5.5 クロム

5.5.b フレーム原子吸光法（熔融物、鉱さい等を主体とする肥料）

（1） 概要

この試験法は熔融物、鉱さい等を主体とする肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.5.b-2017 又は Cr.b-1 とする。

分析試料に突沸防止のための硫酸アンモニウムを添加し、硝酸－硫酸－過塩素酸で前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、クロムによる原子吸光を波長 357.9 nm 又は 359.3 nm で測定し、分析試料中のクロム（Cr）を求める。この試験法の性能は**備考 4** に示す。

なお、有機物を含まない肥料について **5.5.c** により測定することもできる。ただし、加熱時に突沸する肥料（熔融物、鉱さい等を原料とする肥料において突沸する場合が多い）については本法を用いる。

（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） 硫酸アンモニウム： 原子吸光分析用又は同等の品質の試薬。

c） 硝酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d） 硫酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

e） 過塩素酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

f） 塩酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

g） 干渉抑制剤溶液(1)： JIS K 8783 に規定する二硫酸カリウム 100 g を水に溶かして 1000 mL とする。

h） クロム標準液（Cr 100 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液（Cr 100 μg/mL）。

i） クロム標準液（Cr 10 μg/mL）(1)： クロム標準液（Cr 100 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。

j） 検量線用クロム標準液（Cr 0.5 μg/mL～5 μg/mL）(1)(2)： クロム標準液（Cr 100 μg/mL）又はクロム標準液（Cr 10 μg/mL）の 2.5 mL～25 mL を 500 mL 全量フラスコに段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え(3)、更に標線まで塩酸（1+23）を加える。

k） 検量線用空試験液(1)(2)： 干渉抑制剤溶液約 50 mL(3)を 500 mL 全量フラスコにとり、標線まで **i**）及び **j**）の操作で使用した塩酸（1+23）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） 常温で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

（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**）のクロム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液（Cr 1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL）を用いて検量線用クロム標準液を調製することもできる。

（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でバックグラウンド補正(4)機能を有するもの。

1） 光源部： クロム中空陰極ランプ（バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ）

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） **ホットプレート又は砂浴**：ホットプレートは表面温度 350 °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 300 °C 以上にできるようにしたもの。

注（**4**） 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

（**4**） **試験操作**

（**4.1**） **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、300 mL トールビーカーに入れる。

b） 硫酸アンモニウム 4 g を加え、少量の水で分析試料を潤す。

c） 硝酸約 10 mL、硫酸約 5 mL 及び過塩素酸約 5 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、170 °C～220 °C のホットプレート又は砂浴上で穏やかに 1 時間以上加熱した後、30 分間以上かけて加熱温度を徐々に 300 °C 以上まで上げ(5)、300 °C 以上で 2 時間～3 時間加熱する。

d） 時計皿をずらし(6)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて液量が約 3 mL(7)になるまで濃縮する。

e） 放冷後、塩酸（1+10）約 5 mL 及び水約 20 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、穏やかに 10 分間程度加熱して溶かす(8)。

f） 放冷後、水で 100 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。

g） 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b**）～**f**）の操作を実施し、空試験溶液を調製する。ただし、**c**）の操作のうち酸添加後の加熱操作は、突沸防止のため次のとおり行う。トールビーカーを時計皿で覆い、約 170 °C のホットプレート又は砂浴上で少時加熱後(8)、時計皿をずらし(6)、穏やかに 1 時間以上加熱し硝酸を揮散させ約 15 mL に濃縮した後(9)、30 分間以上かけて加熱温度を徐々に 300 °C 以上まで上げ(5)、白煙が発生し始めたら時計皿で覆い、300 °C 以上で 2 時間～3 時間加熱する。

注（**5**） 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので徐々に温度を上げる。

（**6**） 突沸のおそれのない場合は、時計皿を外してもかまわない。

（**7**） 乾固させるとクロムが不溶化する場合があるので、濃縮し過ぎないように注意する。

（**8**） 高温で加熱すると、突沸する場合があるので、170 °C 程度から徐々に軽く沸騰する程度の温度に上げるとよい。

（**9**） 硝酸が多く残存していると、加熱温度を上げた際に突沸しやすいので注意する。

（**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：357.9 nm 又は 359.3 nm(10)

b） **検量線の作成**

1） 検量線用クロム標準液及び検量線用空試験液を少燃料のアセチレン－空気フレーム(11)中に噴霧し、波長 357.9 nm 又は 359.3 nm(10)の指示値を読み取る。

2） 検量線用クロム標準液及び検量線用空試験液のクロ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(12)25 mL 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)、標線まで塩酸（1+17）を加える。

3） **b**）**1**）と同様に操作して指示値を読み取る。

4） 空試験溶液を **1**）～**2**）及び **b**）**1**）と同様に操作して指示値を読み取り、試料溶液について得た指示値を補正する。

5） 検量線からクロム量を求め、分析試料中のクロム（Cr）を算出する。

注（**10**） ゼーマン分裂補正方式でバックグラウンド補正する場合は、分析線波長としては 359.3 nm が推奨されている。

（**11**） アセチレン－一酸化二窒素フレームを用いることもできる。

（**12**） 試料溶液中のクロム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、試料溶液 10 mL 以下を 100 mL 全量フラスコにとり、干渉抑制剤溶液約 10 mL 及び塩酸（1+17）約 67 mL を加え、標線まで水を加える。

備考 2. アセチレン－空気フレームにおいて多燃料フレームにすると感度は高くなるが、鉄、ニッケル等共存物質の干渉も大きくなる。

アセチレン－一酸化二窒素フレームではこれらの干渉はほとんど影響しない。

備考 3. **c**）**4**）の補正方法に換えて、空試験におけるクロム量を求めて分析試料中のクロム（Cr）を補正してもよい。

備考 4. 真度の評価のため、肥料（29 点）を用いて本法の測定値（y_i: 54 mg/kg～4649 mg/kg）及び肥料分析法（1992 年版）の 5.8 クロム 5.8.2 原子吸光測光法の測定値（x_i）を比較した結果、回帰式は y=−6.842+0.998x であり、その相関係数（r）は 0.999 であった。

精度の評価のため、熔成けい酸りん肥、鉱さいけい酸質肥料及び化成肥料各 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、6 mg/kg 程度と推定された。

表1　クロムの日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数[1] T	平均値[2] (mg/kg)	併行精度 s_r[3] (mg/kg)	併行精度 RSD_r[4] (%)	中間精度 $s_{I(T)}$[5] (mg/kg)	中間精度 $RSD_{I(T)}$[6] (%)
熔成けい酸りん肥	5	4628	37	0.8	175	3.8
化成肥料	5	545	5.9	1.1	7.3	1.3
鉱さいけい酸質肥料	5	319	3.8	1.2	5.7	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） 併行標準偏差

4） 併行相対標準偏差

5） 中間標準偏差

6） 中間相対標準偏差

表2　クロム試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験室数[1)]	平均値[2)] (mg/kg)	s_r[3)] (mg/kg)	RSD_r[4)] (%)	s_R[5)] (mg/kg)	RSD_R[6)] (%)
鉱さいけい酸質肥料	12(0)	63.7	2.02	3.2	3.87	6.1
混合りん酸肥料	12(0)	913	13.0	1.4	37.3	4.1
鉱さいマンガン肥料	12(0)	2962	74	2.5	176	5.9
熔成けい酸りん肥	10(2)	4662	135	2.9	166	3.6
化成肥料	10(2)	544	10.2	1.9	15.4	2.8

1）有効試験室数（外れ値を報告した試験室数　4）併行相対標準偏差
2）平均値（n=有効試験室数×試料数（2））　5）室間再現標準偏差
3）併行標準偏差　6）室間再現相対標準偏差

参考文献

1）廣井利明, 高津文香：有機物を含まない肥料中のクロムの測定, 肥料研究報告, **10**, 9~28 (2017)

2）平原稔夫, 廣井利明, 石川智美：有機物を含まない肥料中のクロムの測定　－共同試験成績－, 肥料研究報告, **11**, 39~46 (2018)

（5） **クロム試験法フローシート**　熔融物、鉱さいを主体とする肥料中のクロム試験法のフローシートを次に示す。

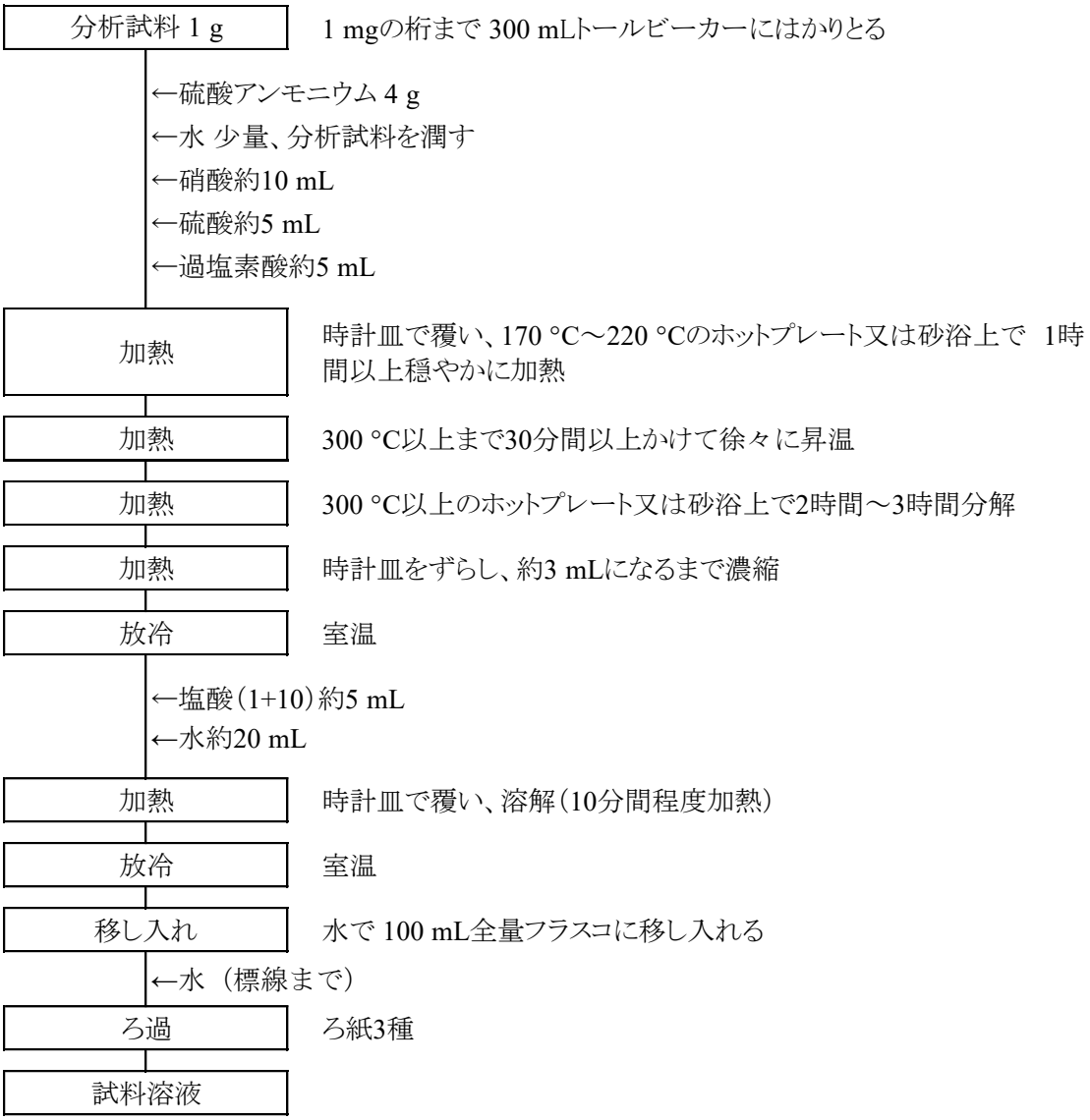


図1　熔融物、鉱さい等を主体とする肥料中のクロム試験法フローシート（抽出操作）

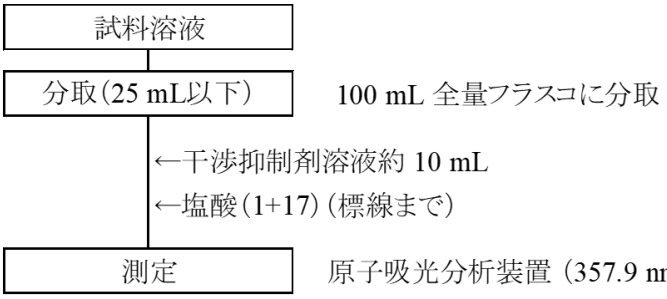


図2　熔融物、鉱さい等を主体とする肥料中のクロム試験法フローシート（測定操作）