

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。この試験法の分類は **Type D** であり、その記号は 4.7.1.a-2017 又は S-Mn.a-1 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加え、煮沸して抽出し、干渉抑制剤溶液を加えた後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、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) 速やかに水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す。
- d) 速やかに冷却した後、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「漏斗をのせ」に変え、また、c) の操作の「水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す」を実施しない。

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

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

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。
分析線波長: 279.5 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用マンガン標準液及び検量線用空試験液をフレーム中に噴霧し、波長 279.5 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用マンガン標準液及び検量線用空試験液のマンガン濃度と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(MnOとして 0.1 mg～1 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え⁽³⁾、標線まで水を加える。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からマンガン量を求め、分析試料中の可溶性マンガン(S-MnO)を算出する。

備考 4. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、可溶性マンガン(S-MnO)として 5 % (質量分率) 及び 0.1 % (質量分率) の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.5 % 及び 101.3 % であった。

なお、この試験法の定量下限は、0.006 % (質量分率) 程度である。

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.176~177, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 八木啓二, 豊留夏紀, 鈴木時也, 添田英雄: マンガン試験法の性能調査 ―フレーム原子吸光法―, 肥

料研究報告, 6, 203~212 (2013)

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

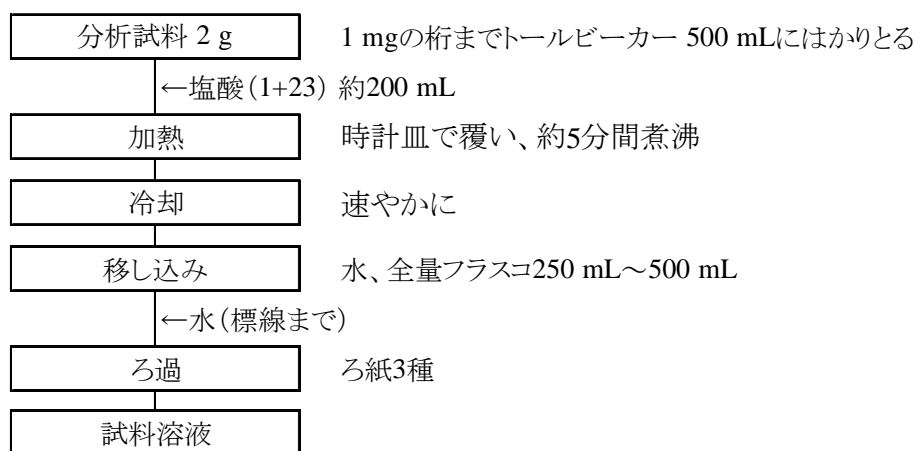


図1 肥料中の可溶性マンガン試験法フローシート(抽出操作)

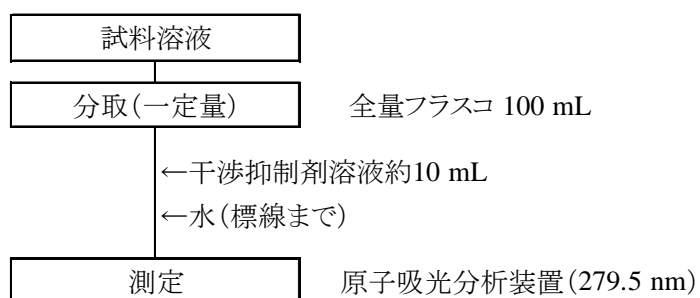


図2 肥料中の可溶性マンガン試験法フローシート(測定操作)

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。この試験法の分類は Type C であり、その記号は 4.7.2.a-2018 又は C-Mn.a-2 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、干渉抑制剤溶液を加えた後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、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 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) 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) 抽出機器: 次の恒温回転振り混ぜ機又は振とう恒温水槽。
 - aa) 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。
 - ab) 振とう恒温水槽: 30 °C±1 °C に調節でき、振とうラック等を用いて全量フラスコ 250 mL を水面に対して垂直に入れた状態で 160 往復/分、振幅 25 mm~40 mm で水平往復振とうさせられるもの。

b) **フレイム原子吸光分析装置**: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置。

- 1) **光源部**: マンガン中空陰極ランプ
- 2) **ガス**: フレイム加熱用ガス
 - ① 燃料ガス: アセチレン
 - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 試料溶液の調製は次のとおり行う。

(4.1.1) 恒温回転振り混ぜ機を用いる場合

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、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⁽⁴⁾、30~40 回転/分 (30 °C±1 °C) で 1 時間振り混ぜる。
- c) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(4) 全量フラスコを緩やかに振り混ぜ、分析試料をくえん酸溶液に分散させる。

備考 2. (4.1.1) の操作は、4.2.3.a の(4.1.1)と同様の操作である。

(4.1.2) 振とう恒温水槽を用いる場合

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ⁽⁵⁾ 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⁽⁴⁾、160 往復/分、振幅 25 mm~40 mm (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。

注(5) 振とう状態を安定させるため、平らな底の全量フラスコ 250 mL を用いること。

備考 3. (4.1.2) の操作は、4.2.3.a の(4.1.2)と同様の操作である。

備考 4. 分析試料が全量フラスコ 250 mL の底部に固結していると測定値に影響するおそれがあることから、(4.1.1) b) 及び(4.1.2) b) の操作後の不溶解物の状態を確認する。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 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イム中に噴霧し、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 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、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。

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く溶性マンガン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⁾	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 | 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 | |

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)
- 3) 杉村 靖：汎用的な機器を用いた肥料中のく溶性主成分の抽出方法, 肥料研究報告, **11**, 1~13 (2018)

(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。

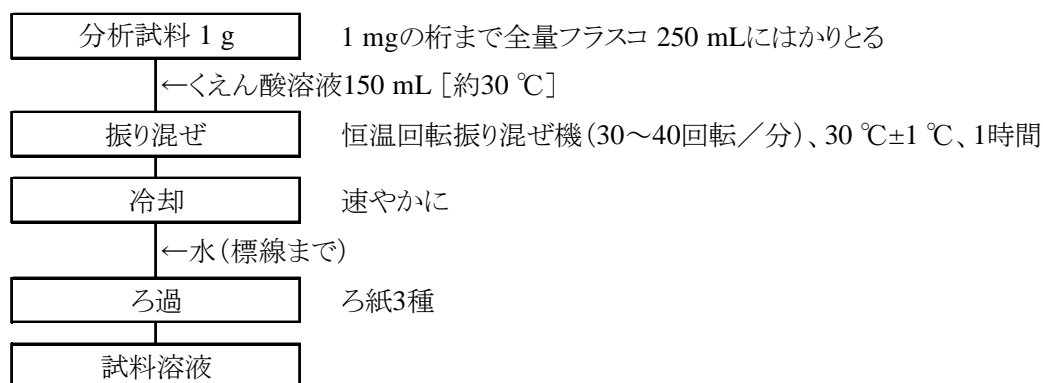


図1-1 肥料中のく溶性マンガン試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

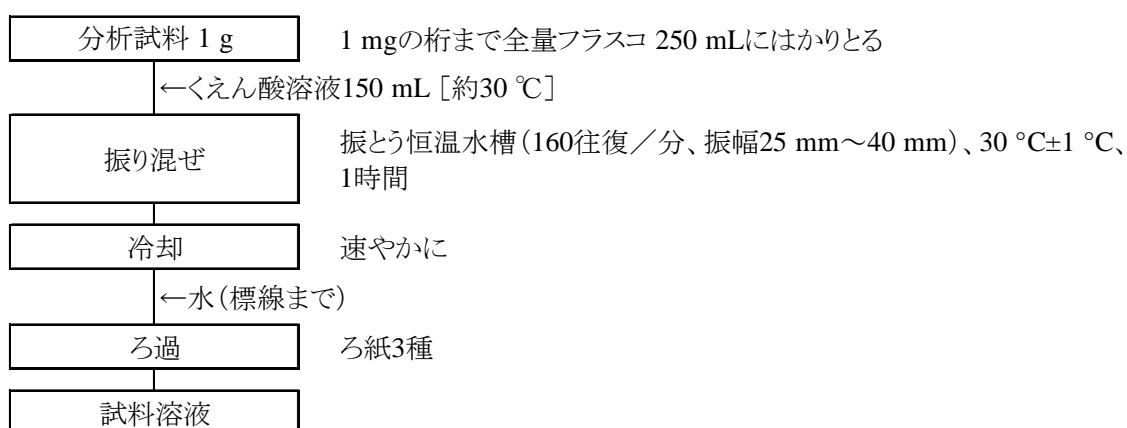


図1-2 肥料中のく溶性マンガン試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

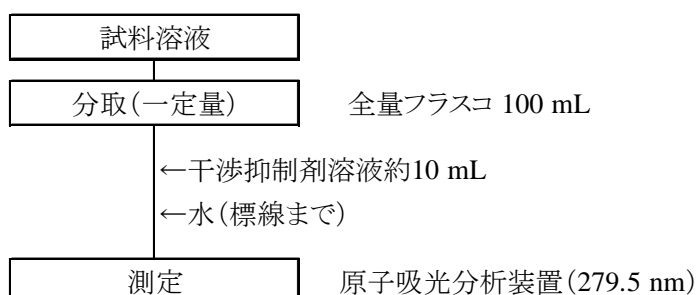


図2 肥料中のく溶性マンガン試験法フローシート (測定操作)

4.7.2.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.7.2.b-2018 又は C-Mn.b-1 とする。

くえん酸溶液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、マンガンを波長 257.610 nm で測定して分析試料中のくえん酸可溶性マンガン(く溶性マンガン(C-MnO))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) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) くえん酸溶液⁽¹⁾: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- d) 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。
- e) マンガン標準液(MnO 0.1 mg/mL)⁽¹⁾: 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。
- f) 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。
- g) 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。
- h) 検量線用空試験液⁽¹⁾: e)~g)の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)の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く溶性マンガン(C-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。f)及び g)の検量線用標準液の濃度は横方向観測方式に適用する範囲である。軸方向観測方式では低濃度の測定成分まで測定できる反面、高濃度範囲では検量線の直線性が得られないことがある。よって、軸方向観測方式の ICP-OES を用いる場合、使用する機器に適した濃度範囲の検量線用マンガン標準液を調製するとよい。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
 - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.5 % (体積分率)以上のアルゴンガス
- b) 抽出機器: 次の恒温回転振り混ぜ機又は振とう恒温水槽。
- ba) 恒温回転振り混ぜ機: 全量フラスコ 250 mL を 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内で 30~40 回転/分

で上下転倒して回転させられるもの。

- bb) 振とう恒温水槽:** 30 °C±1 °Cに調節でき、振とうラック等を用いて全量フラスコ 250 mLを水面に対して垂直に入れた状態で 160 往復/分、振幅 25 mm～40 mm で水平往復振とうさせられるもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 恒温回転振り混ぜ機を用いる場合

- 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え⁽²⁾、30～40 回転/分 (30 °C±1 °C) で 1 時間振り混ぜる。
- 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。
- ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(2) 全量フラスコを緩やかに振り混ぜ、分析試料をくえん酸溶液に分散させる。

備考 2. (4.1.1)の操作は、4.2.3.a の(4.1.1)と同様の操作である。

(4.1.2) 振とう恒温水槽を用いる場合

- 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ⁽³⁾ 250 mL に入れる。
- 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え⁽²⁾、160 往復/分、振幅 25 mm～40 mm (30 °C±1 °C) で 1 時間振り混ぜる。
- 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。
- ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(3) 振とう状態を安定させるため、平らな底の全量フラスコ 250 mL を用いること。

備考 3. (4.1.2)の操作は、4.2.3.a の(4.1.2)と同様の操作である。

備考 4. 分析試料が全量フラスコ 250 mL の底部に固結していると測定値に影響するおそれがあることから、(4.1.1)b) 及び(4.1.2)b)の操作後の不溶解物の状態を確認する。

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

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

分析線波長: 257.610 nm

b) 検量線の作成

- 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。
- 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

- 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、分析試料中のく溶性マンガン(C-MnO)を算出する。

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、4.2.3.d の備考 7 を参照のこと。

備考 6. 真度の評価のため、化成肥料(7点)、混合りん酸肥料(2点)、成形複合肥料(2点)、配合肥料肥料(4点)及び有機化成肥料(1点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 0.089 % (質量分率)～1.88 % (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 $y=0.0015+0.9988x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。また、調製試料を用いて添加回収試験を実施した結果、0.595 % (質量分率)～28.94 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率は 98.5 %～105.5 %であった。

精度の評価のため、化成肥料及び配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 0.01 % (質量分率)程度である。

表1 く溶性マンガンの日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	日数(T) ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
化成肥料	7	0.54	0.01	2.3	0.02	3.1
配合肥料	7	0.089	0.002	1.9	0.002	2.4

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 杉村 靖: 汎用的な機器を用いた肥料中のく溶性主成分の抽出方法, 肥料研究報告, **11**, 1~13 (2018)
- 2) 松尾信吾: ICP 発光分光分析(ICP-OES)法によるく溶性主成分の測定, 肥料研究報告, **11**, 14~28 (2018)

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

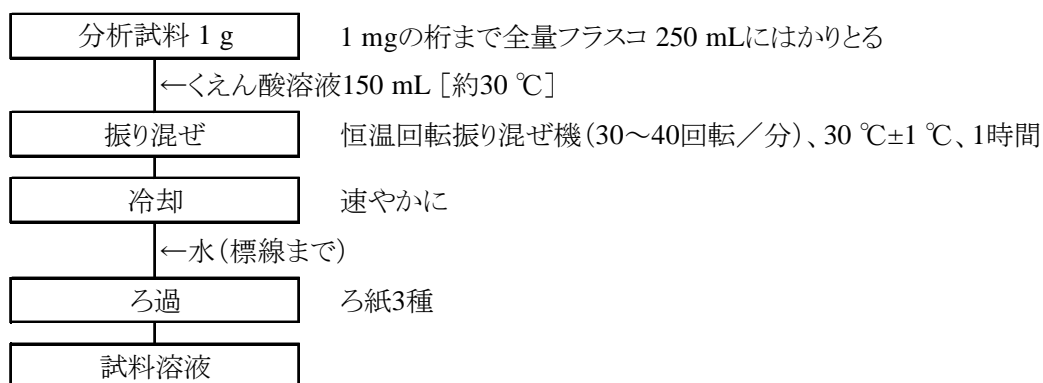


図1-1 肥料中のく溶性マンガニ試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

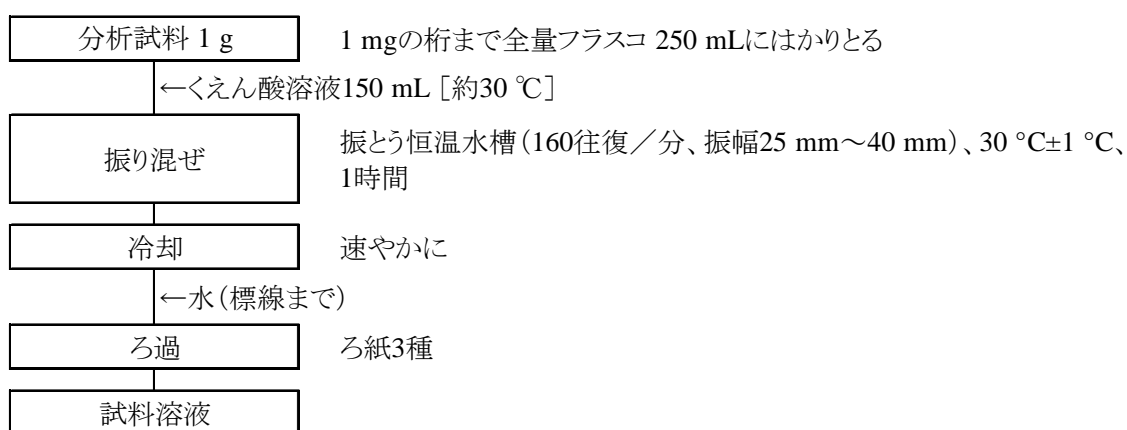


図1-2 肥料中のく溶性マンガニ試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

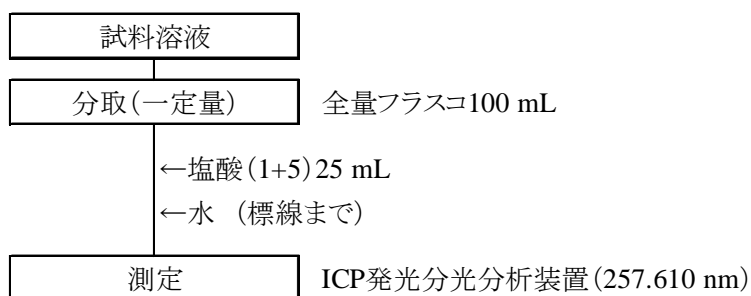


図2 肥料中のく溶性マンガニ試験法フローシート(測定操作)

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。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.7.3.a-2017 又は W-Mn.a-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、干渉抑制剤溶液を加えた後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、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 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) **抽出機器**: 次の回転振り混ぜ機又は垂直往復振とう機。
 - aa) **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。
 - ab) **垂直往復振とう機**: フラスコ用アダプターを用いて全量フラスコ 250 mL を 300 往復/分(振幅 40 mm)で垂直往復振とうさせられるもの。
- 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) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) **粉状分析用試料**(4.1.1.1) **回転振り混ぜ機を用いる場合**

- 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. (4.1.1.1) 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. (4.1.1.1) の操作は、4.2.4.a の (4.1.1.1) と同様の操作である。

(4.1.1.2) **垂直往復振とう機を用いる場合**

- a) 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 に入れる。
- b) 水約 200 mL を加え、300 往復/分(振幅 40 mm) で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 4. (4.1.1.2) の操作は、4.2.4.a の (4.1.1.2) 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 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) **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)を全量プラスコ 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 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。

固形肥料の抽出の真度の評価のため、肥料(12点)を用いて垂直往復振とう機による抽出の測定値(y_i : 0.0330% (質量分率)~6.18% (質量分率))及び回転振り混ぜ機による抽出の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=-0.009+1.011x$ であり、その相関係数(r)は1.000であった。また、精度の評価のため、化成肥料及び混合微量要素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。

液状肥料の抽出の真度の評価のため、液状肥料(12点)を用いて簡易抽出の測定値(y_i : 0.0590% (質量分率)~1.27% (質量分率))及び回転振り混ぜ機による抽出の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=-0.001+1.006x$ であり、その相関係数(r)は1.000であった。また、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1-1 水溶性マンガンの日を変えての反復試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	反復試験 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⁾ (%)
混合微量要素肥料	7	3.57	0.03	0.7	0.05	1.5
化成肥料	7	0.226	0.002	1.0	0.004	1.7

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

表1-2 水溶性マンガンの日を変えての反復試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	反復試験 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	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

脚注は表1-1参照

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)
- 3) 川口伸司：液状肥料中の水溶性成分の簡易抽出方法, 肥料研究報告, **9**, 10~20 (2016)
- 4) 川口伸司：汎用的な機器を用いた固形肥料中の水溶性主成分の抽出方法, 肥料研究報告, **10**, 1~8 (2017)

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

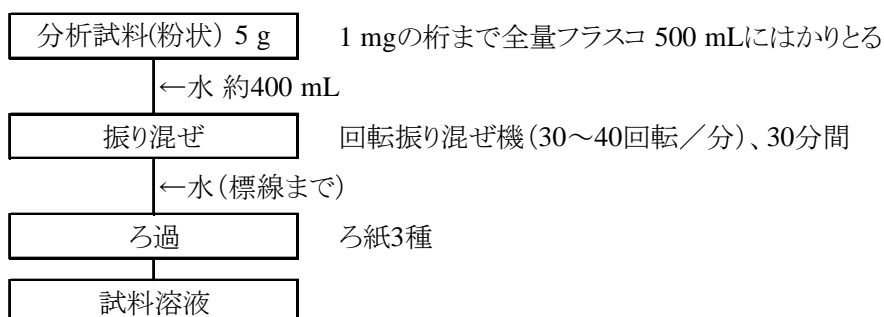


図1-1 肥料中の水溶性マンガン試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.1))

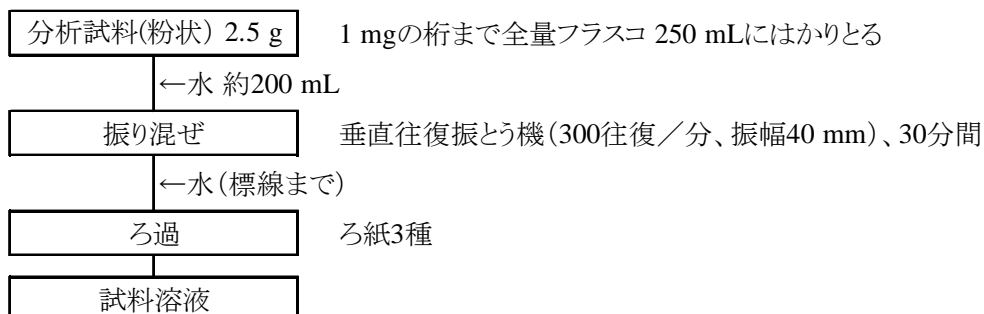


図1-2 肥料中の水溶性マンガン試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.2))

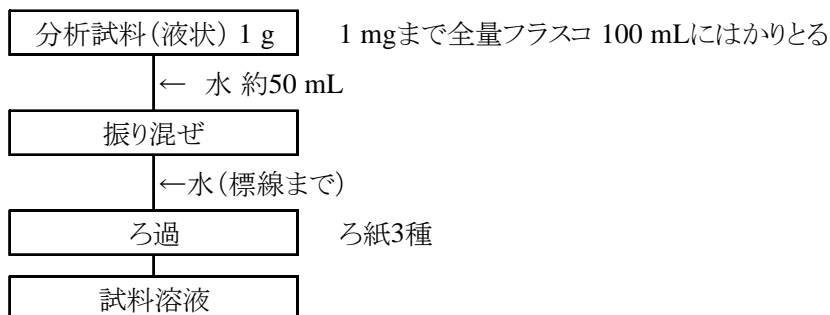


図1-3 肥料中の水溶性マンガン試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

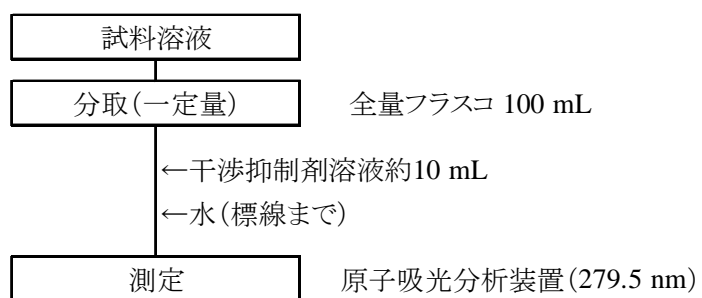


図2 肥料中の水溶性マンガン試験法フローシート(測定操作)

4.7.3.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.7.3.b-2019 又は W-Mn.b-2 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、ICP 発光分光分析装置 (ICP-OES) に導入し、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 8 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 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)⁽¹⁾: 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) 抽出機器: 次の回転振り混ぜ機又は垂直往復振とう機。
 - aa) 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。
 - ab) 垂直往復振とう機: フラスコ用アダプターを用いて全量フラスコ 250 mL を 300 往復 / 分 (振幅 40 mm) で垂直往復振とうさせられるもの。
- b) 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

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状分析用試料**(4.1.1.1) 回転振り混ぜ機を用いる場合**

- 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. (4.1.1.1) 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 4. (4.1.1.1) の操作は、4.2.4.a の (4.1.1.1) と同様の操作である。

(4.1.1.2) 垂直往復振とう機を用いる場合

- a) 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 に入れる。
- b) 水約 200 mL を加え、300 往復／分(振幅 40 mm) で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 5. (4.1.1.2) の操作は、4.2.4.a の (4.1.1.2) 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⁽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 6. (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 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 7. ICP 発光分光分析法では液状肥料について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7を参照のこと。

備考 8. 真度の評価のため、粉状分析用肥料(14点)を用いてICP発光分光分析法の測定値(y_i : 0.0145% (質量分率)～0.260% (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 $y = -0.0035 + 0.972x$ であり、その相関係数(r)は0.997であった。液状肥料(12点)を用いて測定値(y_i : 0.027% (質量分率)～1.49% (質量分率))及び測定値(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、調製肥料6点を用いて添加回収試験を実施した結果、0.0907% (質量分率)～41.97% (質量分率)の添加レベルでの平均回収率は96.9%～101.0%であった。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% (質量分率)～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、家庭園芸用複合肥料(固形)、配合肥料、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料(液状)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1-1及び表1-2に示す。

なお、この試験法の、固形肥料で0.005% (質量分率)程度であり、液状肥料で定量下限は0.0002% (質量分率)程度である。

表1-1 水溶性マンガンの日を変えての反復試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	反復試験	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	日数(T) ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
家庭園芸用複合肥料(固形)	5	0.238	0.007	3.1	0.009	3.8
配合肥料	5	0.0649	0.0020	3.0	0.0043	6.7

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

表1-2 水溶性マンガンの日を変えての反復試験成績の解析結果(液状肥料)

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

脚注は表1-1参照

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 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。

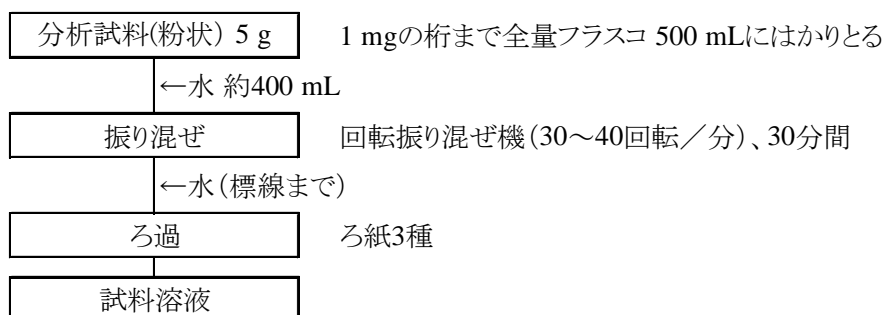


図1-1 肥料中の水溶性マンガンを試験法のフローシート(抽出操作(4.1.1.1))

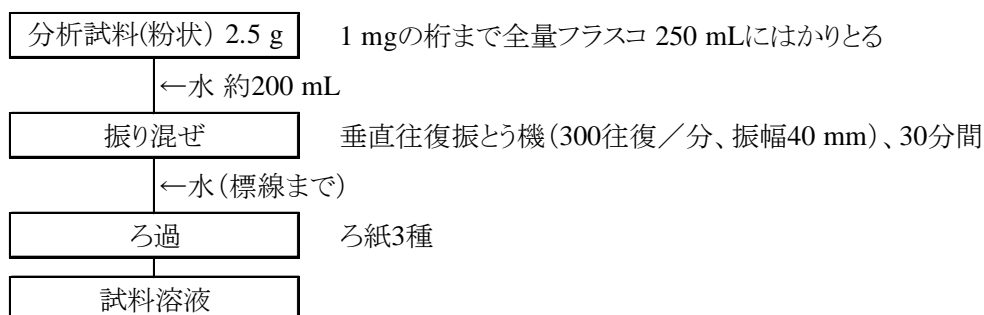


図1-2 肥料中の水溶性マンガンを試験法のフローシート(抽出操作(4.1.1.2))

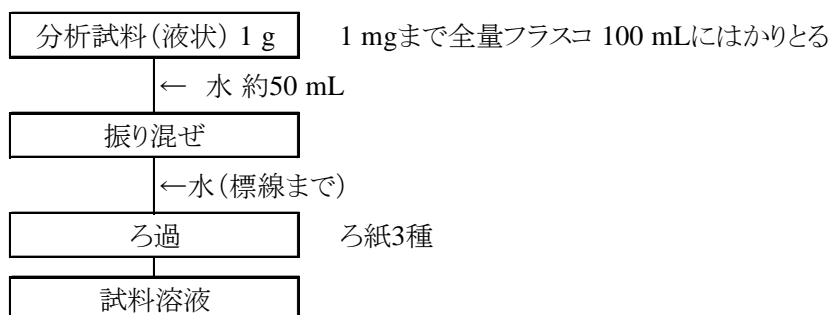


図1-3 肥料中の水溶性マンガンを試験法のフローシート(抽出操作(4.1.2))

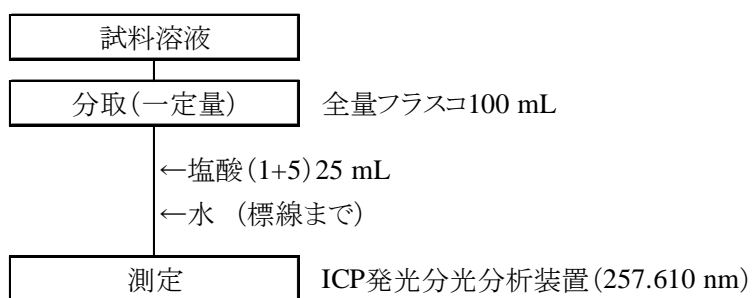


図2 肥料中の水溶性マンガン試験法フローシート(測定操作)