

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。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.4.1.a-2019 又は S-Si.a-2 とする。

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、溶解したけいふっ化カリウム(K_2SiF_6)を 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で滴定し、分析試料中の塩酸(1+23)可溶性けい酸(可溶性けい酸(S-SiO₂))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) **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加して酸性とし、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) **抽出機器**: 次の恒温上下転倒式回転振り混ぜ機又は水平往復振とう恒温水槽。
- aa) **恒温上下転倒式回転振り混ぜ機**: 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) **水平往復振とう恒温水槽**: 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 で水平往復振り混ぜさせられるもの。
- b) **ホットプレート等**: ホットプレート、水浴等で液温を 80 °C まで上昇できるもの。
- c) **ポリマー製ビーカー**: ポリエチレン等の材質で(4.2)の測定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) 又はポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)。ポリエチレン等の材質で(4.2)の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

備考 2. ポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)はポリエチレン製桐山漏斗 PSB-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。

(4.1.1) 恒温上下転倒式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 に加温した塩酸(1+23)約 150 mL を加え⁽³⁾、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(3) 加工鋳さいりん酸肥料、混合りん酸肥料などは全量フラスコ底面に固着しやすいため、緩やかに振り混ぜ、分析試料を塩酸(1+23)に分散させる。

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

(4.1.2) 水平往復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⁽⁴⁾ 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⁽³⁾、160 往復/分、振幅 25 mm~40 mm(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) 振り混ぜ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 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、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 30 分間以上冷却⁽⁵⁾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⁽⁶⁾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入れ、更に少量の塩化カリウム溶液で 6~7 回洗浄する⁽⁷⁾。
- 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 に移し入れ、更に水を加えて約 200 mL とし、ホットプレート上等で液温 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。

分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)(%(質量分率))

$$= V_4 \times C \times f \times (V_3/V_6) \times (15.021/W_2) \times (100/1000)$$

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_3 : (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(5) 10 °C 以下にする。

(6) 沈殿の流出を抑えるため、ろ紙パルプを詰めてもよい。

(7) ろ液が中性になるまで。

備考 5. 自動滴定装置を用いて(2)a)標定及び(4.2)e)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

備考 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、可溶性けい酸(S-SiO₂)として

25%(質量分率)~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。

真度の評価のため、肥料(25点)を用いて水平往復振とう恒温水槽による抽出の測定値(y_i : 13.24%(質量分率)~37.08%(質量分率))及び恒温上下転倒式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 $y=-0.250+0.987x$ であり、その相関係数(r)は0.999であった。また、精度の評価のため、鉍さいけい酸質肥料及び混合りん酸肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表1に示す。また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表2に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.3%(質量分率)程度と推定された。

表1 可溶性けい酸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⁾	(%)
鉍さいけい酸質肥料	5	37.22	0.15	0.4	0.17	0.4
混合りん酸肥料	5	11.82	0.09	0.8	0.16	1.4

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

表2 可溶性けい酸試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	s_R ⁶⁾	RSD_R ⁷⁾
	室数 ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
鉍さいけい酸質肥料	11	34.66	0.19	0.6	0.53	1.5
混合りん酸肥料	11	21.35	0.21	1.0	0.45	2.1
加工鉍さいりん酸肥料	10	28.92	0.30	1.0	0.65	2.2
混合加里肥料	11	16.15	0.14	0.9	0.44	2.7
軽量気泡コンクリート粉末肥料	11	25.00	0.17	0.7	0.46	1.9

- | | |
|---------------------------|---------------|
| 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) 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)
- 3) 八木寿治, 佐久間健太: 汎用的な機器用いた肥料のけい酸の抽出方法, 肥料研究報告, **12**, 1~9 (2019)
- 4) 佐久間健太, 元木太郎, 八木寿治: 可溶性けい酸及び水溶性けい酸の測定法の性能評価 -室間共同試験成績-, 肥料研究報告, **13**, 62~75 (2020)

(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。

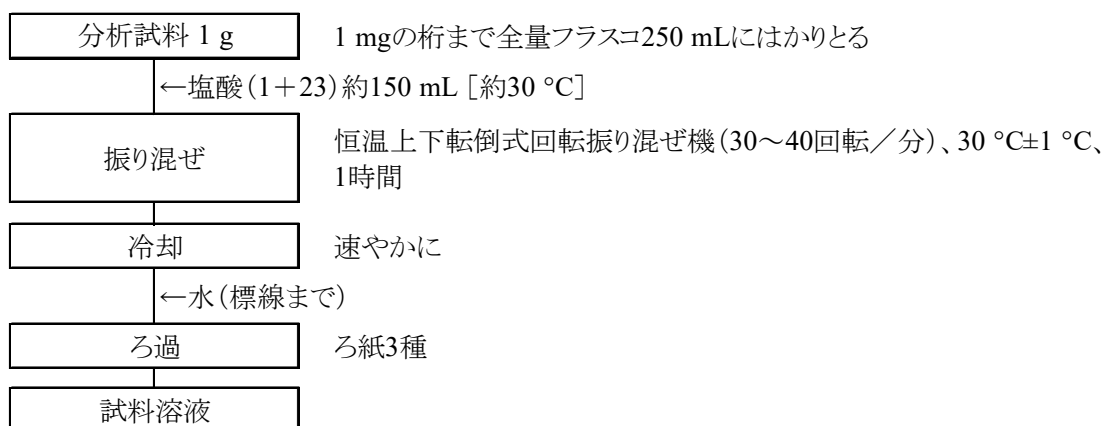


図1-1 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

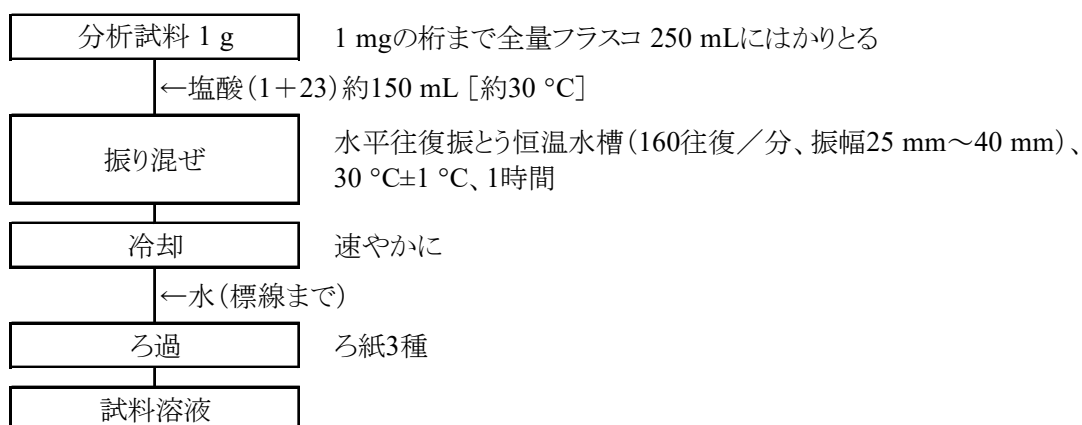


図1-2 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

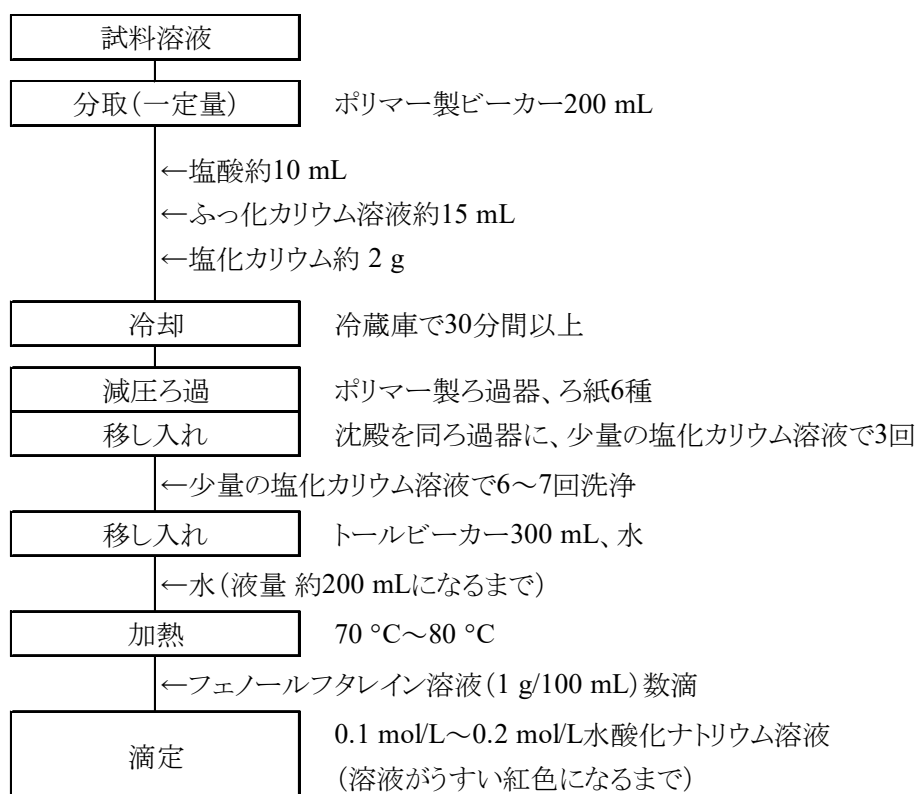


図2 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(測定操作)

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。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.4.1.b-2017 又は S-Si.b-1 とする。

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、溶解したけいふっ化カリウム(K_2SiF_6)を 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で滴定し、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、指示薬としてブ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加して酸性とし、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) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。
- a) **水浴**: 65 °C±2 °C に調節できるもの。
 - b) **ホットプレート等**: ホットプレート、水浴等で液温を 80°C まで上昇できるもの。
 - 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)の抽出操作及び(4.2)の測定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)又はポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)。ポリエチレン等の材質で(4.2)の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

備考 2. ポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)はポリエチレン製桐山漏斗 PSB-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 に加温した水酸化ナトリウム溶液(20 g/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) 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。

(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入れ、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 に移し入れ、更に水を加えて約 200 mL とし、ホットプレート上等で液温 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℃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。

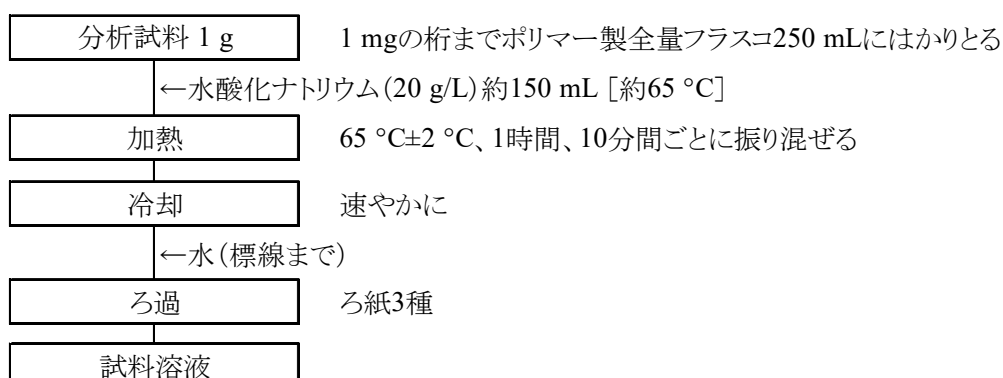


図1 シリカゲル肥料等中の可溶性けい酸試験法フローシート(抽出操作)

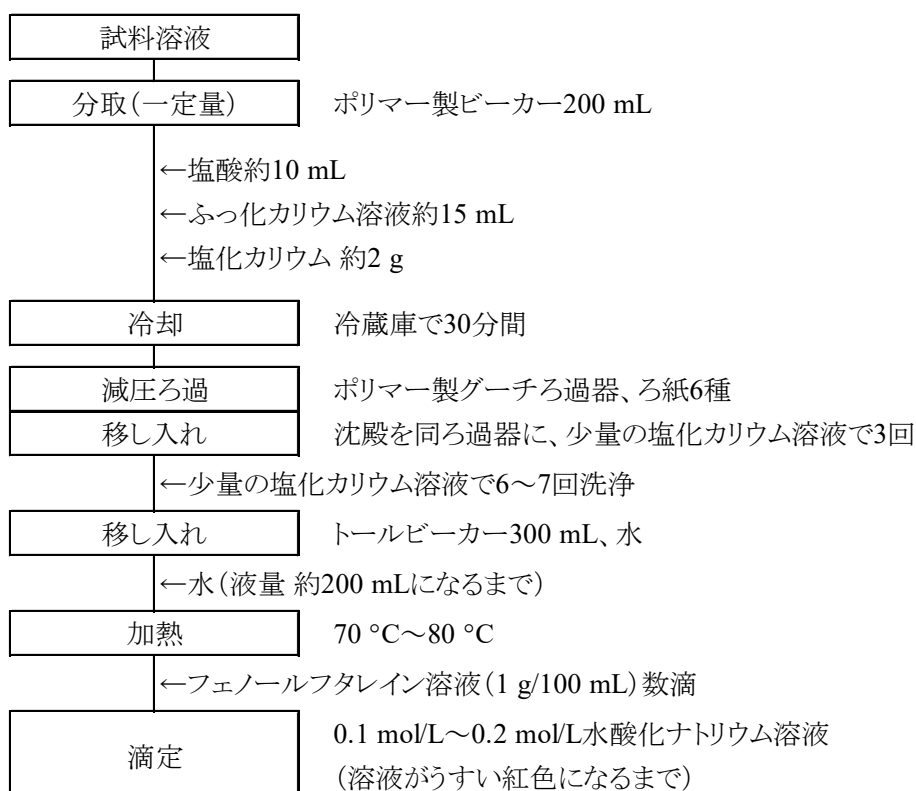


図2 シリカゲル肥料等中の可溶性けい酸試験法フローシート(測定操作)

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。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.4.1.c-2017 又は S-Si.c-1 とする。

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、溶解したけいふっ化カリウム(K_2SiF_6)を 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で滴定し、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 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(%)

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加して酸性とし、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) **水浴：** 65 °C±2 °C に調節できるもの。
 b) **ホットプレート等：** ホットプレート、水浴等で液温を 80°Cまで上昇できるもの。
 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)の抽出操作及び(4.2)の測定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)又はポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)。ポリエチレン等の材質で(4.2)の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

備考 2. ポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)はポリエチレン製桐山漏斗 PSB-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) 速やかに冷却した後、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入れ、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) 速やかに冷却した後、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入れ、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 に移し入れ、更に水を加えて約 200 mL とし、ホッ

トプレート上等で液温 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)程度と推定された。

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 ー共同試験成績ー, 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。

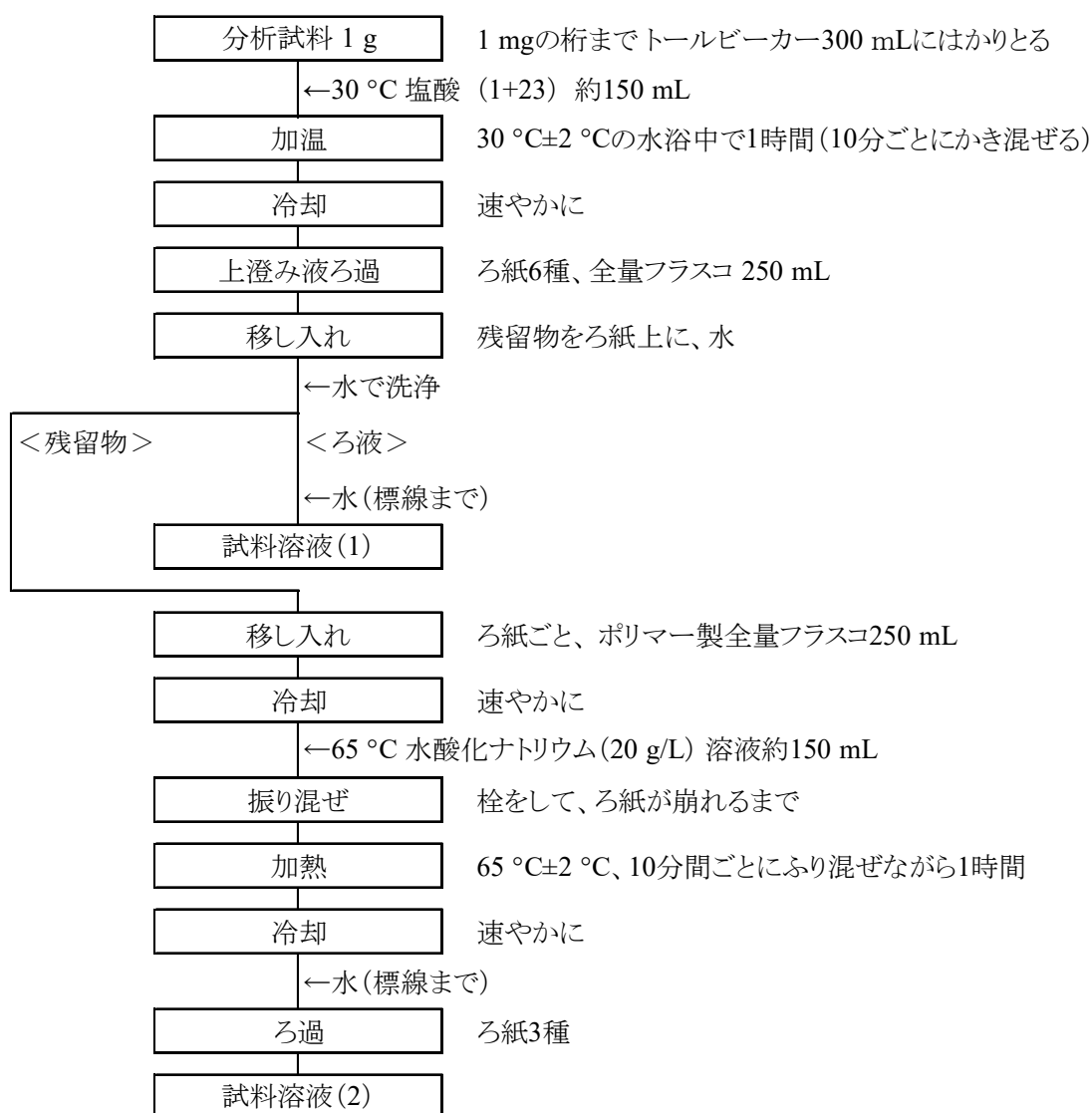


図1 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(抽出操作)

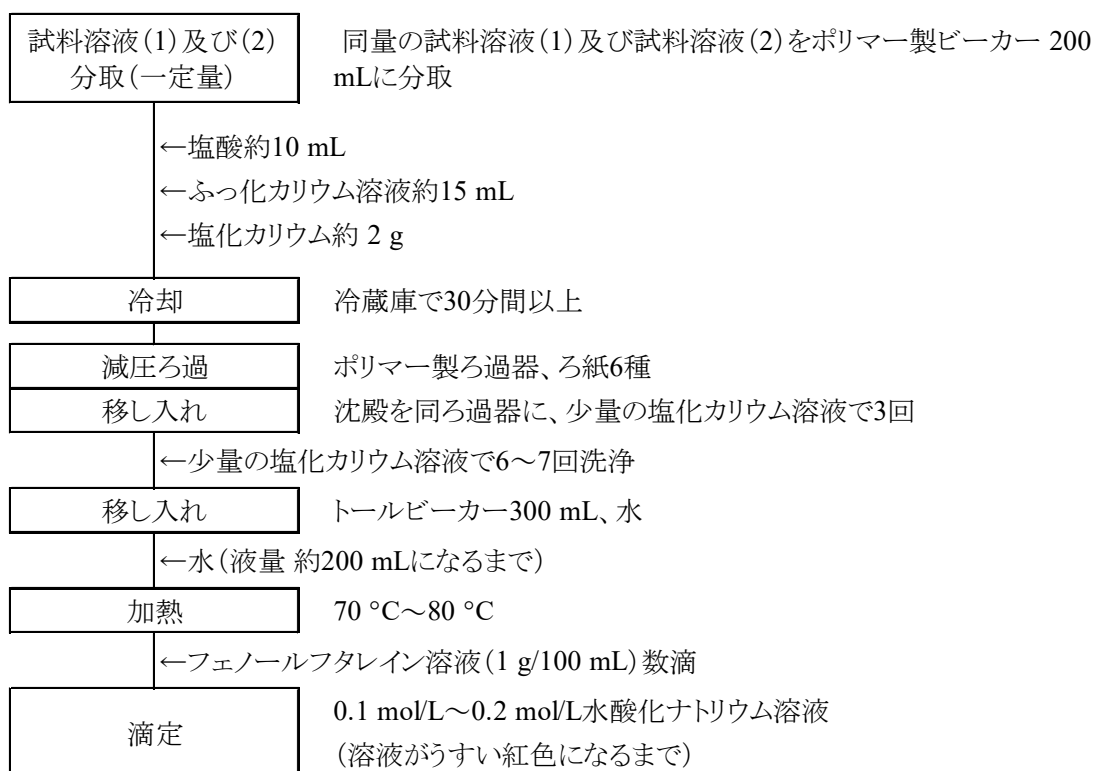


図2 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(測定操作)

4.4.1.d 過塩素酸法

(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。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.4.1.d-2017 又は S-Si.d-1 とする。

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-SiO₂))を求める。

(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) **恒温上下転倒式回転振り混ぜ機**: 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) **電気炉**: 1000 °C~1100 °C に調節できるもの。
- d) **ろつぼ**: JIS R 1301 に規定する化学分析用磁器ろつぼを 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 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) 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。

備考 1. (4.1)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

- 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、ホットプレート上で加熱する。
- 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し入れる。
- 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) 沈殿をろ紙ごとろつぼに入れる。
- h) ろ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⁽²⁾。
- j) 1000 °C～1100 °C で1時間強熱する⁽²⁾。
- 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。

(2) 炭化及び灰化操作例: 室温から約250 °Cまで30分間～1時間で昇温した後1時間程度加熱し、更に1000 °C～1100 °Cまで1時間～2時間で昇温する。

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。

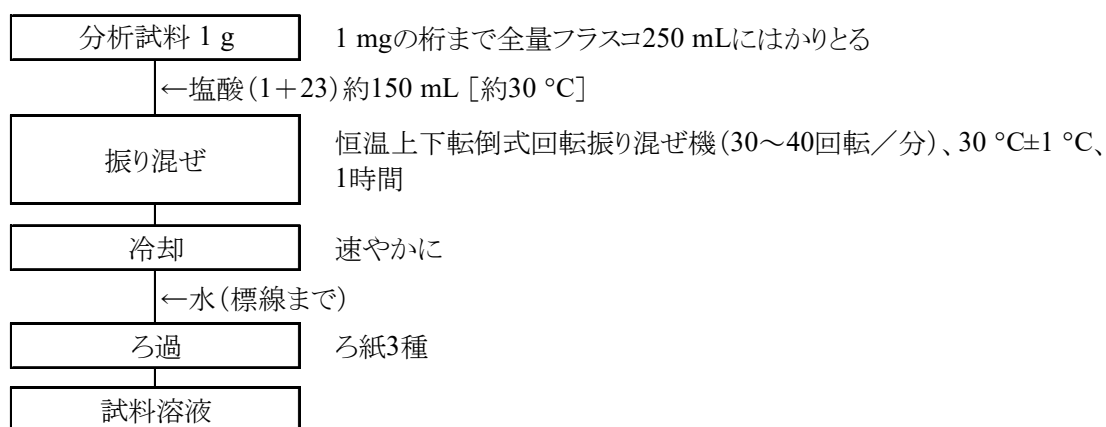


図1 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(抽出操作)

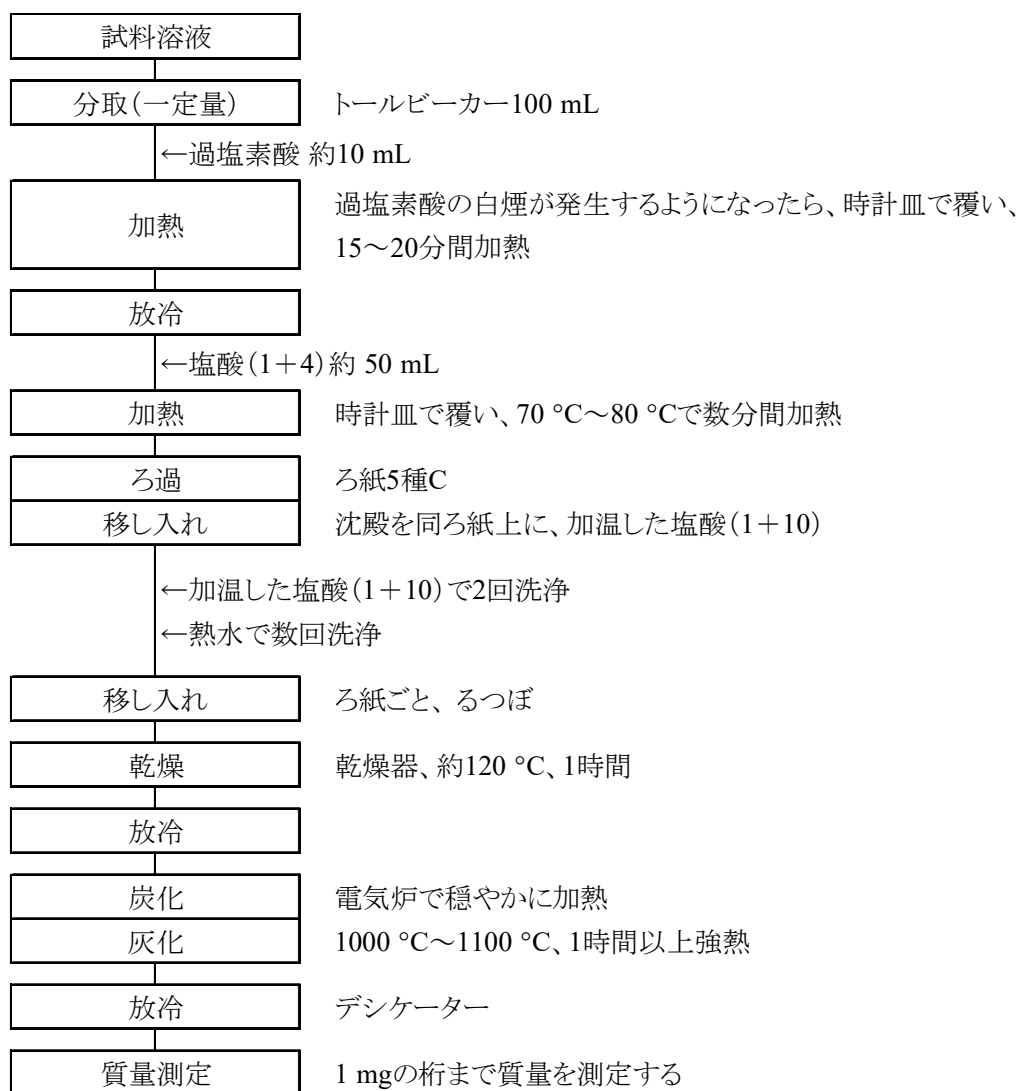


図2 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(測定操作)

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。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.4.2.a-2019 又は W-Si.a-2 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、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、溶解したけいふっ化カリウム (K_2SiF_6) を 0.1 mol/L ~ 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で滴定し、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 6 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加して酸性とし、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) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **上下転倒式回転振り混ぜ機**: 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) **ホットプレート等**: ホットプレート、水浴等で液温を 80 °C まで上昇できるもの。
 c) **ポリマー製ビーカー**: ポリエチレン等の材質で(4.1)の抽出操作及び(4.2)の測定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)又はポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)。ポリエチレン等の材質で(4.2)の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

備考 2. ポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)はポリエチレン製桐山漏斗 PSB-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。

(4.1.1) 上下転倒式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)a)及び(4.1.2)a)の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。その場合は b)の操作で水約 200 mL を加える。

備考 4. (4.1.1)の操作は、4.2.4.a の(4.1.1.1)と同様の操作である。

(4.1.2) 手動による簡易抽出の場合

- 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、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 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入れ、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 に移し入れ、更に水を加えて約 200 mL とし、ホットプレート上等で液温 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-SiO₂)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の水溶性けい酸(W-SiO}_2\text{)} (\%(\text{質量分率})) \\ & = V_4 \times C \times f \times (V_3/V_6) \times (15.021/W_2) \times (100/1000) \end{aligned}$$

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_3 : (4.1 c)における抽出液の定容量(mL)

V_6 : (4.2 a)における抽出液の分取量(mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

注(3) 10 °C 以下にする。

(4) 沈殿の流出を抑えるため、ろ紙パルプを詰めてもよい。

(5) ろ液が中性になるまで。

備考 5. 自動滴定装置を用いて(2) a) 標定及び(4.2) e) の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

備考 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、水溶性けい酸(W-SiO₂)として 30 %(質量分率)及び 12 %(質量分率)~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、上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出又は手動による簡易抽出で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。また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.2 %(質量分率)程度と推定された。

表1 水溶性けい酸の日を変えての反復試験成績の解析結果

抽出方法	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⁾ (%)
上下転倒式回転振り 混ぜ機	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
手動による簡易抽出	液体けい酸加里肥料1	5	25.28	0.06	0.2	0.13	0.5
	液体けい酸加里肥料2	5	15.98	0.12	0.8	0.15	1.0

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

表2 水溶性けい酸試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
液体けい酸加里肥料A	9	16.14	0.15	0.9	0.53	1.5
液体けい酸加里肥料B	9	22.11	0.07	0.3	0.45	2.1
液体けい酸加里肥料C	9	20.52	0.12	0.6	0.65	2.2
液体けい酸加里肥料D	9	15.50	0.12	0.7	0.44	2.7
液体けい酸加里肥料E	9	29.62	0.17	0.6	0.46	1.9

- | | |
|---------------------------|---------------|
| 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) 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）
- 3) 八木寿治，佐久間健太：汎用的な機器用いた肥料のけい酸の抽出方法，肥料研究報告，**12**，1~9（2019）
- 4) 佐久間健太，元木太郎，八木寿治：可溶性けい酸及び水溶性けい酸の測定法の性能評価－室間共同試験成績－，肥料研究報告，**13**，62~75（2020）

(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。

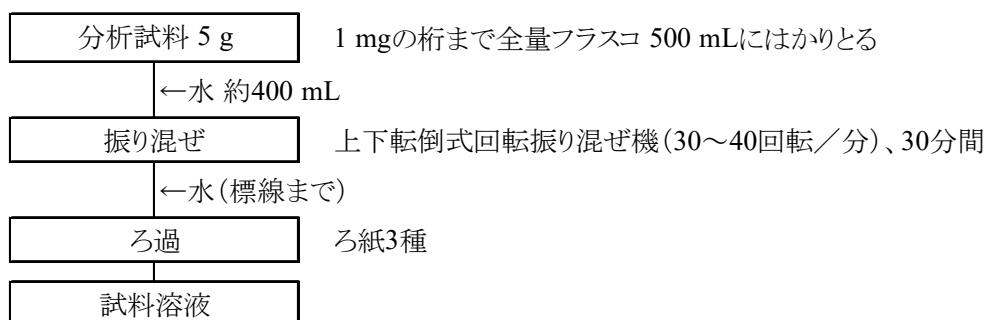


図1-1 肥料中の水溶性けい酸試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

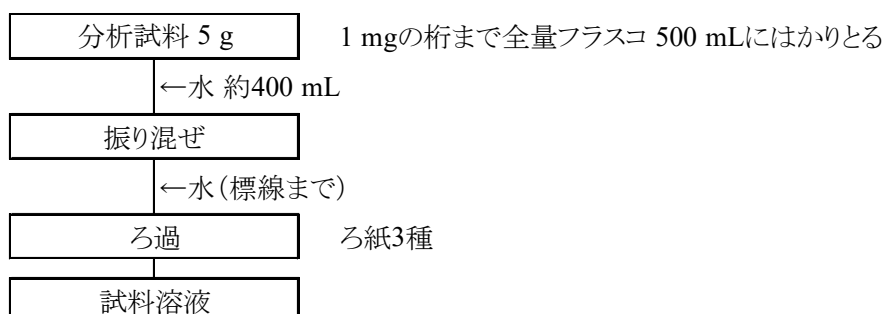


図1-2 肥料中の水溶性けい酸試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

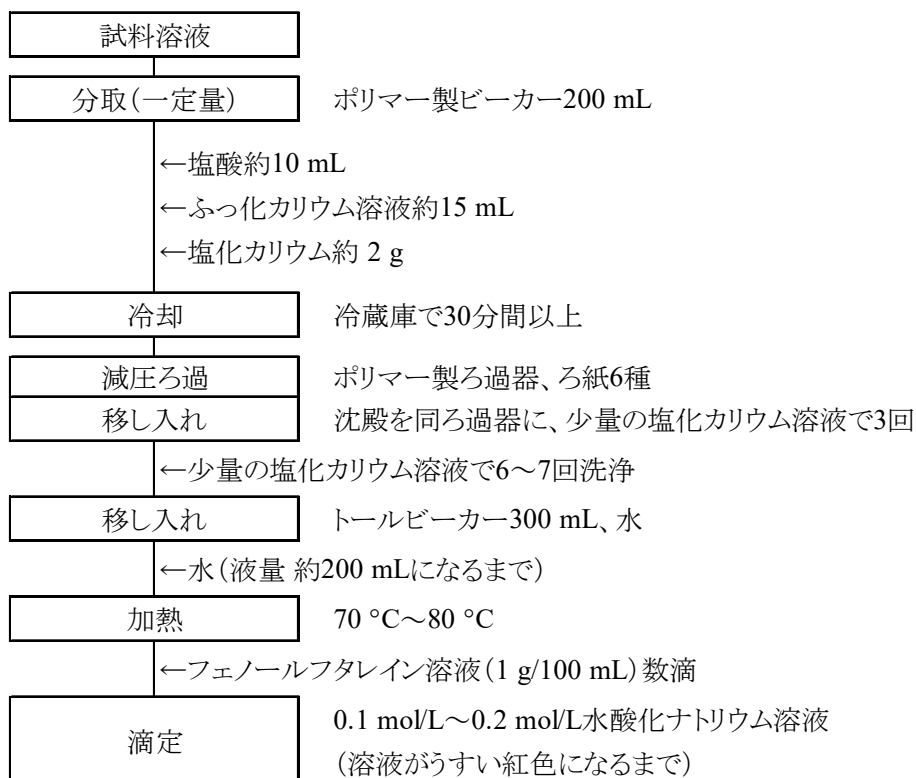


図2 肥料中の水溶性けい酸試験法フローシート(測定操作)

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。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.5.1.a-2017 又は T-Ca.a-1 とする。

分析試料を灰化-塩酸煮沸又は王水分解で前処理し、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 7 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) 干渉抑制剤溶液⁽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、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)⁽¹⁾: 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)⁽¹⁾: 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⁽¹⁾: 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) 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。
- (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。

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

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置。
 - 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。⁽⁵⁾
- 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 に移し入れる。
- g) 標線まで水を加える。
- h) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(5) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 550 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

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

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

(4.1.2) **灰化－王水分解**

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、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⁽⁶⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間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⁽⁷⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL～50 mL⁽⁸⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(6) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(7) 時計皿を外してもかまわない。

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

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

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

(4.2) **測定** 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 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、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。

精度の評価のため、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。また、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) 程度と推定された。

表1 石灰全量試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
工業汚泥肥料	10	36.35	0.50	1.4	0.33	2.4
堆肥	9	13.69	0.23	1.7	0.25	2.3
化成肥料	10	10.53	0.09	0.8	0.24	2.4
汚泥発酵肥料A	8	2.02	0.02	0.9	0.04	2.6
汚泥発酵肥料B	10	1.55	0.04	2.3	0.03	4.3

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 (n =試験室数×試料数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

表2 肥料認証標準物質の石灰全量の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準 物質の名称	試験室 数(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-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 | 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.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)
- 4) 顯谷久典, 加藤公栄：石灰全量及び可溶性石灰の測定法の性能評価 -室間共同試験成績-, 肥料研究報告, **13**, 76~86 (2020)

(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。

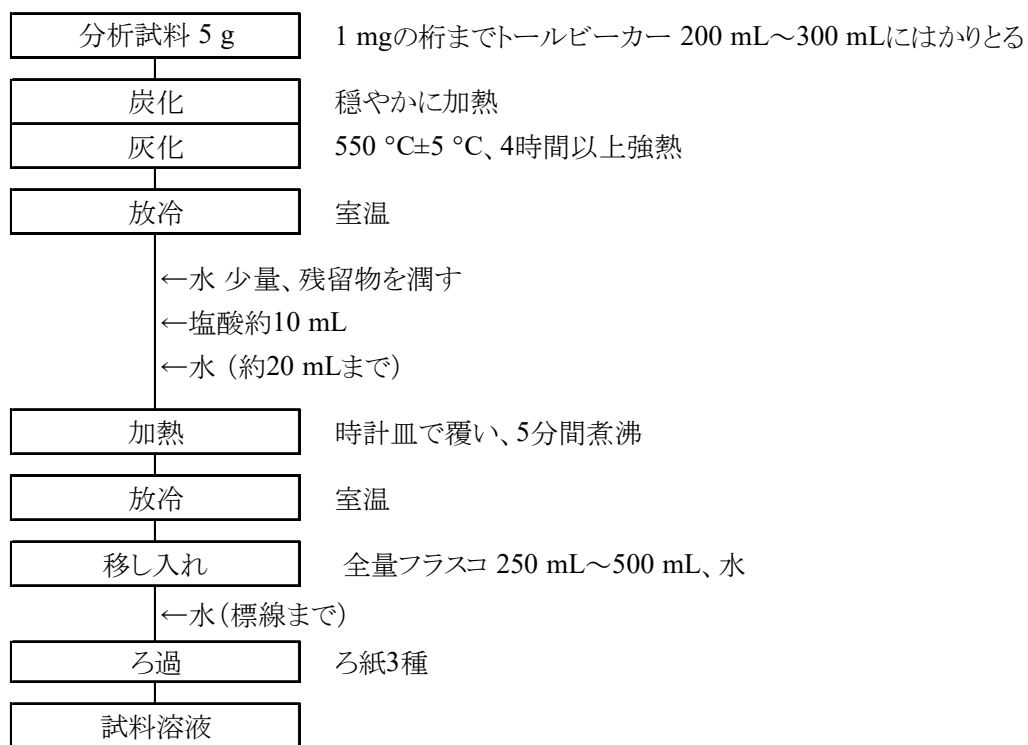


図1-1 肥料中の石灰全量試験法フローシート(灰化-塩酸煮沸操作(4.1.1))

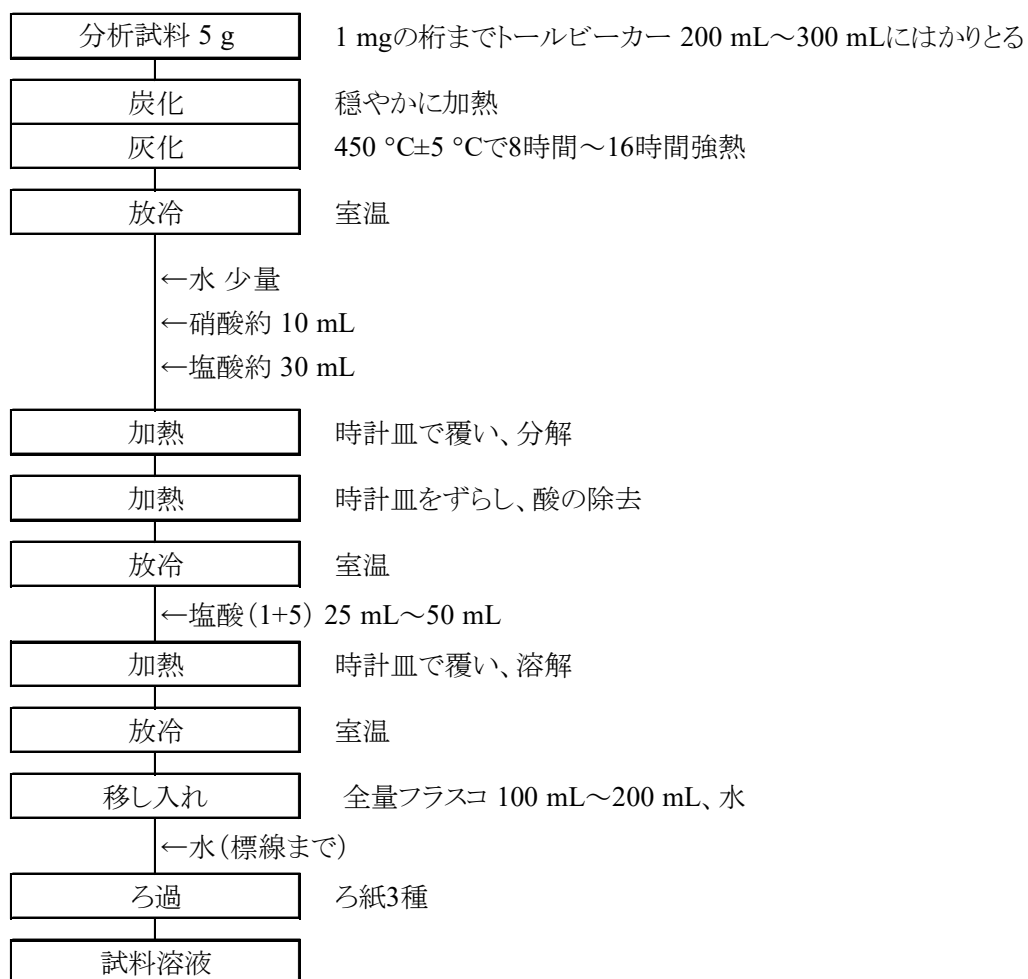


図1-2 肥料中の石灰全量試験法フローシート(灰化-王水分解操作(4.1.2))

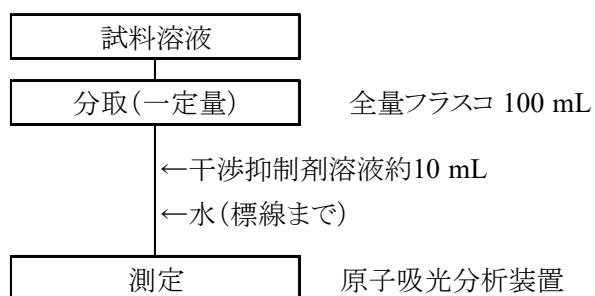


図2 肥料中の石灰全量試験法フローシート(測定)

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。この試験法の分類は **Type B** であり、その記号は 4.5.2.a-2017 又は S-Ca.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、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) 速やかに冷却した後、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移し入れる。
- 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 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「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 に移し入れる」を実施しない。

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

(4.2) **測定** 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。

精度の評価のため、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)程度と推定された。

表1 可溶性石灰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⁾ (%)
消石灰	10	65.95	0.70	1.1	2.22	3.4
熔成りん肥	10	30.31	0.46	1.5	0.79	2.6
鉍さいけい酸質肥料	10	29.49	0.38	1.3	0.88	3.0
配合肥料	9	7.77	0.08	1.0	0.27	3.5
模擬肥料	8	0.823	0.04	4.6	0.05	6.6

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 (n =試験室数×試料数(2))

3) 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) 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)
- 4) 顯谷久典, 加藤公栄：石灰全量及び可溶性石灰の測定法の性能評価 —室間共同試験成績—, 肥料研究報告, **13**, 76~86 (2020)

- (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。

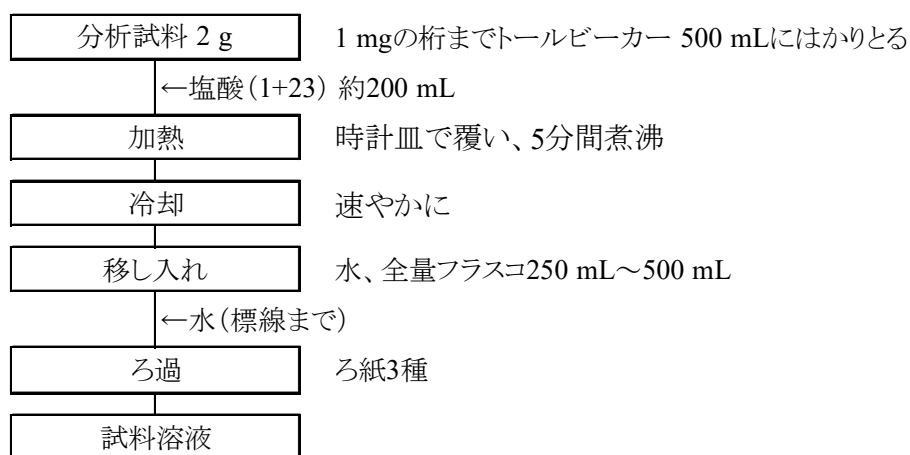


図1 肥料中の可溶性石灰試験法フローシート(抽出操作)

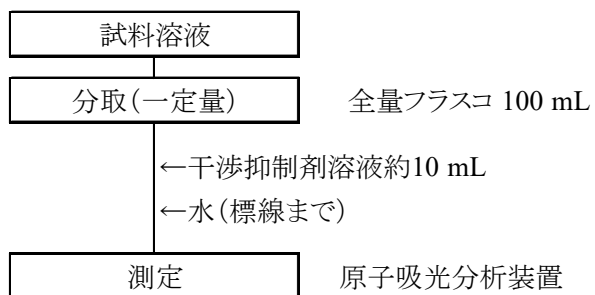


図2 肥料中の可溶性石灰試験法フローシート(測定操作)

4.5.3 く溶性石灰

4.5.3.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.5.3.a-2020 又は C-Ca.a-1 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、カルシウムによる原子吸光を波長 422.7 nm で測定し、分析試料中のく溶性石灰(C-CaO)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 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 152.1 g 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。
- d) **カルシウム標準液(CaO 1 mg/mL)**: 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る。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。
- e) **カルシウム標準液(CaO 100 µg/mL)⁽¹⁾**: カルシウム標準液(CaO 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) **検量線用カルシウム標準液(CaO 1 µg/mL~7 µg/mL)⁽¹⁾**: カルシウム標準液(CaO 100 µg/mL) の 5 mL ~35 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、くえん酸溶液 30 mL⁽²⁾及び干渉抑制剤約 50 mL を加え⁽³⁾、標線まで水を加える⁽⁴⁾。
- g) **検量線用空試験液⁽¹⁾**: くえん酸 30 mL⁽²⁾及び干渉抑制剤溶液約 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) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 調製する容量の 6/100 容量のくえん酸溶液を加える。

(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く溶性石灰(C-CaO)を算出する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- aa) **恒温上下転倒式回転振り混ぜ機**: 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) **水平往復振とう恒温水槽**: 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 で水平往復振り混ぜさせられるもの。

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。

(4.1.1) 恒温上下転倒式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⁽⁵⁾、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(5) 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) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.2) 水平往復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⁽⁶⁾ 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⁽⁵⁾、160 往復/分、振幅 25 mm~40 mm (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(6) 振り混ぜ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) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

備考 4. 石灰質肥料等において、(4.1.1) d) 及び(4.1.2) d) の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合、(4.1.1) a) 及び(4.1.2) 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 5. 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** 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0.1 mg~0.7 mg相当量で、くえん酸溶液6mL相当量以下)を全量フラスコ100 mLにとる。
- 2) くえん酸溶液が6 mL相当量になるよう同溶液を加える。
- 3) 干渉抑制剤溶液約10 mLを加え⁽³⁾、標線まで水を加える。
- 4) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 5) 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く溶性石灰(C-CaO)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、く溶性石灰(C-CaO)として30% (質量分率)、1~15% (質量分率)及び0.2% (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ99%、101%~98%、96%であった。

精度の評価のため、炭酸カルシウム及び指定配合肥料1銘柄を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表1に示す。

また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表2に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.2% (質量分率)程度と推定された。

表1 く溶性石灰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 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⁾ (%)
炭酸カルシウム	5	55.77	0.47	0.8	0.47	0.8
指定配合肥料	5	4.756	0.091	1.9	0.114	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

表2 く溶性石灰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⁾ (%)
指定配合肥料	11	3.14	0.07	2.3	0.09	2.7
汚泥発酵肥料	12	5.82	0.07	2.4	0.14	2.4
化成肥料	12	12.30	0.24	2.0	0.58	4.7
魚かす粉末	12	15.60	0.25	1.6	0.51	3.2
石こう	12	18.84	0.19	1.0	0.75	4.0
混合りん酸肥料	11	31.89	0.40	1.3	0.60	1.9
鉍さいけい酸質肥料	11	40.78	0.18	0.4	0.78	1.9

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値(n =試験室数×試料数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 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)
- 2) 加藤まどか, 山西正将, 白井裕治: 肥料中の石灰の測定法の開発, 肥料研究報告, **13**, 36~49 (2020)

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

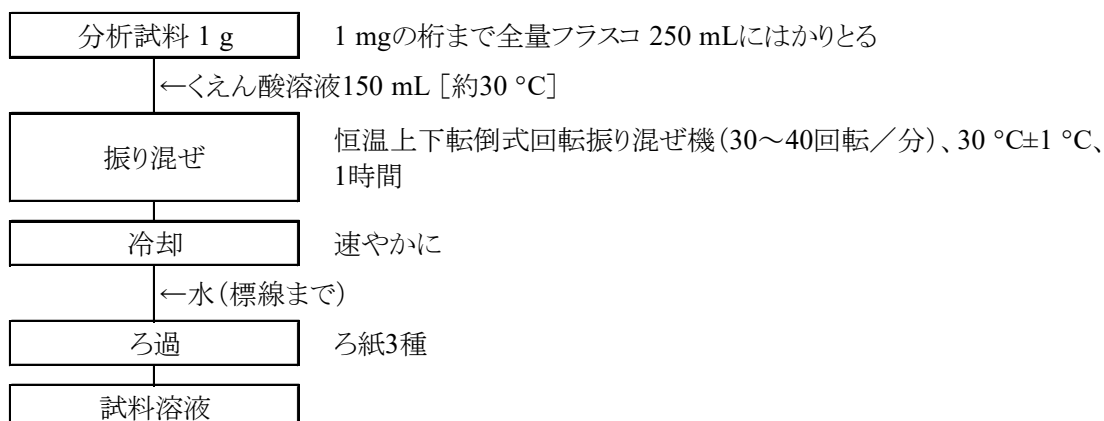


図1-1 肥料中のく溶性石灰試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

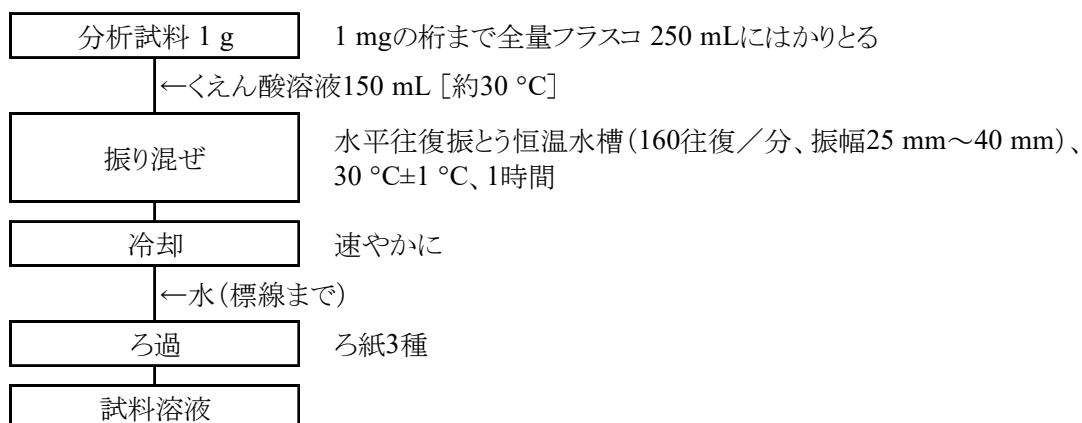


図1-2 肥料中のく溶性石灰試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

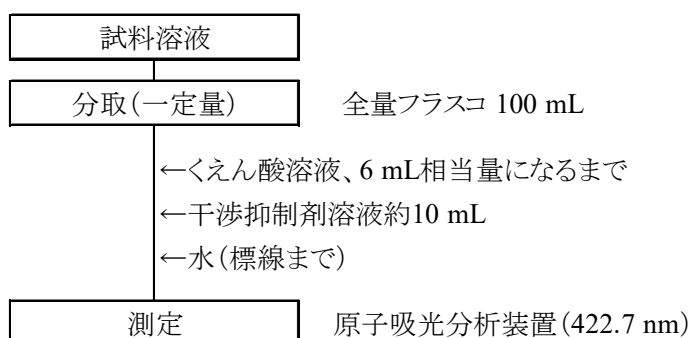


図2 肥料中のく溶性石灰試験法フローシート(測定操作)

4.5.3.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 4.5.3.b-2020 又は C-Ca.b-1 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、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 で測定して分析試料中のく溶性石灰(C-CaO)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) 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) カルシウム標準液(CaO 1 mg/mL): 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る。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。
- e) カルシウム標準液(CaO 0.1 mg/mL): カルシウム標準液(CaO 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用カルシウム標準液(CaO 1 µg/mL~20 µg/mL)⁽¹⁾: カルシウム標準液(CaO 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。
- g) 検量線用カルシウム標準液(CaO 0.1 µg/mL~1 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用カルシウム標準液(CaO 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。
- h) 検量線用空試験液⁽¹⁾: e)、f) 及び g) の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (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(1 mg/mL 又は 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。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く溶性石灰(C-CaO)を算出する。

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

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 抽出機器: 次の恒温上下転倒式回転振り混ぜ機又は水平往復振とう恒温水槽。
 - aa) 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機: 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) 水平往復振とう恒温水槽: 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 で水平往復振り混ぜさせられるもの。
- 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) 恒温上下転倒式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⁽²⁾、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(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 3. (4.1.1)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.2) 水平往復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⁽³⁾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⁽²⁾、160 往復/分、振幅 25 mm～40 mm(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(3) 振り混ぜ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 4. (4.1.2)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

備考 5. 石灰質肥料等において、(4.1.1) d) 及び(4.1.2) d)の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合、(4.1.1) a) 及び(4.1.2) 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 6. 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：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(CaO として 14 µg～1.4 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、分析試料中のく溶性石灰(C-CaO)を算出する。

備考 7. ICP 発光分光分析法では多元素同時測定が可能である。その場合は、附属書 C1 表 1 の測定条件を参考に検量線用標準液を調製し、(4.2) b)～c)と同様に操作し、得られた各元素濃度の測定値に換算係数を乗じて分析試料中の各主成分量を算出する。

備考 8. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、く溶性石灰(C-CaO)として 30 % (質量分率)、1～15 % (質量分率) 及び 0.2 % (質量分率) の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 98 %、103 %～101 %、104 %であった。

精度の評価のため、炭酸カルシウム及び指定配合肥料 1 銘柄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、0.3 % (質量分率) 程度と推定された。

表1 く溶性石灰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⁾	(%)
炭酸カルシウム	5	56.60	0.43	0.8	0.86	1.5
指定配合肥料	5	4.82	0.13	2.7	0.16	3.3

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) 青山恵介: ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による液状肥料中の効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, **9**, 1~9 (2016)
- 2) 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)
- 3) 加藤まどか, 山西正将, 白井裕治: 肥料中の石灰の測定法の開発, 肥料研究報告, **13**, 36~49(2020)

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

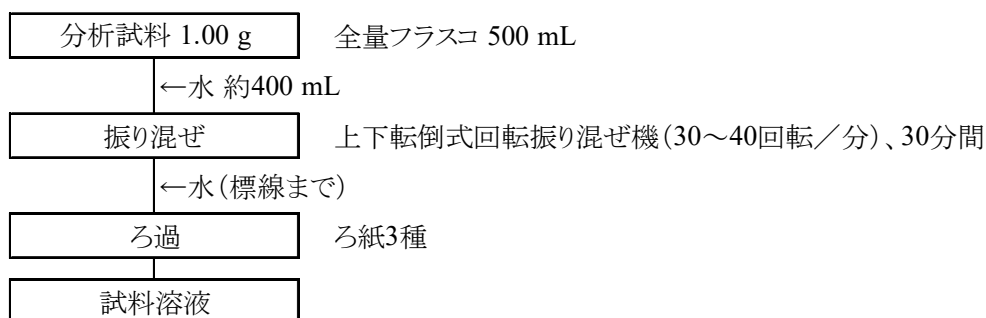


図1-1 肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

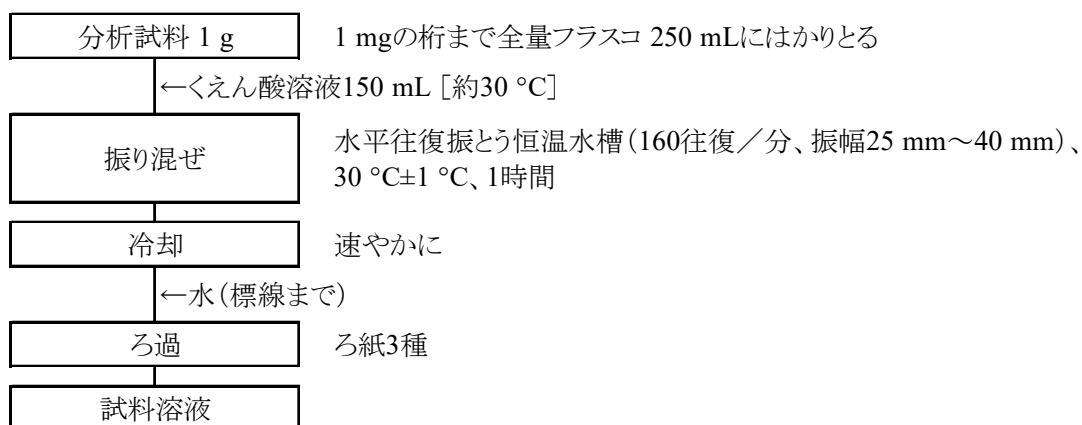


図1-2 肥料中のく溶性石灰試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

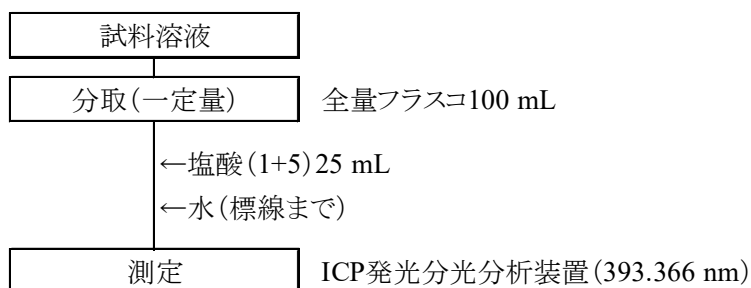


図2 肥料中のく溶性石灰試験法フローシート(測定操作)

4.5.4 水溶性カルシウム

4.5.4.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。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.5.3.a-2017 又は W-Ca.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、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⁽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、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)⁽¹⁾**: 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⁽¹⁾**: 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) 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。

(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) **上下転倒式回転振り混ぜ機**: 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。

(4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 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。

(4.1.2) 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、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(5) 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. (4.1.2)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.2) 測定 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、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 % (質量分率)～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。

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)程度と推定された。

参考文献

- 1) 五十嵐総一, 木村康晴: 石灰及びカルシウム試験法の性能調査 –フレイム原子吸光法–, 肥料研究報告, 6, 183~192 (2013)

(5) 水溶性カルシウム試験法フローシート 肥料中の水溶性カルシウム試験法のフローシートを次に示す。

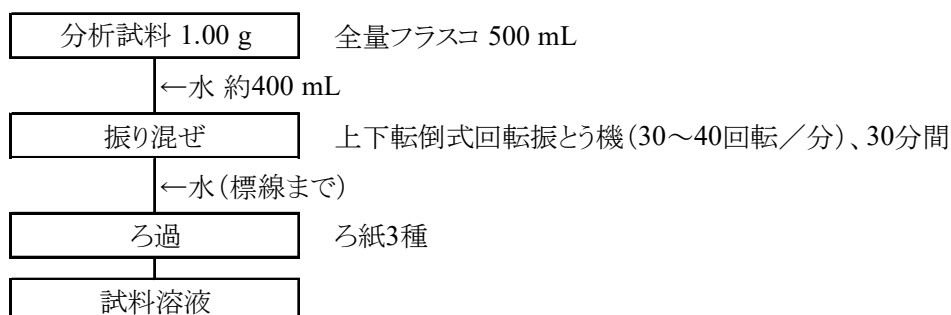


図1-1 肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

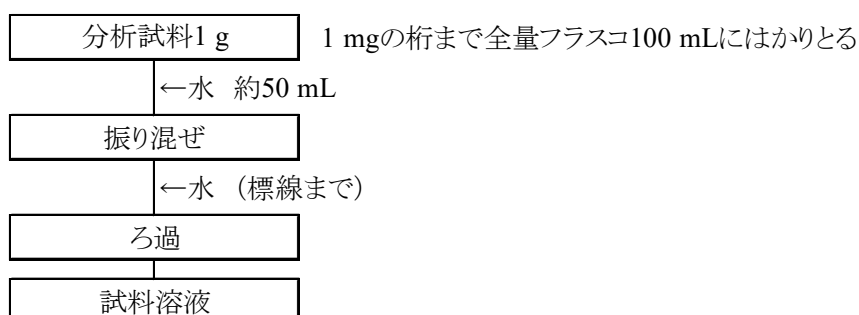


図1-2 肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

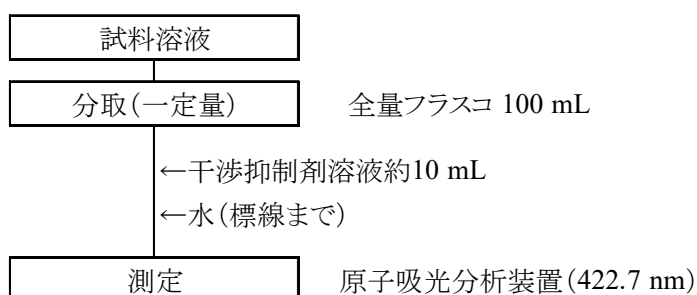


図2 肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート (測定操作)

4.5.4.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は液状複合肥料、液体微量元素複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.5.3.b-2017 又は W-Ca.b-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、カルシウムを波長 393.366 nm 等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 は任意の波長において得られる指示値が、光の観測方式(横方向及び軸方向)や分光器の種類によって変動するため、使用する機器に適した検量線の濃度範囲が異なる。よって事前に使用する機器に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製するとよい。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
 - 1) ガス: 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)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

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

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

分析線波長：393.366 nm 又は 317.933 nm⁽³⁾

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、分析線波長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。

注(3) 317.933 nm を用いることもできる。ただし、393.366 nm とは得られる発光強度が異なるため、事前に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製すること。

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

備考 5. 真度の評価のため、液状肥料(12 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 0.095 % (質量分率)～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。また、試験法の妥当性確認のために実施した共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。

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

表1 水溶性カルシウム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	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

表2 水溶性カルシウム試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

分析線波長 (nm)	試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
393.366	調製試料(液状)1	9	0.248	0.003	1.3	0.012	4.9
	調製試料(液状)2	9	1.74	0.02	1.2	0.04	2.0
	調製試料(液状)3	8	1.02	0.01	0.9	0.02	2.4
	調製試料(液状)4	8	0.0540	0.0007	1.3	0.0034	6.4
	調製試料(液状)5	8	0.0508	0.0005	1.0	0.0014	2.8
317.933	調製試料(液状)1	10	0.246	0.003	1.3	0.011	4.5
	調製試料(液状)2	10	1.75	0.01	0.7	0.04	2.1
	調製試料(液状)3	10	1.03	0.02	1.5	0.03	2.5
	調製試料(液状)4	9	0.0553	0.0006	1.0	0.0047	8.6
	調製試料(液状)5	11	0.0551	0.0010	1.9	0.0076	13.9

- 1) 解析に用いた試験室数
 2) 平均値(n =試験室数×試料数(2))
 3) 質量分率
 4) 併行標準偏差
 5) 併行相対標準偏差
 6) 室間再現標準偏差
 7) 室間再現相対標準偏差

参考文献

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

(5) **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。

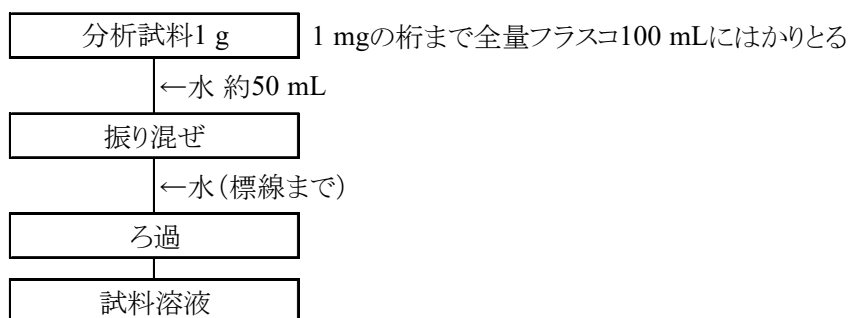


図1 肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート (抽出操作)

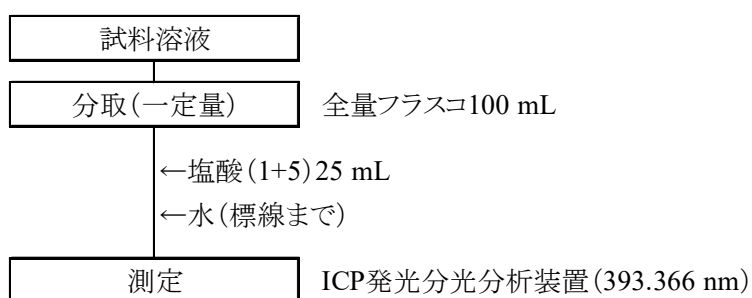


図2 肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート (測定操作)

4.5.5 アルカリ分

4.5.5.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。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.5.4.a-2017 又は AL.a-1 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加え、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キングし、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、マスキングした後、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。

(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。

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

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)で溶液の色が黄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。
- o) **くえん酸溶液⁽²⁾:** 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。

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。

(2) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

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⁽³⁾。
- c) 速やかに冷却した後、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移し入れる。
- d) 速やかに標線まで水を加える⁽⁴⁾。
- e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(3) 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。

(4) マンガンを多量に含む場合は**備考 5**の操作を実施する。

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「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 に移し入れる」を実施しない。

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

備考 5. (4.1)e)のろ液の一定量をトールビーカー 200 mL にとり、指示薬としてメチルレッド溶液 1 滴を加え、溶液の色が紫みの赤色からうすい黄赤色になるまで JIS K 8085 に規定するアンモニア水(28%(質量分率))を滴加する。ペルオキソ二硫酸アンモニウム水溶液(20 g/100 mL) 20 mL を加えて煮沸する⁽⁵⁾。速やかに水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し入れ、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(5) マンガンの酸化物等の沈殿が生成する。

(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)を滴加して中和する。
- 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⁽⁶⁾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⁽⁷⁾。
- 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 : (4.2.1 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(6) マンガンが存在する場合は、「シアン化カリウム溶液 1 mL~10 mL」を「シアン化カリウム 1 g~5 g」に変える。
 (7) 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) 水適量及びくえん酸溶液 5 mL⁽⁸⁾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)を滴加して中和する。
 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⁽⁶⁾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、直ちに 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。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中のアルカリ分(AL) (\% (質量分率))} \\ & = (C_1 \times f_1 \times V_{10}/1000) \times (56.077/W_3) \times (V_{11}/V_{12}) \times 100 \\ & = (f_1 \times V_{10}) \times (56.077/W_3) \times (V_{11}/V_{12}) \times (1/1000) \end{aligned}$$

- 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)

- 注(8) 試料溶液にりん酸塩、けい酸塩等を含まない場合はくえん酸を加えなくてもよい。

備考 6. 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。

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。

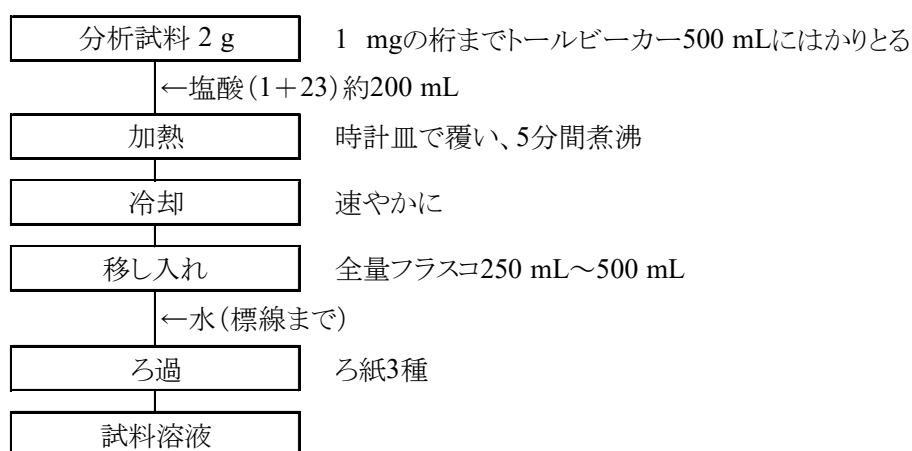


図1 肥料中のアルカリ分試験法フローシート(抽出操作)

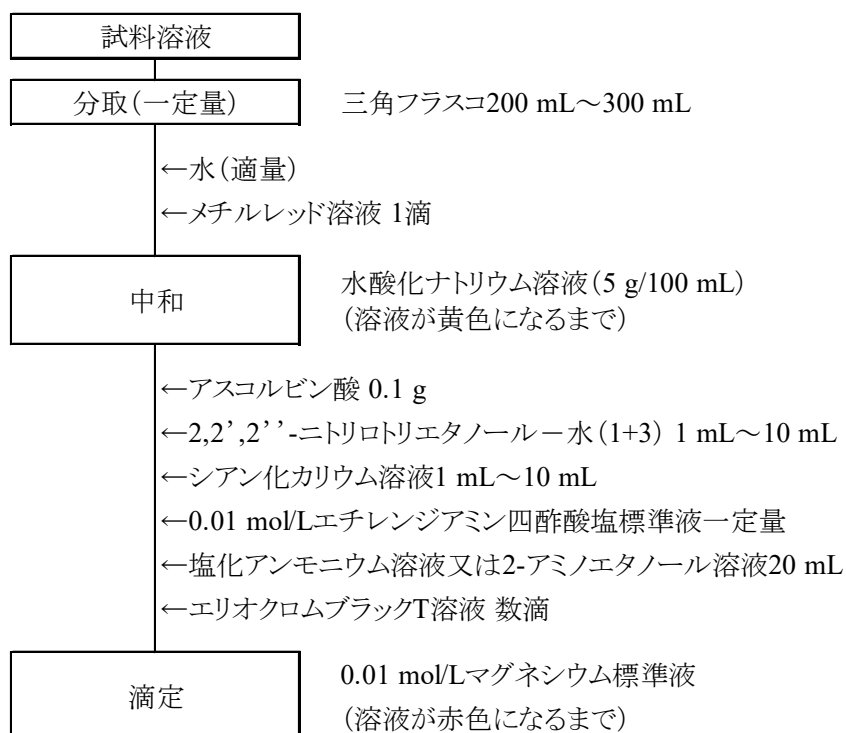


図2-1 肥料中のアルカリ分試験法フローシート (測定操作(4.2.1)(A))

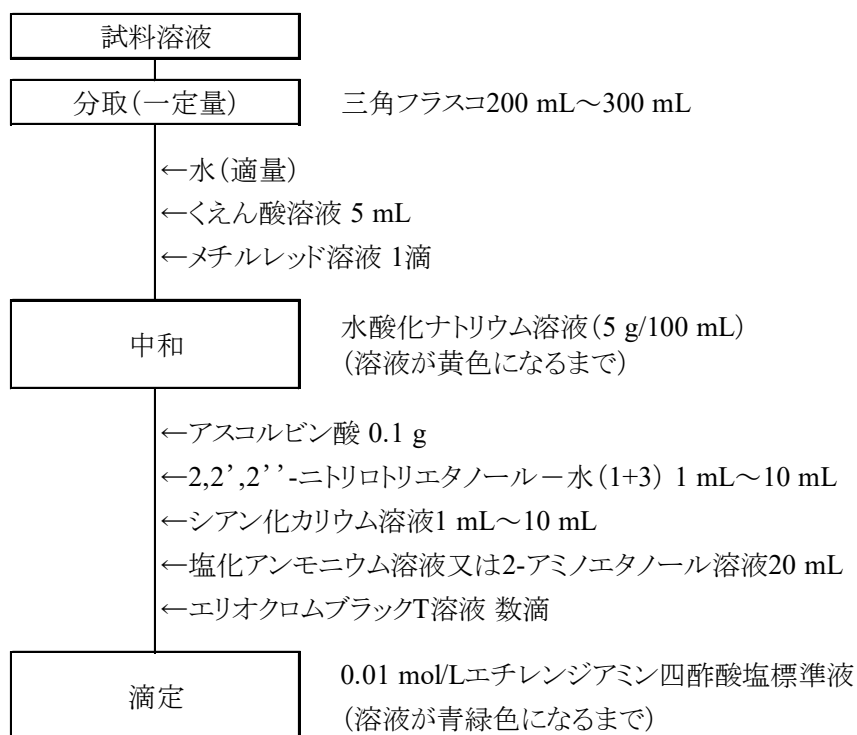


図2-2 肥料中のアルカリ分試験法フローシート (測定操作(4.2.2)(B))

4.5.5.b 可溶性石灰及び可溶性苦土による算出

(1) 概要

この試験法はアルカリ分(AL)を保証する肥料に適用することができる。この試験法の分類は Type A (Def-C) であり、その記号は 4.5.4.b-2017 又は AL.b-1 とする。

4.6.2 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: 4.6.2 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。

4.6 苦土

4.6.1 苦土全量

4.6.1.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.6.1.a-2021 又は T-Mg.a-2 とする。

分析試料を灰化し塩酸又は硝酸－塩酸(1+3)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、マグネシウムによる原子吸光を波長 285.2 nm で測定し、分析試料中の苦土全量(T-MgO)を定量する。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) 硝酸: JIS K 8541 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) 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。
- e) 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。
- f) マグネシウム標準液(MgO 0.1 mg/mL)⁽¹⁾: マグネシウム標準液(MgO 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100mL にとり、標線まで水を加える。
- g) 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。
- h) 検量線用空試験液⁽¹⁾: 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苦土全量(T-MgO)を算出する。

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

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置。

- 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) **電気炉**: 450 °C±5 °C 又は 550 °C±5 °C に調節できるもの。
- c) **ホットプレート又は砂浴**: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

(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⁽⁴⁾。
- c) 550 °C±5 °C で 4 時間以上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、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 に移し入れる。
- g) 標線まで水を加える。
- h) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(4) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 550 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

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

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

(4.1.2) 灰化－王水分解

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、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 8 時間～16 時間強熱して灰化させる⁽⁵⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽⁶⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL～50 mL⁽⁷⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(5) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

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

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

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

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

分析線波長：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、分析試料中の苦土全量(T-MgO)を算出する。

備考 7. 分析線波長を低感度の 202.5 nm に設定することができる。202.5 nm における検量線用標準液の調製例は MgO として 0.07 µg/mL～5 µg/mL であり、定量下限は測定溶液中で、0.07 µg/mL 程度と推定された。ただし、使用する機器に対して事前に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製すること。

備考 8. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、苦土全量(T-MgO)として 5 % (質量分率)、1 % (質量分率) 及び 0.2 % (質量分率) の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 102.4 %、101.7 % 及び 103.0 % であった。

精度の評価のため、豚ふん堆肥及び汚泥発酵肥料及び鶏ふん燃焼灰各 1 点を用いて、日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、併行精度及び中間精度を算出した結果を表 1 に示す。また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.2 % (質量分率) 程度と推定された。

表1 苦土全量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 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{1(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{1(T)}$ ⁷⁾ (%)
豚ふん堆肥	5	3.14	0.03	1.1	0.05	1.5
汚泥発酵肥料	5	0.84	0.01	1.2	0.01	1.3
鶏ふん燃焼灰	5	3.97	0.03	0.7	0.04	1.1

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

表2 苦土全量試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
化成肥料	8	3.58	0.02	0.6	0.07	2.0
家畜及び家きんふん	10	2.66	0.04	1.5	0.13	5.0
たい肥	9	1.63	0.02	1.4	0.10	6.2
汚泥発酵肥料	8	0.649	0.006	0.9	0.012	1.9
バーク堆肥	10	0.316	0.009	2.7	0.018	5.7

- | | |
|---------------------------|---------------|
| 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) 平田絵理香, 添田英雄, 吉村英美, 八木啓二: 堆肥及び汚泥肥料等に含まれる苦土全量の測定 — フレーム原子吸光法の適用 —, 肥料研究報告, **11**, 29~38 (2018)
- 2) 八木啓二, 小堀拓也, 添田英雄, 吉村英美: 苦土全量, 可溶性苦土, 可溶性苦土及び水溶性苦土の測定法の性能評価 — 室間共同試験成績 —, 肥料研究報告, **13**, 87~101 (2020)

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

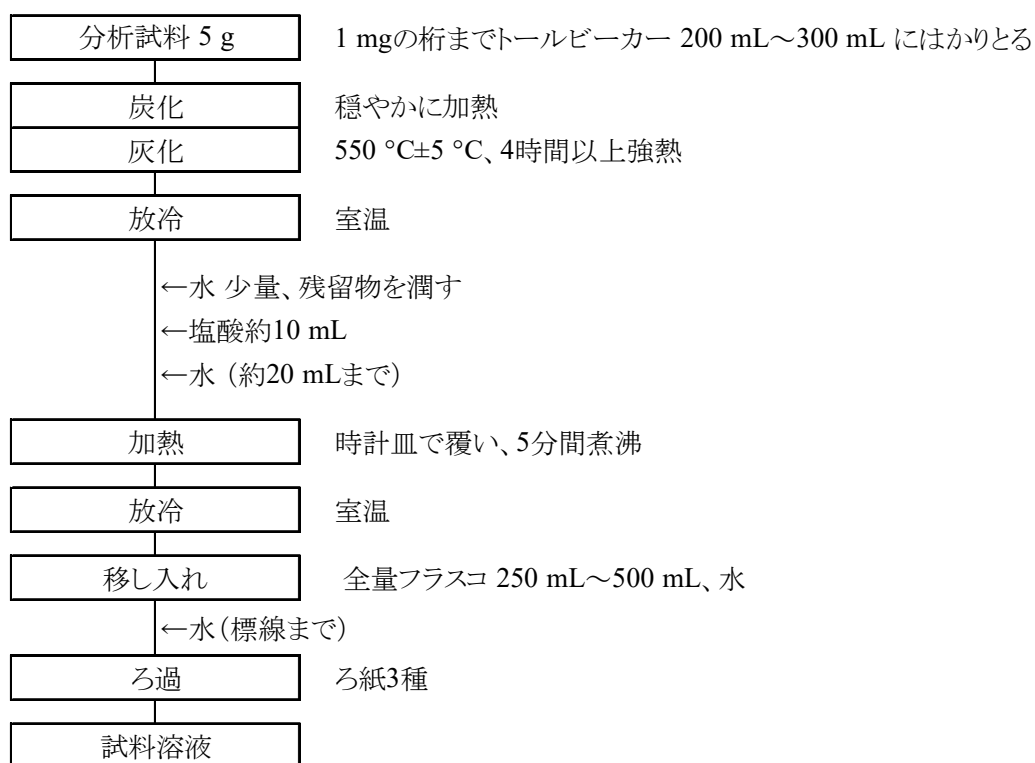


図1-1 肥料中の苦土全量試験法フローシート(灰化ー塩酸煮沸操作(4.1.1))

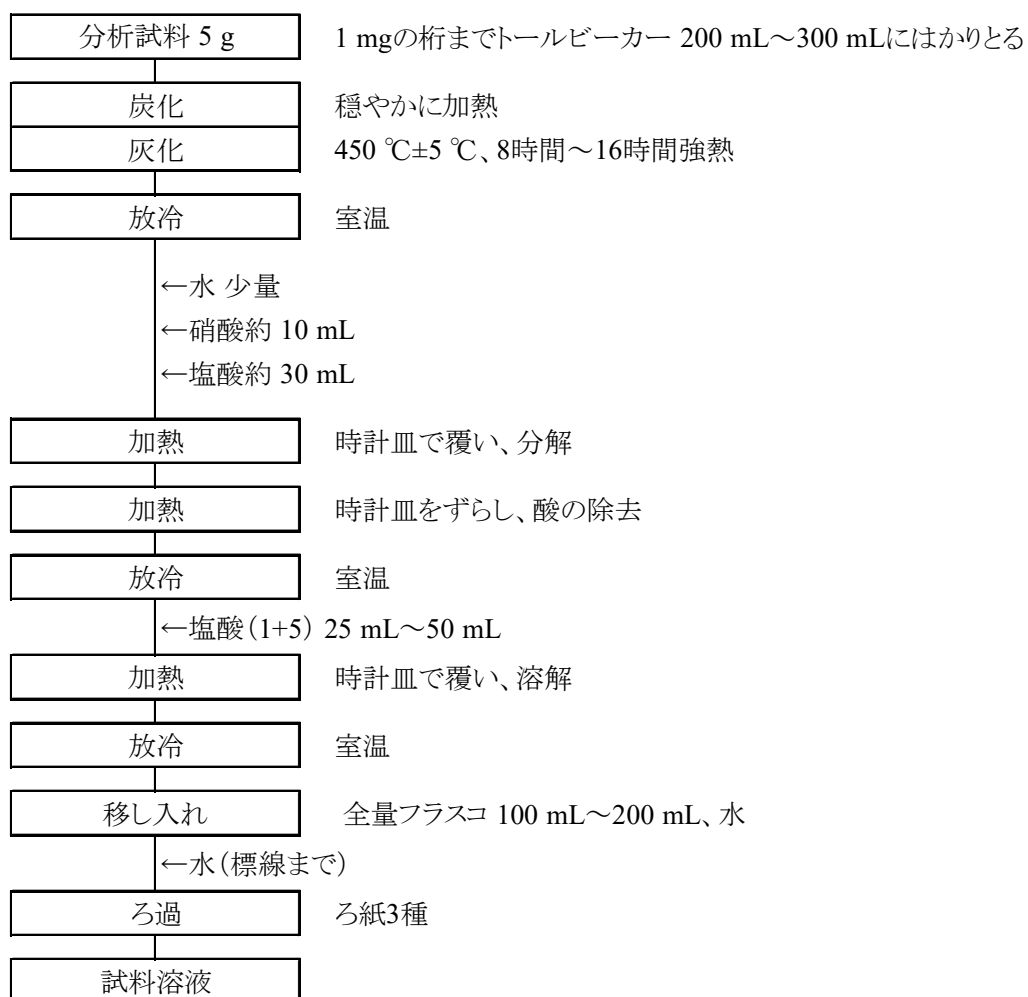


図1-2 苦土全量試験法フローシート(灰化-王水分解操作(4.1.2))

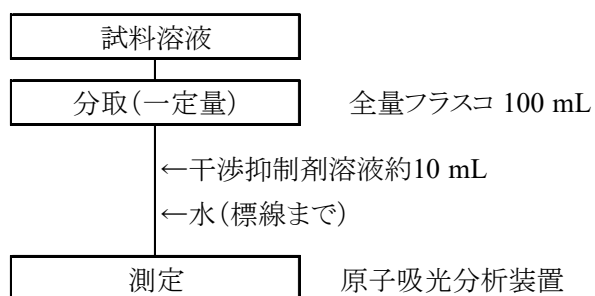


図2 苦土全量試験法フローシート(測定操作)

4.6.2 可溶性苦土

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。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.6.2.a-2021 又は S-Mg.a-2 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) 速やかに冷却した後、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移し入れる。
- 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「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 に移し入れる」を実施しない。

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

(4.2) **測定** 測定は、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、分析試料中の可溶性苦土(S-MgO)を算出する。

備考 5. 分析線波長を低感度の 202.5 nm に設定することができる。202.5 nm における検量線用標準液の調製例は MgO として 0.07 µg/mL～5 µg/mL であり、定量下限は測定溶液中で、0.07 µg/mL 程度と推定された。ただし、使用する機器に対して事前に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製すること。

備考 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。

精度の評価のため、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、固形肥料で0.2%(質量分率)及び液状肥料で0.05%(質量分率)程度と推定された。

表1 可溶性苦土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⁾ (%)
消石灰	11	29.42	0.20	0.5	1.11	3.8
炭酸カルシウム肥料	11	22.07	0.28	0.4	1.19	5.4
混合りん酸肥料A	10	12.23	0.09	0.9	0.71	5.8
鉍さいけい酸質肥料A	9	7.30	0.05	0.1	0.21	2.8
鉍さいけい酸質肥料B	10	4.58	0.03	0.5	0.23	5.0

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値(n =試験室数×試料数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 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) 八木啓二，小堀拓也，添田英雄，吉村英美：苦土全量，可溶性苦土，可溶性苦土及び水溶性苦土の測定法の性能評価 —室間共同試験成績—，肥料研究報告，**13**，87~101（2020）

(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。

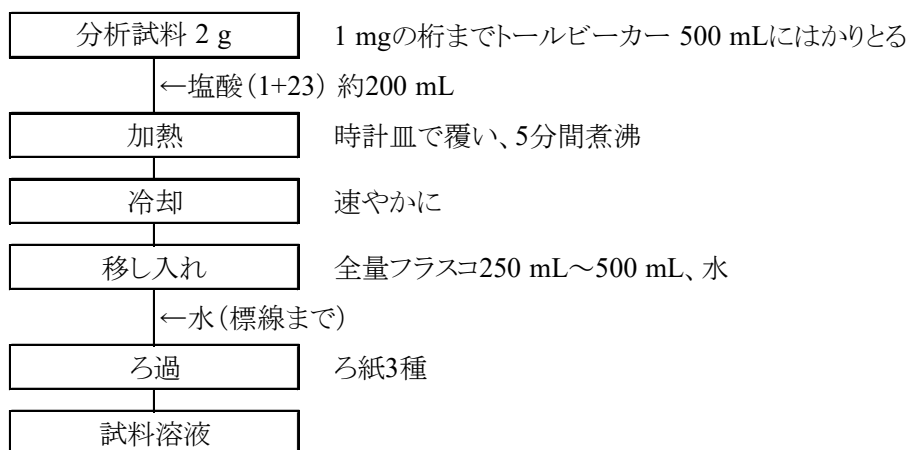


図1 肥料中の可溶性苦土試験法フローシート(抽出操作)

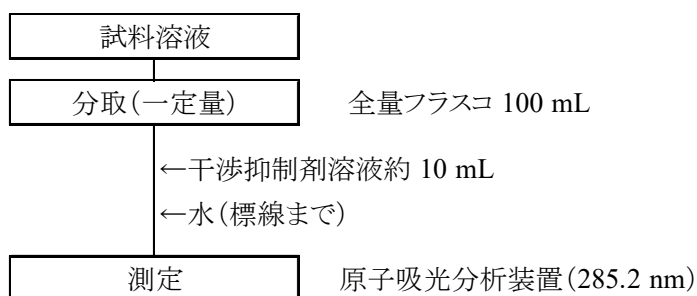


図2 肥料中の可溶性苦土全量試験法フローシート(測定操作)

4.6.3 く溶性苦土

4.6.3.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は水酸化苦土肥料等を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.6.3.a-2021 又は C-Mg.a-3 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 9 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⁽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) **抽出機器**: 次の恒温上下転倒式回転振り混ぜ機又は水平往復振とう恒温水槽。
- aa) **恒温上下転倒式回転振り混ぜ機**: 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) **水平往復振とう恒温水槽**: 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 で水平往復振り混ぜさせられるもの。

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。

(4.1.1) 恒温上下転倒式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)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.2) 水平往復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) 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(5) 振り混ぜ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)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

備考 4. 副産苦土肥料等において、(4.1.1)d)及び(4.1.2)d)の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合、(4.1.1)a)及び(4.1.2)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 5. 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。

備考 6. 一部の鉍さいけい酸質肥料は、くえん酸溶液を加えた後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、(4.1.1)b)及び(4.1.2)b)の操作の振り混ぜ時間を確認し、(4.1.1)c)~d)及び(4.1.2)c)~d)の操作を迅速に行う必要がある。

備考 7. キーゼライト(硫酸苦土肥料)を含む肥料においては、4.6.4.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(4.1.1)b)~d)及び(4.1.2)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

4.6.4.a で求めた水溶性苦土を合計してく溶性苦土とする。

(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：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 8. 分析線波長を低感度の 202.5 nm に設定することができる。202.5 nm における検量線用標準液の調製例は MgO として 0.07 µg/mL～5 µg/mL であり、定量下限は測定溶液中で、0.07 µg/mL 程度と推定された。ただし、使用する機器に対して事前に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製すること。

備考 9. 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 % (質量分率)～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。

精度の評価のため、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。肥料認証標準物質値付けのための共同試験成績について 3 段枝に分かれ分散分析を用いて解析し、室間再現精度、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 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)程度と推定された。

表1 く溶性苦土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⁾ (%)
水酸化苦土肥料	11	38.24	0.42	0.5	1.83	4.8
化成肥料A	11	20.58	0.18	0.4	0.74	3.6
腐植酸苦土肥料	11	10.74	0.11	0.9	0.43	4.0
化成肥料B	11	4.79	0.11	0.1	0.16	3.4
化成肥料C	11	2.42	0.08	0.5	0.13	5.4

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値(n =試験室数×試料数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

表2 肥料認証標準物質のく溶性苦土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	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 | |

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)
- 4) 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) 八木啓二, 小堀拓也, 添田英雄, 吉村英美：苦土全量, 可溶性苦土, く溶性苦土及び水溶性苦土の測定法の性能評価 -室間共同試験成績-, 肥料研究報告, **13**, 87~101 (2020)

(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。

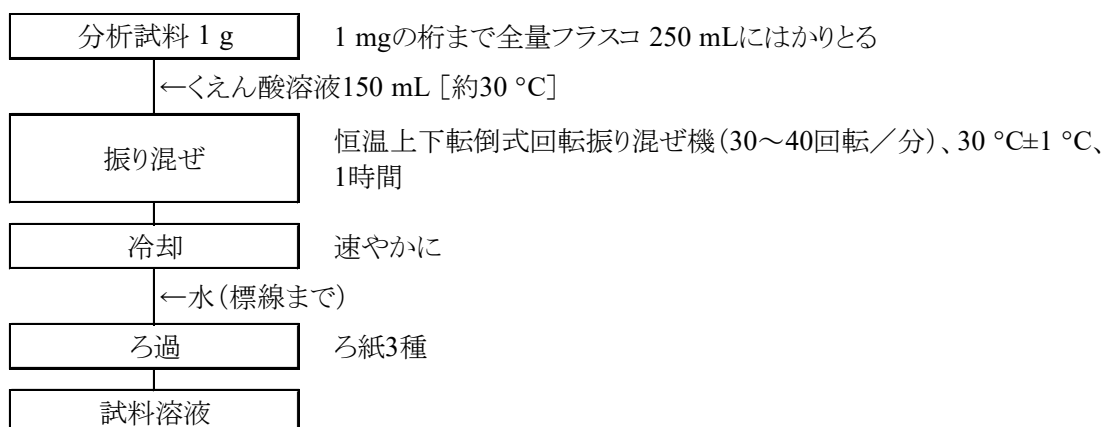


図1-1 肥料中のく溶性苦土試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

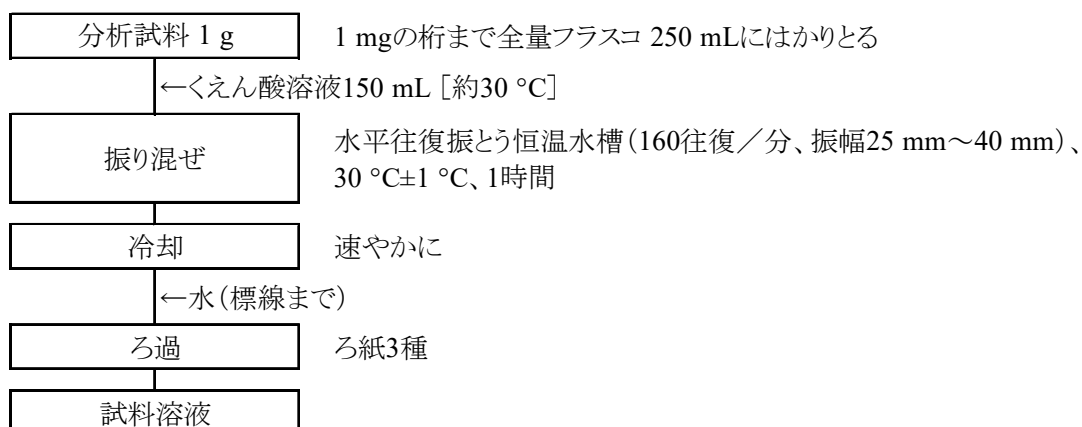


図1-2 肥料中のく溶性苦土試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

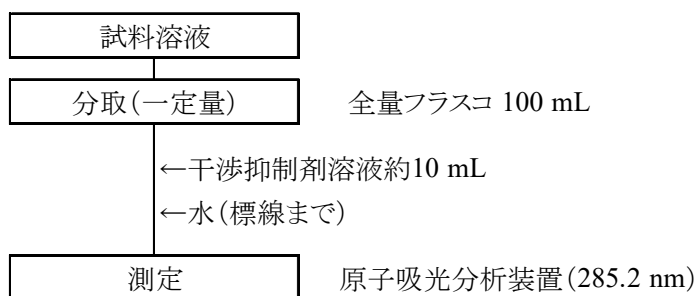


図2 肥料中のく溶性苦土試験法フローシート(測定操作)

4.6.3.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 4.6.3.b-2018 又は C-Mg.b-1 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、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 で測定して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 10 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。
- 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、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 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。
- g) 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。
- h) 検量線用空試験液⁽¹⁾: e)~g)の操作に使用した塩酸(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く溶性苦土(C-MgO)を算出する。

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

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
 - 1) ガス: 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: 次の恒温上下転倒式回転振り混ぜ機又は水平往復振とう恒温水槽。
 - ba) 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機: 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) 水平往復振とう恒温水槽: 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 で水平往復振り混ぜさせられるもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 恒温上下転倒式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⁽²⁾、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(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 3. (4.1.1) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.2) 水平往復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⁽³⁾ 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⁽²⁾、160 往復/分、振幅 25 mm～40 mm(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(3) 振り混ぜ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 4. (4.1.2) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

備考 5. 副産苦土肥料等において、(4.1.1) d) 及び(4.1.2) d) の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合、(4.1.1) a) 及び(4.1.2) 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 6. 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。

備考 7. 一部の鉍さいけい酸質肥料は、くえん酸溶液を加えた後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、(4.1.1) b) 及び(4.1.2) b) の操作の振り混ぜ時間を確認し、(4.1.1) c)～d) 及び(4.1.2) c)～d) の操作を迅速に行う必要がある。

備考 8. キーゼライト(硫酸苦土肥料)を含む肥料においては、4.6.4.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(4.1.1) b)～d) 及び(4.1.2) 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 4.6.4.a で求めた水溶性苦土を合計してく溶性苦土とする。

(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：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、分析試料中のく溶性苦土(C-MgO)を算出する。

備考 9. ICP 発光分光分析法では多元素同時測定が可能である。その場合は、附属書 C1 表 1 の測定条件を参考に検量線用標準液を調製し、(4.2) b)～c)と同様に操作し、得られた各元素濃度の測定値に換算係数を乗じて分析試料中の各主成分量を算出する。

備考 10. 真度の評価のため、加工りん酸肥料(2点)、化成肥料(11点)、鉍さいけい酸質肥料(1点)、混合堆肥複合肥料(1点)、混合りん酸肥料(2点)、指定配合肥料(1点)、配合肥料(5点)、副産複合肥料(1点)、有機化成肥料(1点)及び熔成りん肥(1点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 1.59 % (質量分率)～15.06 % (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 $y = 0.0271 + 1.0124x$ 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、0.232 % (質量分率)～18.81 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 94.9 %～102.7 %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 0.03 % (質量分率)程度と推定された。

表1 く溶性苦土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⁾	(%)
配合肥料	7	8.41	0.09	1.1	0.10	1.1
化成肥料	7	1.66	0.03	1.6	0.03	1.8

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 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。

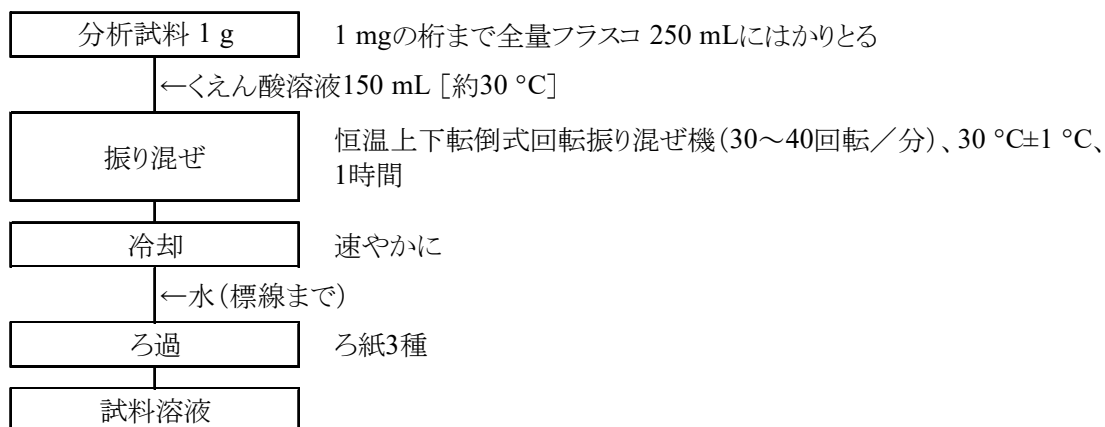


図1-1 肥料中のく溶性苦土試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

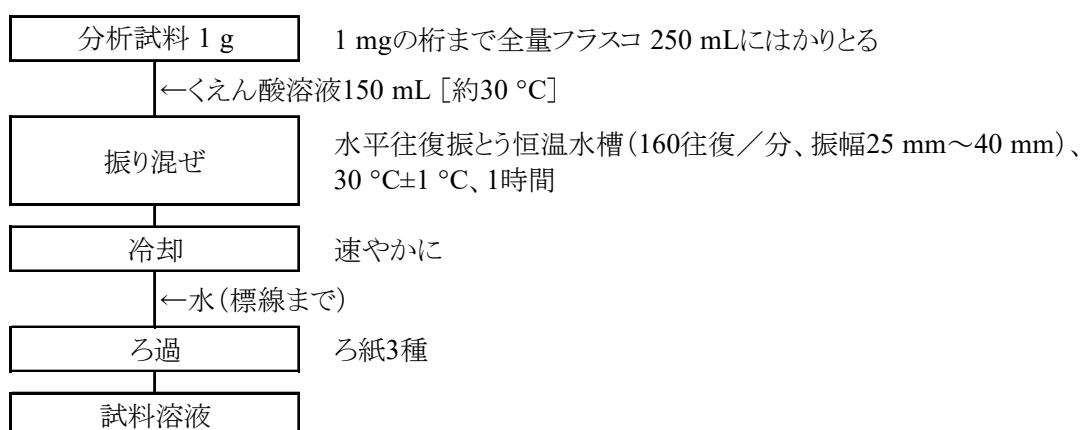


図1-2 肥料中のく溶性苦土試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

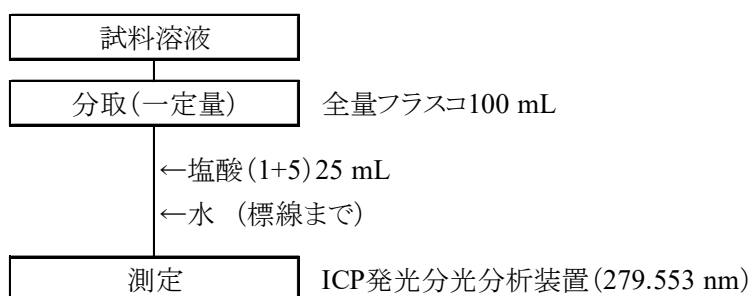


図2 肥料中のく溶性苦土試験法フローシート(測定操作)

4.6.4 水溶性苦土

4.6.4.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。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.6.4.a-2021 又は W-Mg.a-2 とする。

分析試料に水を加え、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、分析試料中の水溶性苦土(W-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) **ホットプレート**: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、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⁽⁴⁾。
- c) 速やかに冷却した後、水で全量フラスコ 500 mL に移し入れる。
- 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. (4.1.1)の操作は、4.6.4.b の(4.1.1)と同様の操作である。

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「漏斗をのせ」に変え、また、c)の操作の「水で全量フラスコ 500 mL に移し入れる」を実施しない。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g⁽⁵⁾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(5) 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 10 g とする。

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

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

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

分析線波長: 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 5. 分析線波長を低感度の 202.5 nm に設定することができる。202.5 nm における検量線用標準液の調製例は MgO として 0.07 µg/mL～5 µg/mL であり、定量下限は測定溶液中で、0.07 µg/mL 程度と推定された。ただし、使用する機器に対して事前に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製すること。

備考 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、水溶性苦土(W-MgO)として 1 % (質量分率)～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。精度の評価のため、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、0.07 % (質量分率)程度と推定された。

表1 水溶性苦土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⁾ (%)
硫酸苦土肥料	8	25.70	0.02	0.1	0.44	1.7
混合微量元素肥料	10	15.16	0.31	2.0	0.33	2.1
混合りん酸肥料	9	5.56	0.05	0.9	0.15	2.7
加工苦土肥料	10	3.46	0.05	1.5	0.10	3.0
腐植酸苦土肥料	8	2.38	0.03	1.3	0.04	1.5

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 (n =試験室数×試料数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 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) 八木啓二，小堀拓也，添田英雄，吉村英美：苦土全量，可溶性苦土，く溶性苦土及び水溶性苦土の測定法の性能評価 ―室間共同試験成績―，肥料研究報告，**13**，87～101（2020）

(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。

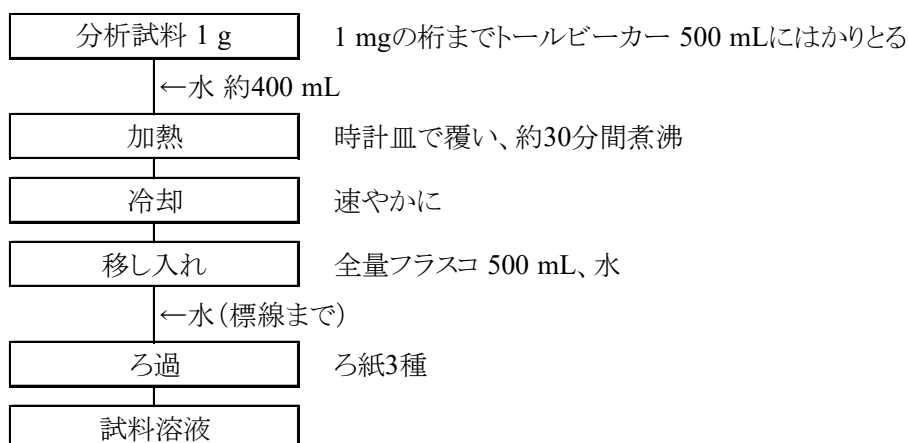


図1-1 肥料中の水溶性苦土試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

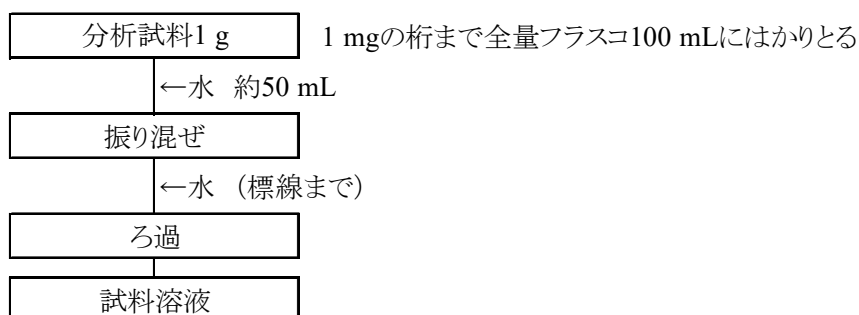


図1-2 肥料中の水溶性苦土試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

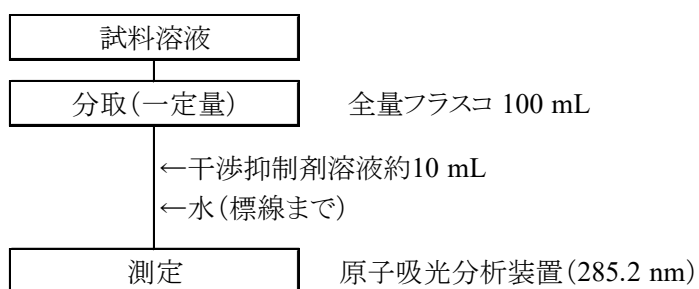


図2 肥料中の水溶性苦土試験法フローシート (測定操作)

4.6.4.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、固形肥料では Type D であり、液状肥料では Type B である。その記号は 4.6.4.b-2019 又は W-Mg.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、マグネシウムを波長 279.553 nm 等で測定し、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 7 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 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 は任意の波長において得られる指示値が、光の観測方式(横方向及び軸方向)や分光器の種類によって変動するため、使用する機器に適した検量線の濃度範囲が異なる。よって事前に使用する機器に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製するとよい。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

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

(4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、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⁽²⁾。
- c) 速やかに冷却した後、水で全量フラスコ 500 mL に移し入れる。
- 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) 分析試料がビーカーの底部に固結しないように注意する。

備考 3. (4.1.1)の操作は、4.6.4.a の(4.1.1)と同様の操作である。

備考 4. 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 500 mL に移し入れる」を実施しない。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g⁽³⁾を 1 mg の桁まではかりとり、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苦土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 5. (4.1.2)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 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 又は 280.270 nm⁽⁴⁾

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、分析線波長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。

注(4) 280.270 nm を用いることもできる。ただし、279.553 nm とは得られる発光強度が異なるため、事前に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製すること。

備考 6. ICP 発光分光分析法では多元素同時測定が可能である。その場合は、附属書 C1 表 1 の測定条件を参考に検量線用標準液を調製し、(4.2) b)～c)と同様に操作し、得られた各元素濃度の測定値に換算係数を乗じて分析試料中の各主成分量を算出する。

備考 7. 真度の評価のため、固形肥料(28 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 0.361 % (質量分率)～14.51 % (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 $y = -0.0263 + 1.004x$ であり、その相関係数(r)は 1.000 であった。液状肥料(12 点)を用いて同様に測定値(y_i : 0.160 % (質量分率)～9.36 % (質量分率))及び測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.006 + 0.985x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。また、調製肥料 5 点を用いて添加回収試験を実施した結果、0.846 % (質量分率)～18.79 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率は 97.7 %～103.0 %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、混合微量要素肥料、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。また、試験法の妥当性確認のために実施した共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.06 % (質量分率)程度であり、液状肥料で 0.002 % (質量分率)程度と推定された。

表1-1 水溶性苦土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	5	7.99	0.22	2.8	0.22	2.8
配合肥料	5	0.986	0.026	2.6	0.026	2.6

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

表1-2 水溶性苦土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	1.18	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

脚注は表1-1参照

表2 水溶性苦土試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

分析線波長 (nm)	試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
279.553	調製試料(液状)1	8	5.31	0.07	1.4	0.13	2.4
	調製試料(液状)2	9	2.13	0.009	0.4	0.17	7.9
	調製試料(液状)3	11	1.03	0.01	1.2	0.06	5.5
	調製試料(液状)4	8	0.517	0.008	1.5	0.011	2.2
	調製試料(液状)5	10	0.0508	0.0005	1.0	0.0025	4.9
280.27	調製試料(液状)1	9	5.28	0.07	1.2	0.29	5.5
	調製試料(液状)2	11	2.13	0.01	0.6	0.14	6.5
	調製試料(液状)3	10	1.00	0.01	1.3	0.03	3.4
	調製試料(液状)4	9	0.515	0.008	1.5	0.025	4.8
	調製試料(液状)5	10	0.0498	0.0006	1.3	0.0026	5.2

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 (n =試験室数×試料数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 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)
- 2) 船木紀夫: ICP-OES 法による固形肥料中の水溶性主成分の測定の開発, 肥料研究報告, **12**, 28~51 (2019)
- 3) 山西正将, 加藤まどか, 白井 裕治: ICP-OES 法による液状肥料中の有効成分の測定法の性能評価—室間共同試験成績—, 肥料研究報告, **13**, 123~145 (2020)

(5) **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。

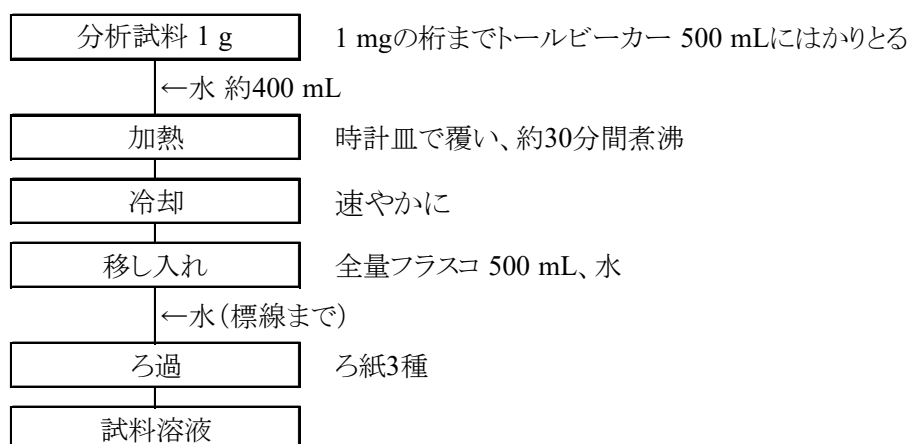


図1-1 肥料中の水溶性苦土試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

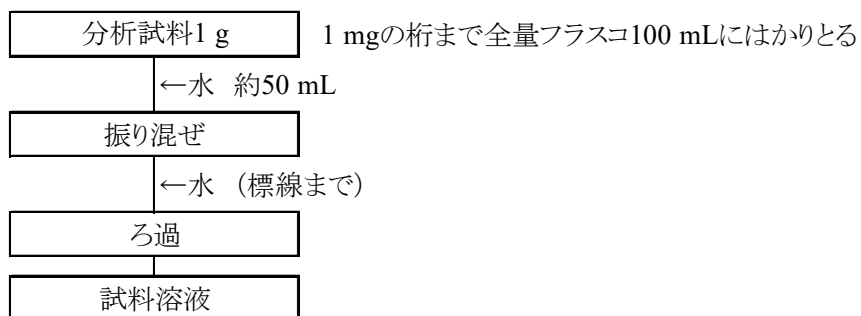


図1-2 肥料中の水溶性苦土試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

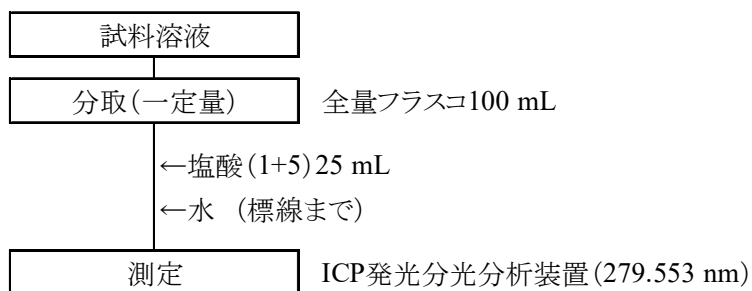


図2 肥料中の水溶性苦土試験法フローシート(測定操作)

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) 速やかに冷却した後、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移し入れる。
- 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「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 に移し入れる」を実施しない。

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

(4.2) 測定 測定は、JIS K 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) 程度と推定された。

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 ―フレイム原子吸光法―, 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。

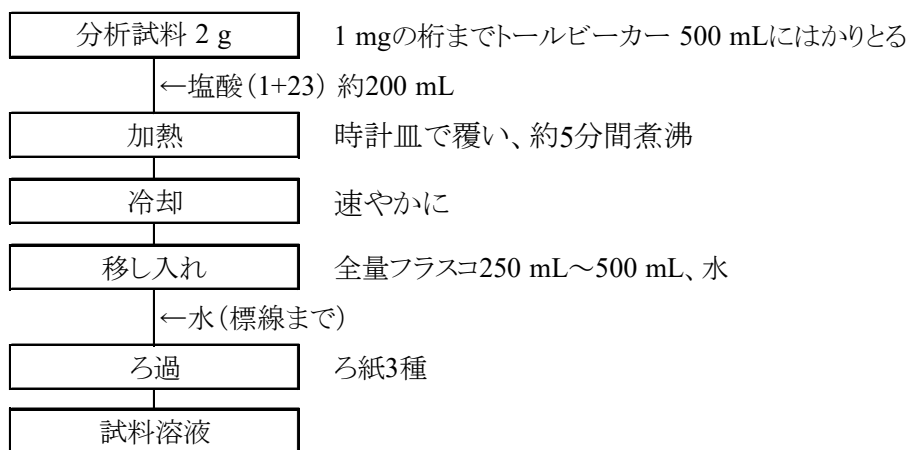


図1 肥料中の可溶性マンガン試験法フローシート(抽出操作)

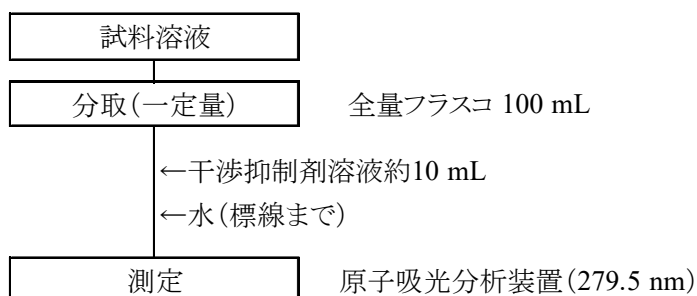


図2 肥料中の可溶性マンガン試験法フローシート(測定操作)

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 B であり、その記号は 4.7.2.a-2021 又は C-Mn.a-3 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 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⁽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(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: 次の恒温上下転倒式回転振り混ぜ機又は水平往復振とう恒温水槽。
 - aa) 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機: 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) 水平往復振とう恒温水槽: 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 で水平往復振り混ぜさせられるもの。

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) 恒温上下転倒式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)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.2) 水平往復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) 振り混ぜ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)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

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. 分析線波長を低感度の403.1 nmに設定することができる。403.1 nmにおける検量線用標準液の調製例はMnOとして0.3 µg/mL~19 µg/mLであり、定量下限は測定溶液中で、0.3 µg/mL程度と推定された。ただし、使用する機器に対して事前に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製すること。

備考 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。

精度の評価のため、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。また、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)程度と推定された。

表1 く溶性マンガン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⁾ (%)
鉍さいマンガン肥料	10	32.03	0.36	1.1	0.68	2.1
熔成微量要素複合肥料	12	22.17	0.20	0.9	0.73	3.3
混合りん酸肥料	11	1.83	0.02	1.1	0.06	3.2
化成肥料1	10	0.82	0.01	0.6	0.04	4.3
化成肥料2	11	0.28	0.00	1.4	0.02	7.4

- | | |
|---------------------------|---------------|
| 1) 解析に用いた試験室数 | 5) 併行相対標準偏差 |
| 2) 平均値(n =試験室数×試料数(2)) | 6) 室間再現標準偏差 |
| 3) 質量分率 | 7) 室間再現相対標準偏差 |
| 4) 併行標準偏差 | |

表2 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)
- 4) 平原稔夫, 恵智正宏, 小林涼斗：く溶性マンガン及び水溶性マンガンの測定法の性能評価 ―室間共同試験成績―, 肥料研究報告, **13**, 102~111 (2020)

(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。

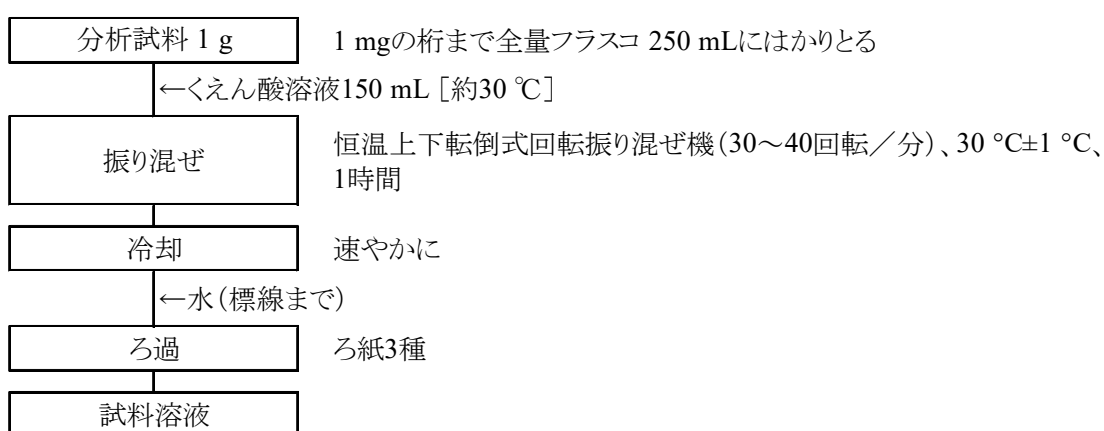


図1-1 肥料中のく溶性マンガン試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

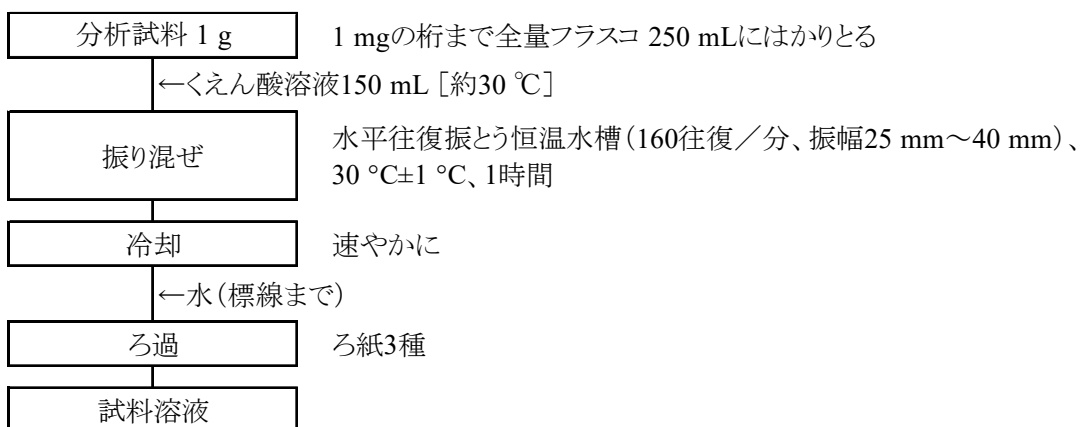


図1-2 肥料中のく溶性マンガン試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

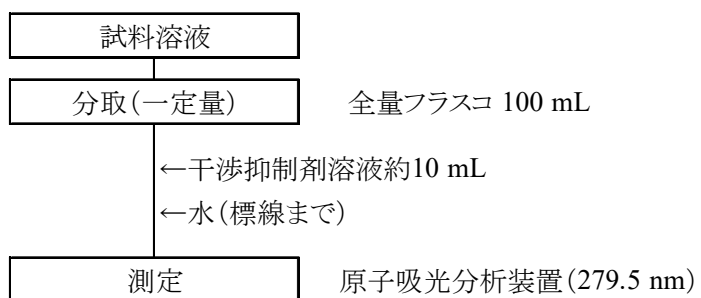


図2 肥料中のく溶性マンガン試験法フローシート(測定操作)

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

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
 - 1) ガス: 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: 次の恒温上下転倒式回転振り混ぜ機又は水平往復振とう恒温水槽。
 - ba) 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機: 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) 水平往復振とう恒温水槽: 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 で水平往復振り混ぜさせられるもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 恒温上下転倒式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⁽²⁾、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(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 3. (4.1.1)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.2) 水平往復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⁽³⁾ 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⁽²⁾、160 往復/分、振幅 25 mm~40 mm(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(3) 振り混ぜ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 4. (4.1.2)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

備考 5. 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

- 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、分析試料中のく溶性マンガン(C-MnO)を算出する。

備考 6. ICP 発光分光分析法では多元素同時測定が可能である。その場合は、附属書 C1 表 1 の測定条件を参考に検量線用標準液を調製し、(4.2) b)～c)と同様に操作し、得られた各元素濃度の測定値に換算係数を乗じて分析試料中の各主成分量を算出する。

備考 7. 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(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)程度と推定された。

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

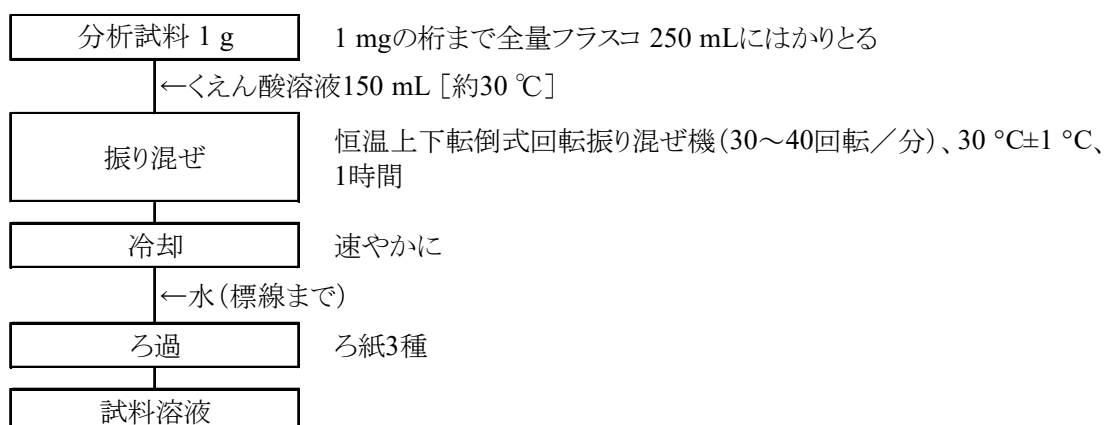


図1-1 肥料中のく溶性マンガンを試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

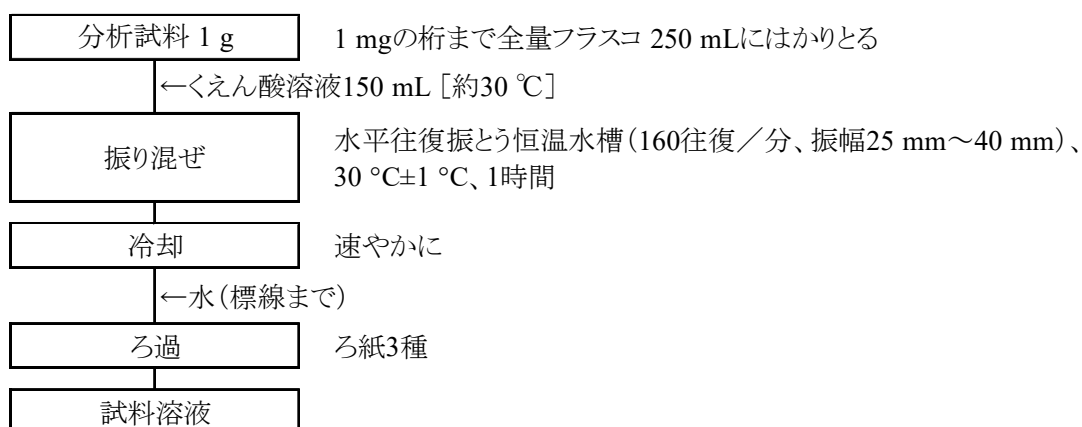


図1-2 肥料中のく溶性マンガンを試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

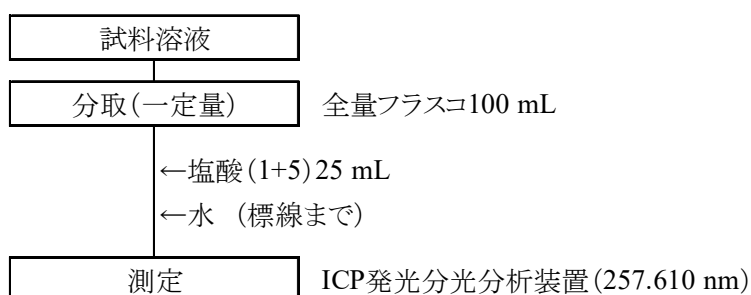


図2 肥料中のく溶性マンガンを試験法フローシート(測定操作)

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 B であり、その記号は 4.7.3.a-2021 又は W-Mn.a-2 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 7 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) **干渉抑制剤溶液**⁽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⁾: 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(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**: 次の上下転倒式回転振り混ぜ機又は垂直往復振とう機。
 - aa) **上下転倒式回転振り混ぜ機**: 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)で垂直往復振り混ぜさせられるもの。

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** 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状分析用試料

(4.1.1.1) 上下転倒式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。その場合は b) の操作で水約 200 mL を加える。

備考 3. (4.1.1.1) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

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

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g 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) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.2) **測定** 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 6. 分析線波長を低感度の 403.1 nm に設定することができる。403.1 nm における検量線用標準液の調製例は MnO として 0.3 µg/mL~19 µg/mL であり、定量下限は測定溶液中で、0.3 µg/mL 程度と推定された。ただし、使用する機器に対して事前に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製すること。

備考 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))及び上下転倒式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。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))及び上下転倒式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。

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 1-1 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 1-2 に示す。また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.004%(質量分率)程度と推定された。

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⁾ (%)	$s_{1(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{1(T)}$ 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	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	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

表2 水溶性マンガן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	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	s_R ⁶⁾	RSD_R ⁷⁾
	室数 ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
硫酸マンガן肥料	12	11.07	0.17	1.5	0.44	3.9
混合微量要素肥料	12	5.11	0.05	1.0	0.12	2.4
指定配合肥料	12	0.47	0.00	1.0	0.01	2.2
化成肥料	11	0.43	0.00	0.8	0.01	2.1
硫酸苦土肥料	11	0.11	0.00	1.4	0.00	3.4

1) 解析に用いた試験室数

5) 併行相対標準偏差

2) 平均値(n =試験室数×試料数(2))

6) 室間再現標準偏差

3) 質量分率

7) 室間再現相対標準偏差

4) 併行標準偏差

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) 平原稔夫, 恵智正宏, 小林涼斗: <溶性マンガן及び水溶性マンガンの測定法の性能評価 - 室間共同試験成績 -, 肥料研究報告, **13**, 102~111 (2020)

(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。

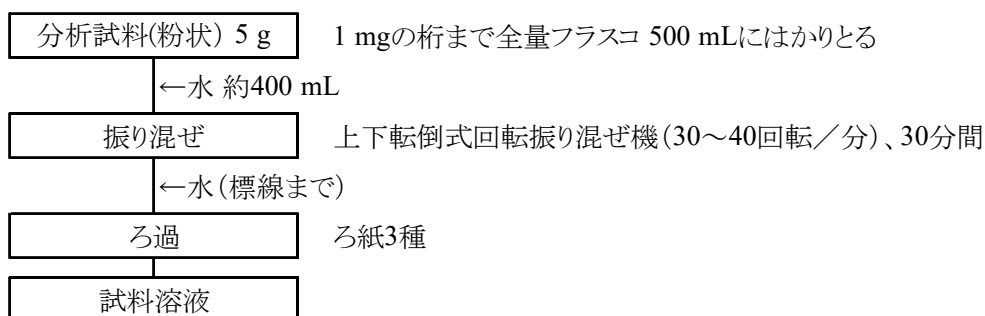


図1-1 肥料中の水溶性マンガンを試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.1))

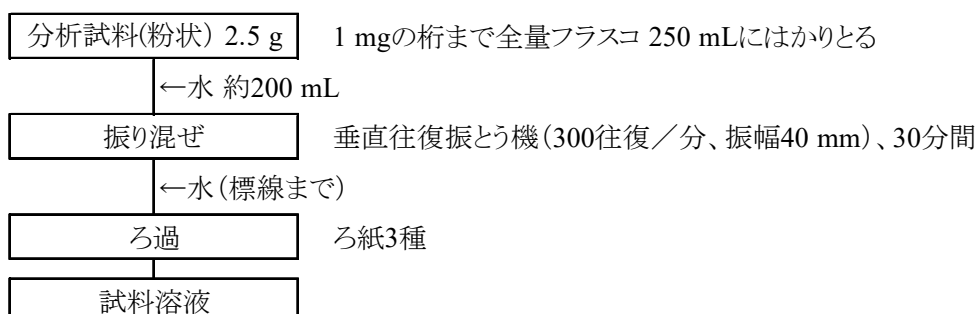


図1-2 肥料中の水溶性マンガンを試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.2))

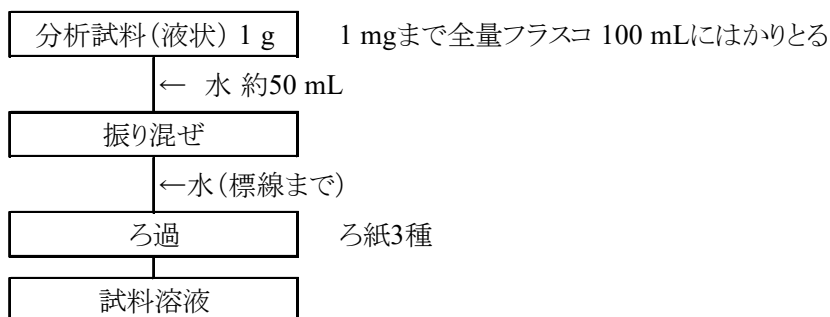


図1-3 肥料中の水溶性マンガンを試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

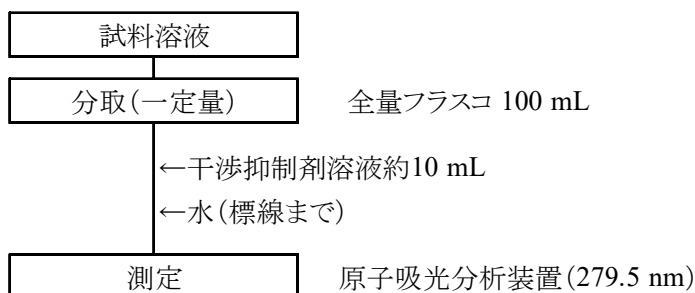


図2 肥料中の水溶性マンガンを試験法フローシート(測定操作)

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、固形肥料では Type D であり、液状肥料では Type B である。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 等で測定し、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 は任意の波長において得られる指示値が、光の観測方式(横方向及び軸方向)や分光器の種類によって変動するため、使用する機器に適した検量線の濃度範囲が異なる。よって事前に使用する機器に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製するとよい。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 抽出機器: 次の上下転倒式回転振り混ぜ機又は垂直往復振とう機。
 - aa) 上下転倒式回転振り混ぜ機: 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)で垂直往復振り混ぜさせられるもの。
- 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) 上下転倒式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。その場合は b) の操作で水約 200 mL を加える。

備考 4. (4.1.1.1) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

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

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g⁽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) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

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

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

分析線波長：257.610 nm 又は 260.569 nm⁽³⁾

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。

注(3) 260.569 nmを用いることもできる。ただし、257.610 nmとは得られる発光強度が異なるため、事前に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製すること。

備考 7. ICP 発光分光分析法では多元素同時測定が可能である。その場合は、附属書 C1 表 1 の測定条件を参考に検量線用標準液を調製し、(4.2) b)~c)と同様に操作し、得られた各元素濃度の測定値に換算係数を乗じて分析試料中の各主成分量を算出する。

備考 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。また、試験法の妥当性確認のために実施した共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の、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)程度と推定された。

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

表2 水溶性マンガן試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

分析線波長 (nm)	試料名	試験	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	s_R ⁶⁾	RSD_R ⁷⁾
		室数 ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
257.610	調製試料(液状)1	10	0.518	0.004	0.8	0.013	2.5
	調製試料(液状)2	10	1.06	0.01	0.8	0.02	2.3
	調製試料(液状)3	10	2.11	0.02	0.9	0.08	3.8
	調製試料(液状)4	10	0.0518	0.0006	1.2	0.0027	5.2
	調製試料(液状)5	11	0.0108	0.0001	1.0	0.0002	2.3
260.569	調製試料(液状)1	11	0.518	0.004	0.8	0.015	2.9
	調製試料(液状)2	10	1.06	0.01	0.9	0.02	2.2
	調製試料(液状)3	11	2.13	0.03	1.2	0.08	3.8
	調製試料(液状)4	10	0.0512	0.0006	1.2	0.0014	2.6
	調製試料(液状)5	11	0.0108	0.0001	0.7	0.0003	2.5

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値(n =試験室数×試料数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 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)
- 2) 船木紀夫: ICP-OES 法による固形肥料中の水溶性主成分の測定の開発, 肥料研究報告, **12**, 28~51 (2019)
- 3) 山西正将, 加藤まどか, 白井 裕治: ICP-OES 法による液状肥料中の有効成分の測定法の性能評価—室間共同試験成績—, 肥料研究報告, **13**, 123~145 (2020)

(5) 試験法フローシート 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。

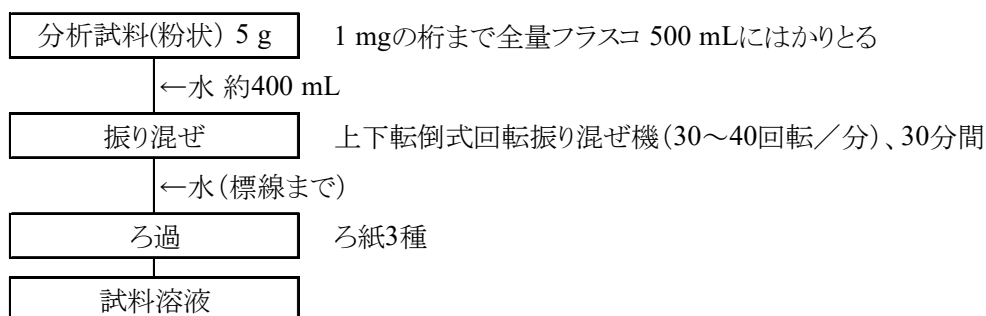


図1-1 肥料中の水溶性マンガンの試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.1))

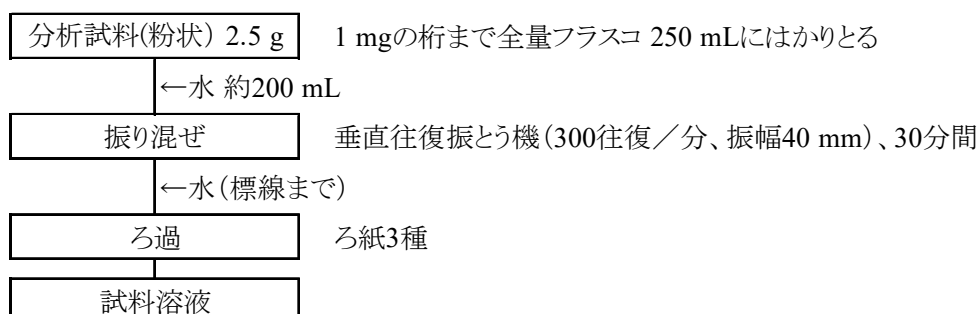


図1-2 肥料中の水溶性マンガンの試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.2))

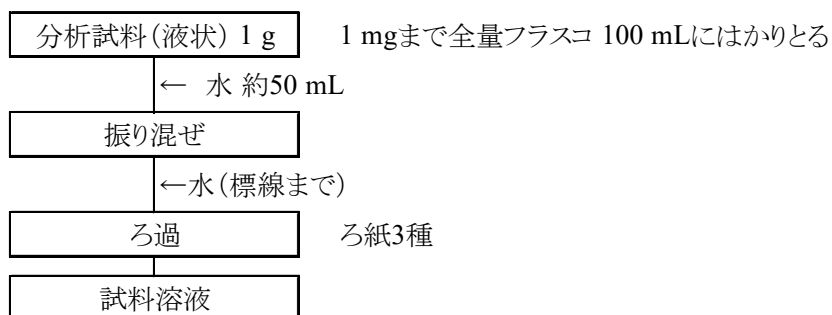


図1-3 肥料中の水溶性マンガンの試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

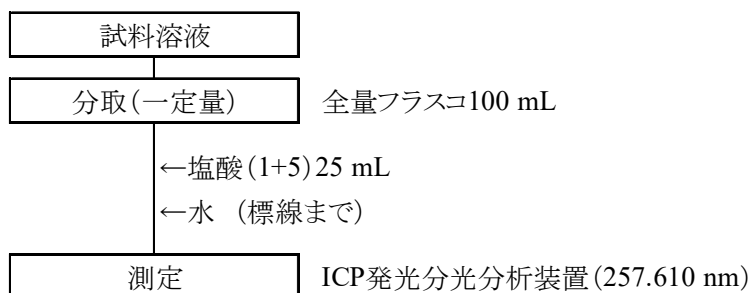


図2 肥料中の水溶性マンガンの試験法フローシート(測定操作)