4.7.3 水溶性マンガン

4.7.3.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は硫酸マンガン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 4.7.3.a-2021 又は W-Mn.a-2 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、マンガンによる原子吸光を波長 279.5 nm で測定し、分析試料中の水溶性マンガン(W-MnO)を求める。なお、波長 279.5 nm より低感度の波長 403.1 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) マンガン標準液(Mn 1000 μg/mL)(1): 国家計量標準にトレーサブルなマンガン標準液(Mn 1000 μg/mL)。

c) マンガン標準液(Mn 100 μg/mL)(1): マンガン標準液(Mn 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。

d) 検量線用マンガン標準液(Mn 1 μg/mL～8 μg/mL)(1): マンガン標準液(Mn 100 μg/mL)の 2.5 mL～20 mL を 250 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(2)。

e) 検量線用空試験液(1): 塩酸(1+23)を使用する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 「塩酸(1+5)を調製する容量の 1/4 の容量加え、標線まで水を加えてもよい。

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

備考 2. (**2**)のマンガン標準液(Mn)に換えて、次の方法で酸化マンガン標準液(MnO)を調製することもできる。マンガン粉末(純度 99 %(質量分率)以上)0.775 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、酸化マンガン標準液(MnO 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、酸化マンガン(MnO)として 1 μg/mL～10 μg/mL の検量線用酸化マンガン標準液(1)を調製する。なお、この検量線で得られた測定値(MnO)は、(**4.2**)**c**)**4**)に示した換算を要しない。

備考 3. 同一溶液でカルシウム又はマグネシウムを測定する場合は、**4.5.1.a** で調製した干渉抑制剤溶液を調製する容量の 1/10 容量添加すること。すなわち、(**2**)**d**)又は**備考 2.**の検量線用標準液の調製方法で「標線まで塩酸(1+23)を加える。」を「**4.5.1.a** で調製した干渉抑制剤溶液 25 mL を加え、標線まで水を加える。」に変える。

(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: 250 mL～500 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。

1) **光源部**: マンガン中空陰極ランプ

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) 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 5 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。

備考 4. (**4.1.1.1**)**a**)の操作で、分析試料 2.5 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 5. (**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 2.5 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。

備考 6. (**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[(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。

注(**3**) 家庭園芸用肥料などでマンガン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 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 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：279.5 nm

b）検量線の作成

1） 検量線用マンガン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 279.5 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用マンガン標準液及び検量線用空試験液のマンガン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（Mn として 0.1 mg～0.8 mg 相当量）を 100 mL 全量フラスコにとる。

2） 標線まで塩酸（1+23）を加える[(2)]。

3） **b）1）**と同様に操作して指示値を読み取る。

4） 検量線からマンガン（Mn）量を求め、次の式により分析試料中の水溶性マンガン（W-MnO）を算出する。

分析試料中の水溶性マンガン（W-MnO）（%（質量分率））

＝A×（70.94/54.94）

＝A×1.291

A：分析試料中のマンガン（Mn）（%（質量分率））

備考 8. 同一溶液でカルシウムなど他元素を測定する場合は **4.5.1.a** で調製した干渉抑制剤溶液を調製する容量の 1/10 容量を添加すること。すなわち、（**4.2**）**c**）**2**）の操作で「標線まで塩酸（1+23）を加える。」を「**4.5.1.a** で調製した干渉抑制剤溶液 10 mL を加え、標線まで水を加える。」に変える。

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 403.1 nm に設定することができる。403.1 nm における検量線用標準液の調製例は MnO として 0.3 μg/mL～19 μg/mL（Mn として 0.25 μg/mL～14 μg/mL）であり、定量下限は測定溶液中で、MnO として 0.3 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、水溶性マンガン（W-MnO）として 6 %（質量分率）及び 0.1 %（質量分率）の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 101.2 %及び 101.1 %であった。

固形肥料の抽出の真度の評価のため、肥料（12 点）を用いて垂直往復振り混ぜ機による抽出の測定値（y_i：0.0330 %（質量分率）～6.18 %（質量分率））及び上下転倒式回転振り混ぜ機による抽出の測定値（x_i）を比較した結果、回帰式は y=-0.009+1.011x であり、その相関係数（r）は 1.000 であった。液状肥料の抽出の真度の評価のため、液状肥料（12 点）を用いて簡易抽出の測定値（y_i：0.0590 %（質量分率）～1.27 %（質量分率））及び上下転倒式回転振り混ぜ機による抽出の測定値（x_i）を比較した結果、回帰式は y=-0.001+1.006x であり、その相関係数（r）は 1.000 であった。

精度の評価のため、化成肥料及び混合微量要素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推定した結果を表 1-1 に示す。液状肥料の抽出の精度の評価のための、液状複合肥料及び液体微量要素複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推定した結果を表 1-2 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分析結果及び解析結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.004 %（質量分率）程度と推定された。

表1-1　水溶性マンガンの日を変えた試験[1]成績の解析結果（固形肥料）

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] (%)
混合微量要素肥料	7	3.57	0.03	0.7	0.05	1.5
化成肥料	7	0.226	0.002	1.0	0.004	1.7

1） 測定波長279.5 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1-2　水溶性マンガンの日を変えた試験[1]成績の解析結果（液状肥料）

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] (%)
液状複合肥料	7	1.28	0.01	0.4	0.02	1.3
液体微量要素複合肥料	7	0.232	0.001	0.5	0.003	1.5

脚注は表1-1参照

表2　水溶性マンガン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] (%)
279.5	硫酸マンガン肥料	12(0)	11.07	0.17	1.5	0.44	3.9
	混合微量要素肥料1	12(0)	5.11	0.05	1.0	0.12	2.4
	指定配合肥料	12(0)	0.47	0.005	1.0	0.01	2.2
	化成肥料1	11(1)	0.43	0.004	0.8	0.01	2.1
	硫酸苦土肥料1	11(1)	0.11	0.002	1.4	0.004	3.4
403.1	混合微量要素肥料2	9(0)	6.54	0.04	0.7	0.15	2.3
	混合微量要素肥料3	9(0)	4.24	0.03	0.7	0.08	1.9
	混合微量要素肥料4	8(1)	2.52	0.03	1.1	0.04	1.6
	配合肥料	8(1)	0.47	0.01	1.4	0.01	1.9
	化成肥料2	9(0)	0.19	0.004	1.9	0.01	5.5

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(p)×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） 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.176~177, 養賢堂, 東京 (1988)

2） 八木啓二, 豊留夏紀, 鈴木時也, 添田英雄: マンガン試験法の性能調査 －フレーム原子吸光法－, 肥料研究報告, **6**, 203~212 (2013)

3） 川口伸司: 液状肥料中の水溶性成分の簡易抽出方法, 肥料研究報告, **9**, 10~20 (2016)

4） 川口伸司: 汎用的な機器を用いた固形肥料中の水溶性主成分の抽出方法, 肥料研究報告, **10**, 1~8 (2017)

5） 平原稔夫, 惠智正宏, 小林涼斗: く溶性マンガン及び水溶性マンガンの測定法の性能評価 －室間共同試験成績－, 肥料研究報告, **13**, 102~111 (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: く溶性マンガン及び水溶性マンガン測定のためのフレーム原子吸光法（波長403.1 nm）の性能評価 －室間共同試験による妥当性確認－, 肥料研究報告, **15**, 44~53 (2022)

（**5**） **水溶性マンガン試験法フローシート** 肥料中の水溶性マンガン試験法のフローシートを次に示す。

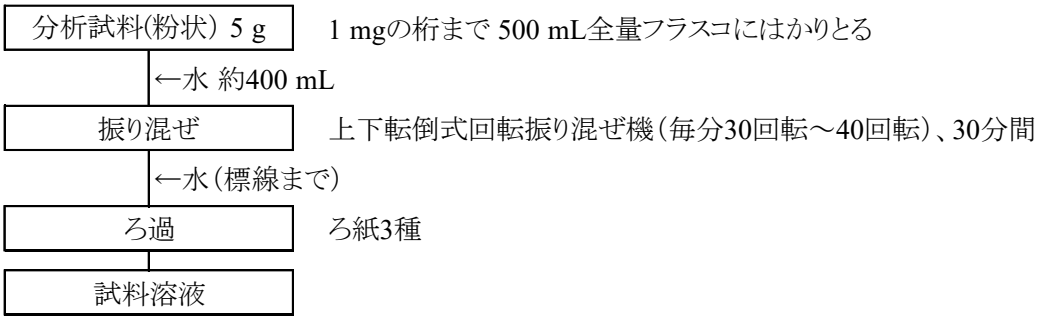


図1-1　肥料中の水溶性マンガン試験法フローシート（抽出操作（4.1.1.1））

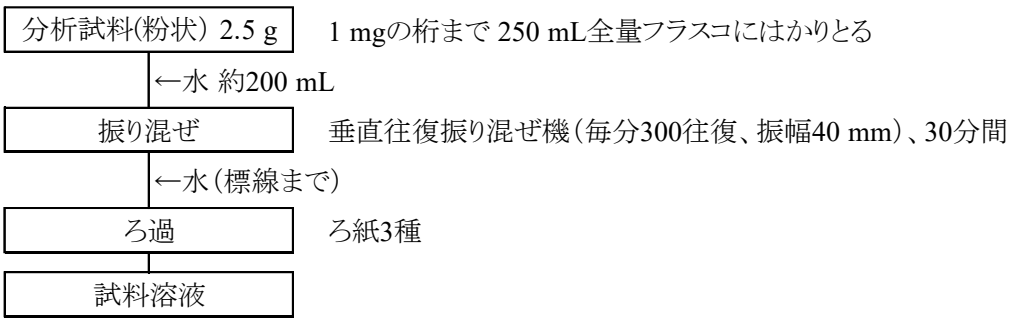


図1-2　肥料中の水溶性マンガン試験法フローシート（抽出操作（4.1.1.2））

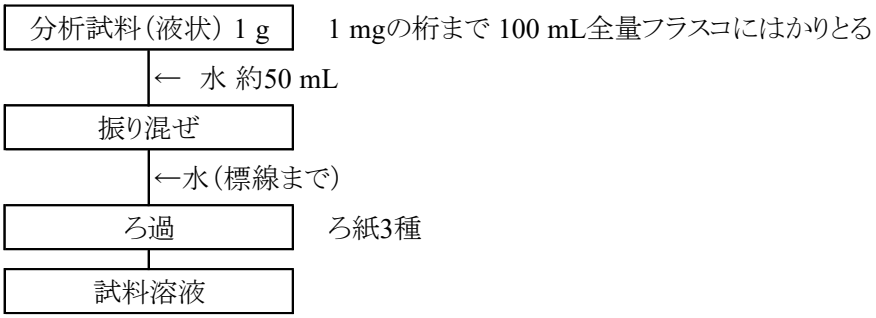


図1-3　肥料中の水溶性マンガン試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

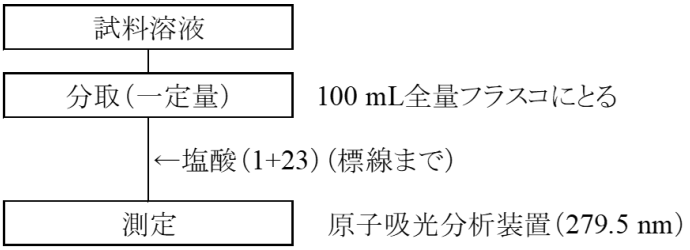


図2　肥料中の水溶性マンガン試験法フローシート（測定操作）