4.5.3 く溶性石灰

4.5.3.b 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 4.5.3.b-2020 又は C-Ca.b-1 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、カルシウムを波長 393.366 nm で測定して分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性石灰(く溶性石灰(C-CaO))を求める。なお、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 A3 の水。

b) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c) くえん酸溶液(1): JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とする

d) 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)。

e) カルシウム標準液(Ca 100 µg/mL): 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、標線まで塩酸(1+23)を加える。

f) 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。

g) 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。

h) 検量線用空試験液(1): **e)**、**f)** 及び **g)** 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. (**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、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 3. 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)や分光器の種類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) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 抽出機器: 次の恒温上下転倒式回転振り混ぜ機又は水平往復振り混ぜ恒温水槽。

aa） **恒温上下転倒式回転振り混ぜ機**： 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内に設置された 250 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） **水平往復振り混ぜ恒温水槽**： 30 °C±1 °C に調節でき、振り混ぜラック等を用いて 250 mL 全量フラスコを水面に対して垂直に入れた状態で毎分 160 往復、振幅 25 mm～40 mm で水平往復振り混ぜできるもの。

b） **ICP 発光分光分析装置**： JIS K0116 に規定する発光分光分析装置。

1） **ガス**： 純度 99.5 %（体積分率）以上のアルゴンガス

（**4**） **試験操作**

（**4.1**） **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

（**4.1.1**） **恒温上下転倒式回転振り混ぜ機を用いる場合**

a） 分析試料 1 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） 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え(2)、毎分 30 回転～40 回転（30 °C±1 °C）で 1 時間振り混ぜる。

c） 速やかに水浴中等で冷却した後、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（**2**） 全量フラスコを緩やかに振り混ぜ、分析試料をくえん酸溶液に分散させる。

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**） **水平往復振り混ぜ恒温水槽を用いる場合**

a） 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコ(3)に入れる。

b） 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え(2)、毎分 160 往復、振幅 25 mm～40 mm（30 °C±1 °C）で 1 時間振り混ぜる。

c） 速やかに水浴中等で冷却した後、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（**3**） 振り混ぜ状態を安定させるため、平らな底の 250 mL 全量フラスコを用いること。

備考 5. （**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。

備考 6. 石灰質肥料等において、（**4.1.1**）**d**）及び（**4.1.2**）**d**）の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合は、（**4.1.1**）**a**）及び（**4.1.2**）**a**）の操作の「分析試料 1 g」を「分析試料 0.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

備考 7. 分析試料が 250 mL 全量フラスコの底部に固結していると測定値に影響するおそれがあることから、（**4.1.1**）b）及び（**4.1.2**）**b**）の操作後の不溶解物の状態を確認する。

（**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。

分析線波長： 393.366 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誘導結合プラズマ中に噴霧し、波長 393.366 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（CaO として 0.005 mg～1 mg 相当量）を 100 mL 全量フラスコにとる。

2） 塩酸（1+5）25 mL を加え、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、次の式により分析試料中のく溶性石灰（C-CaO）を算出する。

分析試料中のく溶性石灰（C-CaO）（%（質量分率））
＝A×（56.08/40.08）
＝A×1.399

A: 分析試料中のカルシウム（Ca）（%（質量分率））

備考 8. ICP 発光分光分析法では多元素同時測定が可能である。その場合は、附属書 C1 表 1 の測定条件を参考に検量線用標準液を調製し、（**4.2**）**b**）～**c**）と同様に操作し、得られた各元素濃度の測定値に換算係数を乗じて分析試料中の各主成分量を算出する。

備考 9. 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、く溶性石灰（C-CaO）として 30 %（質量分率）、1 %（質量分率）～15 %（質量分率）及び 0.2 %（質量分率）の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 98 %、103 %～101 %、104 %であった。

精度の評価のため、炭酸カルシウム及び指定配合肥料 1 銘柄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 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.3 %（質量分率）程度と推定された。

表1　く溶性石灰の日を変えた試験成績の解析結果

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] (%)	併行精度 $s_{I(T)}$[6] (%)[3]	併行精度 $RSD_{I(T)}$[7] (%)
炭酸カルシウム	5	56.60	0.43	0.8	0.86	1.5
指定配合肥料	5	4.82	0.13	2.7	0.16	3.3

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 発光分光分析（ICP-OES）法による液状肥料中の効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, **9**, 1~9 (2016)

2） 松尾信吾: ICP 発光分光分析（ICP-OES）法によるく溶性主成分の測定, 肥料研究報告, 11, 14~28(2018)
3） 加藤まどか, 山西正将, 白井裕治: 肥料中の石灰の測定法の開発, 肥料研究報告, **13**, 36~49 (2020)

(5) く溶性石灰試験法フローシート　肥料中のく溶性石灰試験法のフローシートを次に示す。

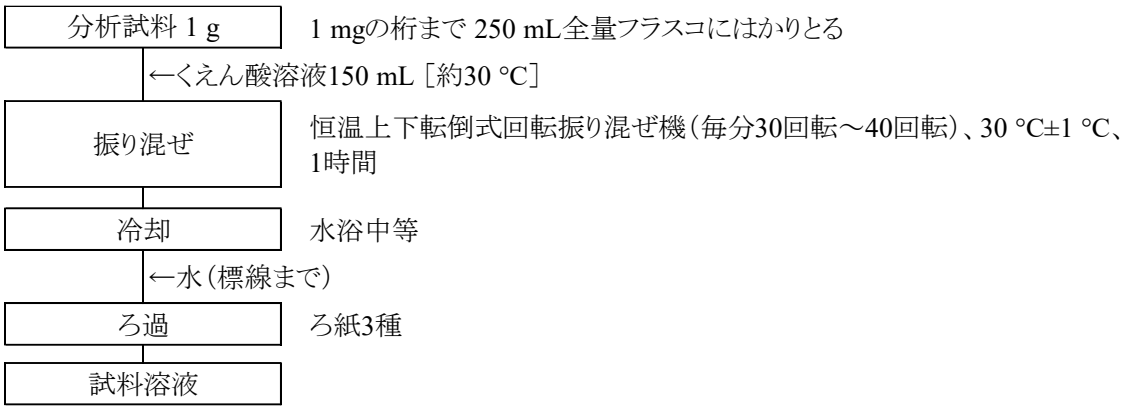


図1-1　肥料中のく溶性石灰試験法フローシート（抽出操作（4.1.1））

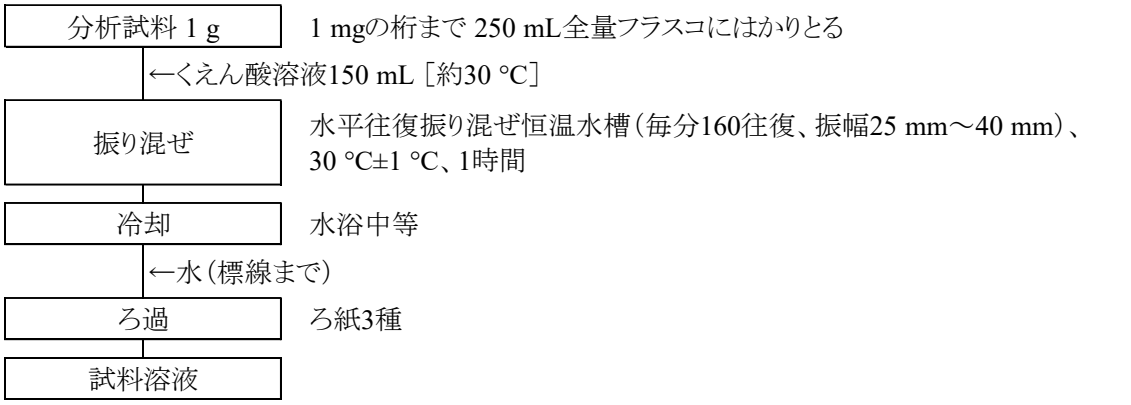


図1-2　肥料中のく溶性石灰試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

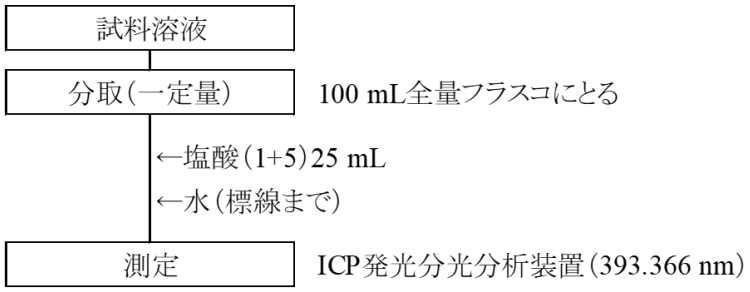


図2　肥料中のく溶性石灰試験法フローシート（測定操作）