4.6.3 く溶性苦土

4.6.3.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は水酸化苦土肥料等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 4.6.3.a-2021 又は C-Mg.a-3 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、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、マグネシウムによる原子吸光を波長 285.2 nm で測定し、分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性苦土(く溶性苦土(C-MgO))を求める。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 9** を参照すること。また、この試験法の性能は**備考 10** 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) 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。

c) 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。

d) 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)。

e) 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。

f) 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。

g) 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。

(3) 装置 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） **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

（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(4)、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（4） 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 3. （**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(5)に入れる。

b） 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え(4)、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（5） 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 4. （**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 5. 副産苦土肥料等において、（**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 6. 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。

備考 7. 一部の鉱さいけい酸質肥料は、くえん酸溶液を加えた後の加温状態の時間の変化によって、く溶性苦土（C-MgO）の測定値が変動することがある。このことから、鉱さいけい酸質肥料においては、（**4.1.1**）**b**）及び（**4.1.2**）**b**）の操作の振り混ぜ時間を確認し、（**4.1.1**）**c**）～**d**）及び（**4.1.2**）**c**）～**d**）の操作を迅速に行う必

要がある。

備考 8. キーゼライト(硫酸苦土肥料)を含む肥料においては、**4.6.4.a** の(**4.1**)の水溶性苦土の試料溶液調製の際に得られる不溶解物を水で洗浄後、250 mL 全量フラスコに入れ、次に(**4.1.1**)**b**)～**d**)及び(**4.1.2**)**b**)～**d**)の操作により試料溶液を調製する。この試料溶液について(**4.2**)で求めた苦土と当該肥料について **4.6.4.a** で求めた水溶性苦土を合計してく溶性苦土とする。

(**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く溶性苦土(C-MgO)を算出する。

分析試料中のく溶性苦土(C-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 9. 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～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 10. 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、く溶性苦土(C-MgO)として 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 98.9 %～100.3 %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。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 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.06 %(質量分率)程度と推定された。

表1　く溶性苦土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	水酸化苦土肥料	11(0)	38.24	0.42	1.1	1.83	4.8
	化成肥料A	11(0)	20.58	0.18	0.9	0.74	3.6
	腐植酸苦土肥料	11(0)	10.74	0.11	1.0	0.43	4.0
	化成肥料B	11(0)	4.79	0.11	2.2	0.16	3.4
	化成肥料C	11(0)	2.42	0.077	3.2	0.13	5.4
202.5	熔成りん肥	8(1)	12.77	0.06	0.5	0.18	1.4
	加工りん酸肥料	9(0)	9.25	0.12	1.3	0.21	2.3
	鉱さいけい酸質肥料	8(1)	6.80	0.04	0.6	0.08	1.2
	化成肥料D	9(0)	3.43	0.09	2.5	0.10	3.0
	化成肥料E	8(1)	3.22	0.12	3.8	0.12	3.8

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く溶性苦土の値付けのための共同試験[1)]成績の解析結果

肥料認証標準物質の名称	試験室数[2)]	平均値[3)] (%)[4)]	s_r[5)] (%)[4)]	RSD_r[6)] (%)	$s_{I(T)}$[7)] (%)[4)]	$RSD_{I(T)}$[8)] (%)	s_R[9)] (%)[4)]	RSD_R[10)] (%)
FAMIC-A-10	11(0)	3.28	0.08	2.3	0.08	2.5	0.11	3.3
FAMIC-A-13	9(1)	3.18	0.04	1.3	0.04	1.4	0.12	3.8

1） 測定波長285.2 nmを使用
2） 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)
3） 平均値 (n=有効試験室数×試験日数(2)×併行試験数(3))
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
9） 室間再現標準偏差
10） 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.167~169, 養賢堂, 東京 (1988)

2） 五十嵐総一, 木村康晴: 苦土試験法の性能調査 －フレーム原子吸光法－, 肥料研究報告, **6**, 193~202 (2013)

3） 五十嵐総一, 木村康晴: 抽出における操作時間が鉱さいけい酸質肥料のく溶性苦土の測定に及ぼす影響, 肥料研究報告, **7**, 145~156 (2014)

4） 杉村 靖: 汎用的な機器を用いた肥料中のく溶性主成分の抽出方法, 肥料研究報告, **11**, 1~13 (2018)

5） 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)

6） 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)

7） 八木寿治, 天野忠雄: く溶性苦土及び水溶性苦土測定のためのフレーム原子吸光法（波長 202.5 nm）の性能評価, 肥料研究報告, **16**, 14~23 (2023)

（**5**） **く溶性苦土試験法フローシート** 肥料中のく溶性苦土試験法のフローシートを次に示す。

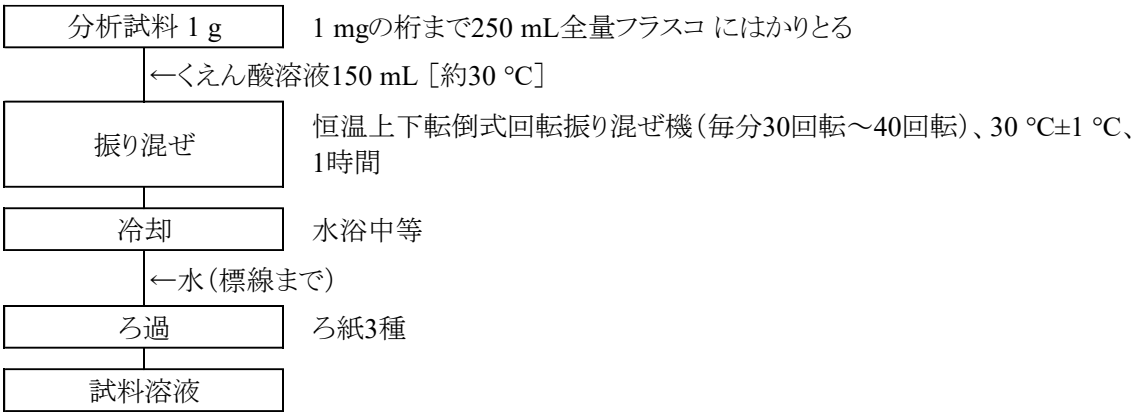


図1-1　肥料中のく溶性苦土試験法フローシート（抽出操作（4.1.1））

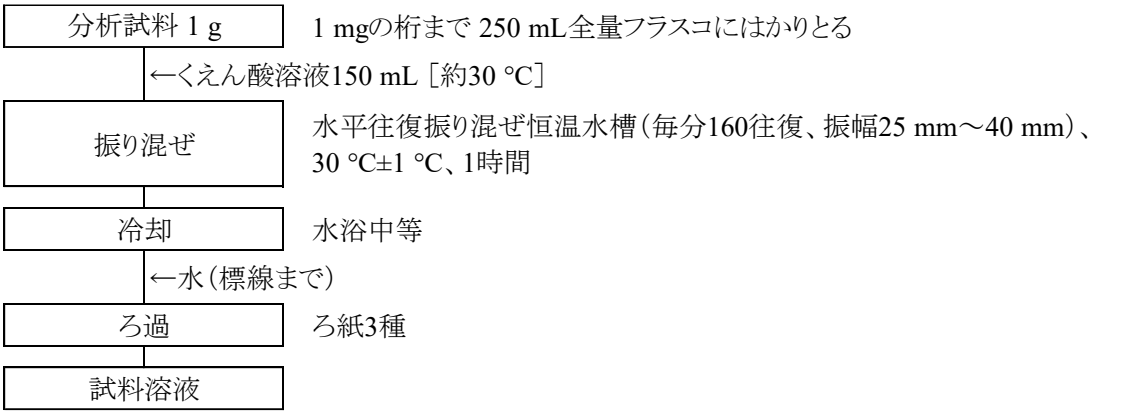


図1-2　肥料中のく溶性苦土試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

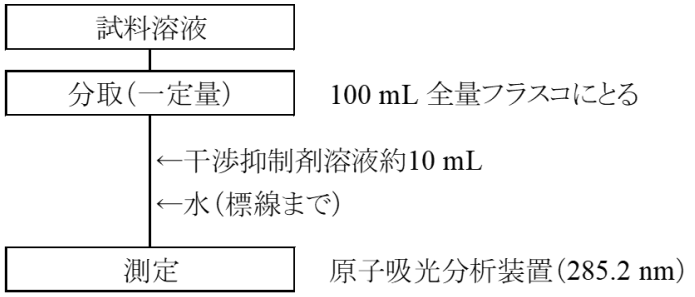


図2　肥料中のく溶性苦土試験法フローシート（測定操作）