4.3.1 加里全量

4.3.1.b テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法

(1) 概要

この試験法は有機物を含む肥料に適用する。比較的カリウム含有量の高い肥料に適する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.3.1.b-2017 又は T-K.b-1 とする。

分析試料を灰化及び塩酸で前処理し、加里全量をカリウムイオンにし、共存するアンモニウム及びその他の塩類をホルムアルデヒド及びエチレンジアミン四酢酸塩でマスキングし、テトラフェニルほう酸と反応して生ずるテトラフェニルほう酸カリウムの質量を測定し、分析試料中の加里全量($T\text{-}K_2O$)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 3** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

b) ホルムアルデヒド液: JIS K 8872 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)(1): JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 200 g を水に溶かして 1000 mL とする。

d) 塩化アルミニウム溶液(1): JIS K 8114 に規定する塩化アルミニウム(III)六水和物 12 g を水に溶かして 100 mL とする。

e) テトラフェニルほう酸塩溶液(1): JIS K 9521 に規定するテトラフェニルほう酸ナトリウム 6.1 g を 250 mL 全量フラスコにとり、水約 200 mL を加えて溶かし、塩化アルミニウム溶液 10 mL を加える。メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)を指示薬として加え、水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)で溶液の色が黄色になるまで中和した後、標線まで水を加える。ろ紙 3 種でろ過し、ろ液の全量に水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)0.5 mL を加える。使用時にろ紙 3 種でろ過する。

f) テトラフェニルほう酸塩洗浄溶液(1): テトラフェニルほう酸塩溶液 40 mL を水で希釈して 1000 mL とする。

g) エチレンジアミン四酢酸塩−水酸化ナトリウム溶液(1): 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 10 g 及び JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 8 g を水適量に溶かし、放冷後不純物として混在するカリウム量に応じて、テトラフェニルほう酸塩溶液 6 mL～10 mL をかき混ぜながら加え、水を加えて 100 mL とする。ときどき混合しながら約 30 分間放置した後、ろ紙 3 種でろ過する。

h) 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。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 電気炉: 550 °C±5 °C に調節できるもの。

b) 乾燥器: 120 °C±2 °C に調節できるもの。

c) るつぼ形ガラスろ過器: JIS R 3503 に規定するるつぼ形ガラスろ過器 1G4。予め 120 °C±2 °C の乾燥器で加熱した後、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。

d) 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。

a) 分析試料約 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(2)。

c) 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる(2)。

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 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(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 550 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

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。

備考 2. 有機物を含有しない肥料の場合には、(**4.1**)**b**)～**c**)の操作を実施しなくてもよい。

(4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

a) 試料溶液の一定量(K_2O として 15 mg～30 mg 相当量)を 100 mL トールビーカーにとる。

b) 水を **e**)の操作が終わった時点での容量が 50 mL になるように加える。

c) 塩酸が 0.2 mL 相当量となるように塩酸(1+9)を加える。

d) ホルムアルデヒド液 5 mL を加え、次にエチレンジアミン四酢酸塩－水酸化ナトリウム溶液 5 mL を加える。

e) テトラフェニルほう酸塩溶液の必要量(3)を毎秒 1 滴～2 滴ずつかき混ぜながら加え、更に同溶液 4 mL を同様に加える。

f) 時々かき混ぜながら約 30 分間放置し、テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿を生成させる。

g) 上澄み液をるつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、トールビーカーをテトラフェニルほう酸塩洗浄溶液 5 mL で 5 回洗浄して沈殿を全てるつぼ形ガラスろ過器中に移し入れ、更に水 2 mL で 2 回洗浄する。

h) 沈殿をるつぼ形ガラスろ過器とともに乾燥器に入れ、120 °C±2 °C で 1 時間加熱する。

i) 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。

j) 放冷後、るつぼ形ガラスろ過器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。

k) 次の式によって分析試料中の加里全量($T\text{-}K_2O$)を算出する。

分析試料中の加里全量($T\text{-}K_2O$)(%(質量分率))

$$= A \times 0.1315 \times (V_1/V_2)/W \times 100$$

A: 沈殿の質量(g)

V_1: (**4.1**)**g**)における試料溶液の定容量(mL)

V_2: (**4.2**)**a**)における試料溶液の分取量(mL)

W: 分析試料の質量(g)

注（3） テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿生成には、K_2O 10 mg につきテトラフェニルほう酸塩溶液約 3 mL を必要とする。

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、加里全量（T-K_2O）として 25 %（質量分率）～30 %（質量分率）及び 10 %（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 99.5 %～100.8 %及び 99.5 %～100.6 %であった。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.3 %（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.122~128, 養賢堂, 東京 (1988)

2） 八木啓二, 矢野愛子, 添田英雄: 加里試験法の性能調査 －テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法－, 肥料研究報告, **5**, 201~211 (2012)

（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。

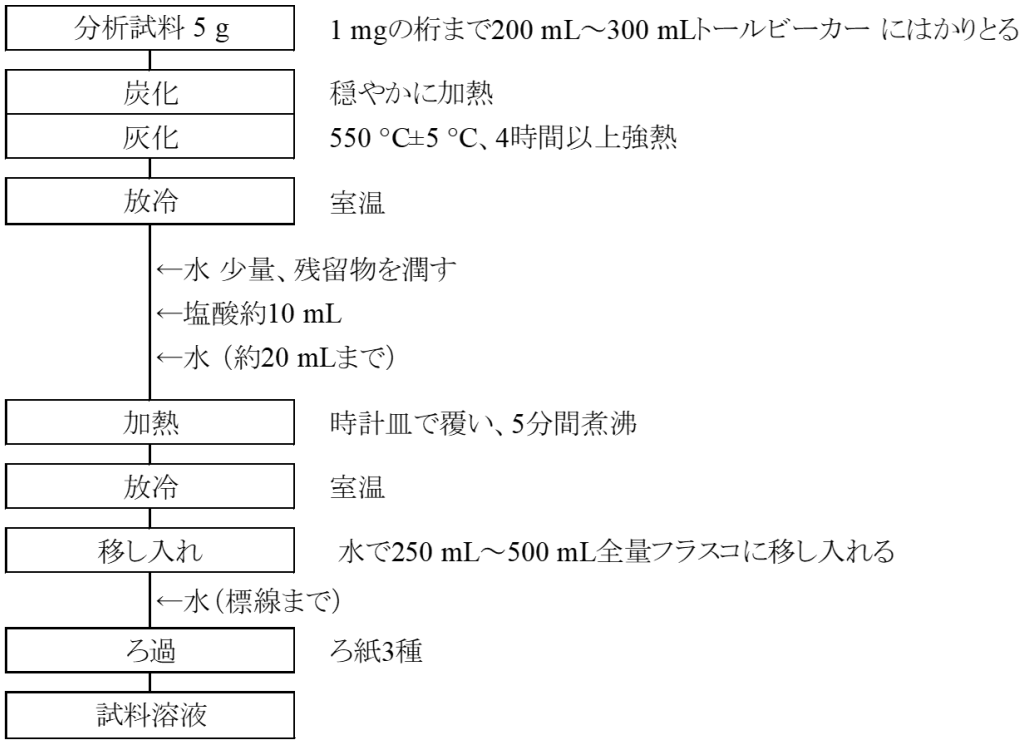


図1　肥料中の加里全量試験法フローシート（抽出操作）

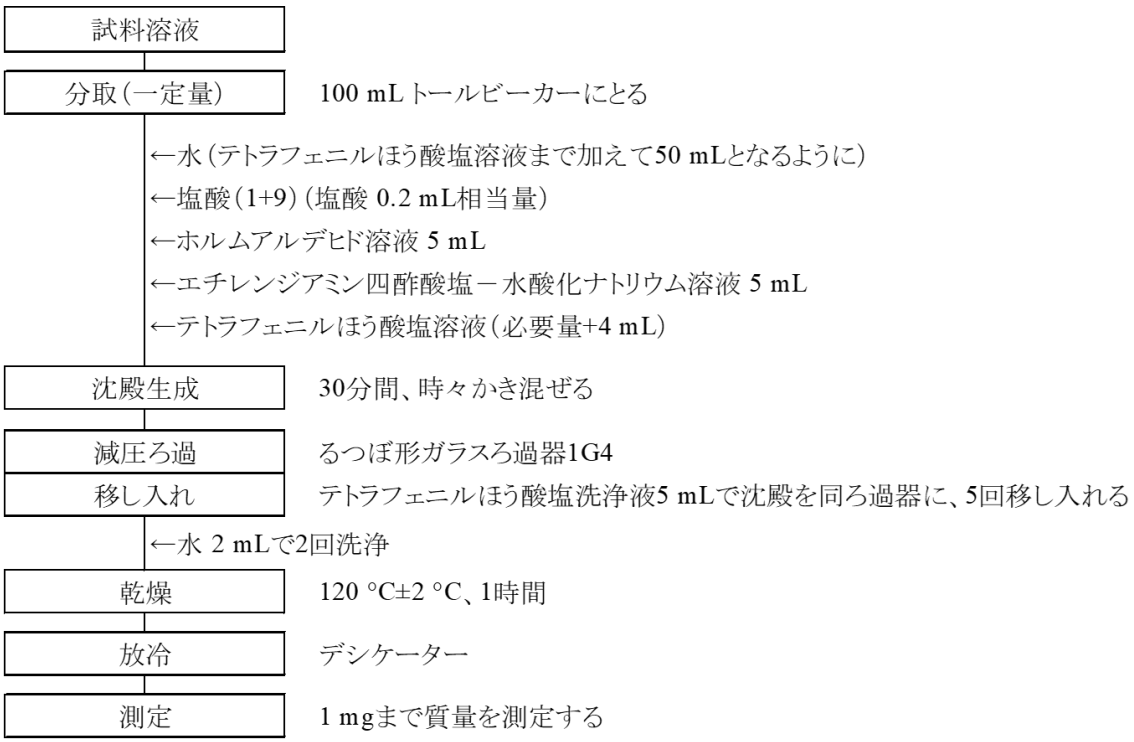


図2　肥料中の加里全量試験法フローシート（測定操作）