4.3.1 加里全量

4.3.1.c 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 4.3.1.c-2022 又は T-K.c-1 とする。

分析試料を灰化－王水分解で前処理し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、カリウム(766.490 nm 又は 769.896 nm)及び内標準(リチウム(670.784 nm))のそれぞれの波長における指示値を測定し、カリウムの指示値と内標準の指示値との比を求め、分析試料中のカリウム濃度(K)を求め、加里全量($T\text{-}K_2O$)を算出する。なお、りん酸全量を同時に分析する場合は**備考 1** を参照すること。この試験法の性能は**備考 9** 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 A4 の水。

b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d) 干渉抑制剤溶液: 塩化セシウム 12.668 g を 1000 mL ビーカーにはかりとり、塩酸(1+23)1000 mL を加えて溶かす。

e) リチウム標準液(Li 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなリチウム標準液(Li 1000 μg/mL)。

f) リチウム標準液(Li 50 μg/mL)(1): リチウム標準液(Li 1000 μg/mL)の 5 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、干渉抑制剤溶液 10 mL を加え(2)、標線まで塩酸(1+23)を加える。

g) 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)。

h) カリウム標準液(K 50 μg/mL)(1): カリウム標準液(K 1000 μg/mL)を塩酸(1+23)で希釈し、カリウム標準液(K 50 μg/mL)を調製する。

i) 検量線用カリウム標準液(K 20 μg/mL～200 μg/mL)(1): カリウム標準液(K 1000 μg/mL)の 2 mL～20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、干渉抑制剤溶液 10 mL を加え(2)、標線まで塩酸(1+23)を加える。

j) 検量線用カリウム標準液(K 1 μg/mL～10 μg/mL)(1): カリウム標準液(K 50 μg/mL)の 2 mL～20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、干渉抑制剤溶液 10 mL を加え(2)、標線まで塩酸(1+23)を加える。

k) 検量線用空試験液(1): 100 mL 全量フラスコに干渉抑制剤溶液 10 mL を入れ(2)、標線まで塩酸(1+23)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) 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. りん酸全量を同時に分析する場合には、検量線用標準液の調製において、りん標準液を段階的に加え、りん及びカリウムの検量線用混合標準液を調製し、内標準溶液の調製において、ベリリウム及びリチウムの混合標準液を調製すること。なお、混合標準液を調製する場合、目的成分以外の成分を含有する化合物を原料とした標準液(りん酸二水素カリウムを原料としたりん標準液等)は使用できない。

備考 2. (2)のリチウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなリチウム標準液(Li 10000 μg/mL)を用いて内標準用リチウム標準液を調製することもできる。

備考 3. (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 4. (**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(K_2O)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(2)、標線まで塩酸(1+23)を加え、酸化カリウム(K_2O)として 1.2 μg/mL～240 μg/mL の検量線用酸化カリウム標準液(1)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 5. ICP-OES の測定において試料溶液又は検量線用標準液と内標準液を同時に導入しない場合は、**i**)、**j**)及び **k**)の操作において各溶液を調製する際、その溶液の容量の 1/10 容量のリチウム標準液(Li 50 μg/mL)を加える。

備考 6. 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 ICP 発光分光分析装置。

1) **ガス**: 純度 99.5 %(体積分率)以上のアルゴンガス

b) **電気炉**: 450 °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。

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(3)。

c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(3)。

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(4)分解する。

f) 時計皿をずらし(5)、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(6)する。

g) 放冷後、塩酸(1+5)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 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(**3**) 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。

(**4**) 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。

(**5**) 時計皿を外してもかまわない。

(**6**) 乾固させると **g**)の操作でりん酸が溶解しきれずに低値となることがある。

(**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 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 7. 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。

備考 8. (**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。

観測方向: 横方向又は軸方向

K 分析線波長: 766.490 nm 又は 769.896 nm

Li 分析線波長: 670.784 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内標準液と共に誘導結合プラズマ中に噴霧し(7)、カリウムとリチウムのそれぞれの分析線波長における指示値の比を読み取る。

2) 測定対象元素(K)の濃度と指示値の比で検量線を作成する。

c) **試料の測定**

1) 試料溶液 4 mL 以下(8)を 100 mL 全量フラスコにとり、干渉抑制剤溶液 10 mL を加え、塩酸(1+23)となるように塩酸を加え、標線まで水を加える。

2) **b**)**1**)と同様に操作して指示値の比を読み取る。

3) 検量線からカリウム濃度を求め、分析試料中のカリウム濃度(K)を算出する。

4) 次の式によって加里全量($T\text{-}K_2O$)を算出する。

分析試料中の加里全量($T\text{-}K_2O$)(%(質量分率))

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

$= A \times 1.205$

A: 分析試料中のカリウム(K)(%(質量分率))

注(**7**) 検量線用標準液又は検量線用空試験液の容量の 1/9 容量の内標準液を同時に導入する。

(**8**) 試料溶液の希釈倍率が 25 倍以上となる採取量とする。なお、試料溶液中のカリウム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、試料溶液の採取量を小さくする。

備考 9. 真度評価のため、3 濃度の調製試料を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、加里全量($T\text{-}K_2O$)として 3.16 %～31.59 %の濃度レベルでの平均回収率は 98.7 %～101.6 %であった。

下水汚泥肥料(2 点)、し尿汚泥肥料(3 点)、工業汚泥肥料(1 点)、汚泥発酵肥料(4 点)、ひまし油かす及びその粉末(1 点)、副産植物質肥料(1 点)、化成肥料(15 点)、混合堆肥複合肥料(1 点)、成形複合肥料(1 点)、液状複合肥料(2 点)を用いて本法の分析値(y_i: 0.12 %～24.85 %)とフレーム原子吸光法の分析値(x_i)を比較した結果、その相関係数(r)は 0.999 であった。

汚泥発酵肥料及び化成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推定した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 横方向で 0.2 %(質量分率)程度、軸方向で 0.005 %(質量分率)程度と推定された。

表1　加里全量の日を変えた試験成績の解析結果

波長 (nm)	観測方向	試料名	日数[1] T	平均値[2] (%)[3]	併行精度 s_r[4] (%)[3]	併行精度 RSD_r[5] (%)	中間精度 $s_{I(T)}$[6] (%)[3]	中間精度 $RSD_{I(T)}$[7] (%)
766.490	軸	化成肥料	5	20.02	0.1	0.6	0.2	1.2
		汚泥発酵肥料	5	0.14	0.004	2.7	0.004	2.7
	横	化成肥料	5	20.04	0.09	0.4	0.2	1.0
		汚泥発酵肥料	5	0.13	0.004	2.9	0.006	4.3
769.896	軸	化成肥料	5	20.04	0.1	0.5	0.3	1.3
		汚泥発酵肥料	5	0.13	0.003	2.3	0.003	2.3
	横	化成肥料	5	20.03	0.09	0.5	0.2	1.0
		汚泥発酵肥料	5	0.13	0.003	2.3	0.005	3.9

1) 2点併行分析を実施した日数
2) n=平均値 (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) 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) 松尾信吾: ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による固形肥料中のく溶性主成分の測定, 肥料研究報告, **11**, 14~28 (2018)

3) 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法の開発 , 肥料研究報告, **12**, 28~51 (2019)

4) (公社)日本分析化学会関東支部:ICP 発光分析・ICP 質量分析の基礎と実際, オーム社, 57 (2014)

5) 山西正将, 橋本良美, 平田絵里香, 白井裕治: ICP-OES を用いた肥料中のりん酸全量及び加里全量の分析法の開発, 肥料研究報告, **15**, 1~23 (2022)

（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。

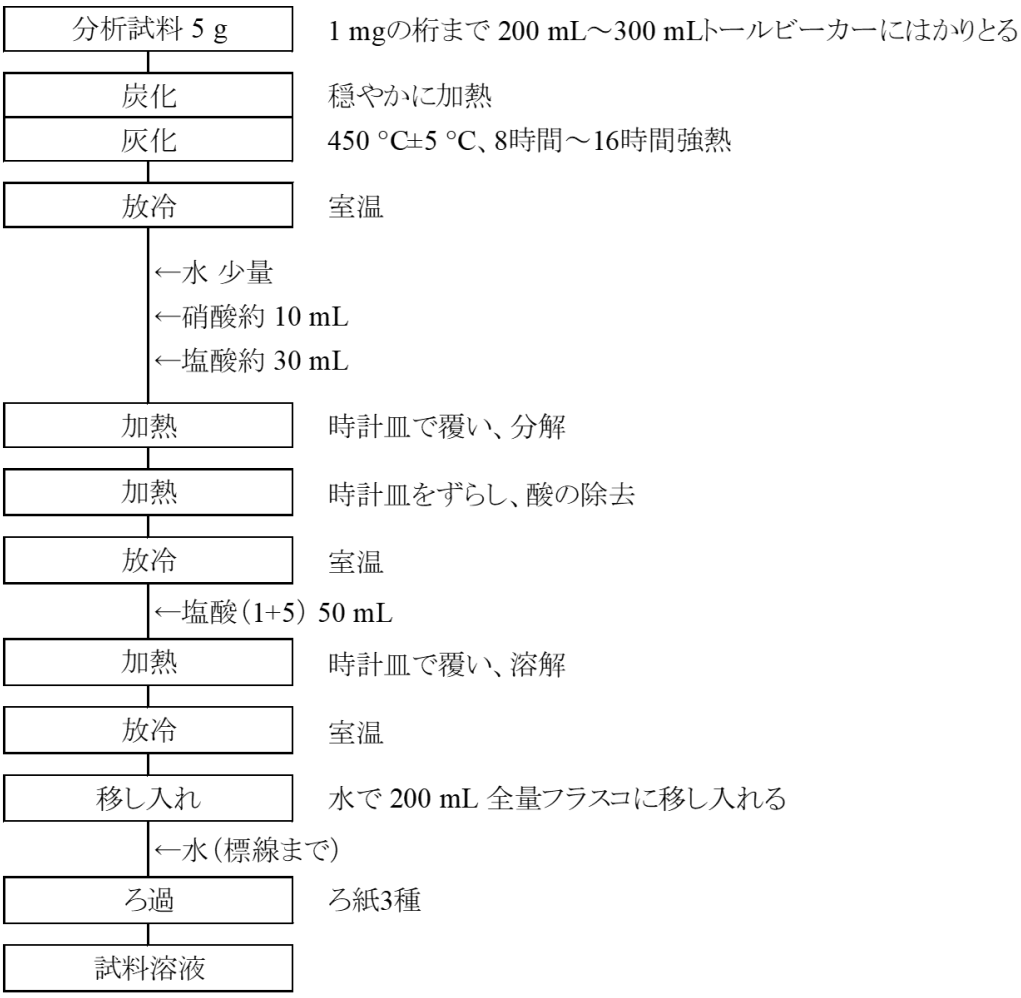


図1　肥料中の加里全量試験法のフローシート（抽出操作）

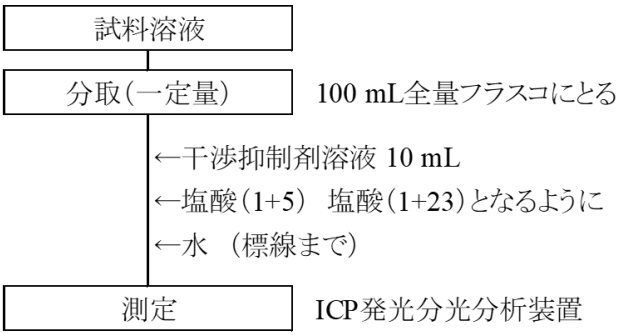


図2　肥料中の加里全量試験法のフローシート（測定操作）