4.5.4 水溶性石灰(カルシウム)

4.5.4.a フレーム原子吸光法

(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 B であり、その記号は 4.5.4.a-2026 又は W-Ca.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、分析試料中の水溶性石灰(W-CaO)又は水溶性カルシウム(W-Ca)を定量する。なお、この試験法の性能は**備考 9** 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(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。

c) 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)。

d) 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。

e) 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)。

f) 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を調製する。なお、この検量線で得られた測定値

（CaO）は、**備考 3** に示した換算を要しない。

備考 3. （**2**）のカルシウム標準液を使用して水溶性石灰（W-CaO）を算出する場合は、検量線用カルシウム標準液の濃度（Ca）又は（**4.2**）で得られた測定値（Ca）に換算係数（1.399）を乗じて分析試料中の水溶性石灰（W-CaO）を算出する。

備考 4. 備考 2 の酸化カルシウム標準液を使用して水溶性カルシウム（W-Ca）を算出する場合は、検量線用酸化カルシウム標準液の濃度（CaO）又は（**4.2**）で得られた測定値（CaO）に換算係数（0.7147）を乗じて分析試料中の水溶性カルシウム（W-Ca）を算出する。

（**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**： 500 mL 全量フラスコ又は 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） **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） **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でバックグラウンド補正(5)機能を有するもの。

1） **光源部**： カルシウム中空陰極ランプ（バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ）

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

注（**5**） 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

（**4**） **試験操作**

（**4.1**） **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

（**4.1.1**） **粉状分析用試料**

（**4.1.1.1**） **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、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(6)。

備考 5. （**4.1.1.1**）**a**）の操作で、分析試料 0.5 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. （**4.1.1.1**）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。

（**4.1.1.2**） **垂直往復振り混ぜ機を用いる場合**

a） 分析試料 0.5 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(6)。

注（**6**） 硫酸カルシウムが含まれる試料は、速やかにろ過する。

備考 7. （**4.1.1.2**）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。

（**4.1.2**） **液状分析用試料（簡易抽出）**

a） 分析試料 1 g(7)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、更に標線まで水を加える。

c） ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注（**7**） 家庭園芸用肥料などでカルシウム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. （**4.1.2**）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） **検量線の調製**

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調製する。

c） **試料の測定**

1） 試料溶液の一定量（Ca として 0.5 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、分析試料中の水溶性石灰（W-CaO）又は水溶性カルシウム（W-Ca）を算出する。

備考 9. 真度の評価のため、調製試料等を用いて回収試験を実施した結果、水溶性石灰（W-CaO）として 1 %（質量分率）～30.11 %（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 98.0 %～100.4 %及び 98.1 %～101.1 %であった。

精度の評価のため、抽出操作（**4.1.1.1**）及び抽出操作（**4.1.1.2**）で硫酸カルシウム、硝酸石灰、化成肥料及び調製肥料を用いた日を変えての水溶性石灰（W-CaO）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。また、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 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.08 %（質量分率）及び液状肥料で 0.04 %（質量分率）程度と推定された。

表1 水溶性石灰の日を変えた試験成績の解析結果

抽出方法		試料名	日数[1]	平均値[2]	併行精度		中間精度	
			T	(%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	$s_{I(T)}$[6] (%)[3]	$RSD_{I(T)}$[7] (%)
上下転倒式回転振り混ぜ機	1 g-500 mL	硫酸カルシウム	5	28.08	0.06	0.2	0.28	1.0
		硝酸石灰	5	24.73	0.08	0.3	0.17	0.7
		化成肥料	5	12.43	0.02	0.2	0.07	0.6
		くえん酸カルシウム	5	0.86	0.02	2.8	0.03	3.4
	0.5 g-250 mL	硫酸カルシウム	5	28.28	0.15	0.5	0.33	1.1
		硝酸石灰	5	24.62	0.09	0.4	0.21	0.9
		化成肥料	5	12.32	0.03	0.2	0.04	0.3
		くえん酸カルシウム	5	0.87	0.03	3.1	0.03	3.8
往復垂直振り混ぜ機	1 g-500 mL	硫酸カルシウム	5	28.81	0.10	0.4	0.21	0.7
		硝酸石灰	5	25.00	0.04	0.1	0.10	0.4
		化成肥料	5	12.48	0.06	0.5	0.07	0.6
		くえん酸カルシウム	5	0.93	0.01	1.5	0.03	3.4
	0.5 g-250 mL	硫酸カルシウム	5	28.64	0.14	0.5	0.28	1.0
		硝酸石灰	5	24.83	0.19	0.8	0.38	1.5
		化成肥料	5	12.45	0.04	0.4	0.13	1.0
		くえん酸カルシウム	5	0.90	0.02	2.0	0.03	3.0

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

表2 水溶性カルシウム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] (%)
化成肥料A	10(1)	2.04	0.032	1.6	0.084	4.1
家庭園芸用複合肥料	9(2)	2.99	0.033	1.1	0.091	3.0
化成肥料B	11(0)	12.77	0.086	0.7	0.29	2.2
過りん酸石灰	11(0)	15.41	0.084	0.5	0.65	4.2
硫酸カルシウム	9(1)	29.25	0.27	0.9	0.71	2.4

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

参考文献

1） 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)

2） 沼嵜佳奈子, 惠智正宏, 阿部 進： 固形肥料中の水溶性石灰の分析法の開発 －単一試験室による妥当性確認－, 肥料研究報告, **17**, 1~18 (2024)

3） 佐久間健太, 松尾信吾: 固形肥料中の水溶性石灰の分析法の開発 －室間共同試験による妥当性確認－, 肥料研究報告, **19**, 56~64 (2026)

（**5**） **水溶性石灰（カルシウム）試験法フローシート** 水溶性石灰（カルシウム）試験法のフローシートを次に示す。

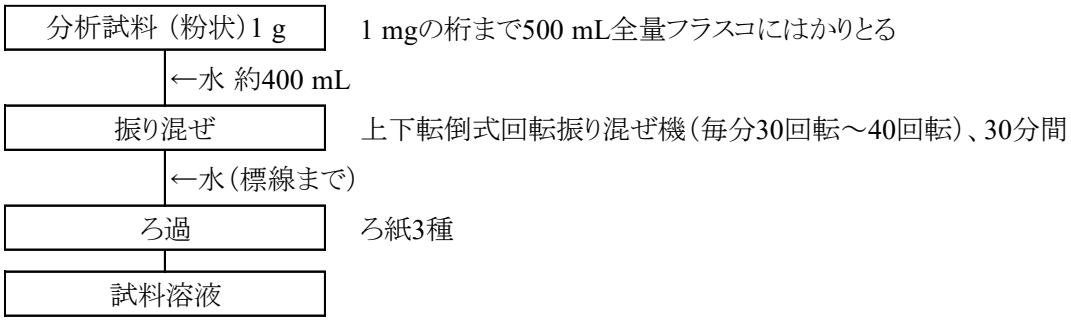


図1-1 肥料中の水溶性石灰（カルシウム）試験法フローシート（抽出操作（4.1.1.1））

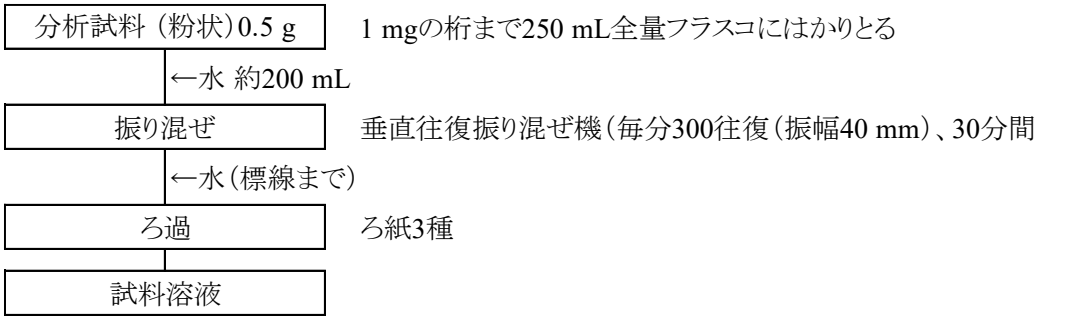


図1-2 肥料中の水溶性石灰（カルシウム）試験法フローシート（抽出操作（4.1.1.2））

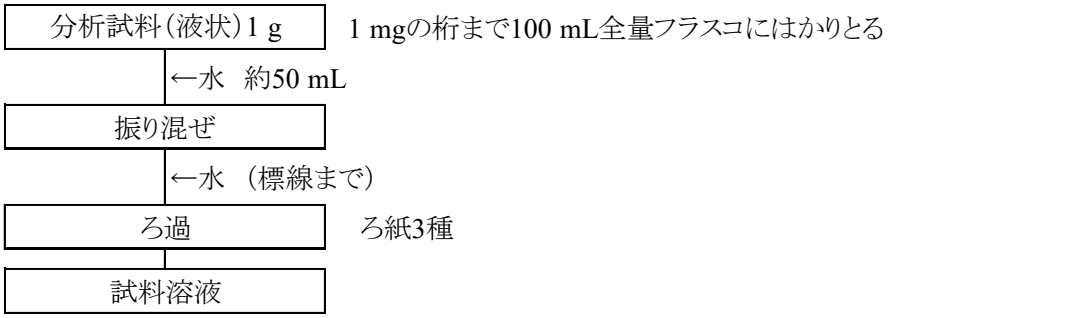


図1-3 液状肥料中の水溶性石灰（カルシウム）試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

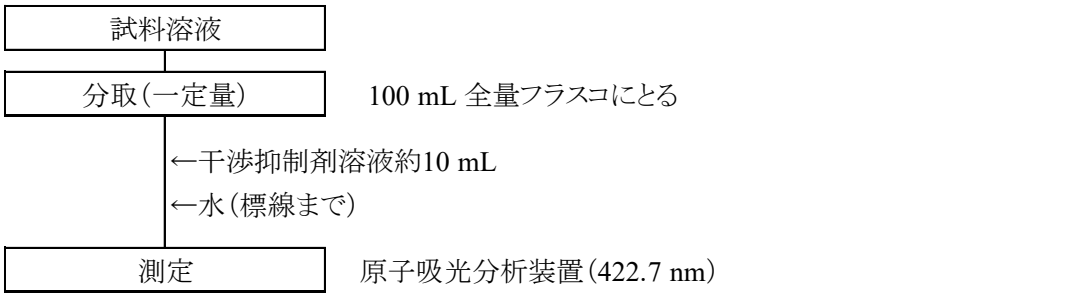


図2 肥料中の水溶性石灰（カルシウム）試験法フローシート（測定操作）