4.6.3 く溶性苦土

4.6.3.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 4.6.3.b-2018 又は C-Mg.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、マグネシウムを波長 279.553 nm で測定して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、この試験法の性能は**備考 11** に示す。

(2) 試薬 試薬は、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) マグネシウム標準液(Mg 1000 μg/mL): 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): 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、標線まで塩酸(1+23)を加える。

f) 検量線用マグネシウム標準液(Mg 1 μg/mL～10 μg/mL)(1): マグネシウム標準液(Mg 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) 検量線用マグネシウム標準液(Mg 0.05 μg/mL～0.5 μg/mL)(1): 検量線用マグネシウム標準液(Mg 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)**～**g)**の操作に使用した塩酸(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 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、標線まで塩酸(1+23)を加え、酸化マグネシウム(MgO)として 0.1 μg/mL～16 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. 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) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 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

b） **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。

ba） **恒温上下転倒式回転振り混ぜ機**： 250 mL 全量フラスコを 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内で毎分 30 回転～40 回転で上下転倒して回転できるもの。

bb） **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。

（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. 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 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。

備考 8. 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 9. 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 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：279.553 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誘導結合プラズマ中に噴霧し、波長 279.553 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 0.005 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×40.31/24.31
＝A×1.658

A: 分析試料中のマグネシウム（Mg）（%（質量分率））

備考 10. 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 11. 真度の評価のため、加工りん酸肥料（2 点）、化成肥料（11 点）、鉱さいけい酸質肥料（1 点）、混合堆肥複合肥料（1 点）、混合りん酸肥料（2 点）、指定配合肥料（1 点）、配合肥料（5 点）、副産複合肥料（1 点）、有機化成肥料（1 点）及び熔成りん肥（1 点）を用いて ICP 発光分光分析法の測定値（y_i: 1.59 %（質量分率）～15.06 %（質量分率））及びフレーム原子吸光法の測定値（x_i）を比較した結果、回帰式は y＝0.0271＋1.0124x であり、その相関係数（r）は 0.999 であった。また、調製試料を用いて添加回収試験を実施した結果、0.232 %（質量分率）～18.81 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 94.9 %～102.7 %であった。

精度の評価のため、化成肥料及び配合肥料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 0.03 %（質量分率）程度と推定された。

表1　く溶性苦土の日を変えた試験成績の解析結果

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] (%)
配合肥料	7	8.41	0.09	1.1	0.10	1.1
化成肥料	7	1.66	0.03	1.6	0.03	1.8

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） 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)

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)

（**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。

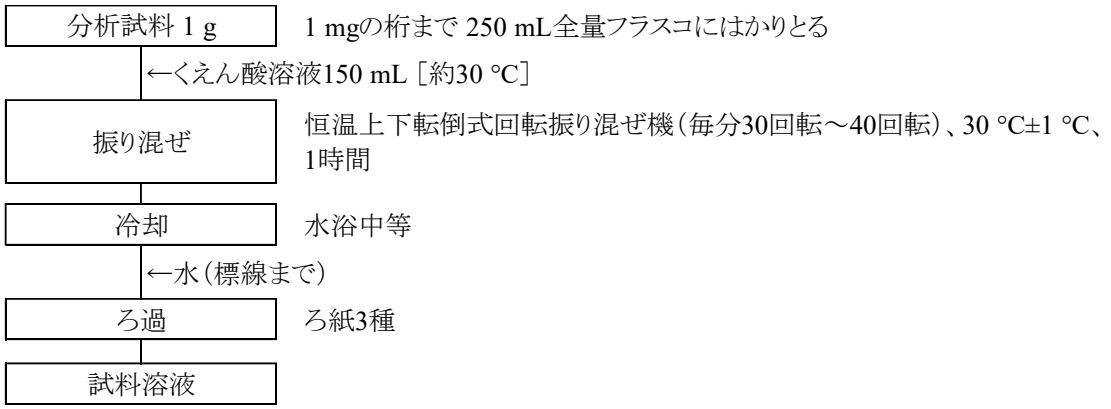


図1-1　肥料中のく溶性苦土試験法フローシート（抽出操作（4.1.1））

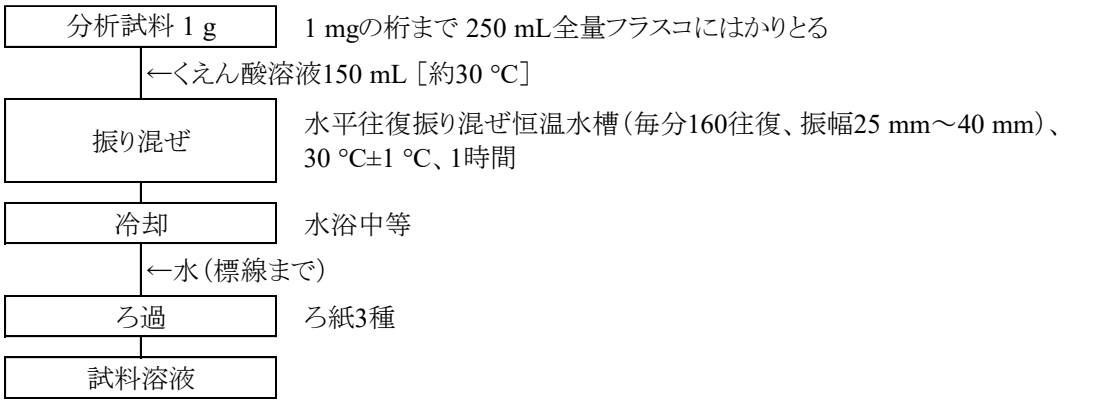


図1-2　肥料中のく溶性苦土試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

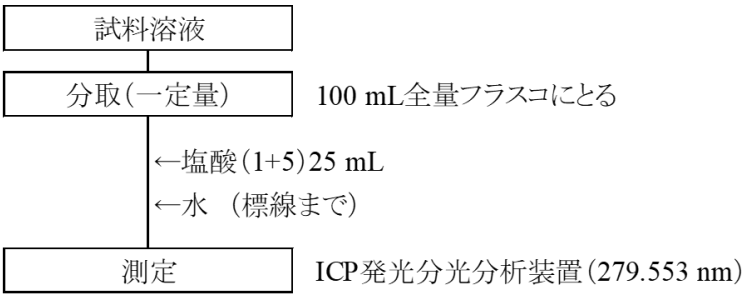


図2　肥料中のく溶性苦土試験法フローシート（測定操作）