4.6.4 水溶性苦土

4.6.4.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、固形肥料では Type D であり、液状肥料では Type B である。その記号は 4.6.4.b-2019 又は W-Mg.b-2 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、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 等で測定し、分析試料中の水溶性苦土(W-MgO)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 8** 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) 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)。

d) 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。

e) 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。

f) 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。

g) 検量線用空試験液(1): **e)**及び **f)**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) 器具及び装置 器具及び装置は、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) ホットプレート: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。

(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

a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、500 mL トールビーカーに入れる。

b) 水 400 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱し、約 30 分間煮沸する(2)。

c) 速やかに水浴中等で冷却した後、水で 500 mL 全量フラスコに移し入れる。

d) 標線まで水を加える。

e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(2) 分析試料がビーカーの底部に固結しないように注意する。

備考 4. (**4.1.1**)の操作は、**4.6.4.a** の(**4.1.1**)と同様の操作である。

備考 5. **a**)の操作で 500 mL トールビーカーに代えて 500 mL 全量フラスコを用いることができる。ただし、使用する全量フラスコは、抽出用フラスコとして区別し、他の用途に用いないようにする。なお、**b**)の操作の「時計皿で覆い」を「漏斗をのせ」に変え、また、**c**)の操作の「水で 500 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

(4.1.2) 液状分析用試料(簡易抽出)

a) 分析試料 1 g(3)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、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(3) 家庭園芸用肥料などで苦土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 6. (**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 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 又は 280.270 nm(4)

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、分析線波長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水溶性苦土（W-MgO）を算出する。

分析試料中の水溶性苦土（W-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））

注（**4**） 280.270 nm を用いることもできる。ただし、279.553 nm とは得られる発光強度が異なるため、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 7. 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 8. 真度の評価のため、固形肥料（28 点）を用いて ICP 発光分光分析法の測定値（y_i: 0.361 %（質量分率）～14.51 %（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＝－0.0263 ＋1.004x であり、その相関係数（r）は 1.000 であった。液状肥料（12 点）を用いて同様に測定値（y_i:0.160 %（質量分率）～9.36 %（質量分率））及び測定値（x_i）を比較した結果、回帰式は y＝－0.006＋0.985x であり、その相関係数（r）は 0.999 であった。また、調製肥料 5 点を用いて添加回収試験を実施した結果、0.846 %（質量分率）～18.79 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率は 97.7 %～103.0 %であった。液状複合肥料 1 銘柄、家庭園芸用複合肥料 1 銘柄及び液体微量要素複合肥料 1 銘柄を用いて添加回収試験を実施した結果は、1 %（質量分率）及び 0.15 %（質量分率）の添加レベルで平均回収率が 98.7 %～102.8 %及び 102.3 %であった。

精度の評価のため、混合微量要素肥料、配合肥料、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料（液状）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 1-1 及び表 1-2 に示す。また、試験法の妥当性確認のために実施した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 0.06 %（質量分率）程度であり、液状肥料で 0.002 %（質量分率）程度と推定された。

表1-1　水溶性苦土の日を変えた試験成績の解析結果（固形肥料）

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] (%)	中間精度 $s_{I(T)}$[6] (%)[3]	中間精度 $RSD_{I(T)}$[7] (%)
混合微量要素肥料	5	7.99	0.22	2.8	0.22	2.8
配合肥料	5	0.986	0.026	2.6	0.026	2.6

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1-2　水溶性苦土の日を変えた試験成績の解析結果（液状肥料）

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] (%)	中間精度 $s_{I(T)}$[6] (%)[3]	中間精度 $RSD_{I(T)}$[7] (%)
液状複合肥料	7	1.18	0.004	0.3	0.01	1.2
家庭園芸用複合肥料（液状）	7	0.392	0.002	0.5	0.008	2.2

脚注は表1-1参照

表2　水溶性苦土試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

分析線波長 (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] (%)
279.553	調製試料（液状）1	8(1)	5.31	0.07	1.4	0.13	2.4
	調製試料（液状）2	9(1)	2.13	0.009	0.4	0.17	7.9
	調製試料（液状）3	11(0)	1.03	0.01	1.2	0.06	5.5
	調製試料（液状）4	8(1)	0.517	0.008	1.5	0.011	2.2
	調製試料（液状）5	10(1)	0.0508	0.0005	1.0	0.0025	4.9
280.27	調製試料（液状）1	9(0)	5.28	0.07	1.2	0.29	5.5
	調製試料（液状）2	11(0)	2.13	0.01	0.6	0.14	6.5
	調製試料（液状）3	10(1)	1.00	0.01	1.3	0.03	3.4
	調製試料（液状）4	9(0)	0.515	0.008	1.5	0.025	4.8
	調製試料（液状）5	10(1)	0.0498	0.0006	1.3	0.0026	5.2

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）青山恵介：ICP 発光分光分析（ICP-OES）法による液状肥料中の水溶性主成分の測定，肥料研究報告，**8**，1~9 (2015)

2）船木紀夫：ICP-OES 法による固形肥料中の水溶性主成分の測定の開発，肥料研究報告，**12**，28~51 (2019)

3）山西正将，加藤まどか，白井裕治：ICP-OES 法による液状肥料中の有効成分の測定法の性能評価　－室間共同試験成績－，肥料研究報告，**13**，123~145 (2020)

(5) 水溶性苦土試験法フローシート 液状肥料中の水溶性苦土試験法のフローシートを次に示す。

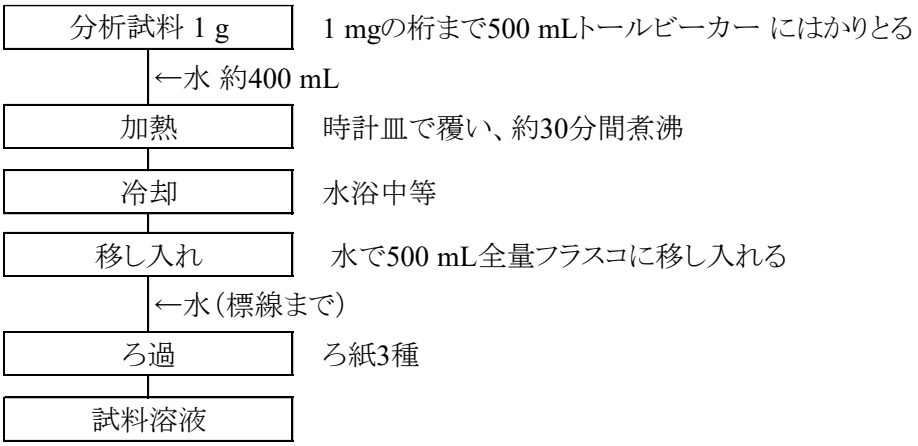


図1-1　肥料中の水溶性苦土試験法フローシート（抽出操作(4.1.1)）

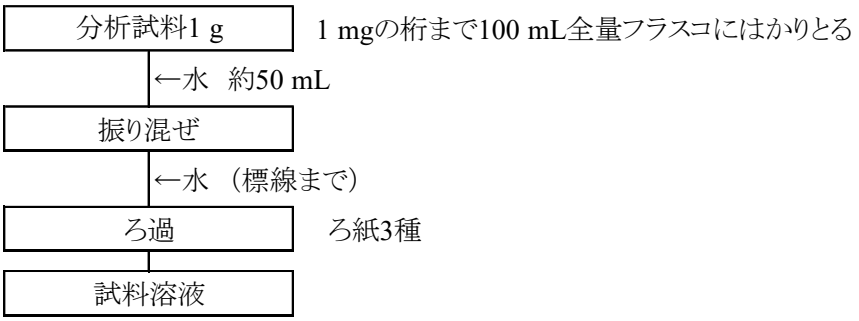


図1-2　肥料中の水溶性苦土試験法フローシート（抽出操作(4.1.2)）

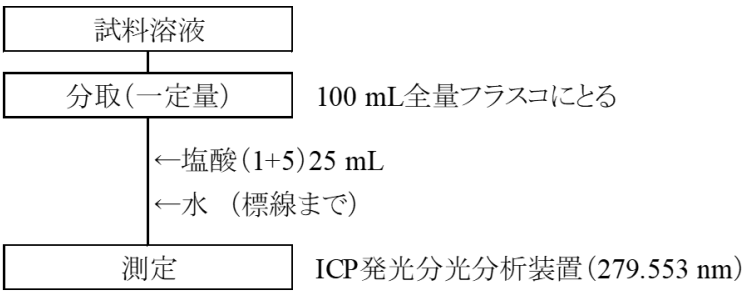


図2　肥料中の水溶性苦土試験法フローシート（測定操作）