4.5.1 石灰全量

4.5.1.b ICP 発光分光分析法（内標準法）

（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 4.5.1.b-2024 又は T-Ca.b-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、カルシウム（396.847 nm）及び内標準（イッテルビウム（328.937 nm））のそれぞれの波長における指示値を測定し、内標準法を用いて分析試料中のカルシウム濃度（Ca）を求め、石灰全量（T-CaO）を算出する。なお、この試験法の性能は**備考 7** 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） イッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルなイッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）、又はこれと同等な高純度イッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）。

e） 内標準用イッテルビウム標準液（Yb 10 μg/mL）(1)： イッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）の 1 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸（1+5）25 mL を加え、標線まで水を加える。

f） 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）。

g） 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）を水で希釈し、カルシウム標準液（Ca 100 μg/mL）を調製する。

h） 検量線用カルシウム標準液（Ca 1 μg/mL～10 μg/mL）(1)： カルシウム標準液（Ca 100 μg/mL）の 1 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸（1+23）を加える。

i） 検量線用カルシウム標準液（Ca 0.05 μg/mL～0.5 μg/mL）(1)： 検量線用カルシウム標準液（Ca 5 μg/mL）の 1 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸（1+23）を加える。

j） 検量線用空試験液(1)： **i**）の操作で使用した塩酸（1+23）。

注（1） 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. イッテルビウム標準液（Yb 10 μg/mL）を調製する際に金標準液（Au 1000 μg/mL）1 mL を加えて混合した溶液（Yb 及び Au 各 10 μg/mL）を用いてもよい。

備考 2. カルシウム標準液（Ca 100 μg/mL）に換えて、混合標準液（XSTC-22、Al、B、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Sb、Si、Ti、V 及び Zn を各 100 μg/mL 含有、SPEX 社製）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 3. （**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、標線まで塩酸（1+23）を加え、酸化カルシウム（CaO）として 0.1 μg/mL～20

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 4. 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 K0116 に規定する ICP 発光分光分析装置。

b） **ガス**： 純度 99.5 %（体積分率）以上のアルゴンガス

（**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(2)。

c） 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間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、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(3)分解する。

f） 時計皿をずらし(4)、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）50 mL 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(5)。

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 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

（**3**） 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。

（**4**） 時計皿を外してもかまわない。

（**5**） 試料溶液中のカルシウム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、塩酸（1+23）を用いて希釈する。なお、ICP-OES の測定において、マトリックスの干渉が大きい場合は 10 倍以上希釈すること。

備考 5. 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 6. （**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

Ca 分析線波長： 396.847 nm

Yb 分析線波長： 328.937 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 10 mL を 20 mL 全量フラスコにとり、内標準液 1 mL を加えたのち標線まで塩酸(1+23)を加える。調製した溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し(6)、カルシウムとイッテルビ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） カルシウム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） 試料溶液の一定量(Ca として 0.005 mg～1 mg 相当量)を 100 mL 全量フラスコにとる。

2） **b**)**1**)と同様に操作して指示値の比を読み取る。

3） 検量線からカルシウム量を求め、分析試料中のカルシウム(Ca)を算出する。

4） 次の式によって石灰全量(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))

注(**6**) 検量線用カルシウム標準液あるいは検量線用空試験液と内標準液とを一定の体積比(10:1 等)で混合して ICP-OES にオンラインで導入してもよい。

備考 7. 汚泥肥料(14 点)、化成肥料(3 点)、牛ふん堆肥(1 点)、発酵鶏糞(1 点)、魚かす(1 点)、かに殻(1 点)、過りん酸石灰(1 点)、鉱さいけい酸質肥料(1 点)、石灰窒素(1 点)、石こう(1 点)、熔成りん肥(1 点)、ゼオライト(1 点)、バーミキュライト(1 点)、ベントナイト(1 点)、木炭(1 点)を用いて本法の分析値(y_i: 0.75 %(質量分率)～62.3 %(質量分率))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。

汚泥肥料及び化成肥料を用いた日を変えての繰り返し分析の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。また、この試験法の定量下限は 0.2 %(質量分率)程度と推定された。

なお、これらの結果は、試料溶液と内標準溶液を体積比 10:1 で混合し、ICP-OES の観測方向が横方向かつシーケンシャル形分光器を使用した場合のものである。

表1　石灰全量の日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数 T[1]	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] (%)
汚泥肥料	5	1.43	0.04	2.7	0.05	3.3
化成肥料	5	26.7	0.5	1.7	0.5	1.7

1） 2点併行分析を実施した日数
2） 平均値 (n= 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-OES を用いた肥料中の T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, Cd, Ni, Cr 及び Pb の分析法の開発 －8 成分一斉分析法－, 肥料研究報告, **17**, 60～74 (2024)

（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。

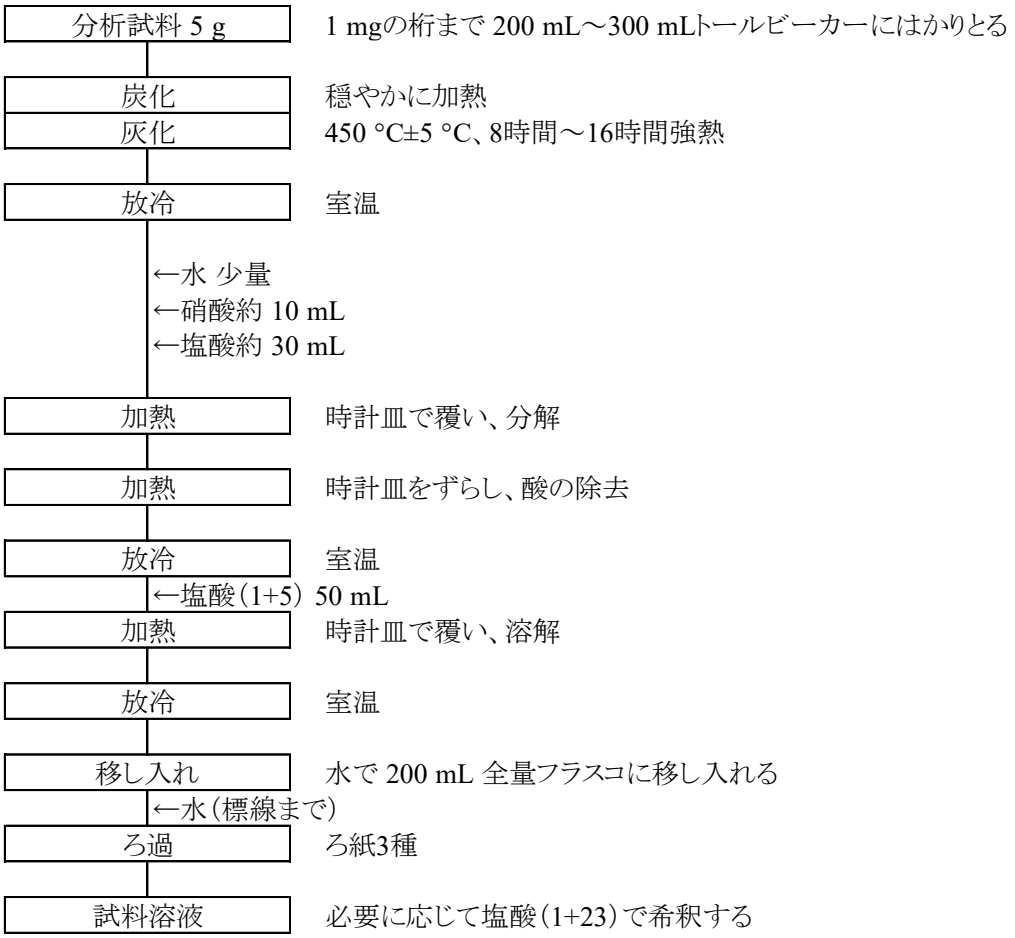


図1　肥料中の石灰全量試験法のフローシート（抽出操作）

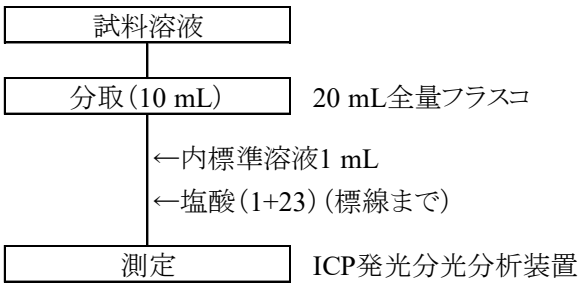


図2　肥料中の石灰全量試験法のフローシート（測定操作）