4.3 加里

4.3.1 加里全量

4.3.1.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法

(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 4.3.1.a-2021 又は T-K.a-2 とする。

分析試料を灰化－塩酸煮沸又は灰化－王水分解で前処理し、加里全量をカリウムイオンにし、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、カリウムによる原子吸光を波長 766.5 nm 又は 769.9 nm で測定して加里全量を定量する。又は、フレームにおいて生じる波長 766.5 nm 又は 769.9 nm の輝線の強度を測定し、分析試料中の加里全量(T-K_2O)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) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級(HNO_3 60 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

c) 干渉抑制剤溶液: JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウム 12.5 g を 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加え、塩酸 105 mL を徐々に加え、少時加熱する。冷却した後、水を加えて 1000 mL とする。

d) カリウム標準液(K 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 1000 μg/mL)。

e) 検量線用カリウム標準液(K 4 μg/mL～40 μg/mL)(1)(2): カリウム標準液(K 1000 μg/mL)の 2 mL～20 mL を 500 mL 全量フラスコに段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え(3)、標線まで水を加える。

f) 検量線用空試験液(1): 干渉抑制剤溶液約 50 mL を 500 mL 全量フラスコにとり(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) 波長 769.9 nm の場合における調製の一例であり、実情に合わせて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。

備考 1. (**2**)のカリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 10000 μg/mL)を用いて検量線用カリウム標準液を調製することもできる。

備考 2. (**2**)のカリウム標準液(K)に換えて、次の方法で酸化カリウム標準液(K_2O)を調製することもできる。JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 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、1.583 g を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、標線まで水を加え、酸化カリウム標準液(K_2O 1000 μg/mL)を調製する。これを全量フラスコに段階的にとり、干渉抑制剤溶液を加え(3)、標線まで水を加え、酸化カリウム(K_2O)として 5 μg/mL～50 μg/mL の検量線用酸化カリウム標準液(1)(2)を調製する。なお、この検量線で得られた測定値(K_2O)は、(**4.2**)**c**)**4**)に示した換算を要しない。

備考 3. (**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) 分析機器: 次の原子吸光分析装置又はフレーム光度計。

aa) 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： カリ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

ab）フレーム光度計:

1）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、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b） トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(4)。

c） 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、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる。

g） 標線まで水を加える。

h） ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注（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 4. 有機物を含有しない肥料の場合には、（**4.1.1**）**b**）～**c**）の操作を実施しなくてもよい。

備考 5. （**4.1.1**）の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

（4.1.2） 灰化－王水分解

a） 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b） トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(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(6)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 100 mL～200 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶

液とする。

注（**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**） 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

（**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 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸（1+5）約 25 mL を加えることとなる。

備考 6. 有機物を含有しない肥料の場合には、（**4.1.2**）**b**）～**c**）の操作を実施しなくてもよい。

備考 7. （**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又はフレーム光度計の操作方法による。

a） **原子吸光分析装置又はフレーム光度計の測定条件** 原子吸光分析装置又はフレーム光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長： 766.5 nm 又は 769.9 nm

b） **検量線の作成**

1） 検量線用カリ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 766.5 nm 又は 769.9 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液のカリ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（K として 0.4 mg～4 mg 相当量）を 100 mL 全量フラスコにとる。

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） 検量線からカリウム（K）量を求め、次の式によって分析試料中の加里全量（T-K_2O）を算出する。

分析試料中の加里全量（T-K_2O）（%（質量分率））

$= A \times (94.20/(2 \times 39.10))$

$= A \times 1.205$

A： 分析試料中のカリウム（K）（%（質量分率））

備考 8. 分析線波長を低感度の 404.4 nm に設定することができる。404.4 nm では近接線分離のため、スリット幅を狭める必要があり、機器に規定されている場合はそのスリット幅に設定する。404.4 nm における検量線用標準液の調製例は K_2O として 3 μg/mL～90 μg/mL（K として 2.5 μg/mL～75 μg/mL）であり、定量下限は測定溶液中で、K_2O として 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 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、加里全量（T-K_2O）として 10 %（質

量分率)～20 %(質量分率)及び 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 97.8 %～100.1 %及び 100.9 %～103.1 %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。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、併行精度、中間精度及び室間再現精度を算出した結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.08 %(質量分率)及び液状肥料で 0.03 %(質量分率)程度と推定された。

表1　加里全量試験法の妥当性確認のための共同試験[1)]成績の解析結果

試料名	試験室数[2)]	平均値[3)] (%)[4)]	s_r[5)] (%)[4)]	RSD_r[6)] (%)	s_R[7)] (%)[4)]	RSD_R[8)] (%)
化成肥料A	9(1)	25.11	0.19	0.8	0.33	1.3
化成肥料B	9(1)	14.05	0.12	0.8	0.25	1.8
化成肥料C	10(0)	9.00	0.11	1.2	0.24	2.6
乾燥菌体肥料	10(0)	2.66	0.03	1.3	0.04	1.5
ひまし油かす及びその粉末	9(1)	1.82	0.02	1.0	0.03	1.5

1) 測定波長766.5 nm又は769.9 nmを使用
2) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)
3) 平均値(n=有効試験室数×試料数(2))
4) 質量分率
5) 併行標準偏差
6) 併行相対標準偏差
7) 室間再現標準偏差
8) 室間再現相対標準偏差

表2　肥料認証標準物質の加里全量の値付けのための共同試験[1)]成績の解析結果

肥料認証標準物質の名称	試験室数[2)]	平均値[3)] (%)[4)]	s_r[5)] (%)[4)]	RSD_r[6)] (%)	$s_{I(T)}$[7)] (%)[4)]	$RSD_{I(T)}$[8)] (%)	s_R[9)] (%)[4)]	RSD_R[10)] (%)
FAMIC-C-12	11(1)	0.584	0.009	1.6	0.011	1.9	0.038	6.5

1) 測定波長766.5 nm又は769.9 nmを使用
2) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)
3) 平均値 (n=有効試験室数×試験日数(2)×併行試験数(3))
4) 質量分率
5) 併行標準偏差
6) 併行相対標準偏差
7) 中間標準偏差
8) 中間相対標準偏差
9) 室間再現標準偏差
10) 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.132~138, 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) 木村康晴, 顯谷久典: 加里試験法の性能調査 －原子吸光光度法－, 肥料研究報告, **5**, 190~200 (2012)

4) 顯谷久典, 加藤公栄: 加里試験法の性能調査 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **12**, 109 ~122 (2019)

5）宮野谷 杏, 天野忠雄, 八木寿治: 加里, 苦土, マンガンのフレーム原子吸光法の測定波長の追加, 肥料研究報告, **14**, 25~38, (2021)

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

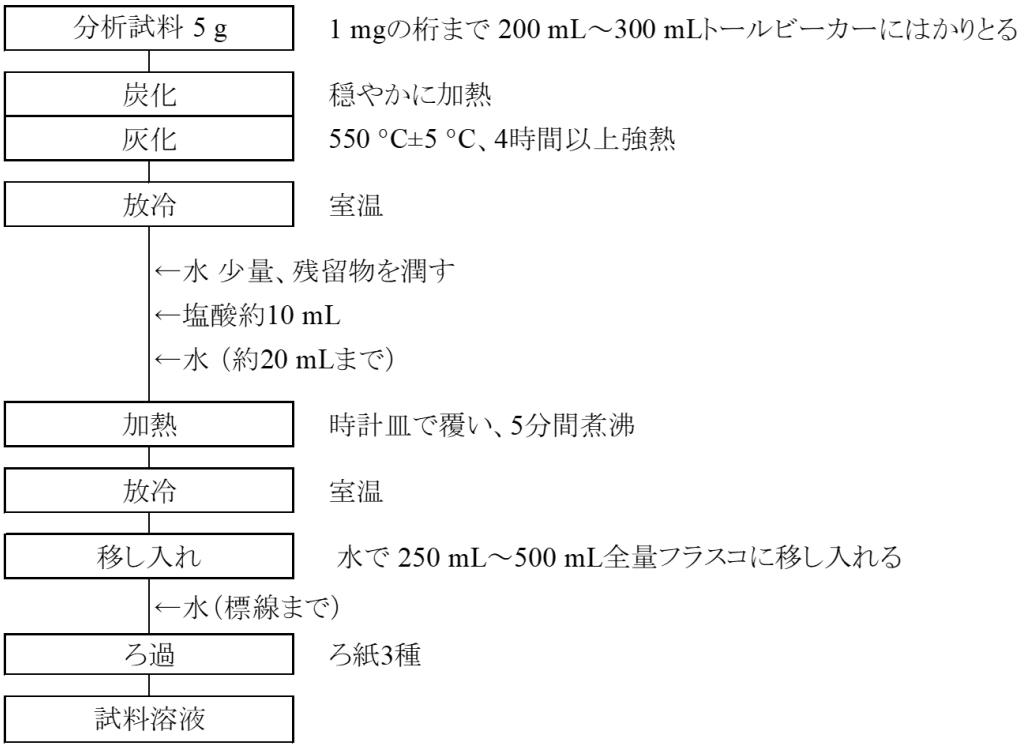


図1-1　肥料中の加里全量試験法フローシート（灰化－塩酸煮沸操作（4.1.1））

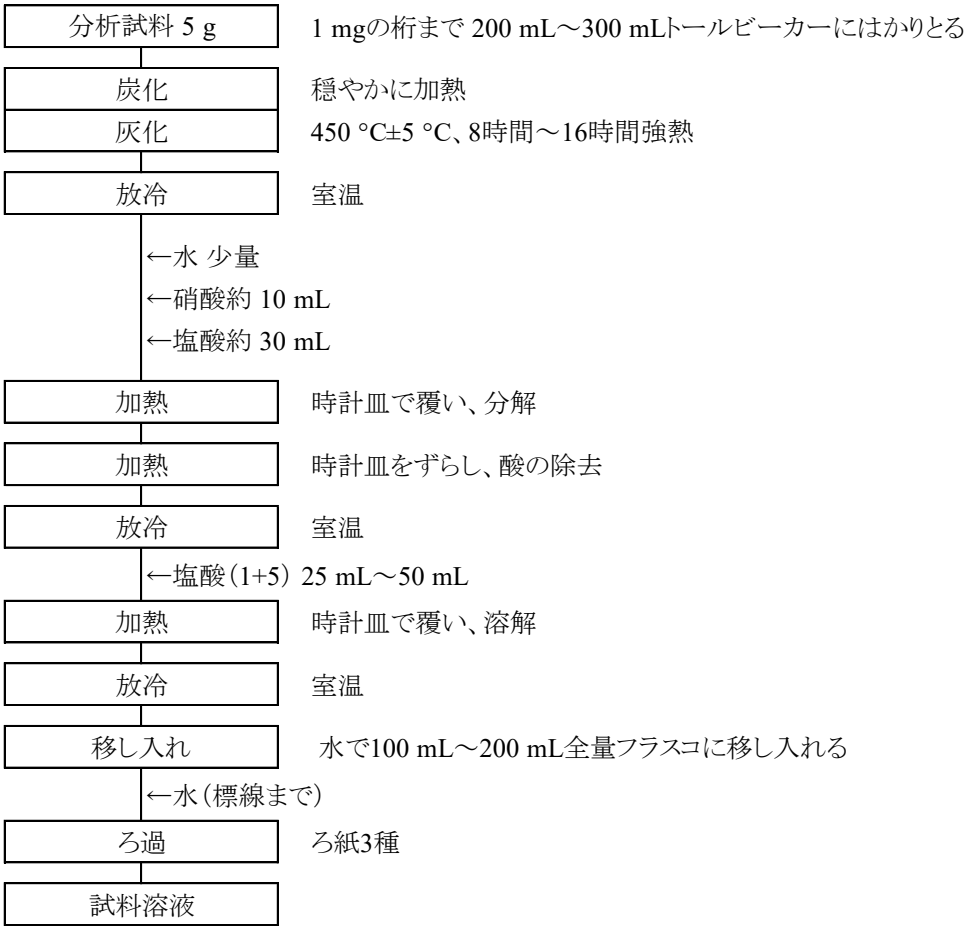


図1-2　肥料中の加里全量試験法フローシート（灰化－王水分解操作（4.1.2））

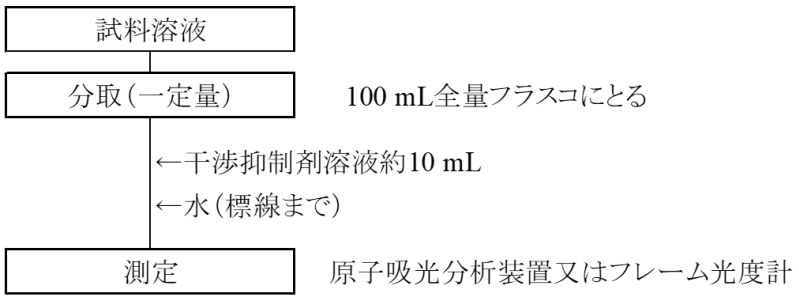


図2　肥料中の加里全量試験法フローシート（測定操作）