4.3.3 水溶性加里

4.3.3.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法

(1) 概要

この試験法はカリウム塩類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 4.3.3.a-2026 又は W-K.a-3 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 で測定して水溶性加里(W-K_2O)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、分析試料中の水溶性加里(W-K_2O)を定量する。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) 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: 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。

c) 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)。

d) 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。

e) 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(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。

(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り混ぜ機。

aa) 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。

ab) 垂直往復振り混ぜ機: フラスコ用アダプターを用いて 250 mL 全量フラスコを毎分 300 往復(振幅 40 mm)で垂直往復振り混ぜできるもの。

b) 分析機器: 次の原子吸光分析装置又はフレーム光度計。

ba） **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

bb） **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

c） **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） カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含む肥料

a） 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、300 mL トールビーカーに入れる。

b） 水約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレートで加熱して約 15 分間煮沸する。

c） 速やかに水浴中等で冷却した後、水で 250 mL 全量フラスコに移し入れる。

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。

備考 3. **a**）の操作で 300 mL トールビーカーに代えて 250 mL 全量フラスコ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 250 mL 全量フラスコに移し入れる」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） 硫酸加里苦土を含まない肥料

（4.1.2.1） 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、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 5. （**4.1.2.1**）**a**）の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、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 6. （**4.1.2.1**）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。

（4.1.2.2） 垂直往復振り混ぜ機を用いる場合

a） 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコに入れる。

b） 水約 200 mL を加え、毎分 300 往復（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 7. （**4.1.2.2**）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。

（**4.1.3**） **液状分析用試料（簡易抽出）**

a） 分析試料 1 g[(4)]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（**4**） 家庭園芸用肥料などで加里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 8. （**4.1.3**）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水溶性加里（W-K_2O）を算出する。

分析試料中の水溶性加里（W-K_2O）（%（質量分率））

＝A×（94.20/（2×39.10））

＝A×1.205

A： 分析試料中のカリウム（K）（%（質量分率））

備考 9. 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 10. 真度の評価のため、調製試料（汚泥肥料を含まない固形肥料）を用いて回収試験を実施した結果、水溶性加里（W-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 97.9 %～100.2 %及び 97.3 %～100.6 %であった。同様に、真度の評価のため、調製試料（汚泥肥料を含む固形肥料）を用いて回収試験を実施した結果、水溶性加里（W-K_2O）として 1 %（質量分率）～10 %（質量分率）の含有量レベルでの平均回収率は 96.4 %～102.7 %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り混ぜ機による抽出の測定値（y_i: 2.69 %（質量分率）～26.64 %（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=0.022+1.001x 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、肥料（12 点）を用いて垂直往復振り混ぜ機による抽出の測定値（y_i: 1.25 %（質量分率）～9.95 %（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=0.011+1.001x であり、その相関係数（r）は 0.999 であった。

精度の評価のため、化成肥料、指定配合肥料、液状複合肥料（2 点）及び調製試料（汚泥肥料を含む固形肥料）（2 点）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 1-1、表 1-2 及び表 1-3 に示す。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 2-1 及び表 2-2 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 3 に示す。なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.04 %（質量分率）、汚泥肥料を含む固形肥料で 0.08 %（質量分率）及び液状肥料で 0.007 %（質量分率）程度と推定された。

ただし、一部の汚泥肥料について水溶性加里を含有する固形肥料と混合した場合、それぞれの分析値の合計より低くなることがある。

表1-1　水溶性加里の日を変えた試験[1]成績の解析結果（固形肥料）

試料名	日数[2] T	平均値[3] (%)[4]	併行精度 s_r[5] (%)[4]	併行精度 RSD_r[6] (%)	中間精度 $s_{I(T)}$[7] (%)[4]	中間精度 $RSD_{I(T)}$[8] (%)
化成肥料	7	19.67	0.09	0.5	0.15	0.7
指定配合肥料	7	6.50	0.07	1.1	0.07	1.1

1） 測定波長766.5 nmを使用
2） 2点併行分析を実施した日数
3） 平均値（n= 日数（T）× 併行数（2））
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

表1-2　水溶性加里の日を変えた試験[1]成績の解析結果（液状肥料）

試料名	日数[2] T	平均値[3] (%)[4]	併行精度 s_r[5] (%)[4]	併行精度 RSD_r[6] (%)	中間精度 $s_{I(T)}$[7] (%)[4]	中間精度 $RSD_{I(T)}$[8] (%)
液状複合肥料1	7	9.96	0.02	0.2	0.07	0.7
液状複合肥料2	7	2.44	0.01	0.4	0.02	0.8

脚注は表1-1参照

表1-3　水溶性加里の日を変えた試験[1]成績の解析結果（汚泥肥料を含む固形肥料）

試料名	日数[2] T	平均値[3] (%)[4]	併行精度 s_r[5] (%)[4]	併行精度 RSD_r[6] (%)	中間精度 $s_{I(T)}$[7] (%)[4]	中間精度 $RSD_{I(T)}$[8] (%)
調製試料1	5	5.14	0.062	1.2	0.065	1.3
調製試料2	5	1.01	0.016	1.6	0.029	2.9

1）測定波長769.9 nmを使用
2）2点併行分析を実施した日数
3）平均値（n= 日数（T）× 併行数（2））
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

表2-1　水溶性加里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
（カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含む複合肥料）

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] (%)
硫酸加里	10(0)	51.19	0.24	0.5	0.63	1.2
副産複合肥料	10(0)	36.22	0.20	0.6	0.57	1.6
硫酸加里苦土	10(0)	22.37	0.27	1.2	0.54	2.4
化成肥料1	10(0)	3.47	0.01	0.4	0.05	1.4
家庭園芸用複合肥料1	10(0)	1.73	0.02	1.1	0.03	1.8

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2-2　水溶性加里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
（硫酸加里苦土を含まない複合肥料）

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1	10(0)	26.72	0.15	0.6	0.25	0.9
化成肥料2	10(0)	20.79	0.14	0.7	0.27	1.3
化成肥料3	10(0)	15.25	0.11	0.7	0.27	1.8
化成肥料4	10(0)	4.47	0.04	0.8	0.09	2.1
家庭園芸用複合肥料	10(0)	1.71	0.01	0.7	0.03	1.9

脚注は表2-1参照

表3　肥料認証標準物質の水溶性加里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-A-10	11(1)	13.59	0.08	0.6	0.09	0.6	0.16	1.2
FAMIC-A-13	10(0)	13.07	0.10	0.7	0.11	0.8	0.16	1.2
FAMIC-B-10	9(1)	8.85	0.06	0.6	0.07	0.7	0.12	1.4
FAMIC-B-14	14(2)	8.32	0.06	0.7	0.07	0.8	0.13	1.6

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.136~138, 養賢堂, 東京 (1988)

2） 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)

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） 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)

6） 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)

7） 奥西茉楠, 義本将之, 八木寿治, 増井亮太, 相良麻由, 青山恵介: アンモニア性窒素, 硝酸性窒素, く溶性加里及び水溶性加里の分析法の適用範囲確認（菌体りん酸肥料等） －単一試験室による妥当性確認－, 肥料研究報告, **19**, 1~18 (2026)

（5） **水溶性加里試験法フローシート**　肥料中の水溶性加里試験法のフローシートを次に示す。

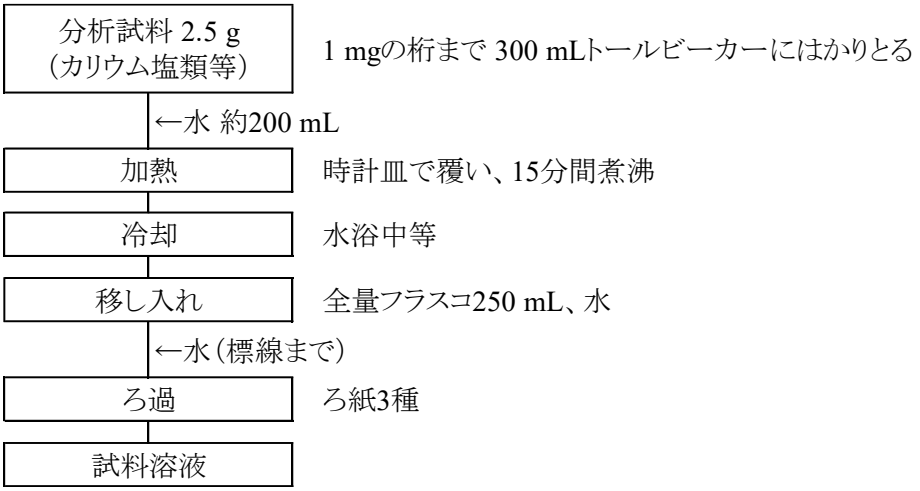


図1-1　肥料中の水溶性加里試験法フローシート（抽出操作（4.1.1））

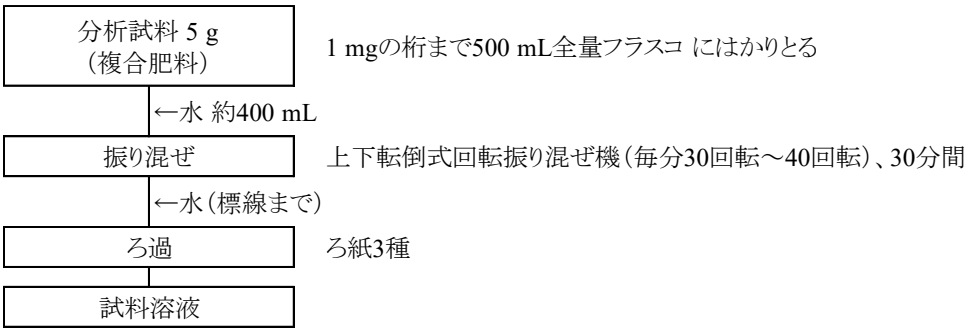


図1-2　肥料中の水溶性加里試験法フローシート（抽出操作（4.1.2.1））

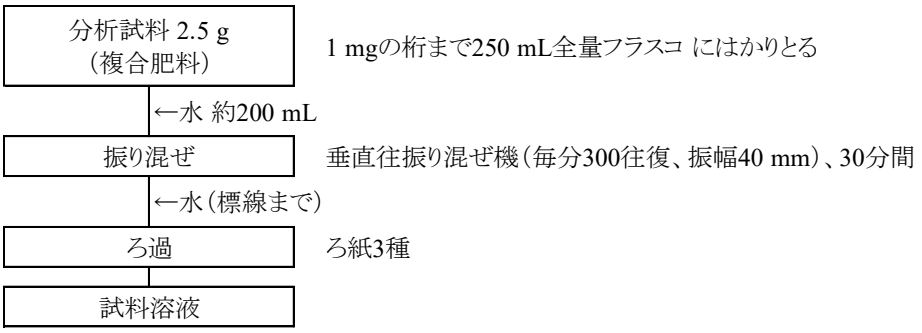


図1-3　肥料中の水溶性加里試験法フローシート（抽出操作（4.1.2.2））

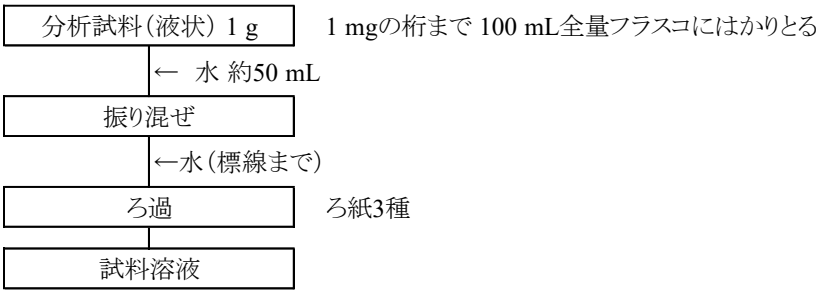


図1-4　肥料中の水溶性加里試験法フローシート（抽出操作（4.1.3））

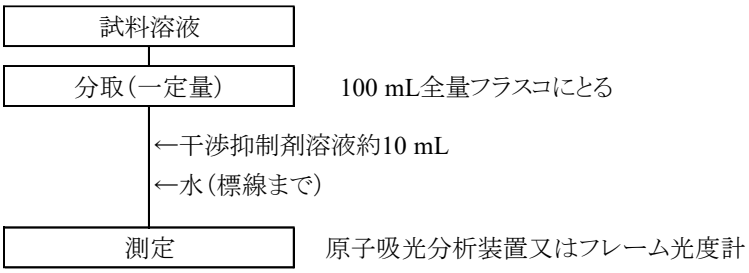


図2　肥料中の水溶性加里試験法フローシート（測定操作）