4.14 モリブデン

4.14.1 水溶性モリブデン

4.14.1.a チオシアン酸ナトリウム吸光光度法

(1) 概要

この試験法は効果発現促進材としてモリブデン量を表示する肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.14.1.a-2017 又は W-Mo.a-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、硫酸(1+1)及び過塩素酸を加え、更にチオシアン酸ナトリウム溶液及び塩化すず(II)溶液を加え、還元されたモリブデン(V)がチオシアン酸イオンと反応して生ずるチオシアン酸錯体の吸光度を測定し、分析試料中の水溶性モリブデン(W-Mo)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 6** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 硫酸: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

b) 過塩素酸: JIS K 8223 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 硫酸鉄(III)溶液(1): JIS K 8981 に規定する硫酸鉄(III) 5 g を硫酸(1+1)約 10 mL 及び適量の水に溶かし、更に水を加えて 100 mL とする。

d) チオシアン酸ナトリウム溶液(1): JIS K 9002 に規定するチオシアン酸ナトリウム 50 g を水に溶かして 500 mL とする。

e) 塩化すず(II)溶液(1): JIS K 8136 に規定する塩化すず(II)二水和物 20 g を塩酸(1+1)80 mL に加温して溶かしたのち、水を加えて 200 mL とする。

f) モリブデン標準液(Mo 1000 μg/mL)(1): 酸化モリブデン(VI)(2)をデシケーター中に約 24 時間放置して乾燥した後、1.5 g を 1 mg の桁までひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 5 g を加えて溶かし、標線まで水を加える。

g) モリブデン標準液(Mo 10 μg/mL): モリブデン標準液(Mo 1000 μg/mL)の一定量を水で正確に 100 倍に希釈する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 酸化モリブデン(VI)として 99.5 %(質量分率)以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. (2)のモリブデン標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなモリブデン標準液(Mo 100 μg/mL、1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL)を用いて検量線用モリブデン標準液を調製することもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) 上下転倒式回転振り混ぜ機: 250 mL～500 mL 全量フラスコを毎分 30 回転～40 回転で上下転倒して回転できるもの。

b) 分光光度計: JIS K 0115 に規定する分光光度計。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状分析用試料

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、500 mL 全量フラスコに入れる。

b） 水約 400 mL を加え、毎分 30 回転～40 回転で約 30 分間振り混ぜる。

c） 標線まで水を加える。

d） ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

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

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

備考 4. **d**）の試料溶液に定量に影響がある有機物が含まれる場合は、その試料溶液の一定量を 100 mL トールビーカーにとり、少量の硫酸及び硝酸を加えて加熱し、硫酸の白煙が生ずるまで有機物を分解する。放冷後、溶液を水で 100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、ろ過する。ろ液を（**4.2**）**a**）の試料溶液とする。

（**4.1.2**） **液状分析用試料（簡易抽出）**

a） 分析試料 1 g[(3)]を 1 mg の桁まではかりとり、100 mL 全量フラスコに入れる。

b） 水約 50 mL を加え、振り混ぜる。

c） 標線まで水を加える。

d） ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注（**3**） 家庭園芸用肥料などでモリブデ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 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**） **発色** 発色は、次のとおり行う。

a） 試料溶液の一定量（Mo として 0.01 mg～0.3 mg 相当量）を 100 mL 全量フラスコにとる。

b） 硫酸（1+1）約 5 mL、過塩素酸約 5 mL 及び硫酸鉄（III）溶液約 2 mL を加える。

c） チオシアン酸ナトリウム溶液約 16 mL 及び塩化すず（II）溶液約 10 mL を順次振り混ぜながら加え、更に標線まで水を加える[(4)]。

注（**4**） 溶液が混濁している場合は、**c**）の操作を行った後遠心分離する。ただし、チオシアン酸銅（I）による混濁と推定される場合は、1 時間放置した後遠心分離する。

（**4.3**） **測定** 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

a） **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長： 460 nm

b） **検量線の作成**

1） モリブデン標準液（Mo 10 μg/mL）1 mL～30 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。

2） （**4.2**）**b**）～**c**）と同様の操作を行って 10 μg/100 mL～300μg/100 mL の検量線用モリブデン標準液とする。

3） 別の 100 mL 全量フラスコについて、**2**）と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。

4） 検量線用空試験液を対照として検量線用モリブデン標準液の波長 460 nm の吸光度を測定する。

5） 検量線用モリブデン標準液のモリブデン濃度と吸光度との検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） （**4.2**）**c**）の溶液について、**b**）**4**）と同様の操作を行って吸光度を測定する。

2） 検量線からモリブデン（Mo）量を求め、分析試料中の水溶性モリブデン（W-Mo）を算出する。

備考 6.真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、水溶性モリブデン（W-Mo）として 2.5 %（質量分率）及び 0.1 %（質量分率）の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.2 %及び 100.8 %であった。

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

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 60 mg/kg 及び液状肥料で 6 mg/kg 程度と推定された。

表1　水溶性モリブデンの日を変えた試験成績の解析結果（液状肥料）

試料名	日数[1]	平均値[2]	併行精度		中間精度	
	T	(%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	$s_{I(T)}$[6] (%)[3]	$RSD_{I(T)}$[7] (%)
液状複合肥料	7	0.242	0.001	0.4	0.002	1.0
液体微量要素複合肥料	7	0.0228	0.0001	0.4	0.0002	0.8

1） 2点併行分析を実施した日数
2） 平均値（n= 日数（T）×併行数(2)）
3） 質量分率
4） 併行標準偏差
5） 併行相対標準偏差
6） 中間標準偏差
7） 中間相対標準偏差

参考文献

1） 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.281~283, 養賢堂, 東京 (1988)

2） 八木啓二, 豊留夏紀, 鈴木時也, 添田英雄: モリブデン試験法の性能調査 －チオシアン酸ナトリウム吸光光度法－, 肥料研究報告, **7**, 138~144 (2014)

3） 川口伸司: 液状肥料中の水溶性成分の簡易抽出方法, 肥料研究報告, **9**, 10~20 (2016)

(5) 水溶性モリブデン試験法フローシート 肥料中の水溶性モリブデン試験法のフローシートを次に示す。

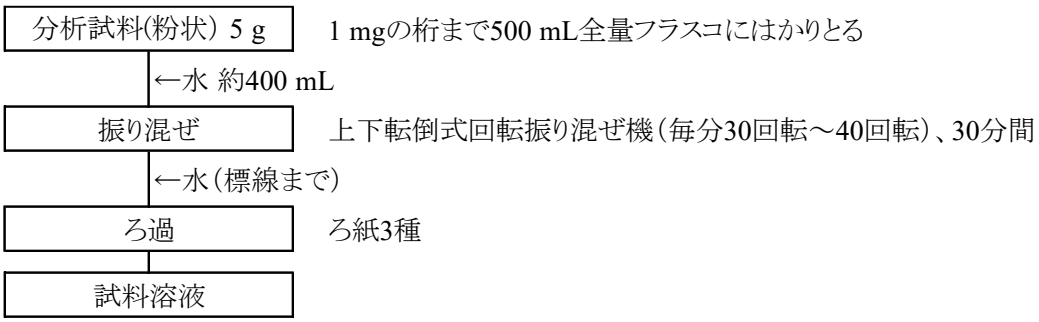


図1-1　肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

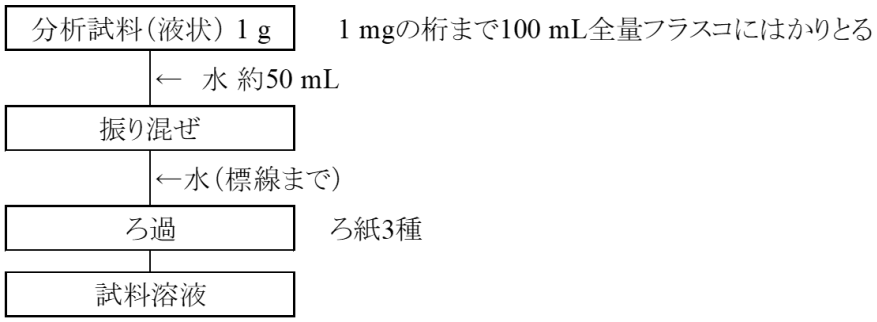


図1-2　肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

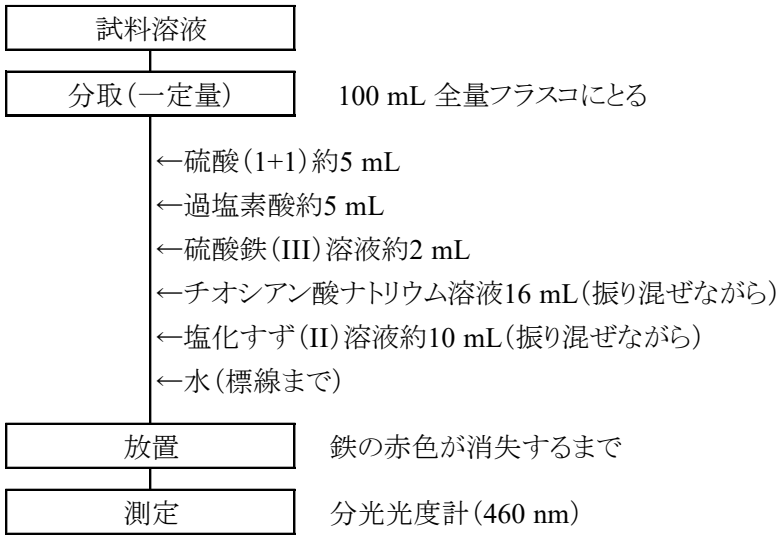


図2　肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート (測定操作)