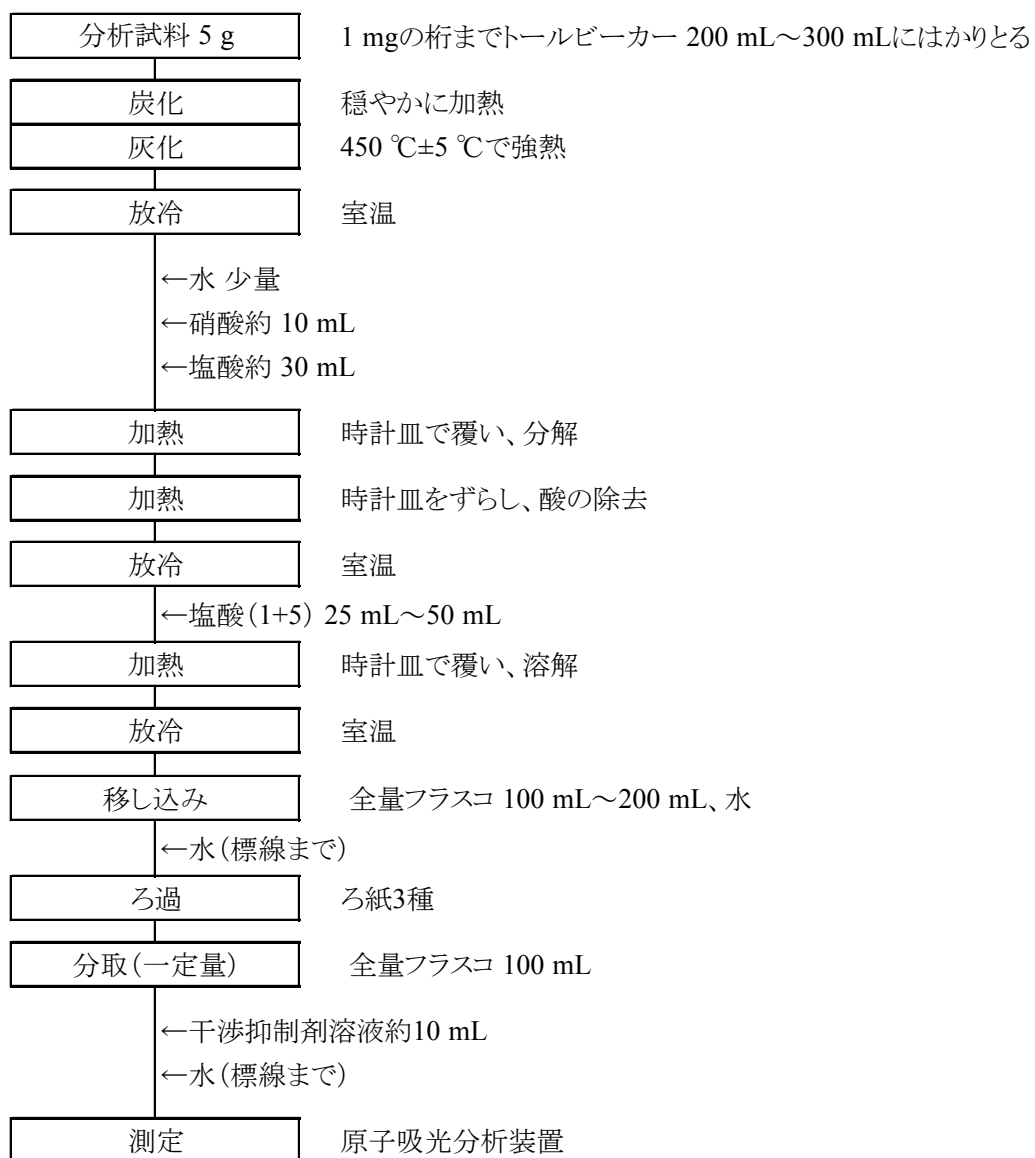


図2 肥料中の石灰全量試験法フローシート(2)
(灰化-王水分解による試料溶液の調製及び測定)

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。

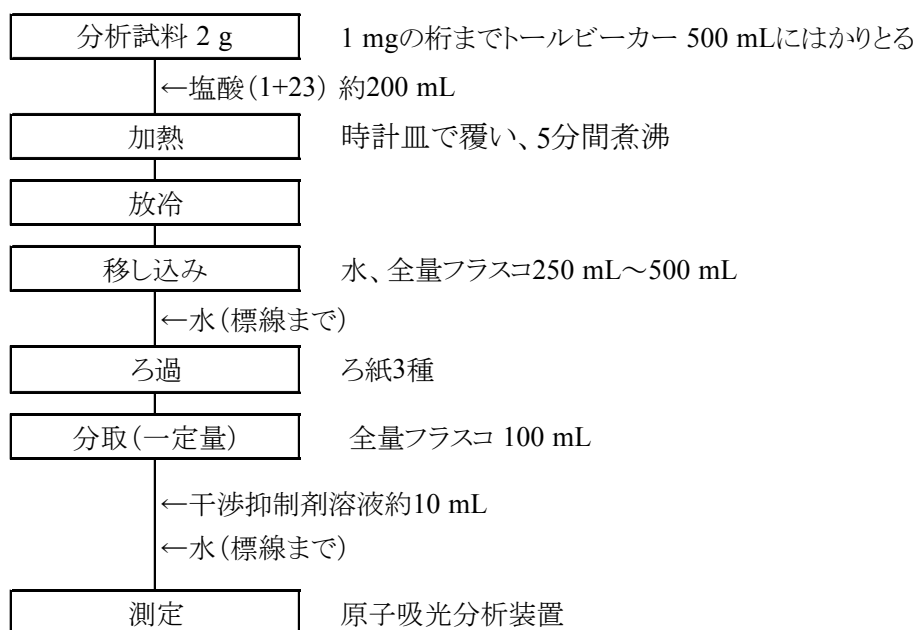


図 肥料中の可溶性石灰試験法フローシート

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 — フレーム原子吸光法 —, 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。

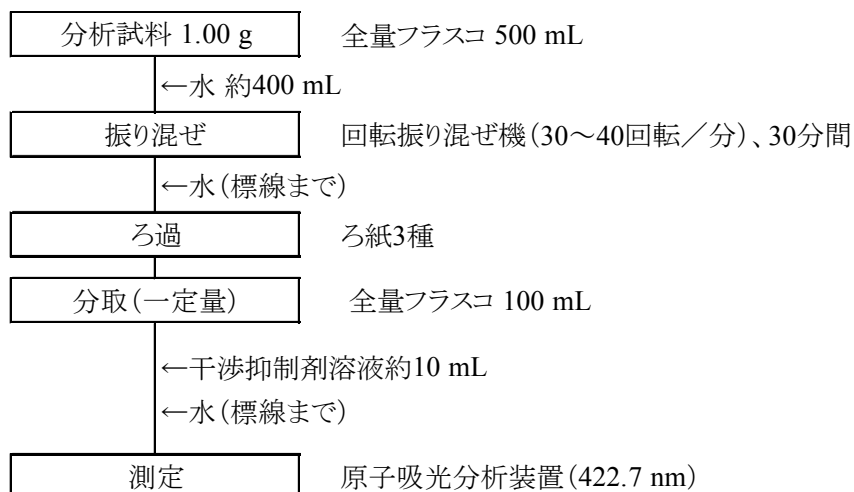


図 肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート

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 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。

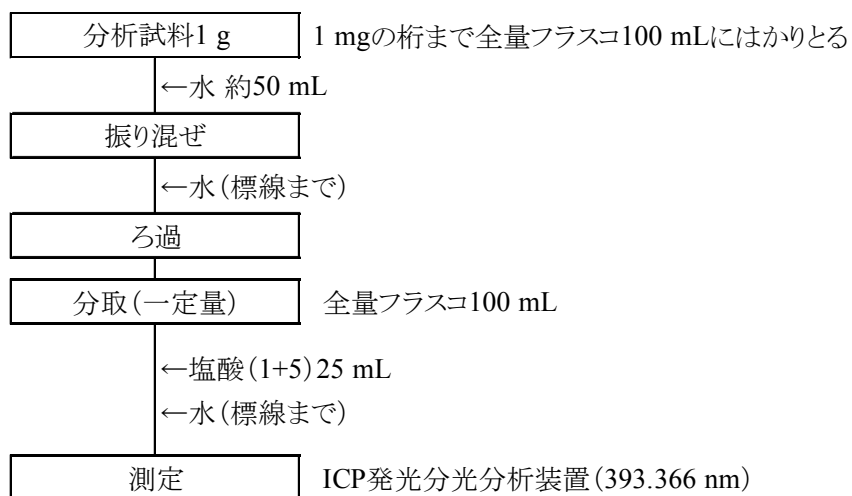


図 肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート

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。

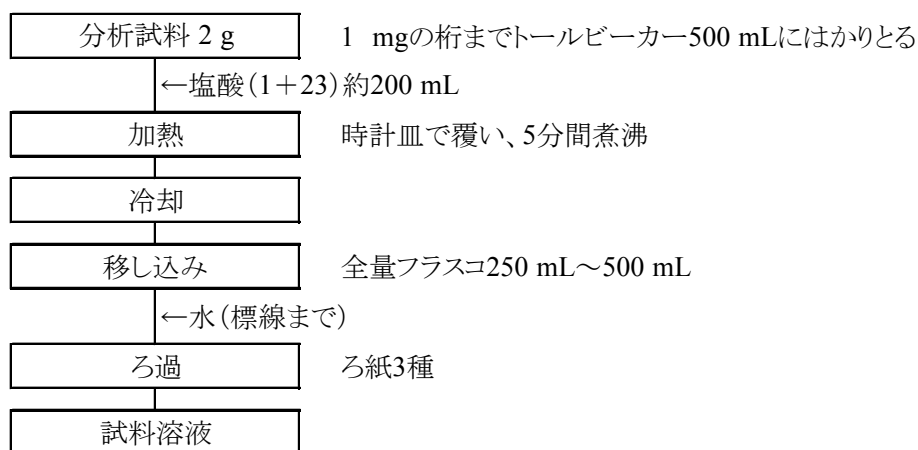


図 肥料中のアルカリ分試験法フローシート(1)
(試料溶液の調製)

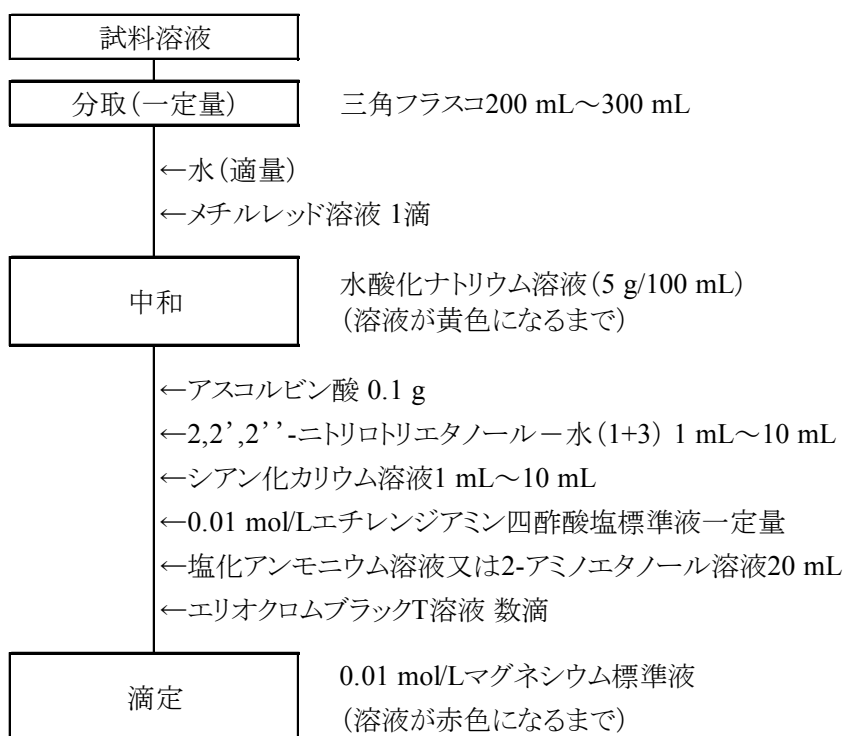


図 肥料中のアルカリ分試験法フローシート(2)
(測定(A)操作)

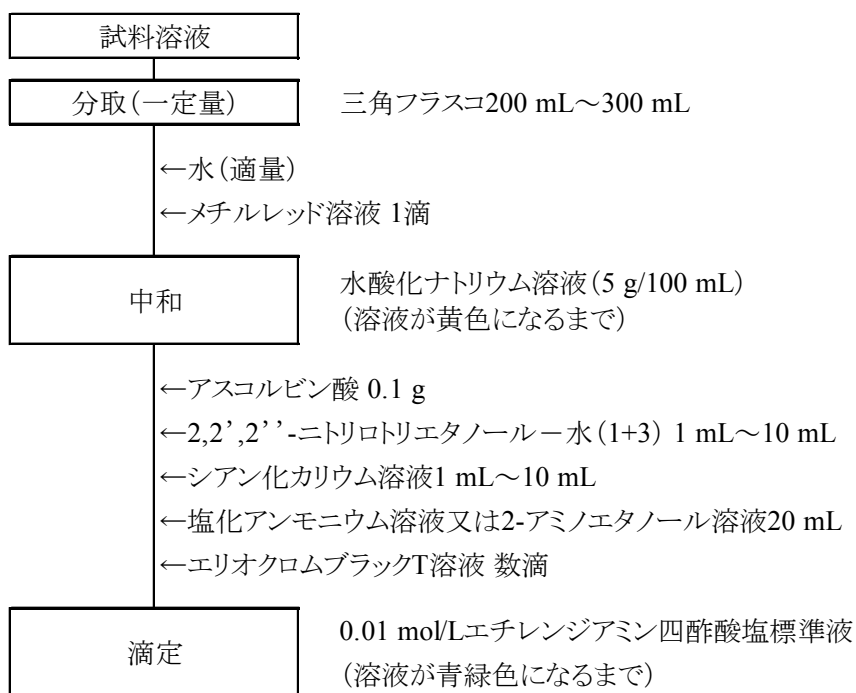


図 肥料中のアルカリ分試験法フローシート(3)
(測定(B)操作)

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。

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) 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。

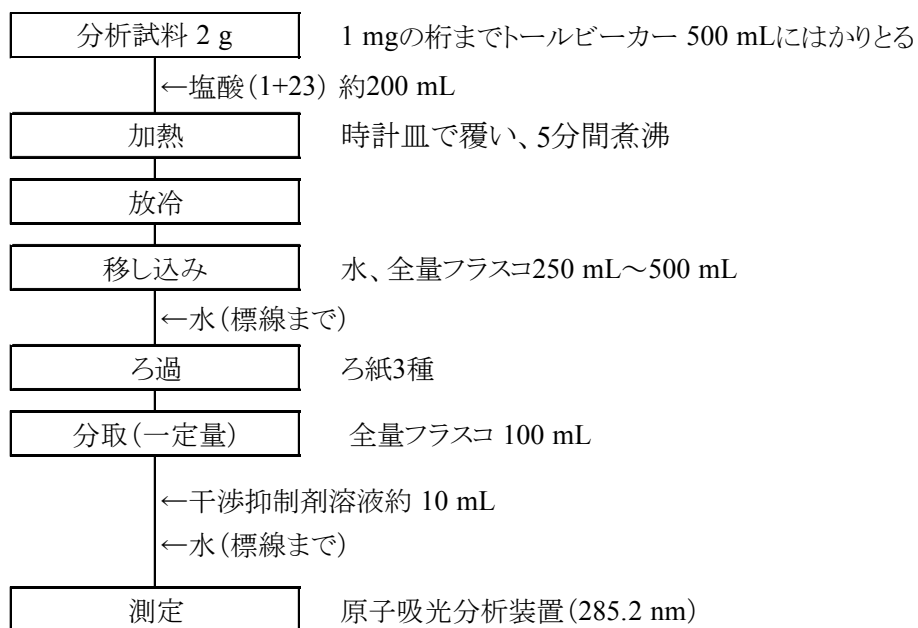


図 肥料中の可溶性苦土試験法フローシート

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⁾ (%) ³⁾	$NIQR$ ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_{rob} ⁵⁾ (%)
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。

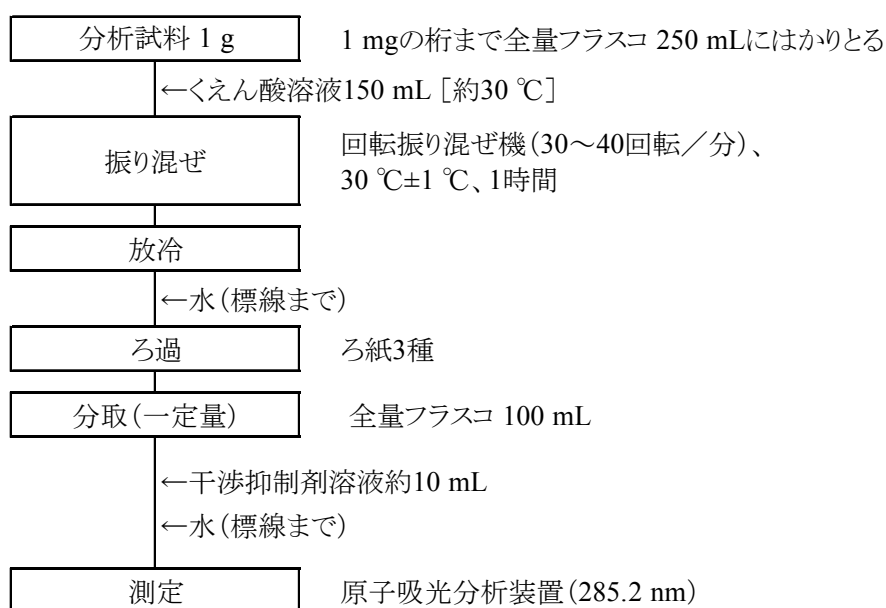


図 肥料中のく溶性苦土試験法フローシート

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。

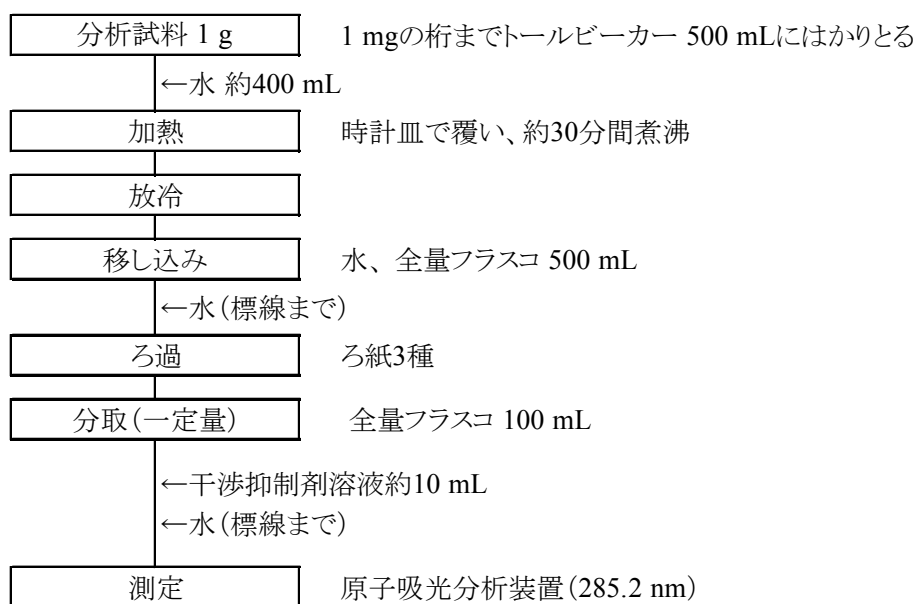


図 肥料中の水溶性苦土試験法フローシート

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。

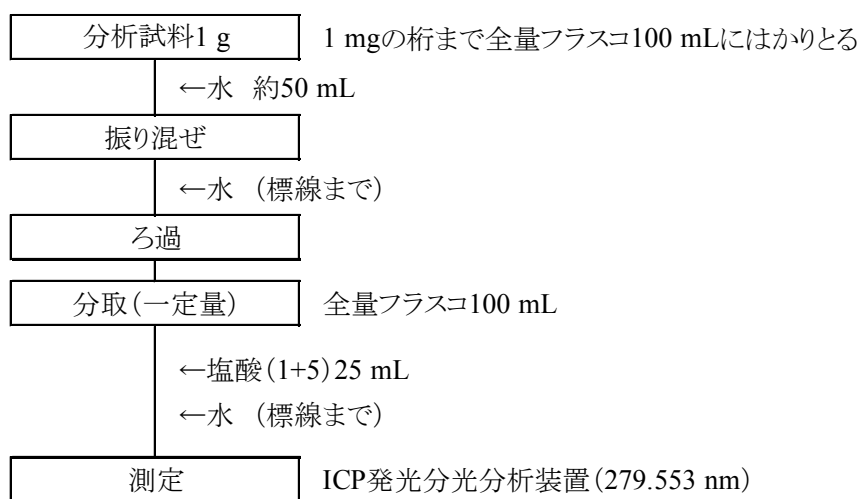


図 液状肥料中の水溶性苦土試験法フローシート

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

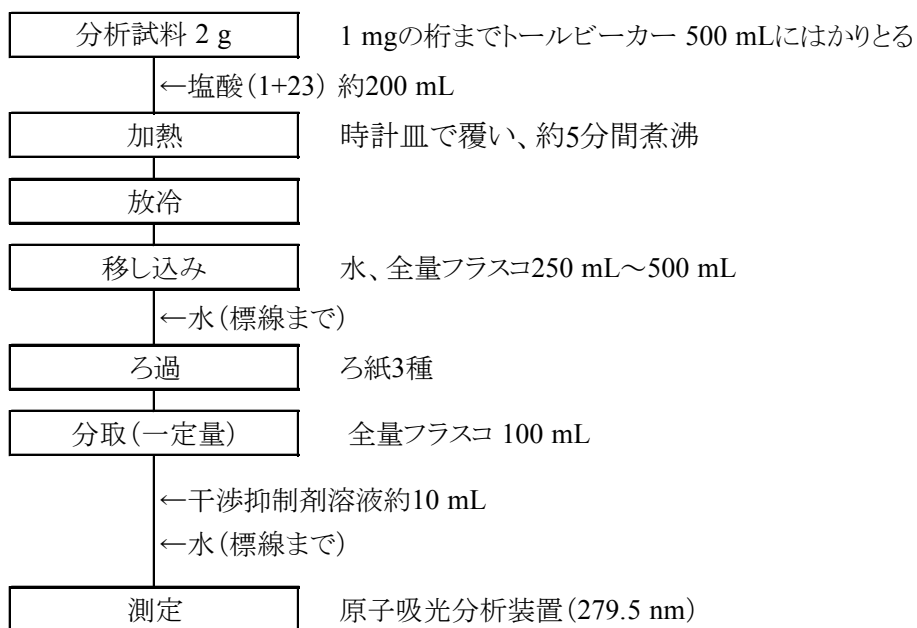


図 肥料中の可溶性マンガンを試験法フローシート

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⁾	$NIQR$ ⁴⁾	RSD_{rob} ⁵⁾
			(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)
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) く溶性マンガン試験法フローシート 肥料中のく溶性マンガン試験法のフローシートを次に示す。

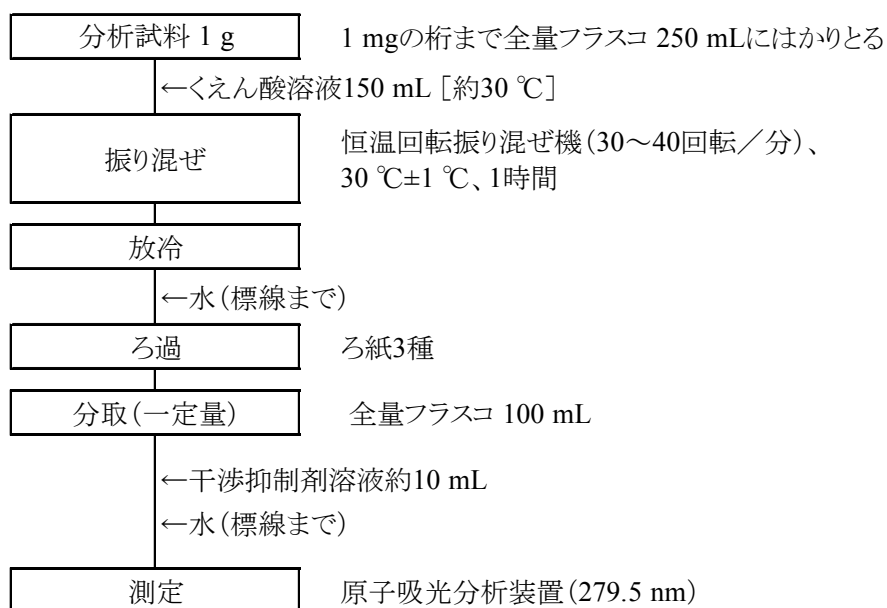


図 肥料中のく溶性マンガン試験法フローシート

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。

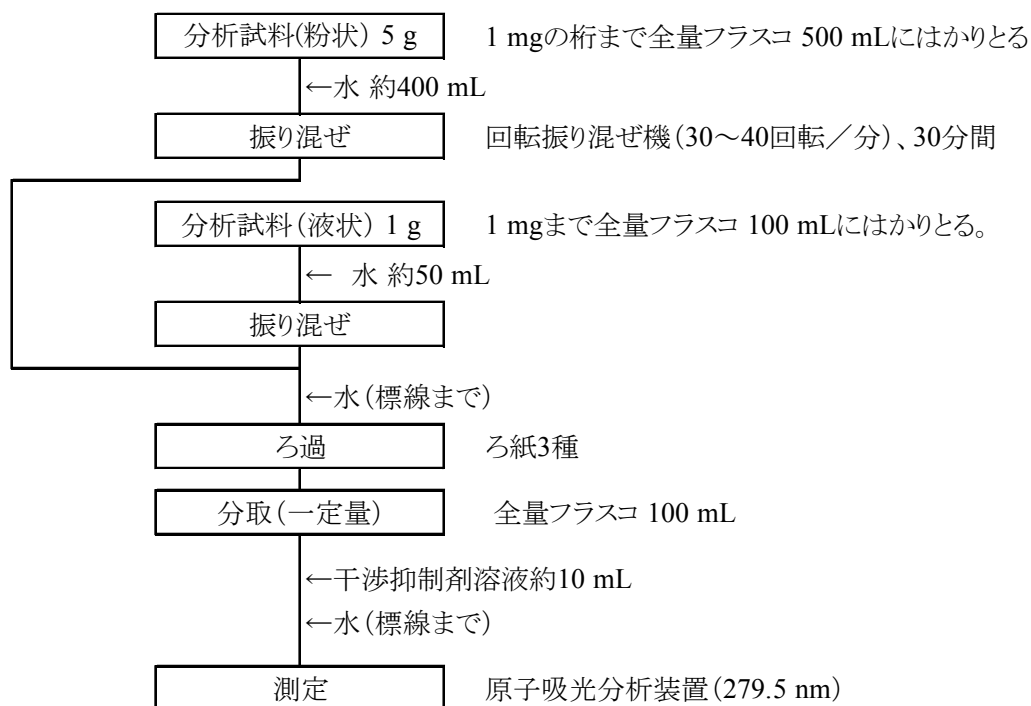


図 肥料中の水溶性マンガンを試験法フローシート

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、液体微量元素複合肥料、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 $T^{1)}$	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	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。

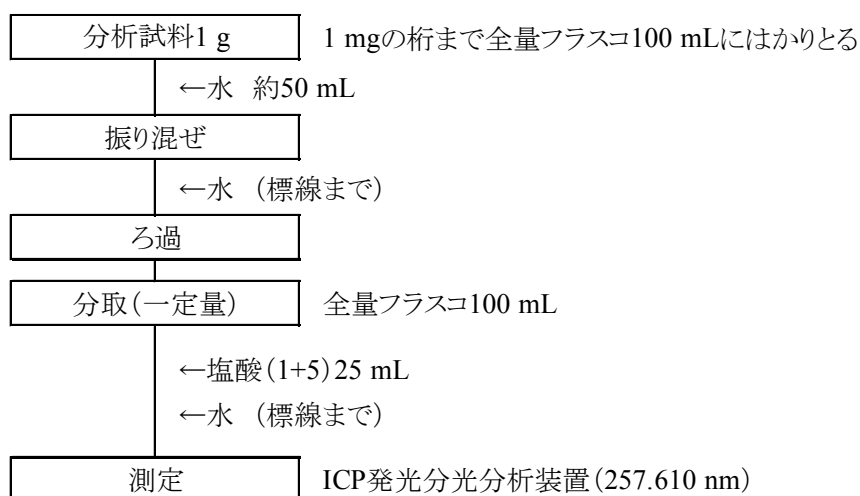


図 液状肥料中の水溶性マンガンの試験法フローシート

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。

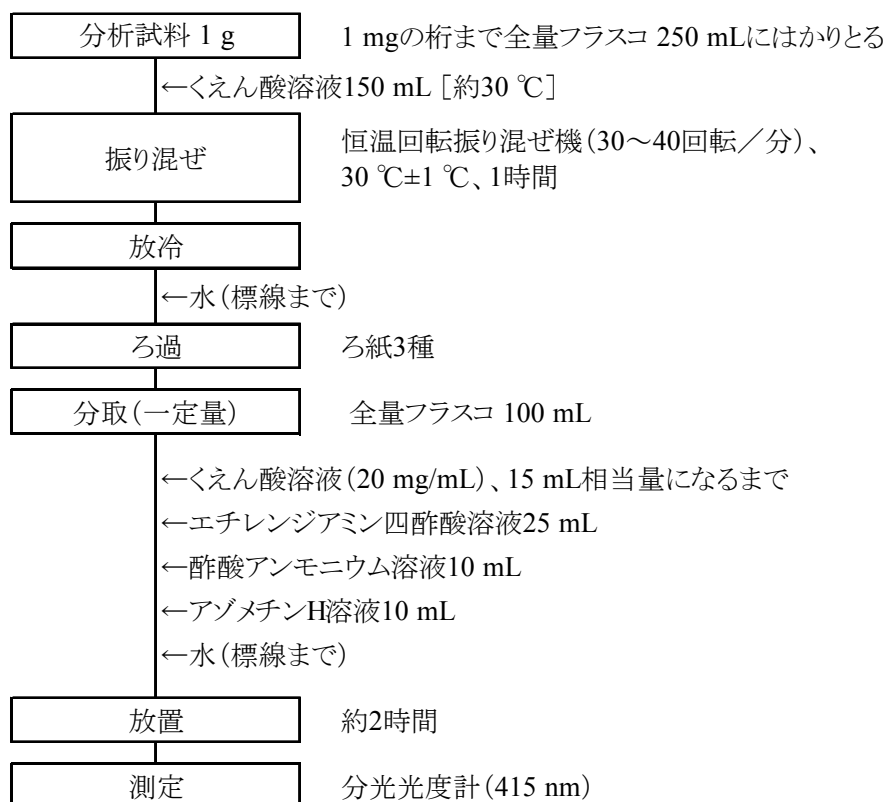


図 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート

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1gとする。

備考 2. (4.1.2)a)及び(4.1.2)b)の操作でトルビーカー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。

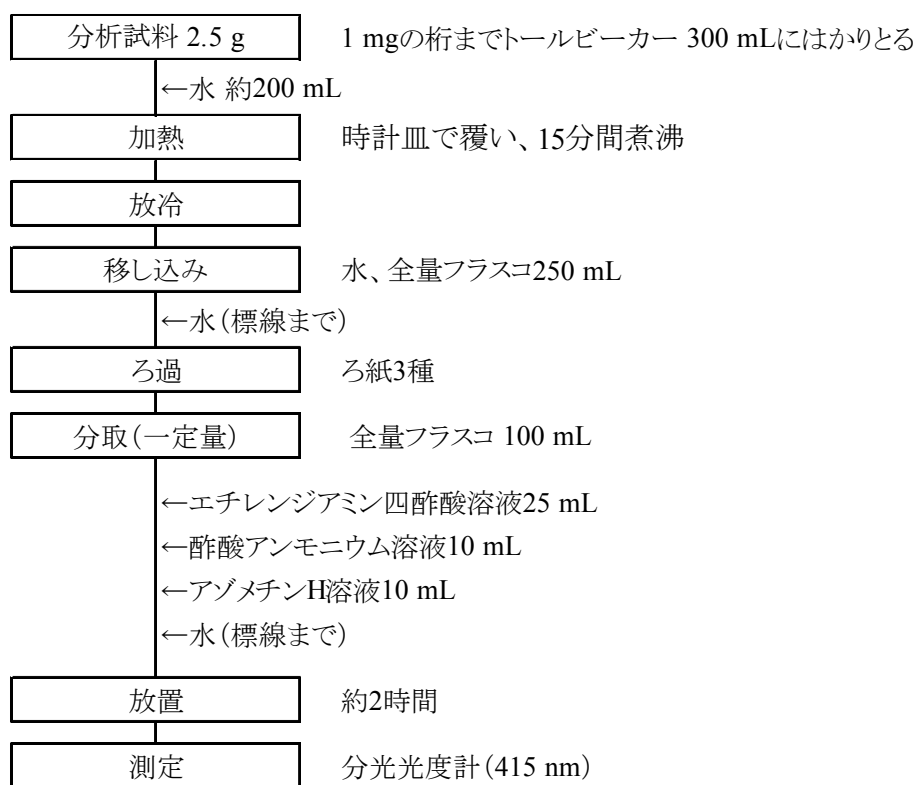


図 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート

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。

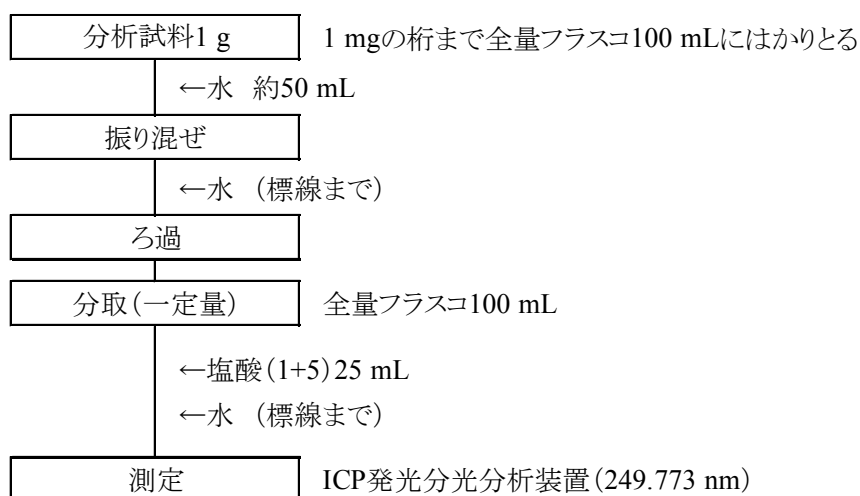


図 液状肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート

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。

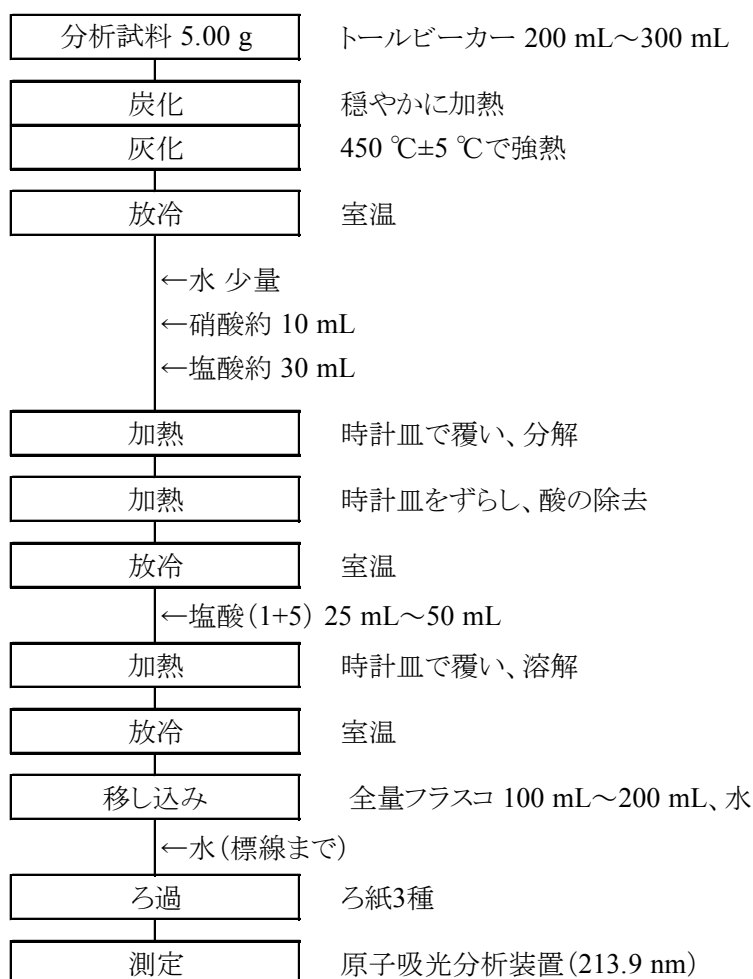


図 肥料中の亜鉛全量試験法フローシート

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。

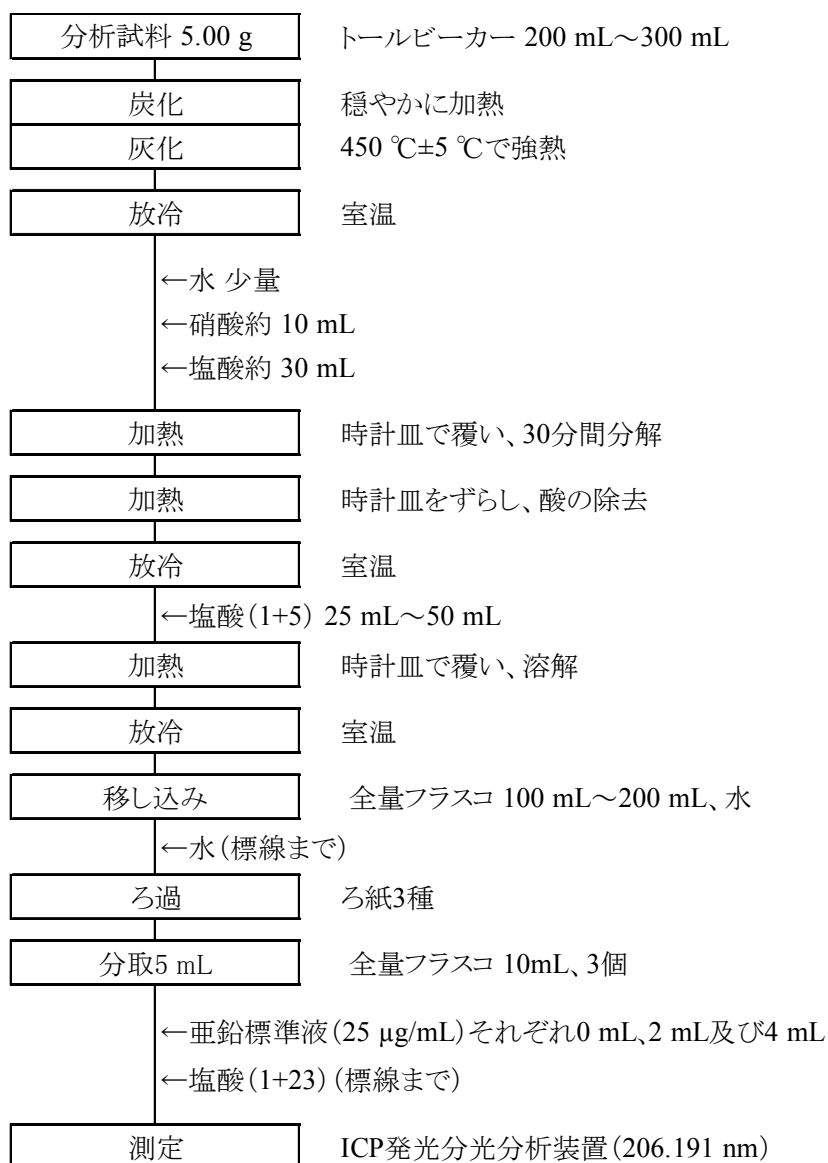


図 肥料中の亜鉛全量試験法フローシート

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。

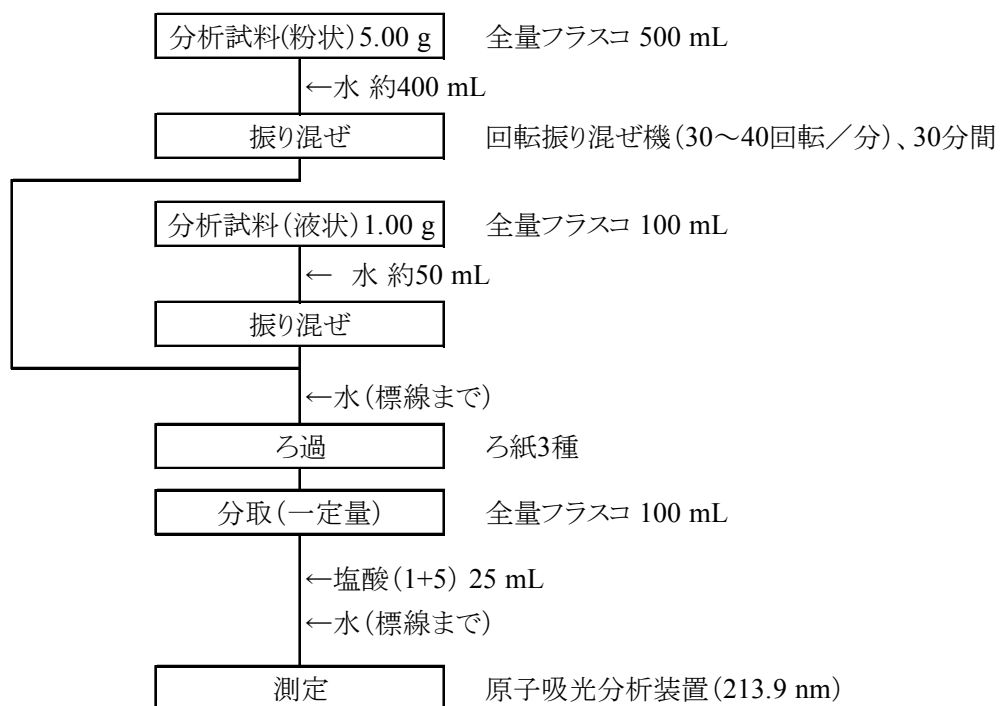


図 肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート

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 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 1.00 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。

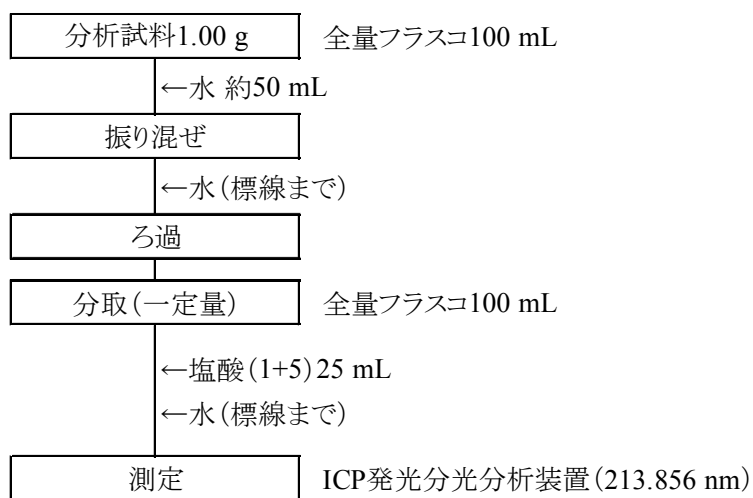


図 肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート

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。

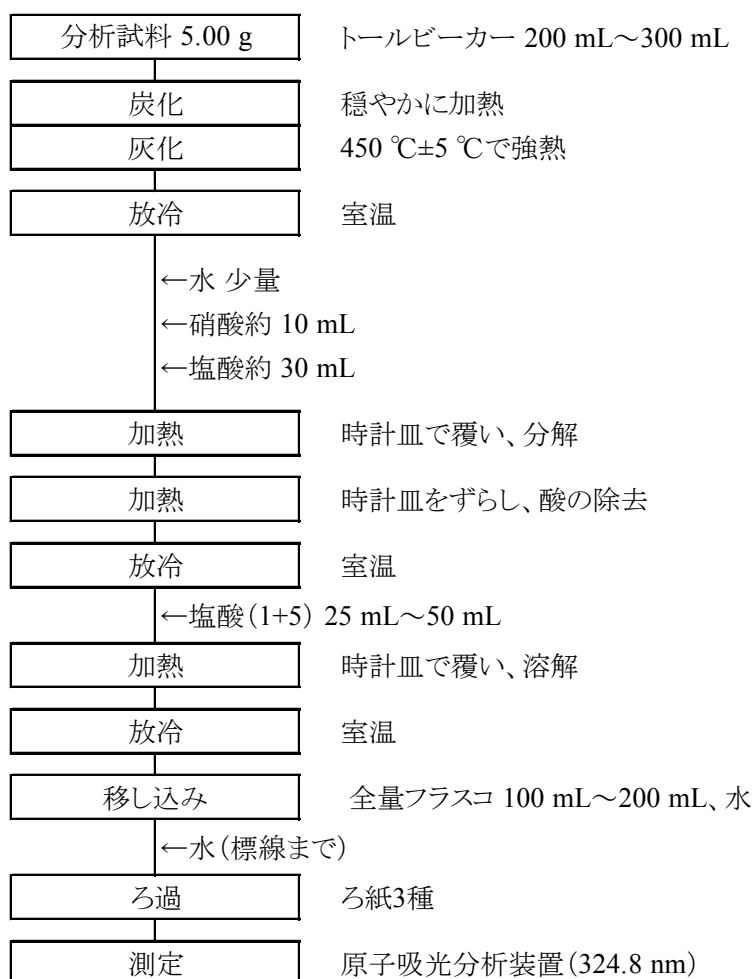


図 肥料中の銅全量試験法フローシート

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。

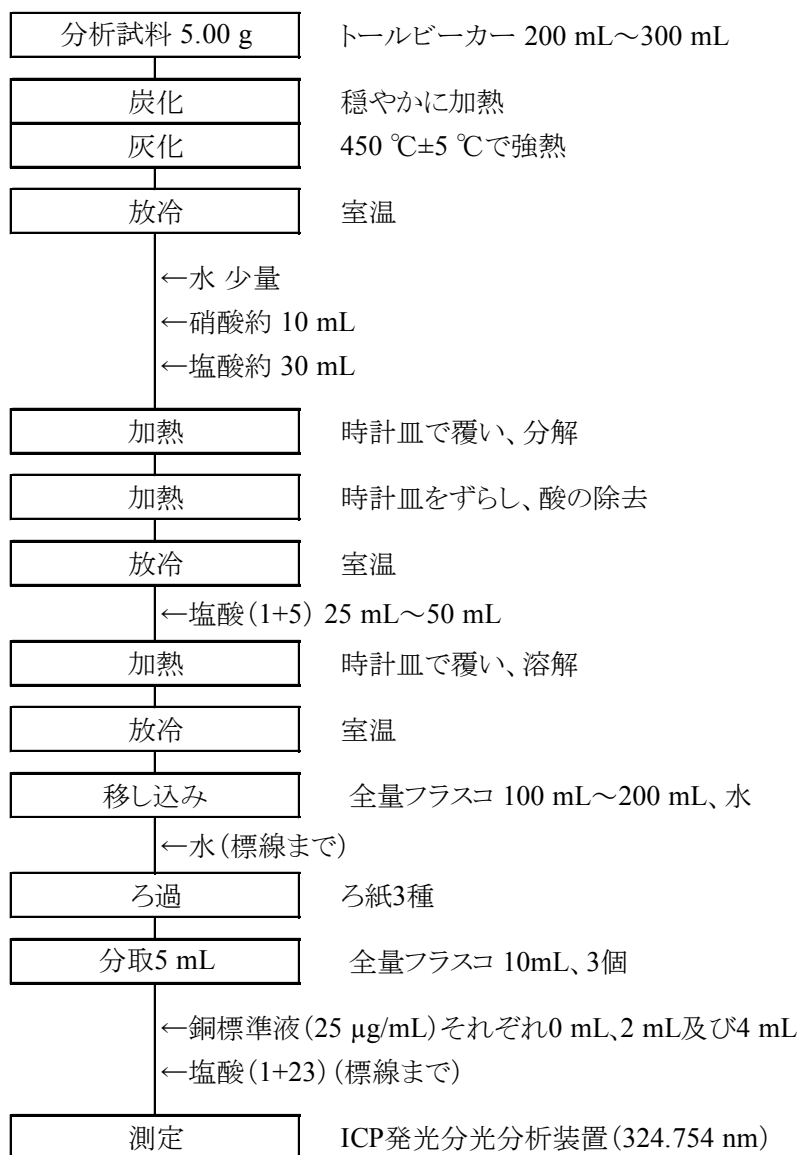


図 肥料中の銅全量試験法フローシート

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
液体微量要素複合肥料	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。

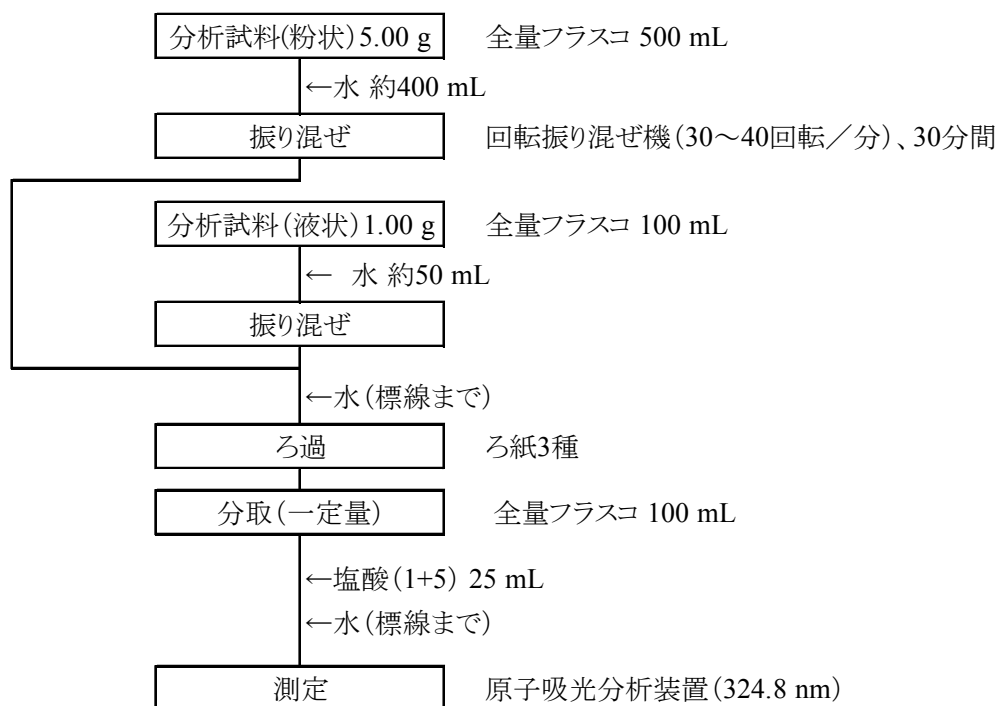


図 肥料中の水溶性銅試験法フローシート

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。

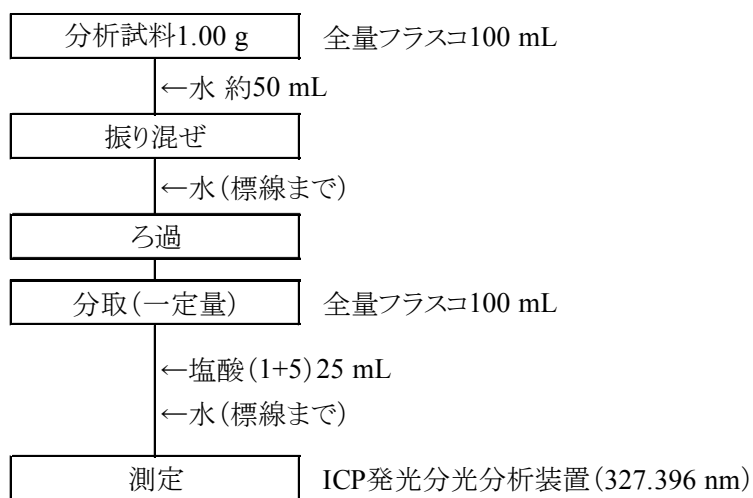


図 肥料中の水溶性銅試験法フローシート

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。

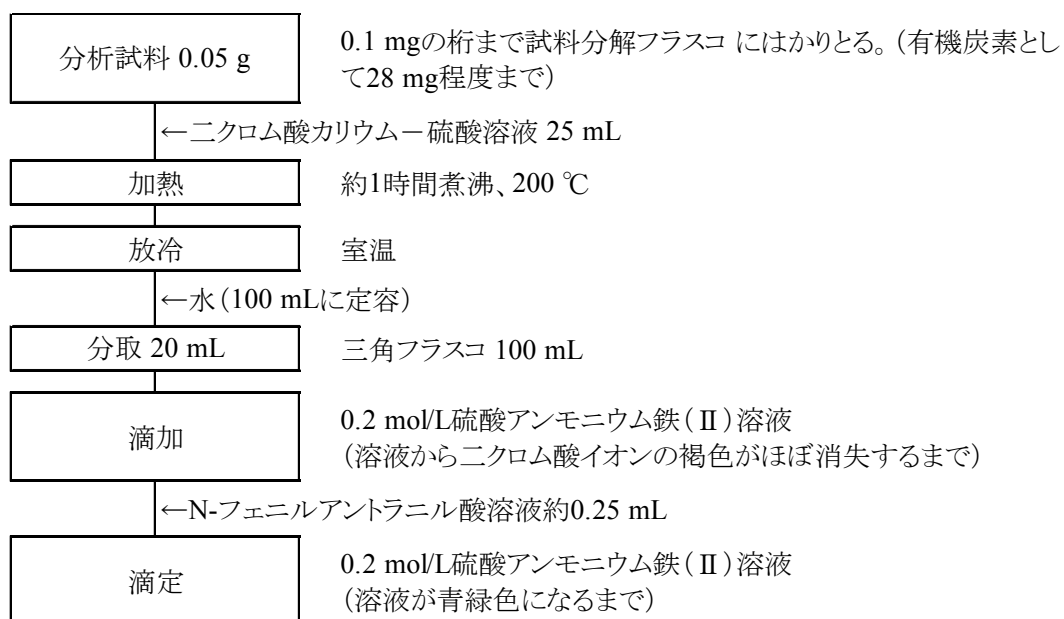


図 汚泥肥料、堆肥等中の有機炭素試験法フローシート

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 °Cまで調節できるもの。
- c) **乾燥器：** 105 °C±2 °Cに調節できるもの。

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

(4) 試験操作 測定は、次のとおり行う。ただし、予め分析試料を用いて 4.11.1.a に従って求めた有機炭素の測定値との差がないことを確認する。

(4.1) 塩酸処理

- a) 分析試料 0.05 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、燃焼用容器に入れる。
- b) 分析試料を海砂 0.2 g 程度で覆い、数滴の水を滴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 °Cのホットプレート上で 90 分間加熱し、乾固させる。
- e) 燃焼用容器を 105 °C±2 °Cの乾燥器に入れ、30 分加熱乾燥する⁽⁵⁾。
- f) 加熱後、放冷して測定用試料とする。

注(2) 塩酸(1+3)添加量は目安であり、分析試料全体に塩酸を接触させればよい。発泡する場合は少時静置する。

- (3) 容器の大きさにより水を加えなくてもよい場合がある。
- (4) 燃焼用容器を静かに揺すって分析試料を完全に塩酸と接触させる。

(5) 塩酸を完全に除去する。

備考 2. 分析試料は、2.3.3 粉砕の(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 =試験室数×試料数(2)) | 6) 室間再現標準偏差 |
| 3) 質量分率 | 7) 室間再現相対標準偏差 |
| 4) 併行標準偏差 | |

参考文献

- 1) 矢野愛子, 秋元里乃, 白井裕治: 燃焼法による汚泥肥料及び堆肥中の有機炭素の測定, 肥料研究報告, 6, 9~19 (2013)
 - 2) 矢野愛子, 白井裕治: 燃焼法による汚泥肥料及び堆肥中の有機炭素の測定 — 共同試験成績 —, 肥料研究報告, 7, 22~27 (2014)
- (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。

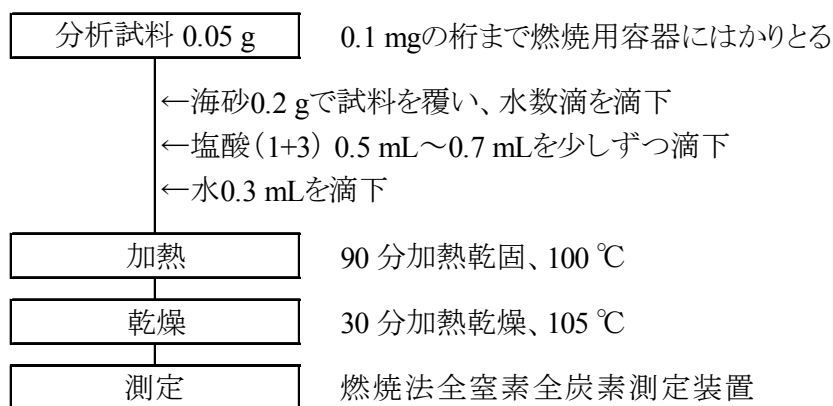
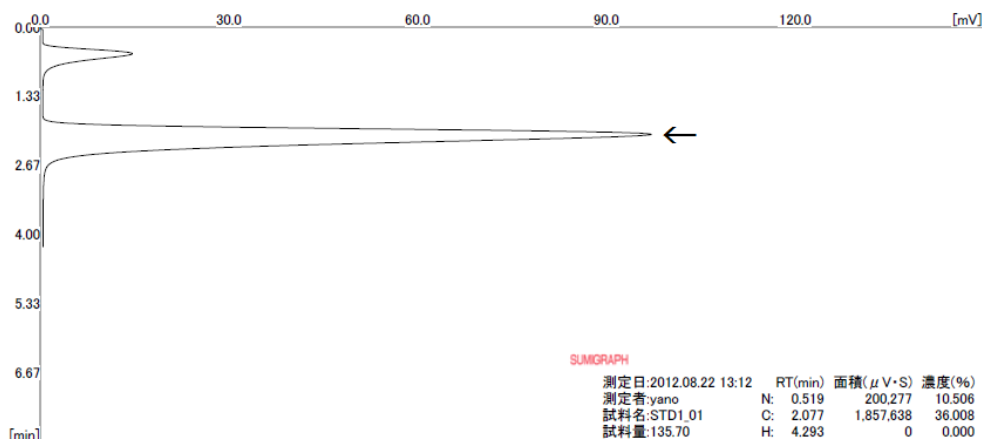
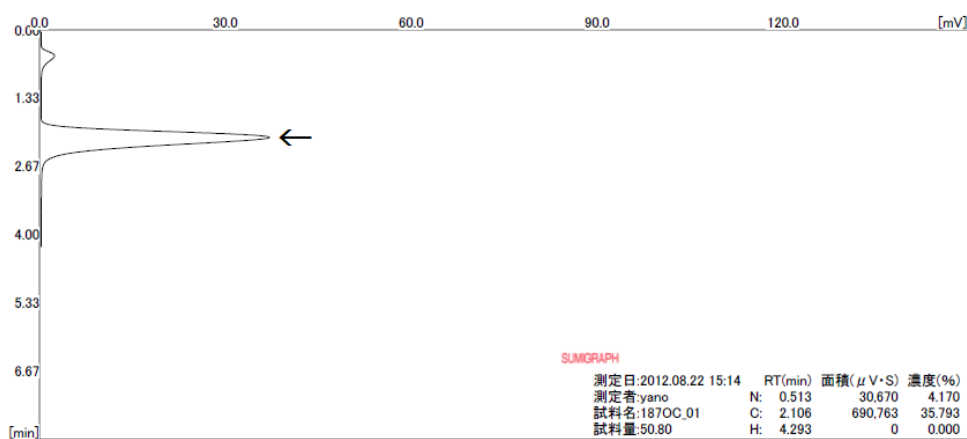


図 燃焼法による有機炭素試験法フローシート

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 99.9995 % (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)(FeSO_4))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)(FeSO_4)を過マンガン酸カリウム溶液で酸化還元滴定し、分析試料中の硫黄分全量(T- 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。

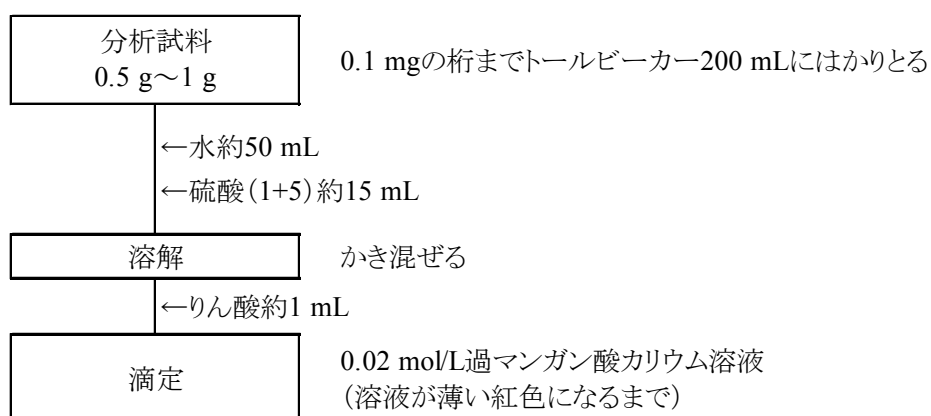


図 硫黄分全量試験法フローシート(原料:硫酸第一鉄)

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。

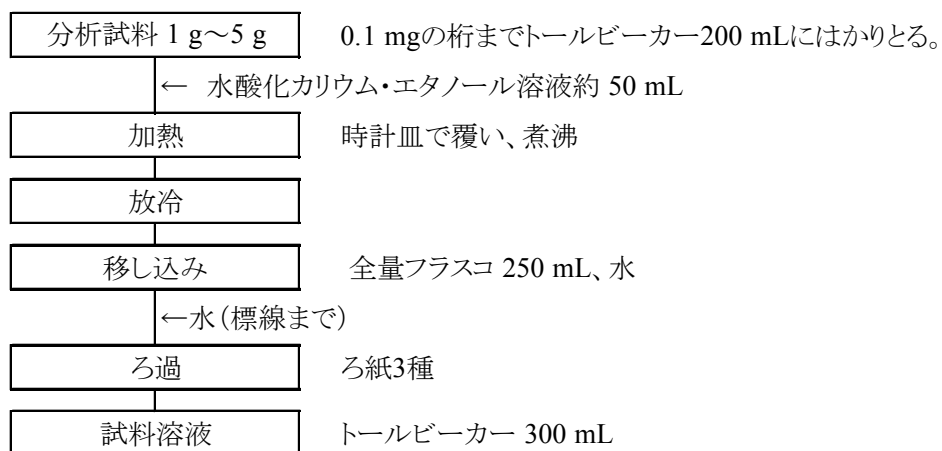


図 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート(1)
(試料溶液調製)

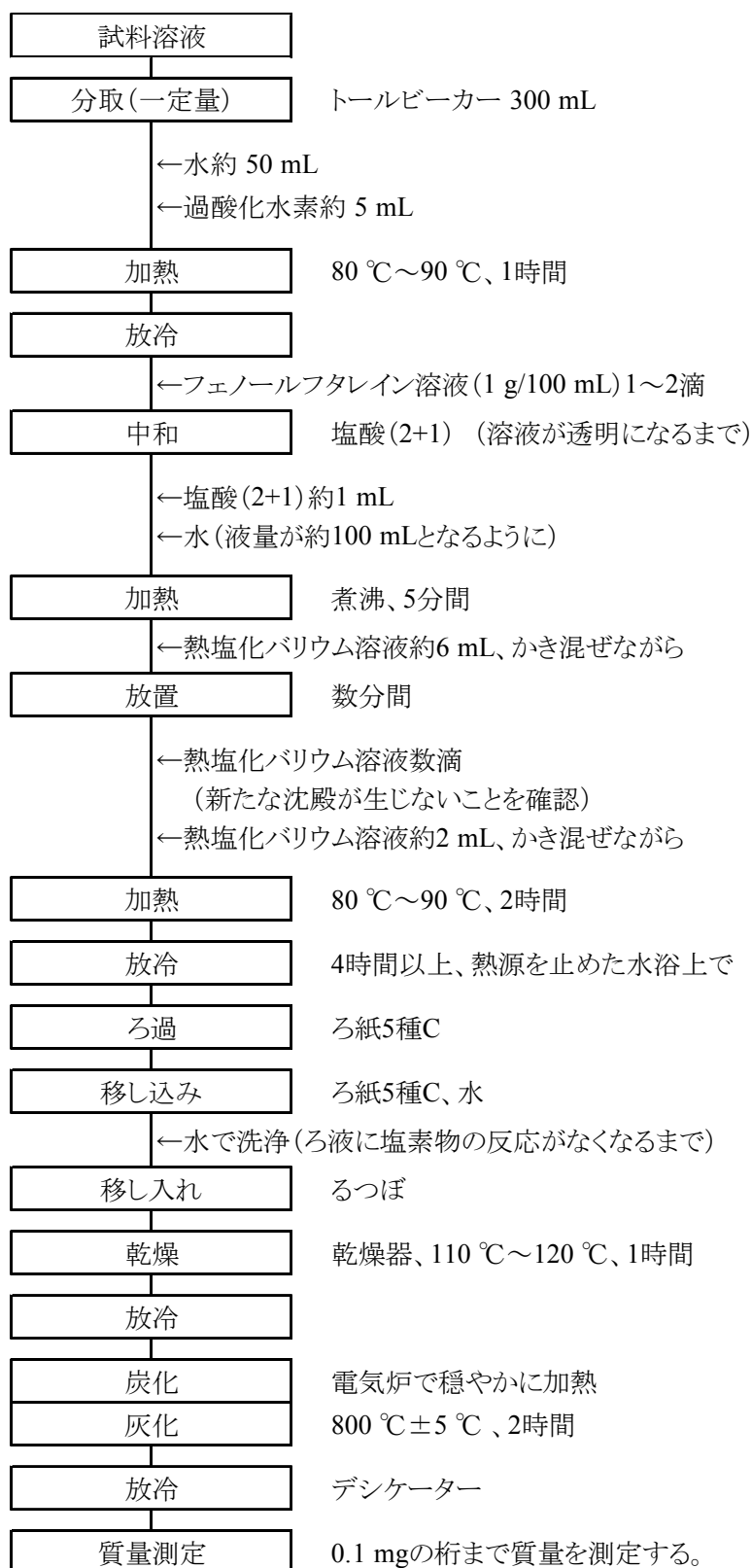


図 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート(2)
(測定操作)

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。

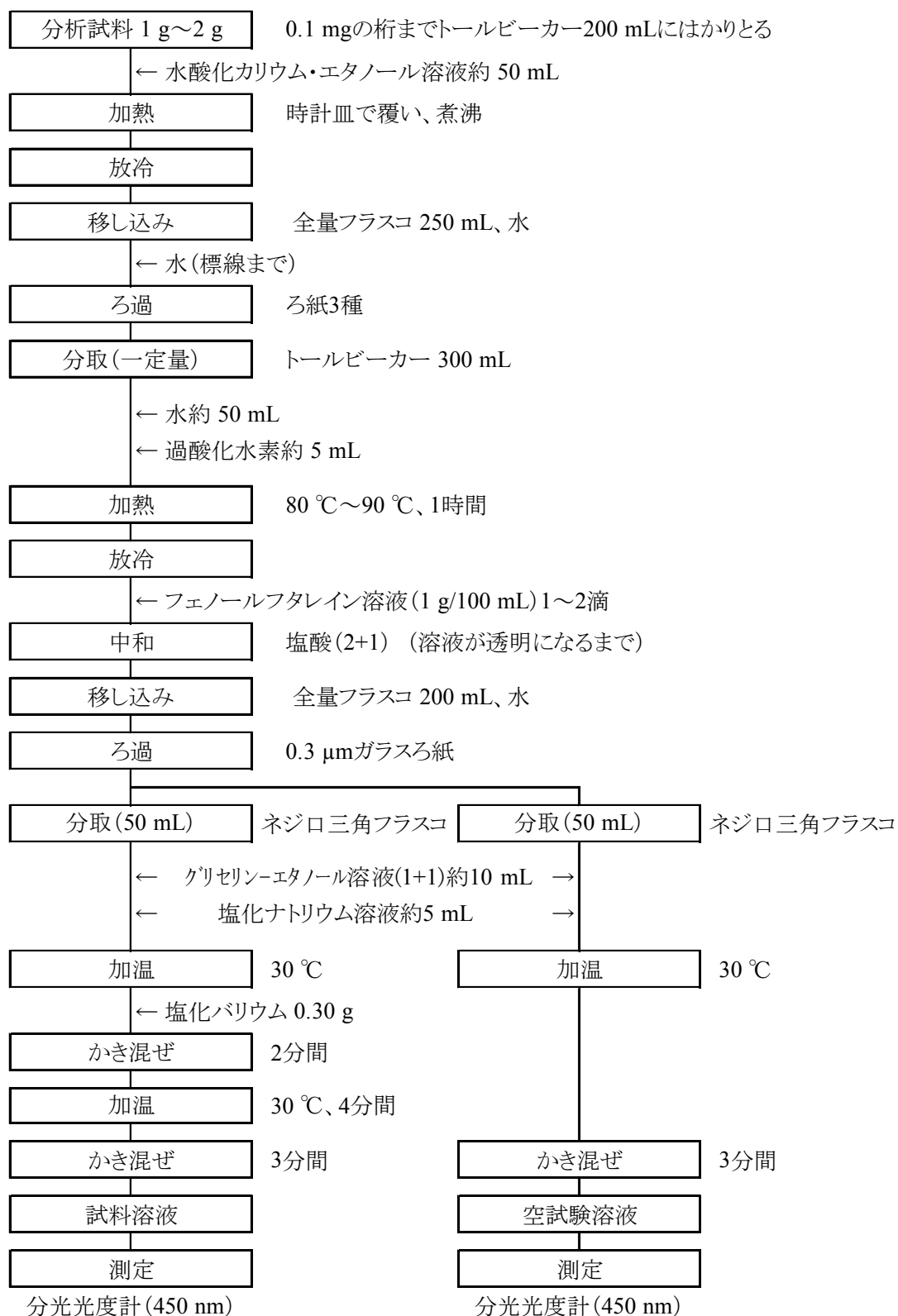


図 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート

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 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	0.244	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。

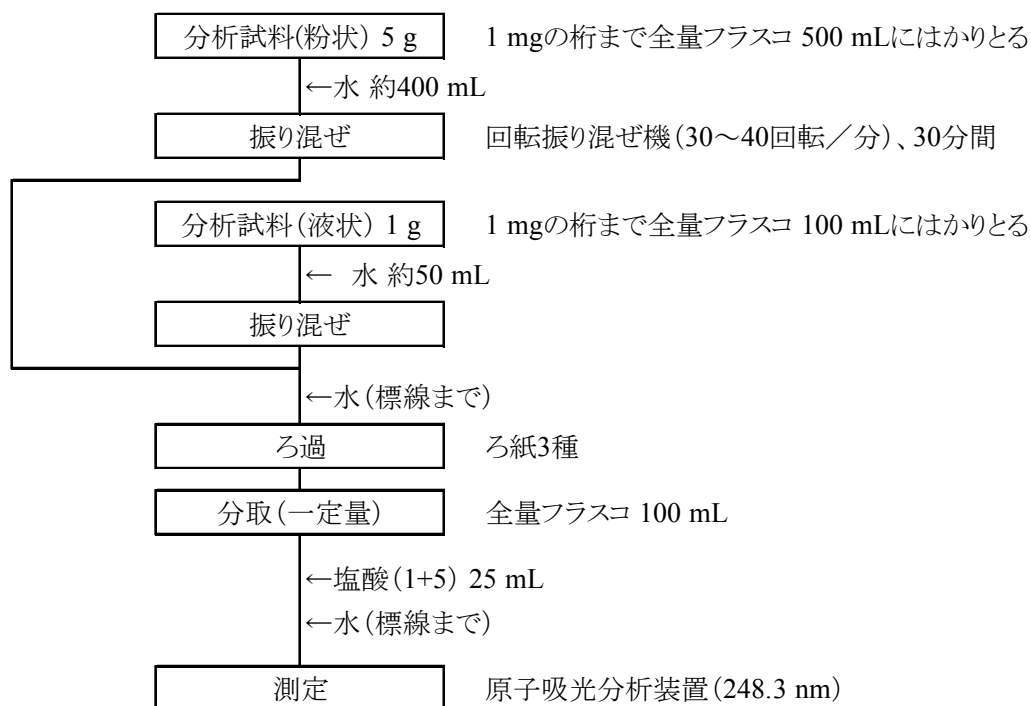


図 肥料中の水溶性鉄試験法フローシート

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。

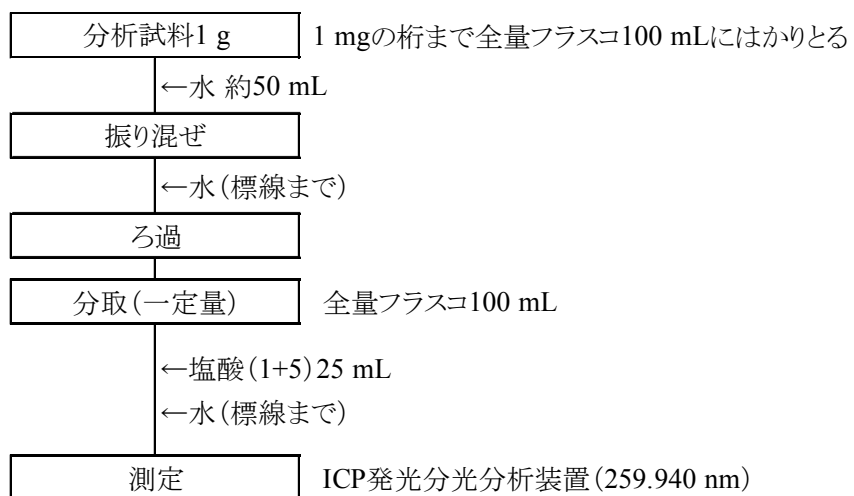


図 肥料中の水溶性鉄試験法フローシート

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 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	0.242	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。

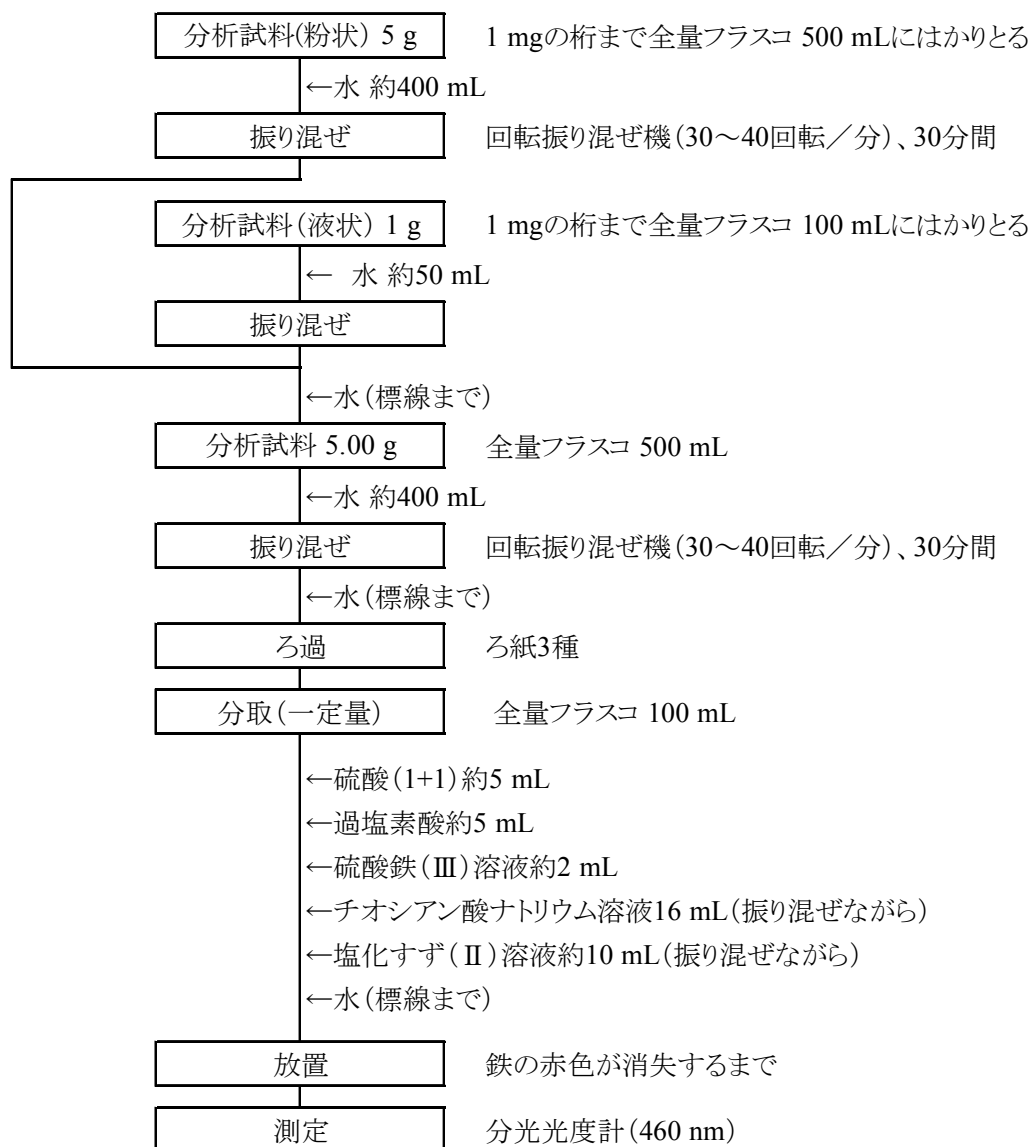


図 肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート

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。

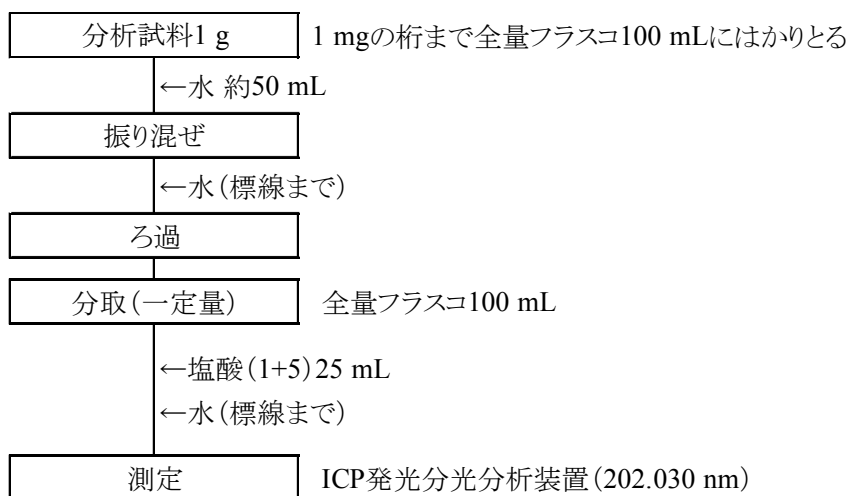


図 肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート

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。

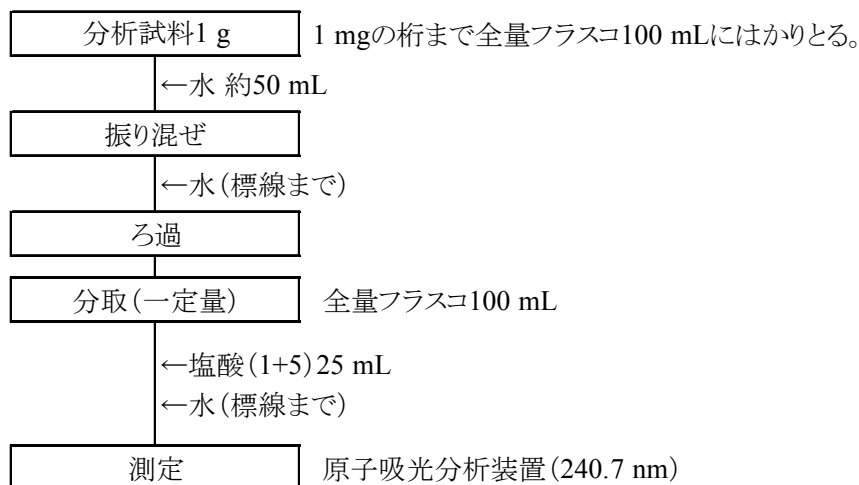


図 肥料中の水溶性コバルト試験法フローシート

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 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。

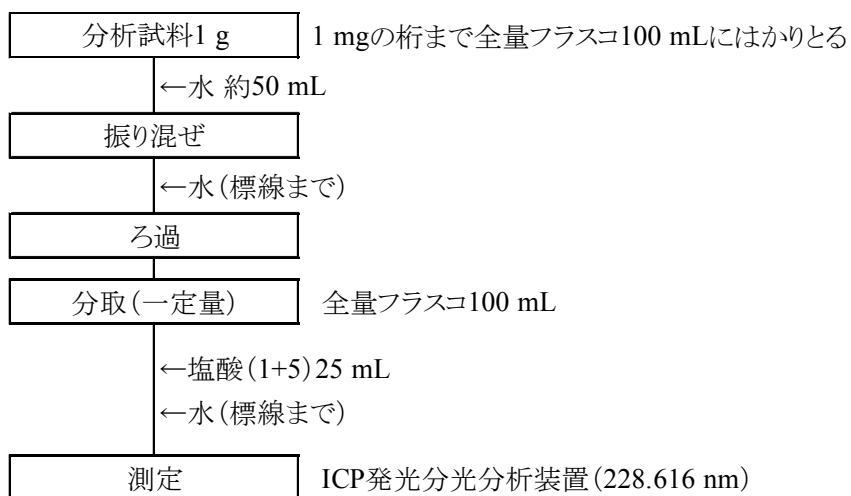


図 肥料中の水溶性コバルト試験法フローシート