4.6 苦土

4.6.1 苦土全量

4.6.1.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 4.6.1.a-2021 又は T-Mg.a-2 とする。

分析試料を灰化－塩酸煮沸又は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、マグネシウムによる原子吸光を波長 285.2 nm で測定し、分析試料中の苦土全量(T-MgO)を定量する。なお、波長 285.2 nm より低感度の波長 202.5 nm での測定も可能である。その際は**備考 8** を参照すること。また、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: 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、少量の水を加えた後、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) マグネシウム標準液(Mg 1000 μg/mL)(1): 国家計量標準にトレーサブルなマグネシウム標準液(Mg 1000 μg/mL)。

f) マグネシウム標準液(Mg 100 μg/mL)(1): マグネシウム標準液(Mg 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) 検量線用マグネシウム標準液(Mg 1 μg/mL～6 μg/mL)(1): マグネシウム標準液(Mg 100 μg/mL)の 2.5 mL～15 mL を 250 mL 全量フラスコに段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 25 mL を加え(3)、標線まで水を加える。

h) 検量線用空試験液(1): 干渉抑制剤溶液約 25 mL を 250 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**) 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。

備考 1. (**2**)のマグネシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマグネシウム標準液(Mg 100 μg/mL 又は 10000 μg/mL)を用いて検量線用マグネシウム標準液を調製することもできる。

備考 2. (**2**)のマグネシウム標準液(Mg)に換えて、次の方法で酸化マグネシウム標準液(MgO)を調製することもできる。JIS K 8876 に規定するマグネシウム(粉末)0.603 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、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加え、酸化マグネシウム標準液(MgO 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、酸化マグネシウム(MgO)として 1 μg/mL～10 μg/mL の検量線用酸化マグネシウム標準液(1)を調製する。なお、この検量線で得られた測定値(MgO)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**: マグネ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**) **灰化ー塩酸煮沸**

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(4)。

c) 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる(4)。

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(**4**) 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**) **灰化ー王水分解**

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(5)。

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

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(6)分解する。

f) 時計皿をずらし(7)、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(8)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(**5**) 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。

(**6**) 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。

(**7**) 時計皿を外してもかまわない。

(**8**) 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** 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: 285.2 nm

b) **検量線の作成**

1) 検量線用マグネ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 285.2 nm の指示値を読み取る。

2) 検量線用マグネシウム標準液及び検量線用空試験液のマグネ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(Mg として 0.1 mg～0.6 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) 検量線からマグネシウム(Mg)量を求め、次の式により分析試料中の苦土全量(T-MgO)を算出する。

分析試料中の苦土全量(T-MgO)(%(質量分率))
$= A \times (40.31/24.31)$
$= A \times 1.658$

A: 分析試料中のマグネシウム(Mg)(%(質量分率))

備考 8. 金属等他分野の試料と同時に測定する際や、バーナーヘッドの角度変更による感度調節ができない機種などで感度を下げて測定する必要がある場合は、分析線波長を低感度の 202.5 nm に設定することができる。202.5 nm における検量線用標準液の調製例は MgO として 0.07 μg/mL～5 μg/mL(Mg として 0.05 μg/mL として 3 μg/mL)であり、定量下限は測定溶液中で、MgO として 0.07 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 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、苦土全量（T-MgO）として 5 %（質量分率）、1 %（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 102.4 %、101.7 %及び 103.0 %であった。

精度の評価のため、豚ぷん堆肥及び汚泥発酵肥料及び鶏ふん燃焼灰各 1 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 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、0.2 %（質量分率）程度と推定された。

表1　苦土全量の日を変えた試験[1)]成績の解析結果

試料名	日数[1)] 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)] (%)
豚ぷん堆肥	5	3.14	0.03	1.1	0.05	1.5
汚泥発酵肥料	5	0.84	0.01	1.2	0.01	1.3
鶏ふん燃焼灰	5	3.99	0.03	0.8	0.03	0.8

1） 測定波長285.2 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　苦土全量試験法の妥当性確認のための室間共同試験成績の解析結果

分析波長 (nm)	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)] (%)
285.2	化成肥料	8 (2)	3.58	0.02	0.6	0.07	2.0
	家畜及び家きんのふん	10(0)	2.66	0.04	1.5	0.13	5.0
	たい肥	9(1)	1.63	0.02	1.4	0.10	6.2
	汚泥発酵肥料	8(2)	0.65	0.01	0.9	0.01	1.9
	バーク堆肥	10(0)	0.32	0.01	2.7	0.02	5.7
202.5	副産肥料	9(1)	3.95	0.02	0.6	0.06	1.4
	化成肥料1	10(0)	2.12	0.03	1.4	0.06	2.7
	堆肥（鶏ふん）	9(1)	1.45	0.01	0.7	0.02	1.7
	汚泥肥料	9(1)	1.06	0.01	0.6	0.02	1.9
	バーク堆肥	10(0)	0.48	0.02	3.5	0.02	4.4

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） 平田絵理香, 添田英雄, 吉村英美, 八木啓二: 堆肥及び汚泥肥料等に含まれる苦土全量の測定 －フレーム原子吸光法の適用－, 肥料研究報告, **11**, 29~38 (2018)

2） 八木啓二, 小堀拓也, 添田英雄, 吉村英美： 苦土全量, 可溶性苦土, く溶性苦土及び水溶性苦土の測定法の性能評価 －室間共同試験成績－, 肥料研究報告, **13**, 87~101 (2020)
3） 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)

（**5**） **苦土全量試験法フローシート** 肥料中の苦土全量試験法のフローシートを次に示す。

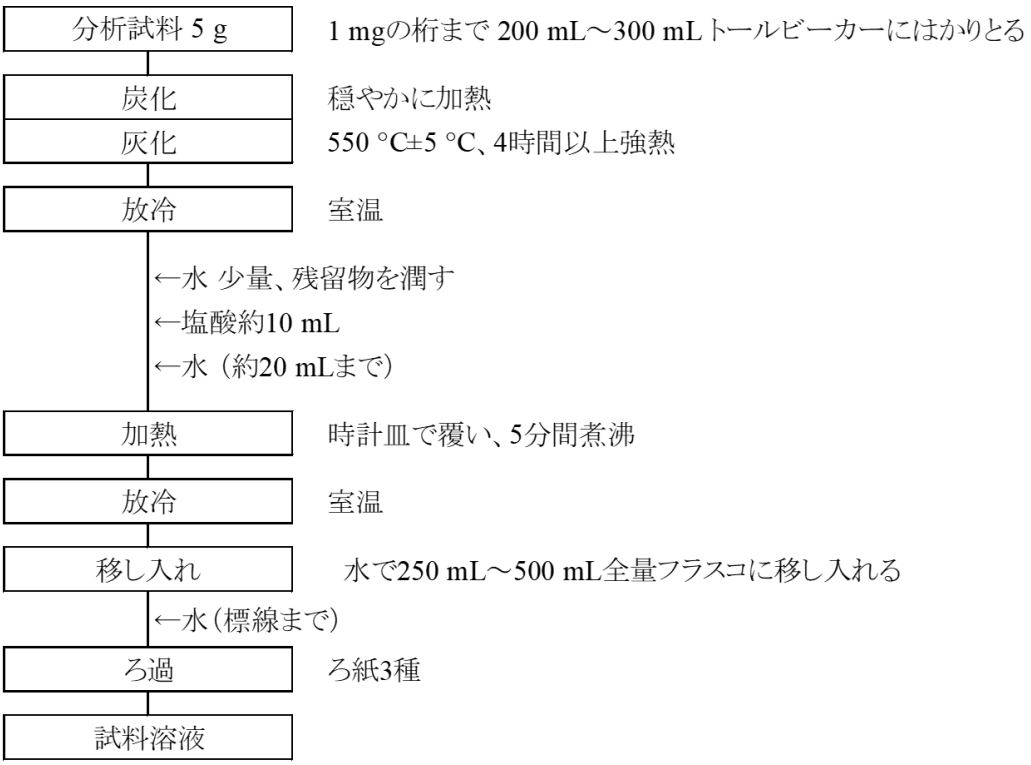


図1-1　肥料中の苦土全量試験法フローシート（灰化－塩酸煮沸操作（4.1.1））

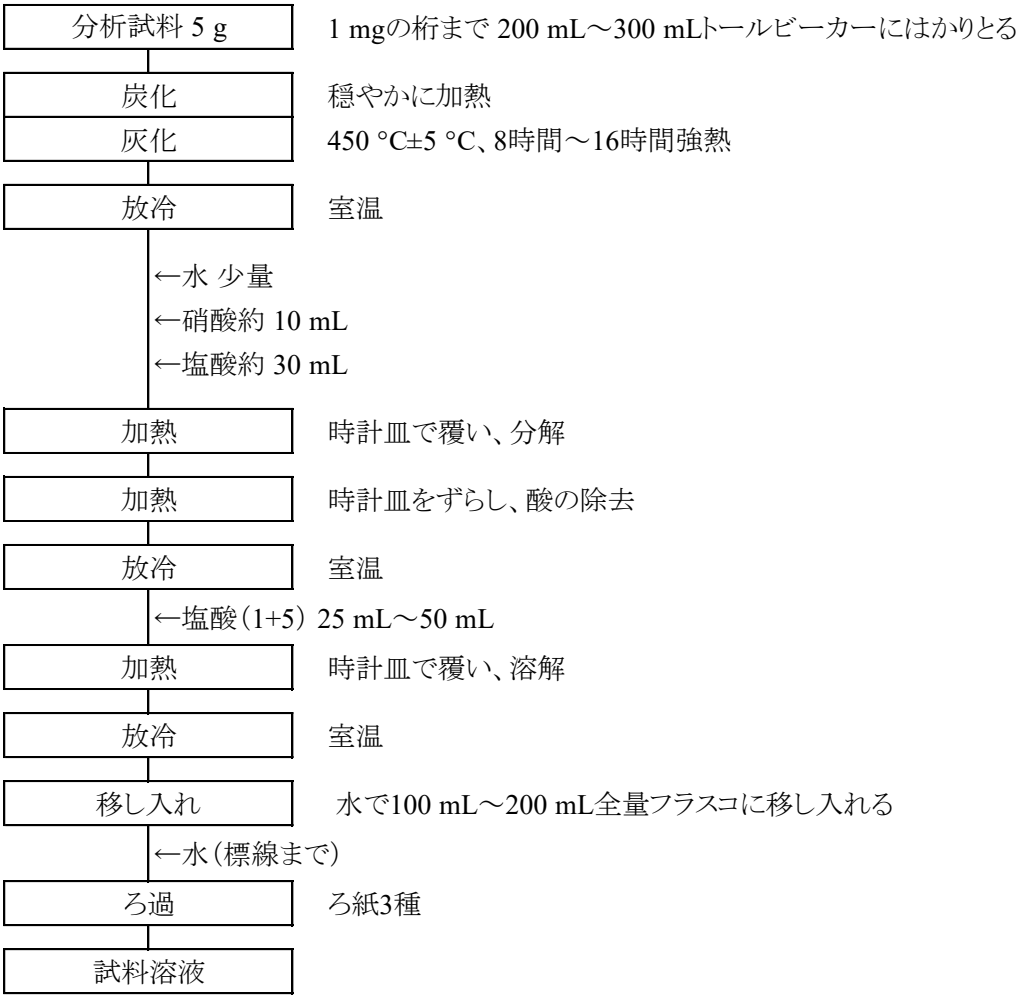


図1-2　苦土全量試験法フローシート（灰化－王水分解操作(4.1.2)）

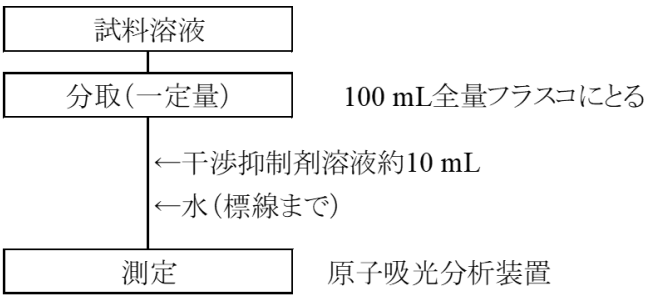


図2　苦土全量試験法フローシート（測定操作）