4.5 石灰、カルシウム及びアルカリ分

4.5.1 石灰全量

4.5.1.a フレーム原子吸光法

(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 4.5.1.a-2017 又は T-Ca.a-1 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、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、カルシウムによる原子吸光を波長 422.7 nm で測定し、分析試料中の石灰全量(T-CaO)を定量する。なお、この試験法の性能は**備考 8** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。

b) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) 干渉抑制剤溶液(1): JIS K 8132 に規定する塩化ストロンチウム六水和物 60.9 g～152.1 g(2)を 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加え、塩酸 420 mL を徐々に加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。

e) カルシウム標準液(Ca 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 1000 μg/mL)。

f) カルシウム標準液(Ca 100 μg/mL)(1): カルシウム標準液(Ca 1000 μg/mL)10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。

g) 検量線用カルシウム標準液(Ca 1 μg/mL～40 μg/mL)(1): カルシウム標準液(Ca 1000 μg/mL)の 2.5 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)、標線まで水を加えて検量線用カルシウム標準液(Ca 5 μg/mL～40 μg/mL)を調製する(4)。カルシウム標準液(Ca 100 μg/mL)の 5 mL、10 mL を 500 mL 全量フラスコにとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え(3)、標線まで水を加えて検量線用カルシウム標準液(Ca 1 μg/mL、2 μg/mL)を調製する(4)。

h) 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(4)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 酸化ランタン(原子吸光分析用又は同等の品質の試薬)29 g を用いてもよい。

(3) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

(4) 保存する場合は、カルシウムが溶出しにくい JIS R 3503 に規定するほうけい酸ガラス-1、テフロン等の材質で密閉できる容器を用いる。

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

備考 2. (2)のカルシウム標準液(Ca)に換えて、次の方法で酸化カルシウム標準液(CaO)を調製することもできる。JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウムを 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、1.785 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で 1000 mL 全量フラスコに移し入れ、塩酸(1+3)20

mL を加えて溶かし、標線まで水を加え、酸化カルシウム標準液（CaO 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、酸化カルシウム（CaO）として 5 μg/mL～50 μg/mL の検量線用酸化カルシウム標準液(1)を調製する。なお、この検量線で得られた測定値（CaO）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） **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**： カルシ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

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(5)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(6)。

c） 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる。(6)

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（**5**） 石こうを分析する場合は、分析試料 1 g とする。

（**6**） 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(7)。

c） 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(7)。

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(8)分解する。

f） 時計皿をずらし(9)、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(10)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（**7**） 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。

（**8**） 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。

（**9**） 時計皿を外してもかまわない。

（**10**） 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** JIS K 0121 及び次のとおり測定を行う。具体的な測定操作は測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a） **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長： 422.7 nm

b） **検量線の作成**

1） 検量線用カルシ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 422.7 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用カルシウム標準液及び検量線用空試験液のカルシ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（Ca として 0.1 mg～4mg 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） 検量線からカルシウム（Ca）量を求め、次の式によって分析試料中の石灰全量（T-CaO）を算出する。

分析試料中の石灰全量（T-CaO）（%（質量分率））

$= A \times (56.08/40.08)$

$= A \times 1.399$

A： 分析試料中のカルシウム（Ca）（%（質量分率））

備考 8. 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、石灰全量（T-CaO）として 15 %（質

量分率)及び 1 %(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 101.8 %及び 97.9 %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 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.05 %(質量分率)程度と推定された。

表1　石灰全量試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験室数[1)]	平均値[2)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	s_R[6)] (%)[3)]	RSD_R[7)] (%)
工業汚泥肥料	10(0)	36.35	0.50	1.4	0.33	2.4
堆肥	9(1)	13.69	0.23	1.7	0.25	2.3
化成肥料	10(0)	10.53	0.09	0.8	0.24	2.4
汚泥発酵肥料A	8(2)	2.02	0.02	0.9	0.04	2.6
汚泥発酵肥料B	10(0)	1.55	0.04	2.3	0.03	4.3

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

表2　肥料認証標準物質の石灰全量の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準物質の名称	試験室数[1)]	平均値[2)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	$s_{I(T)}$[6)] (%)[3)]	$RSD_{I(T)}$[7)] (%)	s_R[8)] (%)[3)]	RSD_R[9)] (%)
FAMIC-C-12	11(1)	5.82	0.10	1.7	0.11	2.0	0.29	5.0

1) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)
2) 平均値 (n= 有効試験室数×試験日数(2)×併行試験数(3))
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
8) 室間再現標準偏差
9) 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.156~158, 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) 五十嵐総一, 木村康晴: 石灰及びカルシウム試験法の性能調査 －フレーム原子吸光法－, 肥料研究報告, **6**, 183~192 (2013)

4) 顯谷久典, 加藤公栄: 石灰全量及び可溶性石灰の測定法の性能評価 －室間共同試験成績－, 肥料研究報告, **13**, 76~86 (2020)

(5) 石灰全量試験法フローシート　肥料中の石灰全量試験法のフローシートを次に示す。

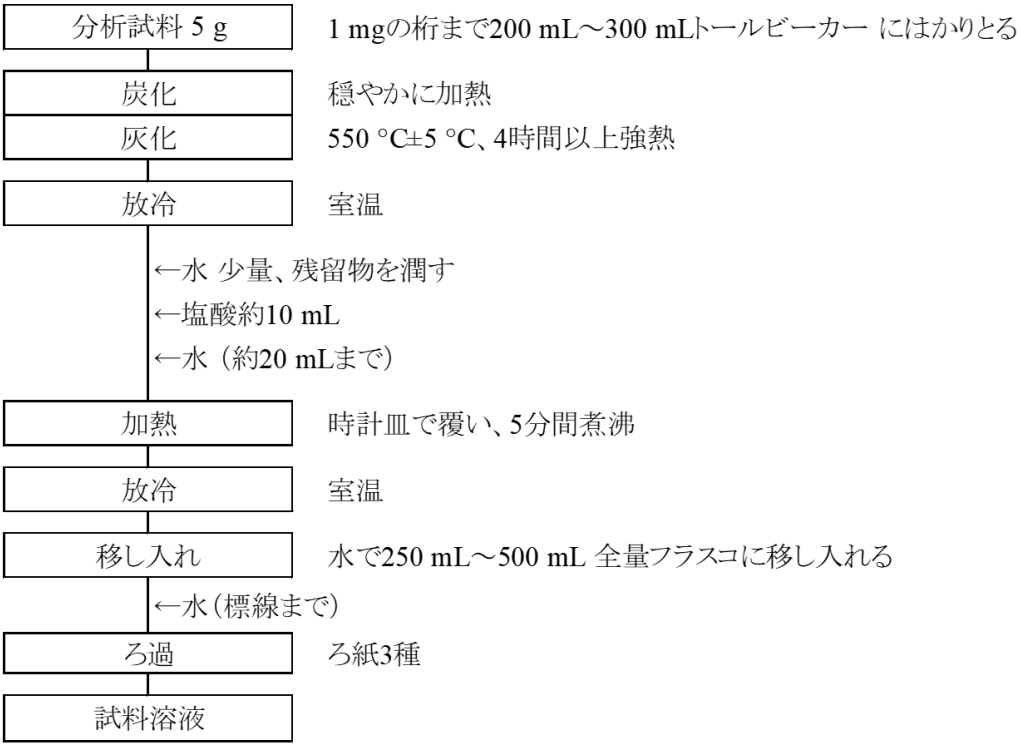


図1-1　肥料中の石灰全量試験法フローシート（灰化－塩酸煮沸操作（4.1.1））

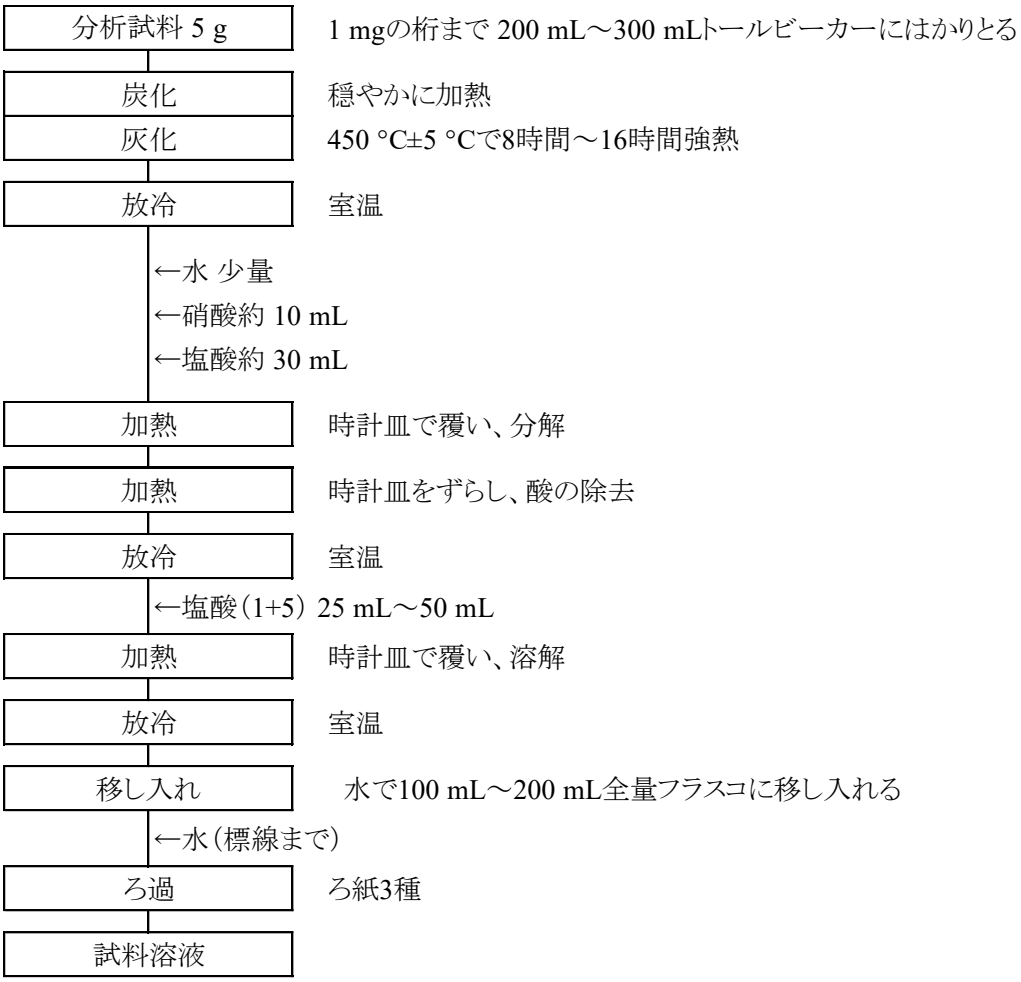


図1-2　肥料中の石灰全量試験法フローシート（灰化－王水分解操作（4.1.2））

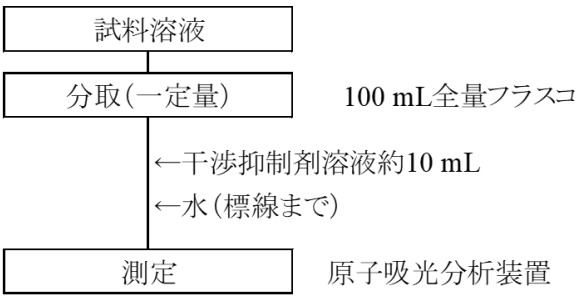


図2　肥料中の石灰全量試験法フローシート（測定）