肥 料 等 試 験 法
（2026）

Testing Methods for Fertilizers
(2026)

令和8年11月10日 制定

独立行政法人
農林水産消費安全技術センター

肥料等試験法（2026） 項目

1. 総則
 1.1 共通事項
 1.2 試験法の妥当性確認
 1.3 試験法の運用
  1.3.1 試験室の技能評価
  1.3.2 試験結果の評価

2. 試料の取扱い
 2.1 サンプリング
 2.2 試料の保存
 2.3 分析用試料の調製
  2.3.1 予備乾燥
  2.3.2 縮分（分割）
  2.3.3 粉砕

3. 一般項目
 3.1 水分又は水分含有量
  3.1.a 乾燥器による乾燥減量法
  3.1.b 水分計による乾燥減量法
 3.2 灰分
  3.2.a 強熱残分法
 3.3 pH
  3.3.a ガラス電極法
 3.4 電気伝導率
  3.4.a 電気伝導率計による測定法
 3.5 粒度
  3.5.a 乾式ふるい分け試験法
 3.6 油分
  3.6.a ジエチルエーテル抽出法

4. 主成分、保証成分等
 4.1 窒素
  4.1.1 窒素全量
   4.1.1.a ケルダール法
   4.1.1.b 燃焼法
   4.1.1.c デバルダ合金－ケルダール法
   4.1.1.d 還元鉄－ケルダール法
   4.1.1.e アンモニア性窒素及び硝酸性窒素による算出

4.1.2 アンモニア性窒素

4.1.2.a 蒸留法

4.1.2.b ホルムアルデヒド法

4.1.3 硝酸性窒素

4.1.3.a デバルダ合金－蒸留法

4.1.3.b 還元鉄－蒸留法

4.1.3.c フェノール硫酸法

4.2 りん酸（P_2O_5）

4.2.1 りん酸全量

4.2.1.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法

4.2.1.b キノリン重量法

4.2.1.c ICP 発光分光分析法

4.2.2 可溶性りん酸

4.2.2.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法

4.2.2.b キノリン重量法

4.2.2.c ICP 発光分光分析法

4.2.3 く溶性りん酸

4.2.3.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法

4.2.3.b バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法（亜りん酸又はその塩を含む肥料）

4.2.3.c キノリン重量法

4.2.3.d ICP 発光分光分析法

4.2.4 水溶性りん酸

4.2.4.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法

4.2.4.b バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法（亜りん酸又はその塩を含む肥料）

4.2.4.c キノリン重量法

4.2.4.d ICP 発光分光分析法

4.3 加里（K_2O）

4.3.1 加里全量

4.3.1.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法

4.3.1.b テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法

4.3.1.c ICP 発光分光分析法

4.3.2 く溶性加里

4.3.2.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法

4.3.2.b テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法

4.3.2.c テトラフェニルほう酸ナトリウム容量法

4.3.2.d ICP 発光分光分析法

4.3.3 水溶性加里

4.3.3.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法

4.3.3.b テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法

4.3.3.c テトラフェニルほう酸ナトリウム容量法

4.3.3.d ICP 発光分光分析法
4.4 けい酸（SiO_2）
4.4.1 可溶性けい酸
4.4.1.a ふっ化カリウム法
4.4.1.b ふっ化カリウム法（シリカゲル肥料等）
4.4.1.c ふっ化カリウム法（シリカゲル肥料を含む肥料）
4.4.1.d 過塩素酸法
4.4.2 水溶性けい酸
4.4.2.a ふっ化カリウム法
4.5 石灰（CaO）、カルシウム（Ca）及びアルカリ分
4.5.1 石灰全量
4.5.1.a フレーム原子吸光法
4.5.1.b ICP 発光分光分析法（内標準法）
4.5.2 可溶性石灰
4.5.2.a フレーム原子吸光法
4.5.3 く溶性石灰
4.5.3.a フレーム原子吸光法
4.5.3.b ICP 発光分光分析法
4.5.4 水溶性石灰（カルシウム）
4.5.4.a フレーム原子吸光法
4.5.4.b ICP 発光分光分析法
4.5.5 アルカリ分
4.5.5.a エチレンジアミン四酢酸塩法
4.5.5.b 可溶性石灰及び可溶性苦土による算出
4.6 苦土（MgO）
4.6.1 苦土全量
4.6.1.a フレーム原子吸光法
4.6.1.b ICP 発光分光分析法（内標準法）
4.6.2 可溶性苦土
4.6.2.a フレーム原子吸光法
4.6.3 く溶性苦土
4.6.3.a フレーム原子吸光法
4.6.3.b ICP 発光分光分析法
4.6.4 水溶性苦土
4.6.4.a フレーム原子吸光法
4.6.4.b ICP 発光分光分析法
4.7 マンガン（MnO）
4.7.1 可溶性マンガン
4.7.1.a フレーム原子吸光法
4.7.2 く溶性マンガン

4.7.2.a フレーム原子吸光法
4.7.2.b ICP 発光分光分析法
4.7.3 水溶性マンガン
4.7.3.a フレーム原子吸光法
4.7.3.b ICP 発光分光分析法
4.8 ほう素（B_2O_3）
4.8.1 く溶性ほう素
4.8.1.a アゾメチン H 法
4.8.1.b ICP 発光分光分析法
4.8.2 水溶性ほう素
4.8.2.a アゾメチン H 法
4.8.2.b ICP 発光分光分析法
4.9 亜鉛
4.9.1 亜鉛全量
4.9.1.a フレーム原子吸光法
4.9.1.b ICP 発光分光分析法（標準添加法）
4.9.1.c ICP 発光分光分析法（内標準法）
4.9.2 水溶性亜鉛
4.9.2.a フレーム原子吸光法
4.9.2.b ICP 発光分光分析法
4.10 銅
4.10.1 銅全量
4.10.1.a フレーム原子吸光法
4.10.1.b ICP 発光分光分析法（標準添加法）
4.10.1.c ICP 発光分光分析法（内標準法）
4.10.2 水溶性銅
4.10.2.a フレーム原子吸光法
4.10.2.b ICP 発光分光分析法
4.11 有機炭素及び炭素窒素比
4.11.1 有機炭素
4.11.1.a 二クロム酸酸化法
4.11.1.b 燃焼法
4.11.2 炭素窒素比
4.11.2.a 有機炭素及び窒素全量による算出
4.12 硫黄
4.12.1 硫黄分全量（SO_3）
4.12.1.a 過マンガン酸カリウム法
4.12.1.b 塩化バリウム重量法
4.12.1.c 透過光測定法
4.12.2 可溶性硫黄（S）

4.12.2.a イオンクロマトグラフ法
4.13 鉄
4.13.1 鉄全量
4.13.1.a フレーム原子吸光法
4.13.2 水溶性鉄
4.13.2.a フレーム原子吸光法
4.13.2.b ICP 発光分光分析法
4.14 モリブデン
4.14.1 水溶性モリブデン
4.14.1.a チオシアン酸ナトリウム吸光光度法
4.14.1.b ICP 発光分光分析法
4.15 コバルト
4.15.1 水溶性コバルト
4.15.1.a フレーム原子吸光法
4.15.1.b ICP 発光分光分析法

5. 有害成分
5.1 水銀
5.1.a 還元気化原子吸光法
5.1.b 還元気化原子吸光法（液状の汚泥肥料）
5.2 ひ素
5.2.a 水素化物発生原子吸光法
5.2.b ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法
5.2.c ICP 質量分析法
5.2.d 水素化物発生原子吸光法（硫黄及びその化合物のうち、
原料として硫黄が使用された肥料）
5.3 カドミウム
5.3.a フレーム原子吸光法
5.3.b ICP 発光分光分析法（標準添加法）
5.3.c ICP 質量分析法
5.3.d （欠番）
5.3.e ICP 発光分光分析法（内標準法）
5.4 ニッケル
5.4.a フレーム原子吸光法
5.4.b ICP 発光分光分析法（標準添加法）
5.4.c ICP 質量分析法
5.4.d （欠番）
5.4.e ICP 発光分光分析法（内標準法）
5.5 クロム
5.5.a フレーム原子吸光法（有機物を含む肥料）

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）
5.5.c フレーム原子吸光法（有機物を含まない肥料）
5.5.d ICP 発光分光分析法（標準添加法）
5.5.e ICP 質量分析法（有機物を含む肥料）
5.5.f （欠番）
5.5.g ICP 発光分光分析法（内標準法）
5.6 鉛
5.6.a フレーム原子吸光法
5.6.b ICP 発光分光分析法（標準添加法）
5.6.c ICP 質量分析法
5.6.d （欠番）
5.6.e ICP 発光分光分析法（内標準法）
5.7 スルファミン酸（アミド硫酸）
5.7.a イオンクロマトグラフ法又は高速液体クロマトグラフ法（硫酸アンモニア）
5.7.b 高速液体クロマトグラフ質量分析法
5.7.c イオンクロマトグラフ法（有機物を含まない固形肥料）
5.8 チオシアン酸アンモニウム（硫青酸化物）
5.8.a イオンクロマトグラフ法
5.8.b 高速液体クロマトグラフ法
5.9 亜硝酸
5.9.a 高速液体クロマトグラフ法
5.10 ビウレット性窒素
5.10.a 高速液体クロマトグラフ法
5.11 チタン
5.11.a ICP 発光分光分析法（1）
5.11.b ICP 発光分光分析法（2）
5.12 亜硫酸
5.12.a ヨウ素法

6. その他の制限事項に係る試験
6.1 ジシアンジアミド性窒素
6.1.a 高速液体クロマトグラフ法（1）
6.1.b 高速液体クロマトグラフ法（2）
6.2 塩素
6.2.a イオンクロマトグラフ法
6.2.b 硝酸銀法
6.3 尿素性窒素
6.3.a ウレアーゼ法
6.3.b 高速液体クロマトグラフ法
6.3.c *p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド吸光光度法

6.4 グアニジン性窒素
6.4.a 高速液体クロマトグラフ法
6.5 冷緩衝液可溶性窒素（水に溶ける窒素）
6.5.a 冷緩衝液法
6.6 熱緩衝液可溶性窒素（熱水に溶出する窒素）
6.6.a 熱緩衝液法
6.7 窒素の活性係数
6.7.a 緩衝液法
6.8 初期溶出率
6.8.a 水中静置法
6.9 腐植酸（酸不溶アルカリ可溶分）
6.9.a 重量法
6.10 硫酸
6.10.1 （欠番）
6.10.2 硫酸塩
6.10.2.a 塩化バリウム法
6.11 二酸化炭素
6.11.a 塩化バリウム法

7. 硝酸化成抑制材
7.1 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン（AM）
7.1.a 高速液体クロマトグラフ法
7.2 1-アミジノ-2-チオ尿素（ASU）
7.2.a 高速液体クロマトグラフ法
7.3 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩（ATC）
7.3.a 高速液体クロマトグラフ法
7.4 N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸（DCS）
7.4.a 高速液体クロマトグラフ法
7.5 ジシアンジアミド（Dd）
7.5.a 高速液体クロマトグラフ法
7.6 2-スルファニルアミドチアゾール（ST）
7.6.a 高速液体クロマトグラフ法
7.7 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩（DMPP）
7.7.a 高速液体クロマトグラフ法

8. その他
8.1 メラミン及びその関連物質
8.1.a ガスクロマトグラフ質量分析法
8.1.b （欠番）
8.1.c 高速液体クロマトグラフ法（有機物を含まない肥料）

8.1.d 高速液体クロマトグラフ法 （有機物を含む肥料）
8.2 クロピラリド及びその関連物質
8.2.a 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法（クロピラリド等 3 成分同時分析法）
8.2.b 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法（微量クロピラリド分析法（1））
8.2.c 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法（微量クロピラリド分析法（2））
8.3 残留農薬（多成分）
8.3.1 残留農薬多成分分析（その 1）
8.3.1.a 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法
8.3.2 残留農薬多成分分析（その 2）
8.3.2.a ガスクロマトグラフ法
8.4 ナトリウム
8.4.a フレーム原子吸光法
8.5 グアニル尿素性窒素
8.5.a 高速液体クロマトグラフ法
8.6 尿酸
8.6.a 高速液体クロマトグラフ法
8.7 有機ふっ素化合物
8.7.a 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法
8.8 苛酷試験
8.8.a 苛酷試験法

肥料等試験法（2026）の解説

1. 総則

1.1 共通事項

(1) 適用範囲

この肥料等試験法は、肥料等の試験方法について規定する。なお、各試験における対象試料は、各試験項目の概要に記載する。

参考 肥料等試験法が採用されている農林水産省告示を次に示す。

1) 特殊肥料の品質表示基準を定める件, 平成 12 年 8 月 31 日, 農林水産省告示第 1163 号, 改正令和 7 年 8 月 28 日, 農林水産省告示第 1301 号(2025)

2) 肥料の品質の確保等に関する法律施行規則第 11 条の 2 第 1 項、第 2 項、第 3 項及び第 4 項の規定に基づき普通肥料の原料の種類等の保証票への記載に関する事項を定める件, 昭和 59 年 3 月 16 日, 農林水産省告示第 700 号, 改正令和 5 年 9 月 1 日, 農林水産省告示第 1055 号(2023)

3) 肥料の品質の確保等に関する法律に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件, 昭和 61 年 2 月 22 日, 農林水産省告示第 284 号, 改正令和 8 年 2 月 26 日, 農林水産省告示第 243 号(2026)

4) 肥料の品質の確保等に関する法律第 17 条第 1 項第 3 号の規定に基づき, 同法第 4 条第 1 項第 3 号並びに同条第 2 項第 3 号及び第 4 号に掲げる普通肥料の保証票にその含有量を記載する主要な成分を定める件, 平成 12 年 1 月 27 日, 農林水産省告示第 96 号, 改正令和 3 年 6 月 14 日, 農林水産省告示第 1011 号(2021)

5) 肥料の品質の確保等に関する法律施行規則第 11 条第 8 項ただし書及び同条第 9 項ただし書の規定に基づき指定混合肥料の保証又は主要な成分の含有量の記載の方法の特例を定める件, 昭和 59 年 3 月 16 日, 農林水産省告示第 699 号, 改正令和 3 年 6 月 14 日, 農林水産省告示第 1008 号(2021)

6) 肥料の品質の確保等に関する法律施行規則別表第 1 号ニ及び第 2 号の規定に基づき、化学的変化により品質が低下するおそれがないものとして農林水産大臣が定める要件を定める件, 令和 2 年 11 月 5 日, 農林水産省告示第 2159 号, 改正令和 3 年 6 月 14 日, 農林水産省告示第 1014 号(2021)

(2) 共通する一般事項、操作方法及び用語

(2.1) 法令に関わる用語

a) 主成分 表 1 の肥料中の主成分、農林水産省告示で算出する成分が規定されている。

表1 肥料中の主成分を算出する成分

主成分	算出する成分
りん酸全量 可溶性りん酸 く溶性りん酸 水溶性りん酸	五酸化りん(P_2O_5)
加里全量 く溶性加里 水溶性加里	酸化カリウム(K_2O)
アルカリ分	酸化カルシウム(CaO)及び酸化マグネシウム(MgO)
石灰全量 可溶性石灰 く溶性石灰 水溶性石灰	酸化カルシウム(CaO)
硫黄分全量	三酸化硫黄(SO_3)
可溶性硫黄	硫黄(S)
可溶性けい酸 水溶性けい酸	二酸化けい素(SiO_2)
可溶性苦土 く溶性苦土 水溶性苦土	酸化マグネシウム(MgO)
可溶性マンガン く溶性マンガン 水溶性マンガン	酸化マンガン(MnO)
く溶性ほう素 水溶性ほう素	三酸化二ほう素(B_2O_3)

備考 1. 表 1 の主成分の表記については以下のとおり。可溶性りん酸の「可溶性」は「アンモニアアルカリ性くえん酸アンモニウム溶液(ペーテルマンくえん酸塩液)可溶性」を表す。く溶性りん酸、く溶性加里、く溶性石灰、く溶性苦土、く溶性マンガン及びく溶性ほう素の「く溶性」は「くえん酸溶液(20 g/L)可溶性」を表す。可溶性石灰、可溶性硫黄、可溶性苦土及び可溶性マンガンの「可溶性」は「塩酸(1+23)可溶性」を表す。可溶性けい酸の「可溶性」は肥料の原料により「塩酸(1+23)可溶性」、「水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)可溶性」又は「塩酸(1+23)可溶性及び水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)可溶性を合わせたもの」を表す。

(2.2) 日本産業規格(JIS 規格)を引用する一般事項及び用語

a) 通則 化学分析に共通する一般事項は、JIS K 0050 による。

b) 定義 肥料等試験法で用いる主な用語の定義は、JIS K 0067、JIS K 0211、JIS K 0214、JIS K 0215、JIS Z

8101-1、JIS Z 8101-2 又は JIS Z 8101-3 による。

c）　試験品　試験室へ搬送された試料。JIS K 0211 に規定する試験室試料。

d）　分析用試料　試験品を粉砕等の予備処理を行った試料。JIS K 0211 に規定する測定用試料。

e）　分析試料　試験品又は分析用試料からはかりとった 1 回の試験に用いられる試料。JIS K 0211 に規定する測定試料又は分析試料。

f）　試料　この試験法における試料とは、**c**）試験品、**d**）分析用試料又は **e**）分析試料を示す。

g）　数値の丸め方　数値の丸め方は、JIS Z 8401 による。

h）　吸光光度法　吸光光度法に共通する一般事項は、JIS K 0115 による。

i）　原子吸光法　原子吸光法には、フレーム原子吸光法、電気加熱方式原子吸光法（以下、電気加熱原子吸光法という。）及びその他の原子吸光法がある。これらに共通する一般事項は、JIS K 0121 による。

j）　ガスクロマトグラフ法　ガスクロマトグラフ法に共通する一般事項は、JIS K 0114 による。

k）　ガスクロマトグラフ質量分析法　ガスクロマトグラフ質量分析法に共通する一般事項は、JIS K 0123 による。

l）　電気伝導率測定法　電気伝導率測定法に共通する一般事項は、JIS K 0130 による。

m）　ふるい分け試験法　ふるい分け試験法に共通する一般事項は、JIS Z 8815 による。

n）　高速液体クロマトグラフ法　高速液体クロマトグラフ法に共通する一般事項は、JIS K 0124 による。

o）　高速液体クロマトグラフ質量分析法、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法　高速液体クロマトグラフ質量分析法に共通する一般事項は、JIS K 0136 による。

p）　ICP 発光分光分析法　ICP 発光分光分析法に共通する一般事項は、JIS K 0116 による。

q）　ICP 質量分析法　ICP 質量分析法に共通する一般事項は、JIS K 0133 による。

r）　イオンクロマトグラフ法　イオンクロマトグラフ法に共通する一般事項は、JIS K 0127 による。

（2.3）　肥料等試験法における記述方法、操作方法及び用語

a）　原子量　各元素の原子量は日本化学会原子量専門委員会が作成した「4 桁の原子量表」による。換算係数についてはそれより算出し、有効数字 4 桁とする。

b）　試薬類の名称　特に断らない限り公益社団法人日本化学会が定めた化合物命名法［国際純正及び応用化学連合（IUPAC）無機化学命名法及び有機化学命名法によったもの］及び JIS 試薬の名称に整合させる。

c）　有機物　有機質肥料、汚泥肥料、堆肥等の肥料及び肥料原料をいう。ただし、尿素、尿素化合物等の有機化合物を除く。

d）　現物　有姿（試験品）の状態のものをいう。

e）　乾物　現物から乾燥減量を除いたものをいう。

f）　注、備考、図、表及び式　注、備考、図、表及び式は、試験項目ごとに一連番号を付ける。

g）　溶液の希釈　「一定量を（容器に）とり」とは、溶液の任意の容量を JIS K 0050 に規定する計量器で（容器に）はかりとる操作をいう。

　また、「一定量を（溶媒又は溶液で）正確に希釈し」とは、溶液の任意の容量を JIS K 0050 に規定する計量器で任意の容量の全量フラスコにはかりとり、標線まで（溶媒又は溶液を）加える操作(1)をいう。

h）　混合溶液の記述　混合溶液については、**1**）～**4**）のとおり記述する。

1）　試薬＋試薬　試薬名 1－試薬名 2（V_1+V_2）と記述する。この場合は、試薬名 1 の体積 V_1 と試薬名 2 の体積 V_2 とを混合したことを示す。

　例：　アセトニトリル－水（1+1）、ヘキサン－酢酸エチル（2+1）、メタノール－緩衝液（3+1）

2）　試薬＋水　試薬名 1（V_1+V_2）と記述する。JIS K 0050 表 1 に記載されている試薬の場合は、試薬名 1 の

体積 V_1 と水の体積 V_2 とを混合して希釈したことを示す。

例: 塩酸(1+1)、硫酸(1+2)、アンモニア水(1+3)

3) 溶液＋試薬 溶液名 a(濃度)－試薬名 b〔V_1+V_2〕と記述する。この場合は、一定の濃度の溶液名 a の体積 V_1 と試薬名 b の体積 V_2 とを混合したことを示す。

例: 水酸化ナトリウム溶液(4 g/L)－メタノール〔1+4〕

4) 希釈された試薬＋試薬 試薬名 a(V_1+V_2)－試薬名 b〔V_3+V_4〕と記述する。この場合は、JIS K 0050 表 1 に記載されている試薬名 a の体積 V_1 と水の体積 V_2 とを混合して希釈された溶液の体積 V_3 と試薬名 b の体積 V_4 とを混合したことを示す。

例: 塩酸(1+100)－メタノール〔2+3〕

5) 王水 硝酸の体積 1 と塩酸の体積 3 とを合わせたことを示す。

i) 検量線の作成 「標準液 A mL～B mL を全量フラスコに段階的にとる。」とは、A mL から B mL の範囲で 4～6 段階(2)の量の標準液をそれぞれの全量フラスコに段階的にとる操作をいう。

検量線は試験を実施する都度作成する。また、同一試験項目を同一条件で多検体の試料について連続して測定する場合は、一定の間隔で標準液を測定して指示値の確認を行う。

j) 器具の洗浄 容器は使用前に、洗剤、水道水で洗浄し、JIS K 0557 に規定する A2 の水又は定量値に影響しないことを確認した水で十分に洗浄する。金属元素及び有機物を試験する試料を採取する場合は前記洗浄の後、必要に応じて硝酸(1+9)又は塩酸(1+9)による浸漬を行い、更に JIS K 0557 に規定する A2、A3 又は A4 の水で十分に洗浄する。

k) 試薬類及び廃液などの取扱い 関係法令規則などに従い十分に注意すること。また、各項目中で処理方法が規定されている場合には、その方法に従って処理する。

l) 試験法の妥当性に関する参考事項 それぞれの試験法の定量範囲(定量下限等)、平均回収率、併行精度、中間精度、再現精度等の試験法の妥当性に関する情報を備考等に記載する。ただし、定量下限等のこれらの数値は例示であって、目標とする規準ではない。

注(1) 希釈倍率が大きい場合は、希釈操作を繰り返す等の操作を行って正確さを確保する。

(2) 使用する測定機器の仕様及び操作方法によって設定する。肥料等試験法に記述された検量線範囲の最小値及び最大値を含める必要はない。

(3) 水

a) 水 この肥料等試験法で用いる水は、JIS K 0557 に規定する A2 の水又は定量値に影響しないことを確認した水とする。ただし、各項目中で規定されている場合には、それに従う。

(4) 試薬

a) 試薬 品目指定されている場合には、JIS マーク表示品の最上級品質のものを用い、JIS マーク表示品がない場合には、試験に支障のない品質のものを用いる。滴定液類の標定には、JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質を用いる。なお、指示薬等の調製に用いる JIS K 8102 に規定されるエタノール(95)は、JIS K 8101 に規定されるエタノール(99.5)及び水により調製したエタノール－水(19+1)を用いてもよい。

b) 標準物質 各試験項目で規定するもののほか、**1)**～**2)**の標準物質を用いて標準液の調製又は滴定液の標定をすることもできる。

1) 国家計量標準機関が供給する標準物質 CIPM MRA(メートル条約に基づく国際相互承認協定)に署

名した国家計量標準機関（NMI: 国立研究開発法人産業技術総合研究所 NMIJ、NIST、BAM 等）が供給する国際単位系（SI）にトレーサブルな標準物質。

2） 容量分析用標準物質 JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質。

c） 標準液 各試験項目で調製方法を規定するもののほか、その項目の備考に規定する場合、**1**）～**3**）の国家計量標準にトレーサブルな標準液を用いて検量線用標準液を調製することもできる。その場合、明示された濃度又はファクターを定量値の算出に使用すること。ただし、調製に用いた化合物、添加してある酸などの種類及び濃度が試験に支障しないものを用いる。なお、（**2.1**）**a**）の主成分の場合、その項目の備考で規定する換算係数を用いて主成分を算出する。

1） 国家計量標準機関が供給する標準液 CIPM MRA に署名した国家計量標準機関（NMI: 国立研究開発法人産業技術総合研究所 NMIJ、NIST、BAM 等）が供給する国際単位系（SI）にトレーサブルな標準液。

2） JCSS（計量法校正事業者登録制度）標準液 JCSS（計量法校正事業者登録制度）登録事業者が調製した計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな化学分析用、原子吸光用、ICP 用又はイオンクロマトグラフ用標準液。なお、濃度又はファクターに不確かさが明示された標準液を使用することを推奨する。

3） 国家計量標準にトレーサブルな標準液 CIPM MRA に署名した国家計量標準機関が供給する国家計量標準（国際単位系（SI）にトレーサブルな国立研究開発法人産業技術総合研究所 NMIJ 標準物質、NIST 標準物質、BAM 標準物質等）にトレーサブルであり、ISO Guide 34（JIS Q 0034: 標準物質生産業者の能力に関する一般要求事項）の認定を取得した事業者が調製した化学分析用、原子吸光用、ICP 用又はイオンクロマトグラフ用標準液。なお、濃度又はファクターに不確かさが明示された標準液を使用することを推奨する。

d） 滴定液 試験項目の備考に規定する場合、**1**）の滴定液を用いることができる。なお、必要に応じて **1**）の滴定液を一定濃度に希釈したものを用いてもよい。ただし、希釈操作は使用時に実施し、ファクターは希釈前の滴定液のものを用いる。

1） ISO/IEC 17025 対応の滴定液 ISO/IEC 17025 に基づく認定（認定範囲: JIS K 8001 JA.5 滴定用溶液）を取得した試験所で調製、標定及びファクター計算された滴定液。なお、ファクターに不確かさが明示された滴定液を使用することを推奨する。

e） 試薬類の溶液の濃度 特に断らない限り、質量濃度は g/L 又は mg/L、モル濃度は mol/L 又は mmol/L で示す。標準液の濃度は、イオン電極法以外は、1 mL 中の質量（mg/mL、μg/mL 又は ng/mL）で表す。

f） 試薬類の溶液名称の後に括弧で示されている濃度 標準液以外はおおむねの濃度であることを意味する。例えば、水酸化ナトリウム溶液（0.1 mol/L）は約 0.1 mol/L の水酸化ナトリウム溶液であることを示す。また、溶液名の前に示される濃度は、正確な濃度を意味する。ただし、一般には、端数のない数値で示し、別にファクターを求めておく。

（5） 器具類

a） ガラス器具 特に断らない限り JIS R 3503、及び JIS R 3505 に規定するものを使用する。また、加熱操作を伴う場合には、JIS R 3503 に規定するほうけい酸ガラス-1 を用いる。

b） 非ガラス器具 特に断らない限りプラスチック製器具を使用する。

c） デシケーターに用いる乾燥剤 特に断らない限りシリカゲルとする。

d） 磁器るつぼ及び磁器蒸発皿 JIS R 1301 及び JIS R 1302 に規定するものを使用する。

e） **白金るつぼ及び白金蒸発皿**　JIS H 6201 及び JIS H 6202 に規定するものを使用する。

f） **ろ紙**　JIS P 3801 に規定するものを使用する。ただし、ろ紙の種類は、各項目で規定する。

g） **吸光度の測定（吸光光度法）吸収セル**　特に記載がない場合には、光路長が 10 mm のものを用いる。

1.2 試験法の妥当性確認

この肥料等試験法は、肥料等技術検討会において試験法の妥当性について審議を受けて承認された方法又は肥料分析法（1992 年版）の分析法のうち性能を評価してこの様式に書き替えた方法である。今後、分析技術の進歩、社会情勢の変化等に伴う要請等により、肥料等技術検討会の承認を受けた場合は、この肥料等試験法は試験法の追加、改正、削除等の改訂が行われる。

試験法の妥当性確認の手順をこの肥料等試験法の附属書 A に示した。この手順は、JIS Q 17025「試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項」の 7.2.2 方法の妥当性確認又は農林水産省が発行した「サーベイランス・モニタリングの計画・実施及び結果の評価・公表に関するガイドライン」の 2.4 妥当性確認の要求事項に基づき、コーデックス委員会（国際食品規格委員会、CAC）のガイドライン、IUPAC のプロトコル、AOAC INTERNATIONAL のガイドライン等を参考に作成した。妥当性が確認された試験法とは、この手順に準じて試験を実施し、要求された精確さ（真度及び精度）、定量範囲（定量上限及び定量下限）等の規準に適合することが確認された方法である。

なお、表 1 の妥当性確認のレベルに応じて、個別の試験法を表 2 の Type A～Type E に分類した。

表1　試験法妥当性確認レベル

妥当性確認等の記号	妥当性確認方法等
Def-M（Defining method）	試験法の操作が測定の項目を定義する試験法で妥当性確認レベルと無関係
Def-C（Defining calculation）	計算方法のみが測定の項目を定義する試験法でその定義箇所は妥当性確認レベルと無関係
Def-E（Defining extraction）	抽出操作のみが測定の項目を定義する試験法でその定義箇所は妥当性確認レベルと無関係
HCV（Harmonized collaborative validation）	国際的に標準とされる試験法の妥当性確認方法（AOAC-Internationalのガイドライン、IUPACのプロトコールなど）での 8 試験室以上で5濃度以上の試料を用いた共同試験による評価
MLV（Multi laboratory validation）	HCVの規準に達しないが、複数の試験室による妥当性確認の評価
SLV（Single laboratory validation）	国際的な標準とされる試験法の妥当性確認方法（IUPAC/ISO/AOAC-Internationalハーモナイズドガイドラインなど）での単一試験室による妥当性確認の評価
RNV（Research non validated）	SLV以上の妥当性確認がなされていない試験法

表2　個別の試験法の分類

分類記号	妥当性確認レベル
Type A	定義となる方法
Type B	HCV及びSLVの成績が「附属書A 試験法の妥当性確認の手順」の要求事項を満たした試験法
Type C	MLV及びSLVの成績が「附属書A 試験法の妥当性確認の手順」の要求事項を満たした試験法
Type D	SLVの成績が「附属書A 試験法の妥当性確認の手順」の要求事項を満たした試験法
Type E	SLV以上の妥当性確認がされていない試験法

1.3 試験法の運用

1.3.1 試験室の技能評価

個別の試験法を運用するにあたり、次の試験室の技能評価を行うことを推奨する。

事前に Type A、Type B 及び Type C の試験法は測定成分濃度が既知の試料（認証標準物質、標準液を添加した試料等）を用いて 5 点併行で併行試験を行い、真度及び精度を確認する。Type D 及び Type E の試験法は試験法の単一試験室の妥当性確認を新たに実施する。

一連の試験の信頼性を確保するため、試験ごとに測定成分濃度が既知の試料を用いて 2 点併行試験による内部質管理（内部品質管理、内部精度管理）を実施し、真度及び精度を確認する。

可能な場合は、他の試験室の試験成績との整合性を評価するため、外部質査定（外部精度管理、技能試験）に参加し、*z* スコアによる評価を確認する。

1.3.2 試験結果の評価

本試験法に代わる方法であって、試験法の妥当性確認の手順で要求する規準に適合する場合は、その方法の試験結果を用いることができる。ただし、その試験結果と本試験法による試験結果が一致しない場合(1)は本試験法の試験結果で最終判定を行うものとする。なお、複数の試験法が記述されている試験成分の場合、最終判定には Type A、Type B、Type C、Type D、Type E の試験法の試験結果の順で優先的に使用することを推奨する。

注（1） 肥料等試験法の附属書 A 各濃度レベルにおける真度の目標及び精度の目安又は各試験方法の室間再現精度を参考に一致・不一致を判断する。

2. 試料の取扱い

2.1 サンプリング

「肥料のサンプリング方法(2020)」を参照する。

参考文献

1) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター: 肥料のサンプリング方法 (2020)

2) JIS M 8100: 粉塊混合物－サンプリング方法通則 (1992)

3) JIS K 0060: 産業廃棄物のサンプリング方法 (1992)

4) JIS Z 8816: 粉体試料サンプリング方法通則 (2001)

5) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.12~17, 養賢堂, 東京 (1988)

2.2 試料の保存

(1) 概要

試料の性状に適した容器に密閉し、常温(10 ℃～30 ℃)又は冷蔵で保存する。なお、冷蔵で保存する場合は凍結させないよう注意する。

(2) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) **冷蔵庫**: 1 ℃～8 ℃ に調節できるもの。

b) **試料保存容器**: 試料を入れる容器は、清潔で、丈夫で、かつ確実に蓋又は封ができるものでなければならない。特に、原料用汚泥等の容器としては、試料が変質や吸着しない材質のものを用い、気密なもので、水漏れせず、水分が揮散せず、内面が腐食しないものとする。

(3) **操作** 保存は次のとおり行う。

a) 比較的安定な試料は、直射日光を避けて密閉した容器で保存する。

b) 吸湿することにより試験値に影響する試料は、密閉してデシケーター等を用いて保存する。

c) 湿潤で変質しやすい試料は、密閉した容器で 1 ℃～8 ℃ の暗所に保存する。

2.3 分析用試料の調製

（1） 概要

a） 必要に応じて、試験品を予備乾燥、縮分、粉砕して分析用試料を調製する。

b） 湿潤な試験品で粉砕等の操作が困難な場合は、予備乾燥を実施する。

c） 液状肥料及び微粒子の肥料等の十分に均質な肥料は、試験品を分析用試料とすることができる。

d） 器具等からの汚染が試験結果に影響する場合は、予備乾燥、縮分、粉砕等の操作を行ってはならない。

e） 分析用試料の調製中に試料の一部が飛散したり、周囲の粉じん、その他の異物が混入したりしないように注意する。

2.3.1 予備乾燥

(1) 概要

この操作は湿潤な試験品で粉砕等の操作が困難な肥料に適用する。この操作の記号は 2.3.1-2017 又は PD.-1 とする。

試験品を乾燥器で予備乾燥を実施し、この操作における乾燥減量を測定する。また、必要に応じて各試験で得られた成分含有量を試験品(現物)中の成分含有量に換算するための換算係数(現物)を算出する。

(2) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 乾燥器: 予備乾燥温度±2 ℃ に調節できるもの。

b) 試料乾燥用皿: 予め質量を 0.1 g の桁まで測定しておく。なお、試験成分の測定に影響しない材質のものを使用する。

(3) 操作 予備乾燥は、次のとおり行う。

a) 試験品 250 g～1 kg を試料乾燥用皿にとり、均一に広げ、0.1 g の桁まで質量を測定する。

b) 試験品を入れた試料乾燥用皿を乾燥器に入れ、乾燥する(1)。

c) 試料乾燥用皿を乾燥器から取り出し、室温で空気中の温度と平衡になるまで放置する(2)。

d) 放置後、**c)**の質量を 0.1 g の桁まで測定する。

e) 次の式(1)によって予備乾燥における乾燥減量を算出する。必要に応じて、次の式(2)によって換算係数(現物)を算出する。

$$乾燥減量(\%(質量分率)) = ((W_1 - A)/W_1) \times 100 \quad \cdots\cdots (1)$$

$$換算係数(現物) = A/W_1 \quad \cdots\cdots (2)$$

W_1: 採取した試験品の質量(g)

A: 乾燥後の試験品の質量(g)

注(1) 乾燥温度及び乾燥時間例: 40 ℃ で 70 時間程度、65 ℃ で 5 時間以上

(2) 放置時間例: 20 分間程度

備考 1. 予備乾燥を実施して分析用試料を調製した堆肥、汚泥肥料等の試験品(現物)中の主成分量を算出する場合は、次の式によって各試験で得られた分析試料中の成分含有量を換算する。

$$試験品(現物)中の成分含有量 = B \times C$$

B: 各試験で得られた分析試料中の成分含有量

C: 換算係数(現物)

参考文献

1) 相澤真理子, 白井裕治, 杉村 靖, 高橋雄一, 大木 純, 福地幸夫, 引地典雄: 汚泥肥料の予備乾燥方

法の評価, 肥料研究報告, **1**, 122~128 (2008)

（**4**） **予備乾燥操作フローシート** 湿潤な試験品の予備乾燥操作のフローシートを次に示す。

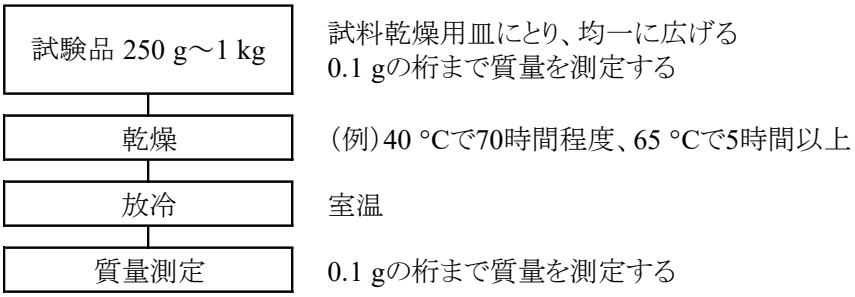


図　予備乾燥操作フローシート

2.3.2 縮分（分割）

（1） 概要

この操作は肥料に適用する。この操作の記号は 2.3.2-2017 又は Red.-1 とする。

粒度試験用試料、物理特性試験用試料等と分析用試料を区分するため、試験品をインクリメント縮分方法、二分器による方法又は円すい四分方法により縮分（分割）する。

（2） 器具

a） インクリメント縮分用スコップ：「肥料のサンプリング方法（2020）」に規定されているインクリメント縮分用スコップ。

b） 二分器：「肥料のサンプリング方法（2020）」に規定されている二分器。

（3） 操作 縮分（分割）操作は、次のとおり行う。

a） インクリメント縮分方法：「肥料のサンプリング方法（2020）」4.2（2）インクリメント縮分方法を参照する。

b） 二分器による方法：「肥料のサンプリング方法（2020）」4.2（3）二分器による方法を参照する。

c） 円すい四分方法：「肥料のサンプリング方法（2020）」4.2（4）円すい四分方法を参照する。

参考文献

1） 独立行政法人農林水産消費安全技術センター： 肥料のサンプリング方法 (2020)

2） JIS M 8100： 粉塊混合物－サンプリング方法通則 (1992)

3） JIS K 0060： 産業廃棄物のサンプリング方法 (1992)

4） JIS Z 8816： 粉体試料サンプリング方法通則 (2001)

2.3.3 粉砕

(1) 概要

この操作は肥料に適用する。この操作の記号は 2.3.3-2017 又は GRD.-1 とする。

均質な分析用試料を調製するため、試験品を適切な粉砕機を用いて所定の粒度を全量通過するまで粉砕する。

(2) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 粉砕機: 試験品の粒度及び物理的性質(1)に適した型式・能力を有し、試験品と接触する器具が分析値に影響しない素材(2)の粉砕機(3)を用いる。

b) 粗砕機: 大きな塊を粗砕できるもの(4)。

c) 裁断機: 長い茎等を裁断できるもの。

d) ふるい: JIS Z 8801-1又はJIS Z 8801-2に規定する試験用ふるい若しくは同等の品質のもの。

注(1) 試験品の物理的性質とは、硬さ、強じん性、比重、粘着性等をいう。

(2) (例)クロム又はニッケルを試験する分析用試料の調製にはステンレス製の器具を使用しない。

(3) 遠心型粉砕機、カッティングミル、振動ミル型粉砕機等。

(4) カッターを装着できるブレンダー等。

(3) 操作 粉砕は次のとおり行う。

(3.1)・(3.2)の規定以外の肥料 JIS M 8100 の 6.4 及び次のとおり行う。

a) 必要に応じて、試験品を粗砕機又は裁断機で粗砕又は裁断する。

b) 目開き 500 μm～1 mm のふるいを全量通過するまで粉砕機で粉砕する。

c) 粉砕された試料を混合し、分析用試料とする。

備考 1. 分析試料の採取量が 1 g 未満の場合は、目開き 500 μm のふるいを全量通過する分析用試料を用いる。なお、潮解性のある試験品等で前記に適合する分析用試料を得られない場合は、目開き 1 mm のふるいを全量通過する分析用試料 5 g 以上を乳鉢、乳棒等を用いて圧し砕いて分析用試料とする。

(3.2) 熔成りん肥、鉱さいけい酸質肥料等 JIS M 8100 の 6.4 及び次のとおり行う。

a) 試験品を振動ミル型粉砕機等で粉砕する。

b) 粉砕された試験品を目開き 212 μm のふるいに入れる。

c) ふるいを約 20°傾斜するように片手で、又は腕をわん曲して支え、1 分間に約 120 回の割合で一方の手でふるい枠をたたく。この間、1 分間に 4 回の割合でふるいを水平に置き、90 °回転させて、ふるい枠を 1 回～2 回強くたたく。

d) ふるい網の裏面に微粉が付着している場合には、適当なブラシで静かにふるいの裏面から除去し、その微粉はふるい下とする。

e) ふるい上の試料について、**a)**～**d)**の操作を繰返し、ふるいを通過させる。

f) ふるいを通過した試料を合わせて混合し、分析用試料とする。

備考 2. (3.2)の操作は、く溶性主成分の測定値を安定的に得るために実施する。適用する試験品の例とし

て、熔成りん肥、鉱さいけい酸質肥料等の溶融物、溶融物を原料とする肥料、焼成りん肥等があげられる。

備考 3. **b**）～**d**）の操作は、JIS Z 8815 の 6.1.3（1.4）の操作である。

参考文献

1） JIS Z 8801-1： 試験用ふるい－第 1 部：金属製網ふるい (2019)

2） JIS Z 8801-2： 試験用ふるい－第 2 部：金属製板ふるい (2022)

3） JIS M 8100： 粉塊混合物－サンプリング方法通則 (1992)

4） JIS Z 8815： ふるい分け試験方法通則 (1994)

3. 一般項目

3.1 水分又は水分含有量

3.1.a 乾燥器による乾燥減量法

(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 A(Def-M)であり、その記号は 3.1.a-2017 又は Mois.a-1 とする。

測定する肥料の種類に適した条件で乾燥器を用いて分析試料を加熱して乾燥減量を測定し、分析試料中の水分又は特殊肥料の品質表示基準の水分含有量(以下、「水分」という)を求める。また、必要に応じて各試験で得られた成分含有量を乾物中の成分含有量に換算するための換算係数(乾物)を算出する。

(2) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 乾燥器: 試験温度±2 ℃ に調節できるもの。

b) 共栓はかり瓶(1): JIS R 3503 に規定する平形はかり瓶 50×30 mm。予め 75 ℃～130 ℃ の乾燥器で加熱乾燥した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。

注(1) 飼料分析法・解説－2009－に記載されているアルミニウム製ひょう量皿を用いてもよい。

(3) 測定 測定は、次のとおり行う。

a) 分析試料 2 g～5 g を共栓はかり瓶にとり、厚さが 10 mm 以下になるように広げ、1 mg の桁まで質量を測定する。

b) 分析試料を入れた共栓はかり瓶を 100 ℃±2 ℃ の乾燥器に入れ、5 時間加熱する(2)。

c) 加熱後、共栓はかり瓶に蓋をし、速やかにデシケーターに移して放冷する。

d) 放冷後、共栓はかり瓶をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。

e) 次の式(1)によって分析試料中の乾燥減量を算出し、水分とする。必要に応じて、次の式(2)によって換算係数(乾物)を算出する。

$$乾燥減量(\%(質量分率)) = ((W_1 - A)/W_1) \times 100 \quad \cdots\cdots (1)$$

$$換算係数(乾物) = W_1/A \quad \cdots\cdots (2)$$

W_1: 採取した分析試料の質量(g)

A: 乾燥後の分析試料の質量(g)

注(2) 共栓はかり瓶の蓋は、少しずらすか又は外して同時に加熱する。

備考 1. 堆肥、汚泥肥料等の試験品を予備乾燥して分析用試料を調製した場合は、次の式によって試験品(現物)の水分を算出する。

$$試験品(現物)中の水分(\%(質量分率)) = B + C \times ((100 - B)/100)$$

B: 予備乾燥操作における試験品(現物)の乾燥減量(%(質量分率))

C: 水分測定における分析試料中の乾燥減量(%(質量分率))

備考 2. 汚泥肥料等における乾物中の有害成分量を算出する場合は、次の式によって各試験で得られた分析用試料中の成分含有量を換算する。

乾物中の成分含有量＝$D \times E$

D: 各試験で得られた分析試料中の成分含有量

E: 換算係数(乾物)

備考 3. 次に掲げる種類の肥料については表 1 の乾燥条件で加熱する。

表1　乾燥条件

肥料の種類	分析試料採取量	乾燥温度	乾燥時間
過りん酸石灰、重過りん酸石灰及びこれらを含有する肥料	約5 g	100 °C±2 °C	3時間
硫酸アンモニア、硝酸ソーダ及びカリウム塩類	2 g～5 g	130 °C±2 °C	恒量に達するまで
尿素及び尿素を含有する肥料	約5 g	75 °C±2 °C	4時間
シリカゲル肥料及びそれを含有する肥料並びにシリカヒドロゲル肥料	約5 g	180 °C±5 °C	3時間

備考 4. 揮発物を含む試料については次の **a**)及び **b**)の揮発物量を乾燥減量から差し引いて水分とする。

a) グアノ、りん酸水素二アンモニウム等を含む肥料: 分析用試料及び乾燥操作後の分析試料の窒素全量を定量し(りん酸水素二アンモニウムのみの場合はアンモニア性窒素を定量してもよい)、その定量値の差をアンモニア(NH_3)に換算して揮発物量とする。

乾燥後の共栓はかり瓶中の試料全量を分解フラスコに移し入れ、ケルダール法で乾燥前試料量に対する窒素全量を定量する場合には、次の式(1)によって分析用試料と乾燥後試料の窒素全量の差にアンモニアへの換算係数を乗じ、乾燥減量から差し引くことにより水分を算出する。

水分(%(質量分率))＝$F-(G-H) \times 1.216$　　・・・・・ (1)

F: 揮発物換算する前の乾燥減量(%(質量分率))

G: 分析用試料の窒素全量(%(質量分率))

H: 乾燥減量測定後の分析試料の窒素全量(%(乾燥前試料量に対する質量分率))

(例)分析用試料を 5.013　g　共栓はかり瓶に取り、乾燥減量(4.56 %(質量分率))を測定。乾燥減量測定後の試料全量を分解フラスコに移し、分解以後の操作をして、分析用試料 5.013g に対する窒

素全量(10.44 %(質量分率))として定量。別に、分析用試料を用いてケルダール硫酸分解により分析試料の窒素全量を測定(11.52 %(質量分率))した場合、以下のとおり。

水分 ＝ 4.56 － (11.52 － 10.44) × 1.216

＝ 3.25 (%(質量分率))

燃焼法等により乾燥減量測定後の試料から一部の試料をとり窒素全量を測定して揮発物補正をする場合には次の式(2)によって算出する。

水分(質量分率%)＝F－(G－(H'×(100－F)/100))×1.216 ・・・・・ (2)

H': 乾燥減量測定後の分析試料の窒素全量(%(乾燥後試料量に対する質量分率))

(例)試料を 5.013 g 共栓はかり瓶に取り、乾燥減量(4.56 %(質量分率))を測定。乾燥減量測定後の試料から 0.053 g を燃焼用容器にはかり取り、燃焼法により乾燥減量後の試料に対する窒素全量(10.94 %(質量分率))として定量。別に分析用試料を用いて燃焼法により窒素全量を測定(11.52 %(質量分率))した場合、以下のとおり。

水分 ＝ 4.56 － (11.52 － (10.94 ×(100－4.56)/100)) × 1.216

＝ 4.56 － (11.52 － 10.44) × 1.216

＝ 3.25 (%(質量分率))

b) 炭酸水素カリウム: 分析用試料及び乾燥操作後の分析試料の二酸化炭素を定量し、その定量値の差を揮発物量とする。

備考 5. 恒量は試料を加熱又は乾燥し、放冷後、質量を測定したとき、1 回目と 2 回目の質量の差が、1 回目の質量に対して 0.10 %以下になったときとする。

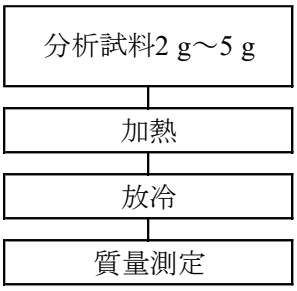
参考文献

1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.20~23, 養賢堂, 東京 (1988)

2) 飼料分析基準研究会: 飼料分析法・解説 -2009- I, p.24~27, 独立行政法人農林水産消費安全技術センター, 埼玉 (2009)

3) JIS Z 0701: 包装用シリカゲル乾燥剤 (1977)

（4） **水分試験法フローシート** 肥料中の水分試験法のフローシートを次に示す。



共栓はかり瓶にとり、厚さ10 mm以下に広げる
1 mgの桁まで質量を測定する

100 °C±2 °C、5時間

デシケーター

1 mgの桁まで質量を測定する

図　乾燥器を用いた乾燥減量法による肥料中の乾燥減量試験法フローシート（一例）

3.1 水分又は水分含有量

3.1.b 水分計による乾燥減量法

(1) 概要

この試験法は汚泥肥料、堆肥、有機質肥料等に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 3.1.b-2017 又は Mois.b-1 とする。

加熱乾燥方式の水分計を用いて乾燥減量を測定し、分析試料中の水分又は特殊肥料の品質表示基準の水分含有量(以下、「水分」という)を求める。また、必要に応じて各試験で得られた成分含有量を乾物中の成分含有量に換算するための換算係数(乾物)を算出する。

なお、この試験法の性能は**備考 3** に示す。

(2) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) 水分計: 分析試料を加熱する熱源(ハロゲンランプ、赤外線ヒーター、セラミックヒーター等)及び校正機能を有する天秤(1)で構成する水分計。

注(1) 校正分銅を用いて校正する方法と内蔵分銅により自動的に校正する方法がある。

(3) 測定 測定は、次のとおり行う。ただし、予め汚泥肥料、堆肥、有機質肥料等を用いて 3.1.a 乾燥器による乾燥減量法との比較試験を行い、水分の定量値に差がないことを確認する。

a) 分析試料約 5 g をひょう量皿にとり、厚さが 10 mm 以下になるように広げ、1 mg の桁まで質量を測定する。

b) 100 °C で加熱し(2)、恒量になるまで加熱する。

c) 加熱終了後(2)、1 mg の桁まで質量を測定する。

d) 式(1)によって分析試料中の乾燥減量を算出し、水分とする。必要に応じて、式(2)によって換算係数(乾物)を算出する。

$$乾燥減量(\%(質量分率)) = ((W_1 - A)/W_1) \times 100 \quad \cdots\cdots (1)$$

$$換算係数(乾物) = W_1/A \quad \cdots\cdots (2)$$

W_1: 採取した分析試料の質量(g)

A: 乾燥後の分析試料の質量(g)

注(2) 乾燥プログラム及び加熱終了(恒量)判定パラメーターの設定は、使用する水分計の仕様及び操作方法による。

備考 1. 予備乾燥を実施した場合は、次の式によって試験品(現物)の水分を算出する。

$$試験品(現物)中の水分(\%(質量分率)) = B + C \times ((100 - B)/100)$$

B: 予備乾燥操作における試験品(現物)の乾燥減量(%(質量分率))

C: 水分測定における分析試料中の乾燥減量(%(質量分率))

備考 2. 汚泥肥料等における乾物中の有害成分量を算出する場合は、次の式によって各試験で得られた分析用試料中の成分含有量を換算する。

乾物中の成分含有量＝$D \times E$

D: 各試験で得られた分析試料中の成分含有量

E: 換算係数(乾物)

備考 3. 真度の評価のため、有機質肥料、堆肥及び汚泥肥料を用いて乾燥器による乾燥減量法の測定値及び水分計による乾燥減量法の測定値を比較した結果を表 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。

表1　方法間の比較試験成績の解析結果

測定値の記号		試料		y_i～y_jの	回帰係数 ($y = a + bx$)		相関
乾燥器法[1)]	水分計法[2)]	種類	試料数	範囲 (%)[3)]	a	b	係数 r
x_i	y_i	汚泥肥料[4)]	26	5.50～90.61	0.188	0.998	0.999
x_j	y_j	有機質肥料等[5)]	25	2.96～12.33	0.185	0.986	0.994

1) 3.1.a 乾燥器による乾燥減量法
2) 3.1.b 水分計による乾燥減量法
3) 質量分率
4) 下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、汚泥発酵肥料
5) 魚かす粉末、副産植物質肥料、堆肥、蒸製皮革粉、なたね油かす及びその粉末 ほか

表2　水分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

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)] (%)
下水汚泥肥料	9(0)	21.93	0.32	1.4	0.47	2.1
し尿汚泥肥料	8(1)	13.36	0.14	1.1	0.37	2.8
工業汚泥肥料	9(0)	34.28	0.21	0.6	0.50	1.5
焼成汚泥肥料	9(0)	38.75	0.59	1.5	0.59	1.5
汚泥発酵肥料	9(0)	27.10	0.26	0.9	0.60	2.2

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) 内山 丈, 酒瀬川智代: 汚泥肥料中の水分測定 －加熱乾燥式水分計の適用－, 肥料研究報告, **1**,

1~5 (2008)

2） 内山 丈, 白井裕治: 汚泥肥料中の水分測定 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **1**, 6~11 (2008)

3） 秋元里乃, 高橋佐貴子: 有機質肥料等中の水分測定－加熱乾燥式水分計法の適用範囲拡大－, 肥料研究報告, **2**, 1~5 (2009)

（**4**） **水分試験法フローシート** 汚泥肥料、堆肥、有機質肥料等中の水分試験法のフローシートを次に示す。



ひょう量皿にとり、厚さ10 mm以下に広げる
1 mgの桁まで質量を測定する

100 °C

恒量

1 mgの桁まで質量を測定する

図　水分計を用いた乾燥減量法による汚泥肥料、堆肥、有機質肥料等中の水分試験法フローシート

3.2 灰分

3.2.a 強熱残分法

(1) 概要

この試験法は有機質肥料及び有機物を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type A(Def-M)であり、その記号は 3.2.a-2017 又は Ash.a-1 とする。

分析試料を電気炉で強熱し、強熱残分を測定し、分析試料中の灰分を求める。

(2) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 電気炉: 550 °C±5 °C に調節できるもの。

b) るつぼ: JIS R 1301 に規定する化学分析用磁器るつぼを 550 °C±5 °C の電気炉で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。

(3) 測定 測定は、次のとおり行う。

a) 分析試料約 2 g をるつぼにとり、1 mg の桁まで質量を測定する。

b) 電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(1)。

c) 550 °C±5 °C で 4 時間以上加熱する(1)。

d) 加熱後、るつぼをデシケーターに移して放冷する。

e) 放冷後、るつぼをデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。

f) 次の式によって分析試料中の強熱残分を算出し、灰分とする。

$$強熱残分(\%(質量分率)) = (A/W) \times 100$$

W: 採取した分析試料の質量(g)

A: 強熱後の分析試料の質量(g)

注(1) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 550 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(4) 灰分試験法フローシート 肥料中の灰分試験法のフローシートを次に示す。

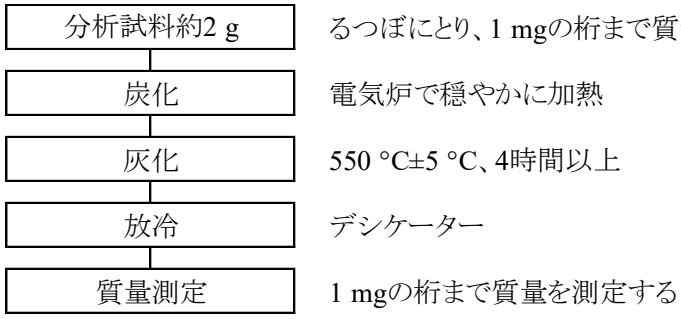


図　肥料中の灰分試験法フローシート

3.3 pH

3.3.a ガラス電極法

(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 A（Def-M）であり、その記号は 3.3.a-2017 又は pH.a-1 とする。

ガラス電極を用いた pH 計によって肥料の pH を測定する。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) しゅう酸塩 pH 標準液: 国家計量標準にトレーサブルなしゅう酸塩 pH 標準液 第 2 種。

b) フタル酸塩 pH 標準液: 国家計量標準にトレーサブルなフタル酸塩 pH 標準液 第 2 種。

c) 中性りん酸塩 pH 標準液: 国家計量標準にトレーサブルな中性りん酸塩 pH 標準液 第 2 種。

d) ほう酸塩 pH 標準液: 国家計量標準にトレーサブルなほう酸塩 pH 標準液 第 2 種。

e) 炭酸塩 pH 標準液: 国家計量標準にトレーサブルな炭酸塩 pH 標準液 第 2 種。

備考 1. 各 pH 標準液は、保存中に pH 値が変化することがあるので長期間保存したものは使用しない。特に、ほう酸塩 pH 標準液及び炭酸塩 pH 標準液は、容易に大気中の二酸化炭素を吸収し、pH 値が低下するので注意する。

各 pH 標準液は、一度使用したもの及び大気中に開放して放置したものは使用しない。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) pH 計: JIS Z 8802 に規定する形式 II を用いる。

備考 2. pH 計の校正は、JIS Z 8802 のとおり行う。具体的な校正操作は測定に使用する pH 計の操作方法による。

なお、試料溶液の pH が 7 以下の場合は、中性りん酸塩 pH 標準液並びにしゅう酸塩 pH 標準液又はフタル酸塩 pH 標準液を用いる。また、試料溶液の pH が 7 を超える場合は、中性りん酸塩 pH 標準液並びにほう酸塩 pH 標準液又は炭酸塩 pH 標準液を用いる。

(4) 試験操作

(4.1) 試料溶液の調製 試料溶液の調製は、次のとおり行う。

(4.1.1) 無機質肥料以外の肥料

a) 分析試料(1)の一定量を共栓フラスコにとり、5 倍量～10 倍量の水を加える(2)。

b) マグネチックスターラーでかき混ぜ、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(1) 湿潤な試験品の場合は、予備乾燥を行わない試料を用いた方がよい。

(2) 汚泥肥料等の凝集剤の影響によりゲル状になって測定できない場合は、加える水の量を増やす。ただし、試験成績にその旨を表示する。

(4.1.2) 無機質肥料

a) 分析試料(1)の一定量を共栓フラスコにとり、100 倍量の水を加える。

b） マグネチックスターラーでかき混ぜ、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 3. （**4.1.1**）の操作は、**3.4.a**（**4.1**）と同様の操作である。なお、（**4.1.2**）により調製した試料溶液は **4.2.4.a**（**4.1**）で調製した試料溶液を用いることもできる。

（**4.2**） **測定** 測定は、JIS Z 8802 及び次のとおり行う。具体的な校正操作は、測定に使用する pH 計の操作方法による。

a） 校正した pH 計の検出部を水で繰返し 3 回以上洗い、きれいな柔らかい紙等でぬぐっておく。

b） 試料溶液をビーカーにとり(3)、検出部を浸し、pH 値を測定する。

注（**3**） 試料溶液の量は測定値が変化しない程度に十分にとる必要がある。

備考 4. 温度補正用ダイヤル又はデジタルスイッチの設定のあるものは目盛り値を試料の温度に合わせた後、pH を測定する。

参考文献

1） JIS Z 8802: pH 測定方法 (2011)

（**5**） **pH 試験法フローシート** 肥料の pH 試験法のフローシートを次に示す。

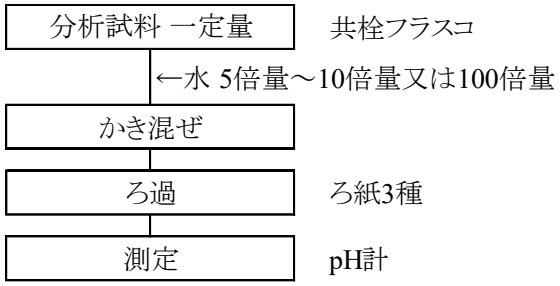


図　肥料のpH試験法フローシート

3.4 電気伝導率

3.4.a 電気伝導率計による測定法

(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 A(Def-M)であり、その記号は 3.4.a-2017 又は EC.a-1 とする。

電気伝導率計によって堆肥、汚泥肥料等の有機質肥料の電気伝導率を測定する。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 塩化カリウム: JIS K 8121 に規定する電気伝導率測定用の塩化カリウムをめのう乳鉢で粉末にし、500 °C±5 °C で 4 時間加熱し、デシケーター中で放冷したもの。

b) 塩化カリウム標準液(1): **a)**の塩化カリウムの一定量(2)をひょう量皿にはかりとり、少量の水に溶かして 1000 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

注(1) 塩化カリウム標準液は、ポリエチレン瓶又はほうけい酸ガラス瓶に密栓して保存する。

(2) 確認する装置及びセルで推奨する量。

備考 1. 塩化カリウム標準液は、一度使用したもの及び大気中に開放して放置したものは使用しない。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) 電気伝導率計: JIS K 0130 に規定する電気伝導率計。

備考 2. 指示値の確認は、必要に応じて JIS K 0130 の 6.2 のとおり行う。具体的な確認操作は測定に使用する電気伝導率計の操作方法による。

(4) 試験操作

(4.1) 試料溶液の調製 試料溶液の調製は、次のとおり行う。

a) 分析試料(3)の一定量を共栓フラスコにとり、乾物相当量に対して 10 倍量の水を加える(4)。

b) マグネチックスターラーでかき混ぜ、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(3) 湿潤な試験品の場合は、予備乾燥を行わない試料を用いた方がよい。

(4) 汚泥肥料等の凝集剤の影響によりゲル状になって測定できない場合は、加える水の量を増やす。ただし、試験成績にその旨を表示する。

備考 3. **(4.1)**の操作は、**3.3.a(4.1.1)**と同様の操作である。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0130 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する電気伝導率計の操作方法による。

a) 電気伝導率計の検出部を水で繰返し 3 回以上洗う。

b) 試料溶液をビーカーにとり(5)、検出部を浸し、電気伝導率を測定する。

注（5） 試料溶液の量は測定値が変化しない程度に十分にとる必要がある。

参考文献

1） JIS K 0130：電気伝導率測定方法通則 (2008)

（5） 電気伝導率試験法フローシート 肥料の電気伝導率試験法のフローシートを次に示す。

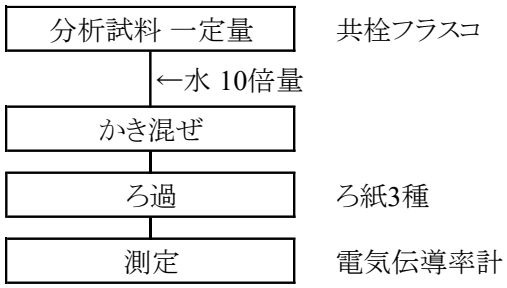


図　肥料の電気伝導率試験法フローシート

3.5 粒度

3.5.a 乾式ふるい分け試験法

(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 A(Def-M)であり、その記号は 3.5.a-2017 又は P-size.a-1 とする。

乾式のふるい分けにより、固形肥料の粒径分布を測定する。

(2) 器具 器具は、次のとおりとする。

a) **ふるい**: JIS Z 8801 に規定する試験用ふるい。

b) **目詰まり除去ブラシ**: 目開きに応じて、ふるい網面を損傷しないような適当な硬さのブラシ。

c) **ひょう量皿**: 試料 250 g 程度を入れることができる容器。予め質量を 0.1 g の桁まで測定しておく。

(3) 乾式ふるい分け操作 ふるい分けは、用いるふるいの目開きに応じ、JIS Z 8815 及び次のとおり行う。

(3.1) 1 mm を超え 4 mm 以下の場合

a) 受器の上に、目開きの大きいふるいが上段になるように重ねる。

b) 試験品を 0.1 g の桁まではかり、最上段のふるいに入れる。

c) 蓋をした後、重ねたふるいを両手で持ち、水平面内を一定方向に、毎分約 60 往復(振幅約 70 mm)で振動させる(1)。

d) 各ふるい上及びふるい下をひょう量皿に入れる (2)。

注(1) 必要に応じて、1 分間に約 3 回の円運動を加える。

(2) 網面の目詰まり粒子は、ふるいの裏面が上になるようにふるいを反転し、目詰まり除去ブラシを用いてはらい落とし、ふるい上とあわせる。

(3.2) 1 mm 以下の場合

a) 受器の上に、目開きの大きいふるいが上段になるように重ねる。

b) 試験品又は(**3.1**)**c**)のふるい下を 0.1 g の桁まではかり、最上段のふるいに入れる。

c) 蓋をした後、重ねたふるいを約 20 °傾斜するように片手で、又は腕をわん曲して支え、1 分間に約 120 回の割合で一方の手でふるい枠をたたく。

d) **c**)の間、1 分間に 4 回の割合でふるいを水平に置き、90 °回転させて、ふるい枠を 1 回～2 回強くたたく。

e) 各ふるい上及びふるい下(3)をひょう量皿に入れる (2)。

注(3) ふるい網の裏面に微粉が付着している場合は、目詰まり除去用ブラシで静かに裏面から払い落とし、ふるい下とあわせる。

(4) 粒度分布の測定 分析試料中の粒度分布の算出は次のとおり行う。

a) 各ふるい上及びふるい下の質量を 0.1 g の桁まで測定する。

b) ふるい上百分率及びふるい下百分率を次の式によって算出し、結果は小数点第 1 位に丸めて表示する。

c) 各ふるい上の質量と目開きが最も小さいふるいのふるい下の質量との合計が、(**3.1**)**b**)又は(**3.2**)**b**)で測定した試料の質量の±2 %の範囲であることを確認する。

ふるい上又はふるい下の質量百分率(%)(R)＝(A/T)×100

A: ふるい上又はふるい下の質量(g)

T: ふるい上及びふるい下の質量の合計(g)

参考文献

1) JIS Z 8815: ふるい分け試験方法通則 (1994)

2) JIS K 0069: 化学製品のふるい分け試験方法 (1992)

(**5**) **粒度試験法フローシート** 固形肥料の粒度試験法のフローシートを次に示す。

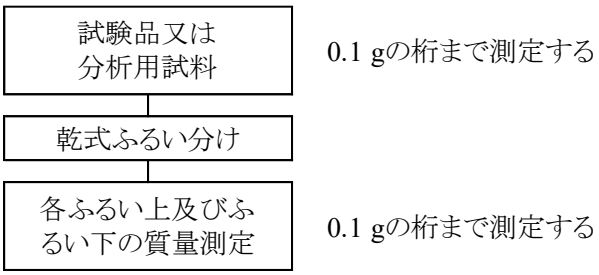


図　固形肥料の粒度試験法フローシート

3.6 油分

3.6.a ジエチルエーテル抽出－重量法

(1) 概要

この試験法は有機質肥料に適用する。この試験法の分類は Type A(Def-M)であり、その記号は 3.6.a-2017 又は Oil.a-1 とする。

ソックスレー抽出装置を用いて、分析試料をジエチルエーテルで抽出し、得られた抽出物を測定し、分析試料中の油分を求める。油分には、脂肪の他に脂溶性色素(カロチノイド、クロロフィル等)、ろう、遊離脂肪酸等が含まれる。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) ジエチルエーテル: JIS K 8103 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 乾燥器: 試験温度±2 ℃ に調節できるもの。

b) ソックスレー抽出装置: 共通すり合わせのソックスレー抽出器、冷却器及びひょう量瓶。(例 JIS R 3503 付図 71)

c) 水浴: 60 ℃ 程度に調節できるもの。

d) ひょう量瓶: ソックスレー抽出器に連結できる平底フラスコ。予め 100 ℃～105 ℃ の乾燥器で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。

e) 円筒ろ紙: セルロース製円筒ろ紙。例 外径 22 mm、内径 20 mm、全長 90 mm(1)。

備考 1. 試験法の妥当性確認手順(附属書 A)によって要求された精確さ(真度及び精度)等の規準に適合することが確認された装置を用いてもよい。

(4) 測定 測定は、次のとおり行う。

a) 分析試料 2 g～5 g を 1 mg の桁まではかりとり、円筒ろ紙に入れる。

b) 分析試料の上端に脱脂綿を軽く押さえるようにして入れ(2)、100 ℃～105 ℃ で 2 時間加熱する。

c) 加熱後、速やかに円筒ろ紙をデシケーターに移して放冷する。

d) 放冷後、ソックスレー抽出器に入れ、冷却器に連結する。

e) ジエチルエーテル適量(3)をひょう量瓶に入れ、ソックスレー抽出器に連結し、8 時間加温(4)して抽出する。

f) ジエチルエーテルを回収する(5)。

g) ソックスレー抽出器からひょう量瓶を外し、ジエチルエーテルを揮散させる(6)。

h) ひょう量瓶(7)を 100 ℃～105 ℃ で 3 時間加熱する。

i) 加熱後、速やかにひょう量瓶をデシケーターに移して放冷する。

j) 放冷後、ひょう量瓶をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。

k) 次の式によって油分を算出する。

$$油分(\%(質量分率)) = (B/A) \times 100$$

A: 採取した分析試料の質量(g)

B: ジエチルエーテル抽出物の質量(g)

注(**1**) ソックスレー抽出器の容量に応じて大きさを選択する。

(**2**) 分析試料の上部からの流出を防ぐため。

(**3**) ジエチルエーテル量はひょう量瓶の容量による。

(**4**) 1 時間に 16 回～20 回循環する程度の温度に調節する。(目安温度 60 ℃ 程度。)

(**5**) 円筒ろ紙を抜き取る。コック付きのソックスレー抽出器の場合はコックを開き回収する。

(**6**) ひょう量瓶を乾燥器に入れた際に、ジエチルエーテルが残留していると危険である。

(**7**) ひょう量瓶の外側にごみ、汚れ等が付着するおそれがあるのでガーゼ等で拭き取る。

参考文献

1) 日本油化学会: 基準油脂分析試験法 2003 年版, 1.5 油分 p.1~2, 財団法人日本油化学会, 東京 (2009)

2) 飼料分析基準研究会: 飼料分析法・解説 -2009- I, p.37~39, 独立行政法人農林水産消費安全技術センター, 埼玉 (2009)

(**5**) **油分試験法フローシート** 有機質肥料中の油分試験法のフローシートを次に示す。

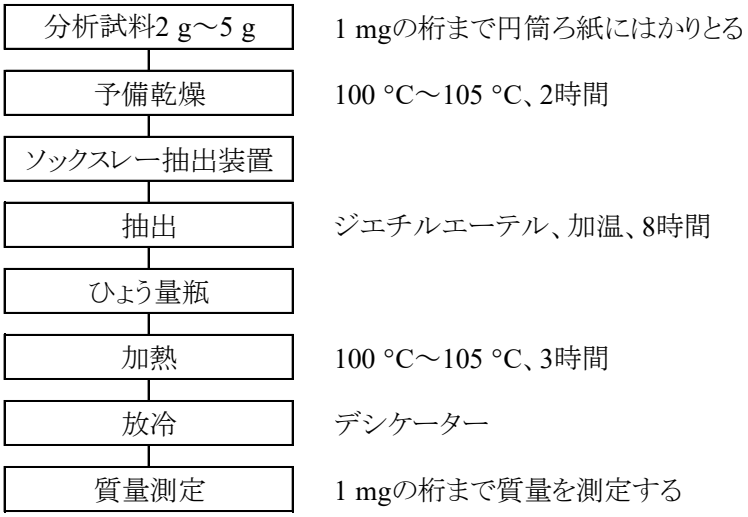


図　有機質肥料中の油分試験法フローシート

4. 主成分、保証成分等

4.1 窒素

4.1.1 窒素全量

4.1.1.a ケルダール法

(1) 概要

この試験法は硝酸性窒素を含まない肥料に適用する。この試験法の分類は Type C であり、その記号は 4.1.1.a -2017 又は T-N.a-1 とする。

分析試料に硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅(II)五水和物を加え、ケルダール法で前処理して窒素全量(T-N)をアンモニウムイオンにし、水酸化ナトリウム溶液を加えて水蒸気蒸留する。分離したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを 0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 8** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液(1): 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4 日間～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える(1)。この液一定量を三角フラスコ 200 mL～300 mL にとり、指示薬としてブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター(f_1)
$= (W_1 \times A \times 0.01/97.10) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$

W_1: 採取したアミド硫酸の質量(g)
A: アミド硫酸の純度(%(質量分率))
V_1: 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)
V_2: アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)
V_3: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)
C_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

b) 硫酸: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 0.25 mol/L 硫酸(1): 硫酸約 14 mL を予め水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

標定: 0.25 mol/L 硫酸一定量(2)を三角フラスコ 200 mL～300 mL にとり、メチルレッド－メチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色(3)になるまで滴定する。次の式(1)によって 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

を算出する。又は、次の式(2)によって 0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)

$= V_4/V_5$ ・・・・・ (1)

0.25 mol/L 硫酸のファクター(f_2)

$= (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2)$ ・・・・・ (2)

V_4: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_5: 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

C_2: 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

d) ほう酸溶液(40 g/L): JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。

e) 分解促進剤(4): JIS K 8962 に規定する硫酸カリウムと JIS K 8983 に規定する硫酸銅(II)五水和物(5)を 9 対 1 の割合で混合する。

f) 水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)(1): JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g～250 g を水に溶かして 500 mL とする。

g) ブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8842 に規定するブロモチモールブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。

h) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

i) メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8897 に規定するメチレンブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

j) メチルレッド－メチレンブルー混合溶液: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)1 容量を加える。

k) ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL): JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

l) メチルレッド－ブロムクレゾールグリーン混合溶液: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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) 5 mL～10 mL

(3) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

(4) 錠剤が市販されている。

(5) 必要に応じて粉末にする。

備考 1. (2)**a**)の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. (2)**c**)の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(**3**) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) **水蒸気蒸留装置**

b) **分解フラスコ**: ケルダールフラスコ

c) **蒸留フラスコ**: 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

(**4**) **試験操作**

(**4.1**) **ケルダール分解** 分解は、次のとおり行う。

a) 分析試料 0.5 g～5 g を 1 mg の桁まではかりとり、300 mL～500 mL 分解フラスコに入れる。

b) 分解促進剤 5 g～10 g を加え、更に硫酸 20 mL～40 mL を加えて振り混ぜ(6)、穏やかに加熱する。

c) 泡が生じなくなってから硫酸の白煙が発生するまで加熱する。

d) 有機物が完全に分解するまで強熱する(7)。

e) 放冷後、少量の水を加えて良く振り混ぜ、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れ(8)、更に振り混ぜる。

f) 冷却した後、標線まで水を加え、分解液とする。

注(**6**) 一夜放置するとよい。

(**7**) 溶液の色が変化しなくなってから、更に 2 時間以上加熱する。

(**8**) 測定で試料溶液を全量使用する場合は、全量フラスコに移し入れる操作は必要ない。

備考 3. (**4.1**)の操作で得た分解溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

備考 4. 難分解性アミノ酸を含む魚粉等の場合は、分析試料 0.5 g～1 g、分解促進剤 10 g 及び硫酸 30 mL～40 mL とする。

備考 5. 石灰窒素の場合は、(**4.1**)**b**)の操作の前に、少量の水を入れて潤す。硫酸を加えた際、発泡するので注意する。

(**4.2**) **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

a) 0.25 mol/L 硫酸の一定量(9)を受器(10)にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液(40 g/L)の一定量(9)を受器(10)にとり、メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。

b) 分解液の一定量を 300 mL 蒸留フラスコにとり、水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)適量(11)を加え、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に速やかに連結する。

c) 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min～7 mL/min で蒸留を行う。

d) 120 mL～160 mL が留出したら蒸留を止める。

e) 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

注(**9**) 5 mL～20 mL

(**10**) 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液(40 g/L)に浸せる 200

mL～300 mL 三角フラスコ又はビーカーを用いる。

（**11**） 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。青色が生ずる。

（**4.3**） **測定** 測定は、次のとおり行う。

（**4.3.1**） （**4.2**）で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

a） 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色(3)になるまで滴定する。

b） 次の式によって分析試料中の窒素全量（T-N）を算出する。

分析試料中の窒素全量（T-N）（%（質量分率））

$= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (14.01/W_3) \times (100/1000)$

$= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (1.401/W_3)$

B： 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V_6： （**4.2**）**a**）において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量（mL）

V_7： 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量（mL）

C_1： 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度（mol/L）

f_1： 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_8： （**4.1**）**f**）における分解液の定容量（mL）

V_9： （**4.2**）**b**）において蒸留に供した分解液の分取量（mL）

W_3： 分析試料の質量（g）

（**4.3.2**） （**4.2**）でほう酸溶液（40 g/L）を用いた場合

a） 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色(12)になるまで滴定する。

b） 次の式によって分析試料中の窒素全量（T-N）を算出する。

分析試料中の窒素全量（T-N）（%（質量分率））

$= V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (14.01/W_2) \times (100/1000)$

$= V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (2.802/W_2)$

V_{10}： 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量（mL）

C_2： 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度（0.25 mol/L）

f_2： 0.25 mol/L 硫酸のファクター

V_{11}： （**4.1**）**f**）における分解液の定容量（mL）

V_{12}： （**4.2**）**b**）において蒸留に供した分解液の分取量（mL）

W_2： 分析試料の質量（g）

注（**12**） 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 6. 自動滴定装置を用いて（**2**）**a**）**標定**、（**2**）**c**）**標定**及び（**4.3**）の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び

操作方法による。

備考 7. (**4**)の試験操作に代えて自動窒素測定装置(ケルダール分解方式)を用いて分析試料中の窒素量を測定することができる。装置のプログラム及びパラメーターの設定並びに容器等は、使用する自動窒素測定装置の仕様及び操作方法による。ただし、予め硝酸性窒素を含まない肥料を用いて(**4**)の試験操作との比較試験を行い、窒素全量の定量値に差がないことを確認する。

備考 8. 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、窒素全量(T-N)として 10 %(質量分率)～20 %(質量分率)及び 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 98.5 %～100.6 %及び 97.1 %～99.2 %であった。

肥料認証標準物質値付けのための共同試験成績(ケルダール法の報告値に限る)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 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.09 %(質量分率)及び液状肥料で 0.02 %(質量分率)程度と推定された。

表1　肥料認証標準物質の窒素全量の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準物質の名称	試験室数[1)]	平均値[2)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	$s_{I(T)}$[6)] (%)[3)]	$RSD_{I(T)}$[7)] (%)	s_R[8)] (%)[3)]	RSD_R[9)] (%)
FAMIC-A-10	8(1)	14.68	0.07	0.5	0.07	0.5	0.13	0.9

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×試験日数(2)×併行試験数(3))
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
8) 室間再現標準偏差
9) 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.27~31, 養賢堂, 東京 (1988)

2) 飼料分析基準研究会: 飼料分析法・解説 -2009- I, p.28~33, 独立行政法人農林水産消費安全技術センター, 埼玉 (2009)

3) 久保田貴志, 押田智子, 矢内こずえ, 井上 譲, 松井精司, 松本孝春, 石黒瑛一, 安井明美: ケルダール法における魚粉中の全窒素測定条件の検討及び燃焼法との比較, 分析化学, **60**, 67~74 (2011)

4) 加藤公栄, 千田正樹, 渡部絵里菜: 窒素全量試験法の性能調査 －ケルダール法－, 肥料研究報告, **5**, 156~166 (2012)

(5) 窒素全量試験法フローシート 肥料中の窒素全量試験法のフローシートを次に示す。

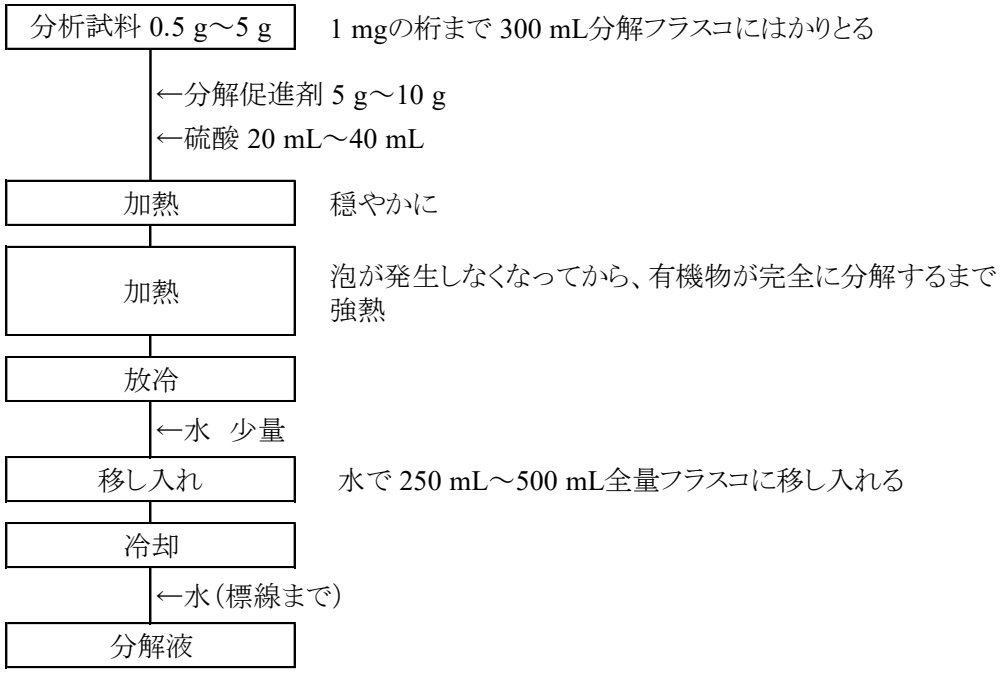


図1 肥料中の窒素全量試験法フローシート(ケルダール分解操作)

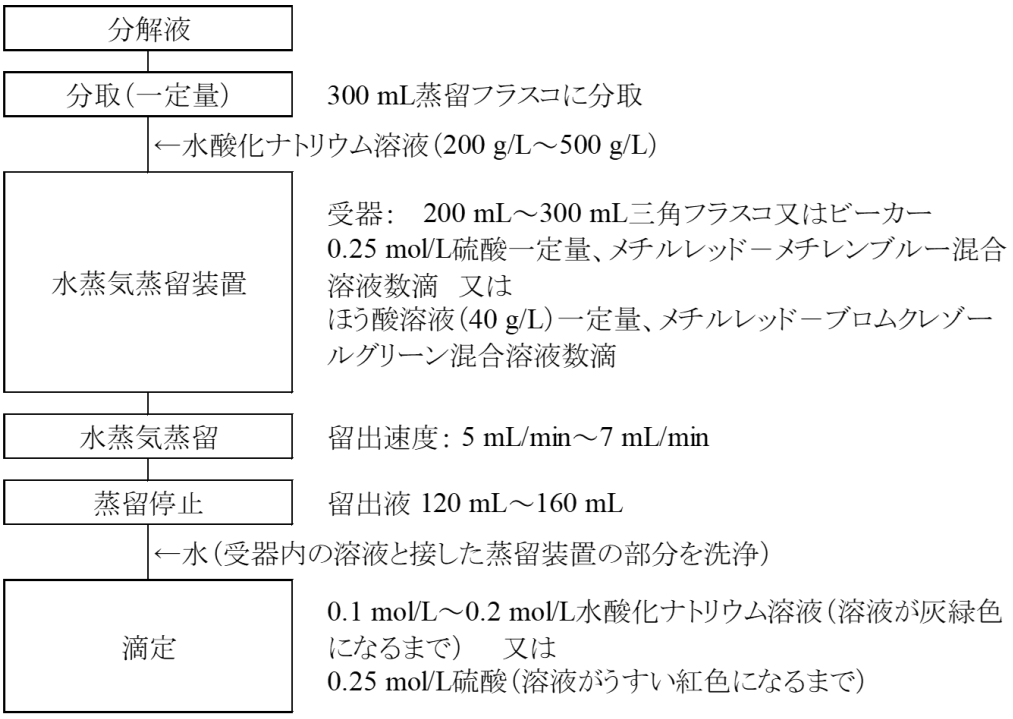


図2 肥料中の窒素全量試験法フローシート(蒸留及び測定操作)

4.1.1 窒素全量

4.1.1.b 燃焼法

(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 B であり、その記号は 4.1.1.b-2017 又は T-N.b-1 とする。

燃焼法全窒素測定装置を用いて分析試料中の窒素化合物を熱分解して窒素ガス及び窒素酸化物ガスを発生させ、窒素酸化物のガスを窒素に還元し、窒素ガスの合量を熱伝導度検出器で測定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。この試験法は、改良デュマ法とも呼ばれている。なお、この試験法の性能は**備考 4** に示す。

(2) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) 燃焼法全窒素測定装置: 燃焼法(改良デュマ法)の原理に基づいて構成された全窒素測定装置。

1) 燃焼法全窒素測定装置を作動[1]し、安定した指示値が得られるように調整する。

① 燃焼ガス: 純度 99.99 %(体積分率)以上の酸素

② キャリヤーガス: 純度 99.99 %(体積分率)以上の機器メーカーが推奨するガス(例としてヘリウム、アルゴン等)

(3) 測定 測定は、次のとおり行う。

a) 燃焼法全窒素測定装置の測定条件 全窒素測定装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

燃焼温度: 870 °C 以上

b) 検量線の作成

1) 燃焼法全窒素測定装置を作動[1]し、安定した指示値が得られるように調整する。

2) 検量線用標準品[2]の一定量を 0.1 mg の桁まで燃焼用容器にはかりとる。

3) 燃焼用容器を燃焼法全窒素測定装置に挿入し、指示値を読み取る。

4) 別の空試験用の燃焼用容器について、**3)**の操作を行い、指示値を読み取る。

5) 検量線用標準品及び検量線用空試験の窒素量と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

1) 分析試料の一定量[3]を 0.1 mg の桁まで燃焼用容器にはかりとる。

2) 分析試料の入った燃焼用容器を燃焼法全窒素測定装置に挿入し、指示値を読み取る。

3) 検量線から窒素量を求め、分析試料中の窒素全量を算出する。

注(1) 装置のプログラム及びパラメーターの設定は、使用する燃焼法全窒素測定装置の仕様及び操作方法による。

(2) 検量線用標準品: 使用する燃焼法全窒素測定装置で推奨する純度の試薬(例: DL-アスパラギン酸(純度 99 %(質量分率)以上)、EDTA(純度 99 %(質量分率)以上)、馬尿酸(純度 98 %(質量分率)以上))

(3) 採取量は表 1 のとおりである。なお、分析用試料中の窒素全量の推定量及び燃焼法全窒素測定装置の窒素全量の測定範囲を考慮して分析試料の採取量をきめる。

備考 1. 分析試料は、**2.3.3 粉砕**の(**3.1**)の操作において目開き 500 μm のふるいを全量通過するまで粉砕機で粉砕して調製した分析用試料又は **2.3.3 粉砕**の**備考 1** により調製した分析用試料から採取する。

表1　分析試料採取量

肥料の種類	採取量（g）
複合肥料及び指定配合肥料	0.02～0.5
有機質肥料、たい肥	0.05～0.5
汚泥肥料	0.05～0.5

備考 2. 化成肥料、指定配合肥料及び石灰窒素は、りん酸（P_2O_5）、アルカリ金属（Na、K）、アルカリ土類金属（Ca、Mg）等の含有量が高く、充填剤の汚染や石英製部品等の損傷をまねく可能性がある。これらの影響を防ぐために、分析試料を完全に覆い隠すように酸化タングステン（元素測定用試薬又は熱処理を行った試薬）を添加するとよい。

備考 3. 複合肥料、指定配合肥料等有機化合物の含有量が少なく燃焼効率の低い試料を測定する場合は、燃焼効率を上げるために炭素を添加する必要がある。そのため、スクロースを 0.3 g 程度分析試料に添加するとよい。なお、使用するスクロースは分析試料の窒素全量の測定値に影響しない窒素含有量であることを予め確認すること。

備考 4. 真度の評価のため、汚泥肥料、有機質肥料等及び無機質肥料等を用いて燃焼法の測定値及びケルダール法の測定値を比較した結果を表 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解析結果を表 3 に示す。

なお、この試験法の定量下限は液状家庭園芸用肥料で 0.01 %（質量分率）程度、その他の肥料で 0.05 %（質量分率）程度と推定された。

表2　方法間の比較試験成績の解析結果

測定値の記号		試料		y_i～y_kの	回帰係数		相関
ケルダール法[1]	燃焼法[2]	種類	試料数	範囲	($y = a + bx$)		係数
				(%)[3]	a	b	r
x_i	y_i	汚泥肥料[4]	81	0.31～8.35	-0.006	1.018	0.999
x_j	y_j	有機質肥料等[5]	31	1.10～12.90	0.009	1.012	1.000
x_k	y_k	無機質肥料等[6]	36	0.60～46.35	0.000	1.004	1.000

1） 4.1.1.a ケルダール法

2） 4.1.1.b 燃焼法

3） 質量分率

4） 下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、焼成汚泥肥料、汚泥発酵肥料

5） 魚かす粉末、副産植物質肥料、堆肥、甲殻類質肥料粉末、なたね油かす及びその粉末 ほか

6） 窒素質肥料、化成肥料、配合肥料、液状肥料 ほか

表3 窒素全量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] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (%)[3]	RSD_R[7] (%)
化成肥料(硝酸性窒素含有)	11(1)	9.32	0.07	0.8	0.25	2.7
化成肥料(尿素含有)	11(1)	18.34	0.06	0.3	0.45	2.5
指定配合肥料(有機質肥料含有)	12(0)	14.06	0.12	0.9	0.42	3.0
石灰窒素	8(4)	19.96	0.07	0.4	0.17	0.8
魚かす粉末	10(2)	8.34	0.04	0.4	0.10	1.3
蒸製毛粉	11(1)	13.42	0.10	0.7	0.26	2.0
なたね油かす及びその粉末	11(1)	6.21	0.07	1.1	0.25	4.0
汚泥発酵肥料A	13(0)	6.20	0.02	0.3	0.09	1.4
汚泥発酵肥料B	12(1)	2.36	0.01	0.6	0.04	1.8
し尿汚泥肥料	11(2)	4.44	0.02	0.4	0.06	1.3
工業汚泥肥料	11(2)	8.06	0.03	0.4	0.07	0.9
焼成汚泥肥料	13(0)	0.80	0.02	2.8	0.03	4.3

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) 相澤真理子, 杉村 靖, 高橋雄一, 大木 純, 福地幸夫, 白井裕治, 引地典雄: 燃焼法による汚泥肥料中の窒素全量測定 －燃焼法全窒素測定装置の適用－, 肥料研究報告, **1**, 12~17 (2008)

2) 相澤真理子, 白井裕治: 燃焼法による汚泥肥料中の窒素全量測定 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **1**, 18~24 (2008)

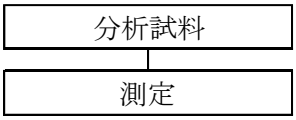
3) 相澤真理子, 白井裕治: 燃焼法による有機質肥料中の窒素全量測定 －適用範囲拡大－, 肥料研究報告, **2**, 6~11 (2009)

4) 相澤真理子, 白井裕治: 燃焼法による無機質肥料中の窒素全量測定 －適用範囲拡大－, 肥料研究報告, **3**, 1~10 (2010)

5) 相澤真理子, 関根優子, 白井裕治: 燃焼法による肥料中の窒素全量測定 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **3**, 11~18 (2010)

6) 内山一美, 前橋良夫: 役に立つ有機微量元素分析, p.99, みみずく舎, 東京 (2008)

(**4**) **窒素全量試験法フローシート** 肥料中の窒素全量試験法のフローシートを次に示す。

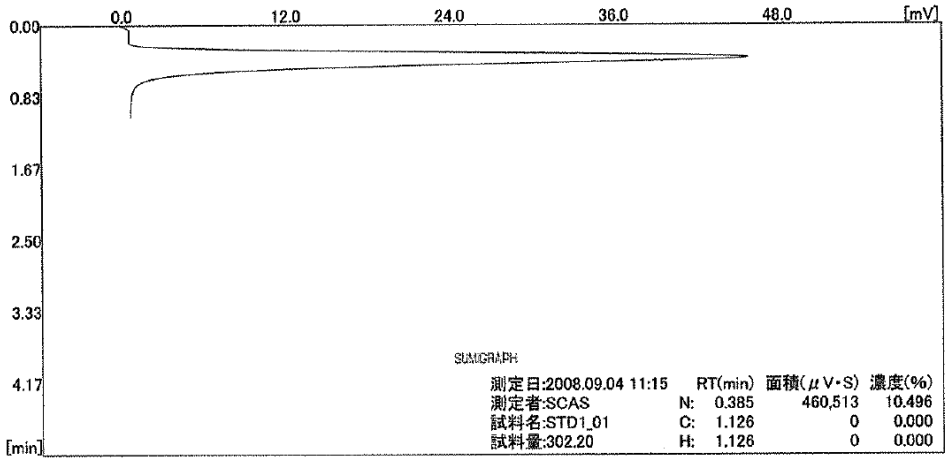


燃焼用容器に0.1 mgの桁まではかりとる

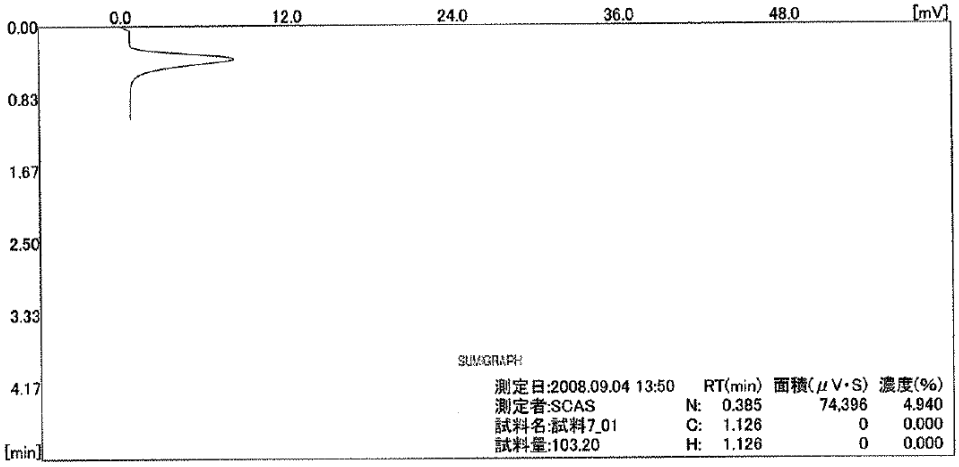
燃焼法全窒素測定装置

図 燃焼法による肥料中の窒素全量試験法フローシート

参考 検量線用標準品及び分析試料のクロマトグラムを次に示す。



1） 検量線用標準品（DL-アスパラギン酸）



2） 分析試料（汚泥肥料）

参考図 窒素全量のクロマトグラム

燃焼法全窒素測定装置の測定条件

燃焼ガス： 高純度酸素、純度 99.9999 %（体積分率）以上、流量 200 mL/min

キャリヤーガス： 高純度ヘリウム、純度 99.9999 %（体積分率）以上、流量 80 mL/min

分離カラム： シリカゲル系ステンレスカラム（1 m）

検出部： 熱伝導度検出器（TCD）

測定サイクル： パージ時間 60 秒、循環燃焼時間 200 秒、計測時間 100 秒

検出器電流値： 160 mA

温度条件： 反応炉温度： 870 °C

還元炉温度： 600 °C

カラム槽温度： 70 °C

検出器温度： 100 °C

4.1.1 窒素全量

4.1.1.c デバルダ合金ーケルダール法

(1) 概要

この試験法は硝酸性窒素(N-N)を含み、窒素全量を保証する肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.1.1.c -2017 又は T-N.c-1 とする。

塩酸(1+1)及び塩化すず(II)二水和物を分析試料に加え、更にデバルダ合金を加え、硝酸性窒素(N-N)を還元した後、硫酸(1+1)を加えてケルダール法で前処理して窒素全量(T-N)をアンモニウムイオンにし、水酸化ナトリウム溶液を加えて水蒸気蒸留する。分離したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを 0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液(1): 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4 日間～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える(1)。この液一定量を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1\ \text{mol/L}\sim0.2\ \text{mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) = (W_1 \times A \times 0.01/97.10) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$$

W_1: 採取したアミド硫酸の質量(g)

A: アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1: 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2: アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

b) 硫酸: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 0.25 mol/L 硫酸(1): 硫酸約 14 mL を予め水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

標定: 0.25 mol/L 硫酸一定量(2)を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色(3)になるまで滴定する。次の式(1)によって 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量を算出する。又は、次の式(2)によって 0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)

$= V_4/V_5$ ····· (1)

0.25 mol/L 硫酸のファクター(f_2)

$= (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2)$ ····· (2)

V_4: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_5: 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

C_2: 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

d) ほう酸溶液(40 g/L): JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。

e) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

f) 塩化すず(II)二水和物: JIS K 8136 に規定する特級、水銀分析用又は同等の品質の試薬。

g) デバルダ合金: JIS K 8653 に規定する窒素分析用又は同等の品質の試薬。

h) 水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)(1): JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g～250 g を水に溶かして 500 mL とする。

i) ブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8842 に規定するブロモチモールブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。

j) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

k) メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8897 に規定するメチレンブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

l) メチルレッド－メチレンブルー混合溶液: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)1 容量を加える。

m) ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL): JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

n) メチルレッド－ブロムクレゾールグリーン混合溶液: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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) 5 mL～10 mL

(3) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 水蒸気蒸留装置

b) 分解フラスコ: ケルダールフラスコ

c) 蒸留フラスコ: 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

備考 1. (**2**)**a**)の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. (**2**)**c**)の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(**4**) **試験操作**

(**4.1**) **還元及びケルダール分解** 還元及び分解は、次のとおり行う。

a) 分析試料 0.5 g～1 g(N-N 50 mg 相当量以下)を 1 mg の桁まではかりとり、300 mL～500 mL 分解フラスコに入れる(4)。

b) 塩酸(1+1)60 mL 及び塩化すず(II)二水和物 2 g を加えて振り混ぜ、約 20 分間放置する。

c) デバルダ合金 3.5 g を加え、ときどき振り混ぜながら約 40 分間放置する。

d) 硫酸(1+1)70 mL 及び必要に応じて沸騰石 1 個を加え弱火で加熱する(5)。

e) 硫酸の白煙が発生し始めたら、徐々に加熱を強め、更に約 90 分間加熱する。

f) 放冷後、水 100 mL～200 mL を加えて良く振り混ぜ、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れ、更に振りまぜる(6)。

g) 冷却した後、標線まで水を加え、分解液とする。

注(**4**) 直接蒸留する場合は水蒸気蒸留装置に連結できる 500 mL ケルダールフラスコがよい。

(**5**) 泡の発生が強くなり過ぎるときは、いったん加熱を止める。

(**6**) 測定で試料溶液を全量使用する場合は、定容する必要はない。

(**4.2**) **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

a) 0.25 mol/L 硫酸の一定量(7)を受器(8)にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液(40 g/L)の一定量(7)を受器(8)にとり、メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。

b) 分解液の一定量を 300 mL 蒸留フラスコにとり、水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)適量(9)を加え、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に連結する。

c) 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min～7 mL/min で蒸留を行う。

d) 120 mL～160 mL が留出したら蒸留を止める。

e) 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

注(**7**) 5 mL～20 mL

(**8**) 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液(40 g/L)に浸せる 200 mL～300 mL 三角フラスコ又はビーカーを用いる。

(**9**) 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。青色が生ずる。

(**4.3**) **測定** 測定は、次のとおり行う。

(**4.3.1**) (**4.2**)で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

a) 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色(3)になるまで滴定する。

b） 次の式によって分析試料中の窒素全量（T-N）を算出する。

分析試料中の窒素全量（T-N）（%（質量分率））

$= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (14.01/W_2) \times (100/1000)$

$= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (1.401/W_2)$

B： 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V_6： （**4.2**）**a**）において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量（mL）

V_7： 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量（mL）

C_1： 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度（mol/L）

f_1： 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_8： （**4.1**）**g**）における分解液の定容量（mL）

V_9： （**4.2**）**b**）において蒸留に供した分解液の分取量（mL）

W_2： 分析試料の質量（g）

（**4.3.2**） （**4.2**）でほう酸溶液（40 g/L）を用いた場合

a） 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色[(10)]になるまで滴定する。

b） 次の式によって分析試料中の窒素全量（T-N）を算出する。

分析試料中の窒素全量（T-N）（%（質量分率））

$= V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (14.01/W_3) \times (100/1000)$

$= V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (2.802/W_3)$

V_{10}： 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量（mL）

C_2： 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度（0.25 mol/L）

f_2： 0.25 mol/L 硫酸のファクター

V_{11}： （**4.1**）**g**）における分解液の定容量（mL）

V_{12}： （**4.2**）**b**）において蒸留に供した分解液の分取量（mL）

W_3： 分析試料の質量（g）

注（**10**） 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 3. 自動滴定装置を用いて（**2**）**a**）**標定**、（**2**）**c**）**標定**及び（**4.3**）の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

参考文献

1） 越野正義： 第二改訂詳解肥料分析法, p.31~33, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) 窒素全量試験法フローシート 肥料中の窒素全量試験法のフローシートを次に示す。

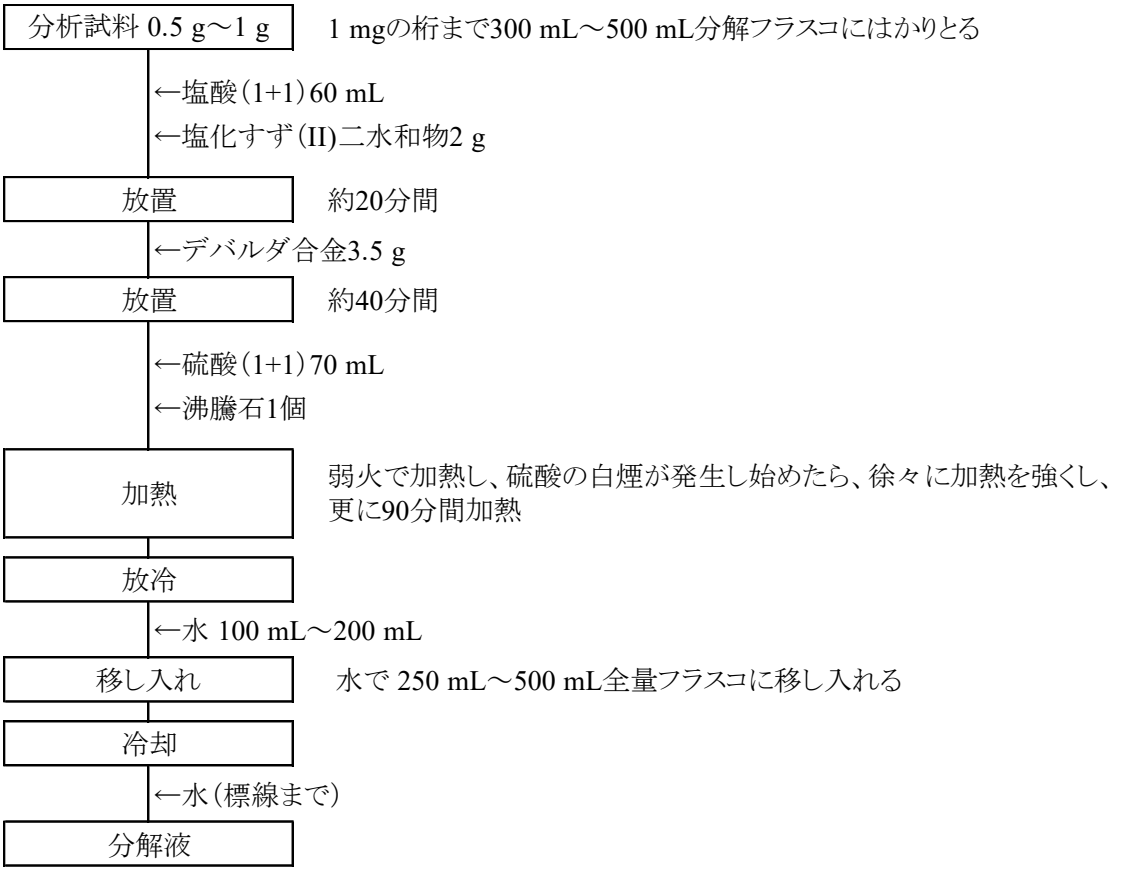


図1　肥料中の窒素全量試験法フローシート(還元及びケルダール分解操作)

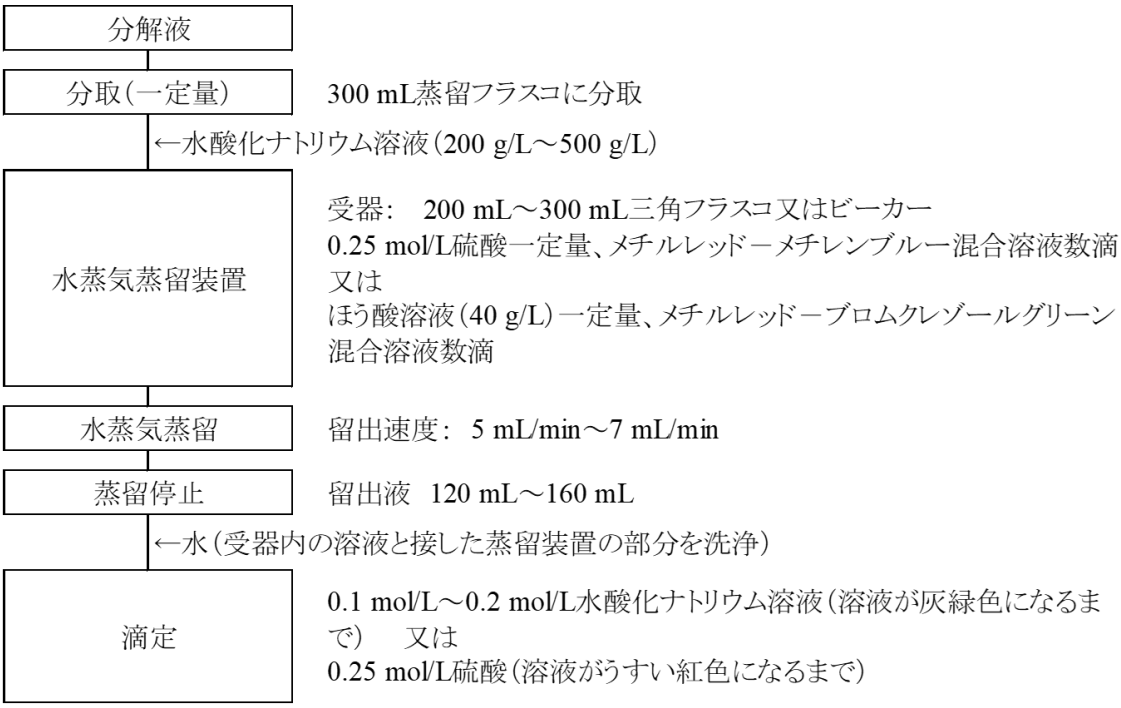


図2　肥料中の窒素全量試験法フローシート(蒸留及び測定操作)

4.1.1 窒素全量

4.1.1.d 還元鉄ーケルダール法

(1) 概要

この試験法は硝酸性窒素(N-N)を含み、窒素全量を保証する肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.1.1.d -2017 又は T-N.d-1 とする。

水、還元鉄及び硫酸(1+1)を分析試料に加え、硝酸性窒素(N-N)を還元し、低温で加熱した後、硫酸を加えてケルダール法で前処理して全窒素(T-N)をアンモニウムイオンにし、水酸化ナトリウム溶液を加えて水蒸気蒸留する。分離したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを 0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、分析試料中の全窒素(T-N)を求める。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液(1): 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4 日間～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える(1)。この液一定量を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター(f_1)

$= (W_1 \times A \times 0.01/97.10) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$

W_1: 採取したアミド硫酸の質量(g)

A: アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1: 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2: アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

b) 硫酸: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 0.25 mol/L 硫酸(1): 硫酸約 14 mL を予め水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

標定: 0.25 mol/L 硫酸一定量(2)を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色(3)になるまで滴定する。次の式(1)によって 0.25 mol/L 硫酸 1mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量を算出する。又は、次の式(2)によって 0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)

$= V_4/V_5$ ····· (1)

0.25 mol/L 硫酸のファクター(f_2)

$= (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2)$ ····· (2)

V_4: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_5: 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

C_2: 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

d) ほう酸溶液(40 g/L): JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。

e) 還元鉄: 窒素含有量 0.005 %(質量分率)以下のもの。

f) 分解促進剤(4): JIS K 8962 に規定する硫酸カリウムと JIS K 8983 に規定する硫酸銅(II)五水和物(5)を 9 対 1 の割合で混合する。

g) 水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)(1): JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g～250 g を水に溶かして 500 mL とする。

h) ブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8842 に規定するブロモチモールブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。

i) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

j) メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8897 に規定するメチレンブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

k) メチルレッドーメチレンブルー混合溶液: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)1 容量を加える。

l) ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL): JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

m) メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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) 5 mL～10 mL

(3) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

(4) 錠剤が市販されている。

(5) 必要に応じて粉末にする。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) 水蒸気蒸留装置

b) 分解フラスコ: ケルダールフラスコ

c) 蒸留フラスコ: 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

備考 1. (**2**)**a**)の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. (**2**)**c**)の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(**4**) **試験操作**

(**4.1**) **還元及びケルダール分解** 還元及び分解は、次のとおり行う。

a) 分析試料 0.5 g～1 g を 1 mg の桁まではかりとり、300 mL～500 mL 分解フラスコに入れる。

b) 水 30 mL を加え、よく混合する。

c) 還元鉄 5 g 及び硫酸(1+1)30 mL を加え、直ちに長脚漏斗を分解フラスコに挿入し、流水下で容器の外部を冷やしながら静かに振り混ぜる(6)。

d) 約 5 分間放置し(7)、弱火で約 15 分間煮沸する。

e) 放冷後、分解促進剤 5 g～10 g、硫酸 30 mL 及び必要に応じて沸騰石 1 個を加え、水分が蒸発し、硫酸の白煙を発生するまで徐々に加熱する(8)。

f) 完全に分解するまで強熱する(9)。

g) 放冷後、少量の水を加えて良く振り混ぜ、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れ、更に振り混ぜる。

h) 冷却した後、標線まで水を加え、分解液とする。

注(**6**) 急激に反応させると発熱し、未反応の硝酸が揮散あるいは分解して窒素酸化物になるなどにより損失が生じやすい。慎重に手際よく操作すること。

(**7**) 激しい反応が収まるまで。

(**8**) 泡の発生が強くなりすぎるときは、いったん加熱を止める。

(**9**) 溶液の色が変化しなくなってから、更に 2 時間以上加熱する。

(**4.2**) **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

a) 0.25 mol/L 硫酸の一定量(10)を受器(11)にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液(40 g/L)の一定量(10)を受器(11)にとり、メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。

b) 分解液の一定量を 300 mL 蒸留フラスコにとり、水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)適量(12)を加え、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に連結する。

c) 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min～7 mL/min で蒸留を行う。

d) 120 mL～160 mL が留出したら蒸留を止める。

e) 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

注(**10**) 5 mL～20 mL

(**11**) 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液(40 g/L)に浸せる 200 mL～300 mL 三角フラスコ又はビーカーを用いる。

（**12**） 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。青色又は赤褐色が生ずる。

（**4.3**） **測定** 測定は、次のとおり行う。

（**4.3.1**） （**4.2**）で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

a） 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色(3)になるまで滴定する。

b） 次の式によって分析試料中の窒素全量（T-N）を算出する。

分析試料中の窒素全量（T-N）（%（質量分率））

$= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (14.01/W_2) \times (100/1000)$

$= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (1.401/W_2)$

B： 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V_6： （**4.2**）**a**）において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量（mL）

V_7： 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量（mL）

C_1： 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度（mol/L）

f_1： 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_8： （**4.1**）**h**）における分解液の定容量（mL）

V_9： （**4.2**）**b**）において蒸留に供した分解液の分取量（mL）

W_2： 分析試料の質量（g）

（**4.3.2**） （**4.2**）でほう酸溶液（40 g/L）を用いた場合

a） 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色(13)になるまで滴定する。

b） 次の式によって分析試料中の窒素全量（T-N）を算出する。

分析試料中の窒素全量（T-N）（%（質量分率））

$= V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (14.01/W_3) \times (100/1000)$

$= V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (2.802/W_3)$

V_{10}： 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量（mL）

C_2： 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度（0.25 mol/L）

f_2： 0.25 mol/L 硫酸のファクター

V_{11}： （**4.1**）**h**）における分解液の定容量（mL）

V_{12}： （**4.2**）**b**）において蒸留に供した分解液の分取量（mL）

W_3： 分析試料の質量（g）

注（**13**） 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 3. 自動滴定装置を用いて（**2**）**a**）**標定**、（**2**）**c**）**標定**及び（**4.3**）の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

参考文献

1） 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.33~34, 養賢堂, 東京 (1988)

（**5**） **窒素全量試験法フローシート** 肥料中の窒素全量試験法のフローシートを次に示す。

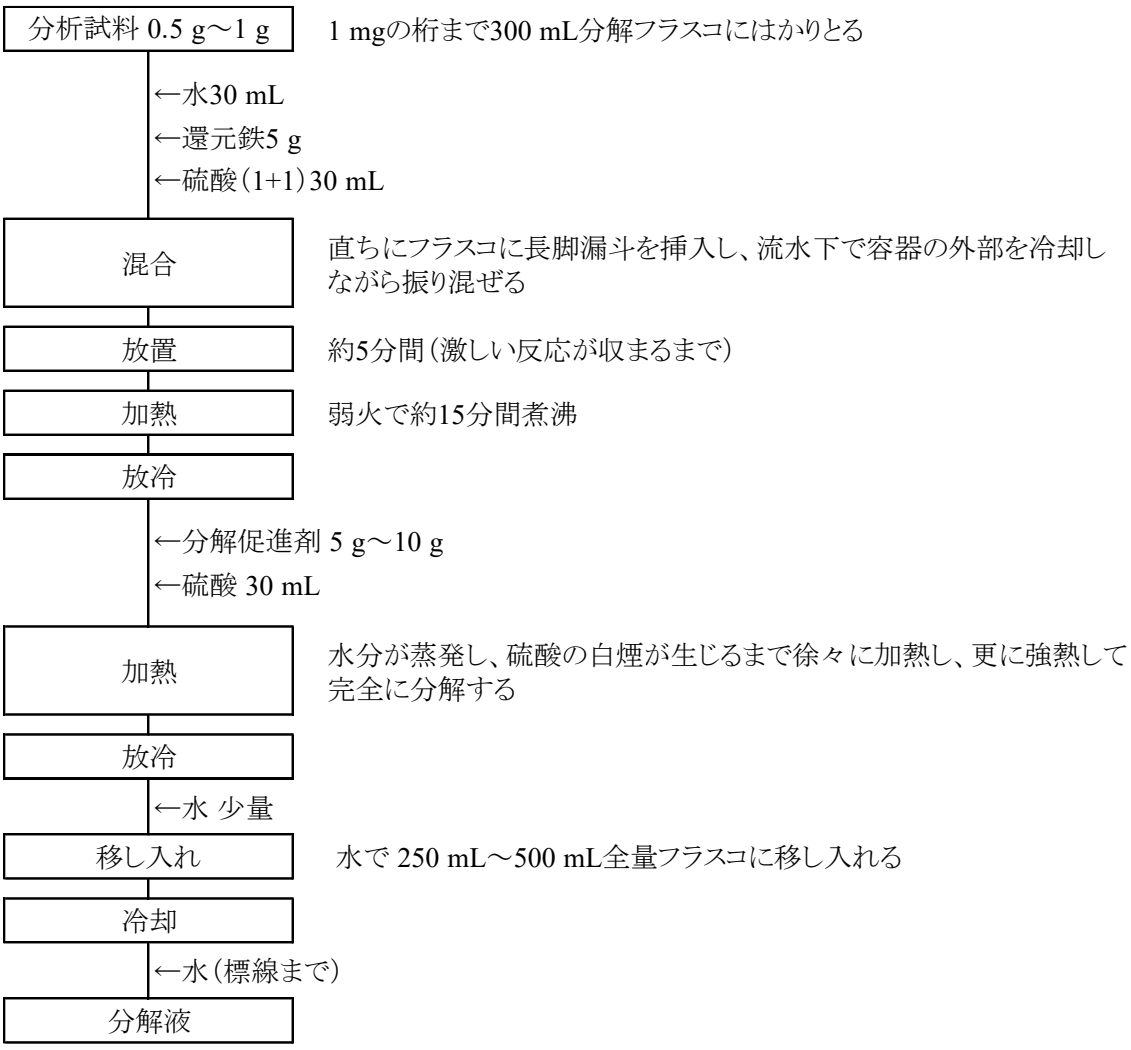


図1　肥料中の窒素全量試験法フローシート（還元及びケルダール分解操作）

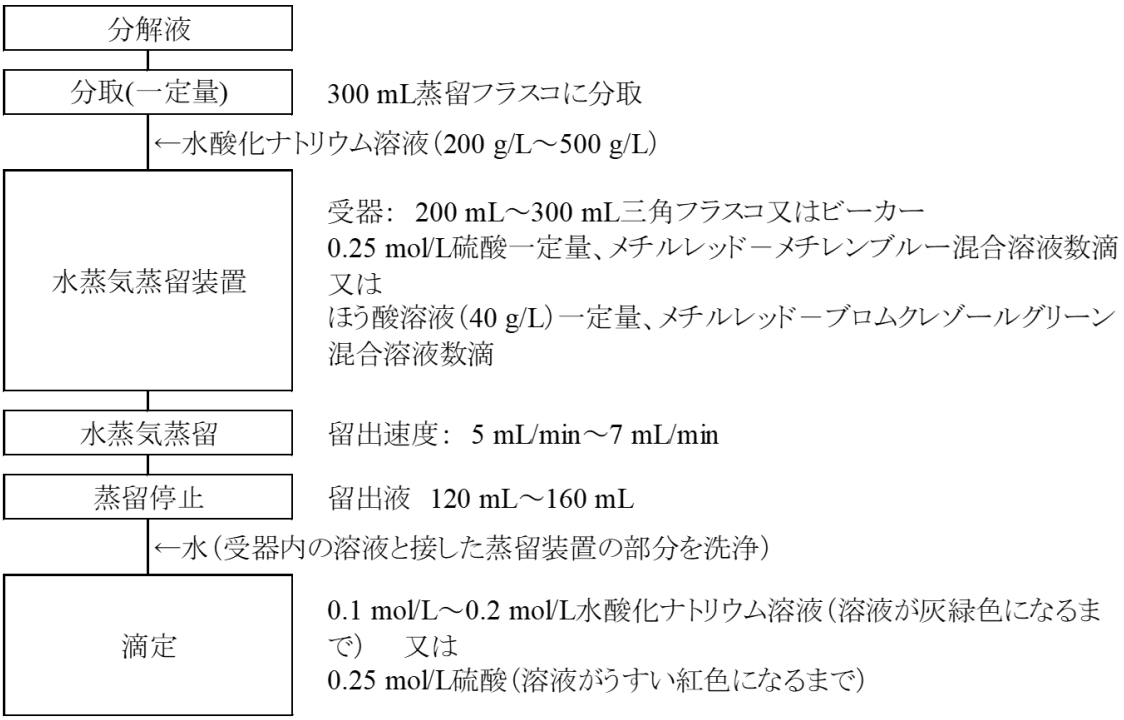


図2　肥料中の窒素全量試験法フローシート（蒸留及び測定操作）

4.1.1 窒素全量

4.1.1.e アンモニア性窒素及び硝酸性窒素による算出

(1) 概要

この試験法はアンモニア性窒素(A-N)及び硝酸性窒素(N-N)を含有し、窒素全量(T-N)を保証する肥料を含有しない肥料に適用することができる。この試験法の分類は Type A(Def-C)であり、その記号は 4.1.1.e-2017 又は T-N.e-1 とする。

4.1.2 で求めたアンモニア性窒素(A-N)を **4.1.3** で求めた硝酸性窒素(N-N)に加えて窒素全量(T-N)を算出する。

(2) 窒素全量の計算

a) 次の式によって分析用試料中の窒素全量(T-N)を算出する。

分析用試料中の窒素全量(T-N)(%(質量分率))
＝(A-N)＋(N-N)

A-N: **4.1.2** で求めた分析試料中のアンモニア性窒素(%(質量分率))(1)
N-N: **4.1.3** で求めた分析試料中の硝酸性窒素(%(質量分率))(1)

注(1) A-N 及び N-N は数値の丸めを実施しない生データを用いる。

4.1.2 アンモニア性窒素

4.1.2.a 蒸留法

(1) 概要

この試験法はアンモニウム塩を含む肥料に適用する。ただし、加熱により分解する石灰窒素等の化合物を含む肥料には適用できない場合がある。この試験法の分類はType Bであり、その記号は4.1.2.a-2026又はA-N.a-3とする。

試料溶液の調製方法は以下の方法があるが、前段の方法から推奨する。(1)分析試料を塩酸(1+23)で抽出した試料溶液に、更に酸化マグネシウム又は水酸化ナトリウム溶液を加えて溶液をアルカリ性にして水蒸気蒸留する。(2)分析試料又は懸濁液を蒸留フラスコにとり、以下(1)と同様に操作する。分離したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを 0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 8**～**備考 14** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液(1): 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4 日間～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える(1)。この液一定量を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター(f_1)

$= (W_1 \times A \times 0.01/97.10) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$

W_1: 採取したアミド硫酸の質量(g)

A: アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1: 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2: アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

b) 酸化マグネシウム: JIS K 8432 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 硫酸: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

e) 0.25 mol/L 硫酸(1): 硫酸約 14 mL を予め水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

標定: 0.25 mol/L 硫酸一定量(2)を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色(3)になるまで滴定する。次の式(1)によって 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量を算出する。又は、次の式(2)によって 0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)

$= V_4/V_5$ ····· (1)

0.25 mol/L 硫酸のファクター(f_2)

$= (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2)$ ····· (2)

V_4: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_5: 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

C_2: 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

f) ほう酸溶液(40 g/L): JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。

g) 水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)(1): JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g～250 g を水に溶かして 500 mL とする。

h) ブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8842 に規定するブロモチモールブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。

i) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

j) メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8897 に規定するメチレンブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

k) メチルレッドーメチレンブルー混合溶液: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)1 容量を加える。

l) ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL): JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

m) メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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) 5 mL～10 mL

(3) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

備考 1. (2)**a**)の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. (2)**e**)の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(**3**) **器具及び装置** 器具及び装置は、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 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) **水蒸気蒸留装置**

c) **蒸留フラスコ**: 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

(**4**) **試験操作**

(**4.1**) **試料溶液の調製** 試料溶液の調製は、次のとおり行う。

(**4.1.1**) **上下転倒式回転振り混ぜ機を用いて抽出操作を行う場合**

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) 塩酸(1+23)約 150 mL を加え、毎分 30 回転～40 回転で 30 分間振り混ぜる。

c) 標線まで水を加えて試料溶液とする。

(**4.1.2**) **垂直往復振り混ぜ機を用いて抽出操作を行う場合**

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) 塩酸(1+23)約 150 mL を加え、毎分 300 往復(振幅 40 mm)で 30 分間振り混ぜる。

c) 標線まで水を加えて試料溶液とする。

(**4.1.3**) **水を加える場合**(4)

a) 分析試料 0.25 g～2 g(6) (N として 20 mg～100 mg 相当量)を 1 mg の桁まではかりとり、300 mL～500 mL 蒸留フラスコに入れる。

b) 水約 25 mL を加え、試料溶液とする。

注(**4**) 一部の有機物を含まない複合肥料において、(**4.1.3**)及び**備考 3** により試料溶液を調製した場合の測定値が、**4.1.2.b** ホルムアルデヒド法で測定した値に対して低くなることが報告されている。そのような問題がない場合は(**4.1.3**)を用いてよい。

(**5**) 家庭園芸用肥料などで窒素含有量が低い場合は、分析試料の採取量を 5 g とする。

備考 3. 尿酸アンモニウム、腐植酸アンモニア等を含む場合又はりん酸塩、アンモニウム及びマグネシウムが同一肥料に混在する肥料以外の場合は、**4.2.4.a** の(**4.1.1.1**)**a**)～**c**)、**4.2.4.a** の(**4.1.1.2**)**a**)～**c**)又は **4.2.4.a** の(**4.1.2**)**a**)～**c**)の操作を実施し、懸濁液の一定量(N として 20 mg～100 mg 相当量)を 300 mL～500 mL 蒸留フラスコにとり、試料溶液とすることができる。

(**4.2**) **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

a) 0.25 mol/L 硫酸の一定量(6)を受器(7)にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液(40 g/L)の一定量(6)を受器(7)にとり、メチルレッドーブロム

クレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。

b） （**4.1.1**）又は（**4.1.2**）で調製した試料溶液の一定量（N として 20 mg～100 mg 相当量）を 300 mL 蒸留フラスコにとり、酸化マグネシウム 5 g 以上(8)を加え(9)この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に速やかに連結する。若しくは、（**4.1.3**）で調製した試料溶液の入った蒸留フラスコに酸化マグネシウム 2 g 以上(8)を加え(9)、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に速やかに連結する。

c） 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min～7 mL/min で蒸留を行う。

d） 120 mL～160 mL が留出したら蒸留を止める。

e） 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

注（**6**） 5 mL～20 mL

（**7**） 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液（40 g/L）に浸せる 200 mL～300 mL 三角フラスコ又はビーカーを用いる。

（**8**） 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。

（**9**） 発泡を防ぐため、必要に応じて少量のシリコーン油（2 mL～3 mL）を加える。

備考 4. 試料中に有機物又は尿素を含まない場合は酸化マグネシウムの代わりに水酸化ナトリウム溶液（200 g/L～500 g/L）適量(8)を加えてもよい。

備考 5. 蒸留初期にアンモニアが急速に流出することから、酸化マグネシウム又は水酸化ナトリウムを加えた蒸留フラスコは、速やかに水蒸気蒸留装置に連結してアンモニアの損失に注意すること。

（**4.3**） **測定** 測定は、次のとおり行う。

（**4.3.1**） （**4.2**）で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

（**4.3.1.1**） （**4.1.1**）又は（**4.1.2**）により試料溶液を調製した場合

a） 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色(4)になるまで滴定する。

b） 次の式によって分析試料中のアンモニア性窒素（A-N）を算出する。

分析試料中のアンモニア性窒素（A-N）（%（質量分率））

$$=(B\times V_8-V_9)\times C_1\times f_1\times(250/V_{10})\times(14.01/W_3)\times(100/1000)$$

$$=(B\times V_8-V_9)\times C_1\times f_1\times(250/V_{10})\times(1.401/W_3)$$

B： 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V_8： （4.2）a）において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量（mL）

V_9： 滴定に要した水酸化ナトリウム溶液の容量（mL）

C_1： 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度（mol/L）

f_1： 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_{10}： （**4.2**）**b**）において蒸留に供した試料溶液の分取量（mL）

W_3： 分析試料の質量（g）

（**4.3.1.2**） （**4.1.3**）により試料溶液を調製した場合

a） 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色(3)になるまで滴定する。

b） 次の式によって分析試料中のアンモニア性窒素（A-N）を算出する。

分析試料中のアンモニア性窒素（A-N）（%（質量分率））

$= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (14.01/W_2) \times (100/1000)$

$= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (1.401/W_2)$

B： 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V_6： （**4.2**）**a**）において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量（mL）

V_7： 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量（mL）

C_1： 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度（mol/L）

f_1： 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

W_2： 分析試料の質量（g）

（**4.3.2**） （**4.2**）でほう酸溶液（40 g/L）を用いた場合

（**4.3.2.1**） （**4.1.1**）又は（**4.1.2**）により試料溶液を調製した場合

a） 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色(10)になるまで滴定する。

b） 次の式によって分析試料中のアンモニア性窒素（A-N）を算出する。

分析試料中のアンモニア性窒素（A-N）（%（質量分率））

$= V_{12} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (250/V_{13}) \times (14.01/W_5) \times (100/1000)$

$= V_{12} \times C_2 \times f_2 \times (250/V_{13}) \times (2.802/W_5)$

V_{12}： 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量（mL）

C_2： 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度（0.25 mol/L）

f_2： 0.25 mol/L 硫酸のファクター

V_{13}： （**4.2**）**b**）において蒸留に供した試料溶液の分取量（mL）

W_5： 分析試料の質量（g）

（**4.3.2.2**） （**4.1.3**）により試料溶液を調製した場合

a） 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色(11)になるまで滴定する。

b） 次の式によって分析試料中のアンモニア性窒素（A-N）を算出する。

分析試料中のアンモニア性窒素（A-N）（%（質量分率））

$= V_{11} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (14.01/W_4) \times (100/1000)$

$= V_{11} \times C_2 \times f_2 \times (2.802/W_4)$

V_{11}： 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量（mL）

C_2： 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度（0.25 mol/L）

f_2： 0.25 mol/L 硫酸のファクター

W_4: 分析試料の質量(g)

注(10) 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 6. 酸化マグネシウムを用いることにより、抽出液中に炭酸塩に由来する二酸化炭素のために終点が見にくい場合は、蒸留終了後抽出液を 1 分間～2 分間煮沸し、冷却した後滴定するとよい。

備考 7. 自動滴定装置を用いて(**2**)**a**)**標定**、(**2**)**e**)**標定**及び(**4.3**)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

備考 8. 抽出操作(**4.1.3**)における真度の評価のため、調製試料(汚泥肥料を含まない固形肥料)を用いて回収試験を実施した結果、アンモニア性窒素(A-N)として 10 %(質量分率)～21 %(質量分率)及び 1 %(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.2 %～100.8 %及び 102.5 %であった。

備考 9. 抽出操作(**4.1.1**)及び抽出操作(**4.1.2**)における真度の評価のため、汚泥肥料を含まない固形肥料及び液状肥料(22 点)を用いて、上下転倒式回転振り混ぜ機を用いた抽出操作(**4.1.1**)による測定値(y_i: 0.27 %(質量分率)～21.34 %(質量分率))及び抽出操作(**4.1.3**)による測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=0.188+0.990x$ であり、その相関係数(r)は 0.998 であった。また、汚泥肥料を含まない固形肥料(13 点)を用いて、測定値(y_i)と **4.1.2.b** ホルムアルデヒド法による測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=-0.255+1.041x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。同じく、汚泥肥料を含まない固形肥料及び液状肥料(22 点)を用いて、垂直往復振り混ぜ機を用いて抽出操作(**4.1.2**)による測定値(y_i: 0.25 %(質量分率)～21.44 %(質量分率))及び抽出操作(**4.1.3**)による測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=0.193+0.990x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。また、汚泥肥料を含まない固形肥料(13 点)を用いて、測定値(y_i)と **4.1.2.b** ホルムアルデヒド法による測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=-0.220+1.039x$ であり、その相関係数(r)は 0.998 であった。

備考 10. 真度の評価のため、調製試料(汚泥肥料を含む固形肥料)を用いて回収試験を実施した結果、アンモニア性窒素(A-N)として 1 %(質量分率)～10 %(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 98.7 %～99.6 %であった。

備考 11. 抽出操作(**4.1.3**)における精度の評価のため、試験法の妥当性確認のために実施した共同試験の分析結果及び解析結果を表 1 に示す。さらに、肥料認証標準物質値付けのための共同試験の結果(蒸留法の報告値に限る)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。

備考 12. 抽出操作(**4.1.1**)及び抽出操作(**4.1.2**)における精度の評価のため、硫酸アンモニア、副産植物質肥料、化成肥料、りん酸マグネシウムアンモニウム、混合堆肥複合肥料、副産複合肥料及び汚泥発酵肥料を用いた日を変えての分析結果について、一元配置分散分析により解析し、併行精度及び中間精度を推定した結果を表 3 に示す。また、試験法の妥当性確認のための共同試験の分析結果及び解析結果を表 4 に示す。

備考 13. 精度評価のため、調製試料(汚泥肥料を含む固形肥料)(2 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 5 に示す。

備考 14. 抽出操作(**4.1.1**)における定量下限は、固形肥料で 0.07 %(質量分率)、汚泥肥料を含む固形肥料で 0.08 %(質量分率)及び液状肥料で 0.003 %(質量分率)程度であり、抽出操作(**4.1.2**)における定量下限は、固形肥料で 0.03 %(質量分率)及び液状肥料で 0.005 %(質量分率)程度であり、抽出操作(**4.1.3**)

における定量下限は、固形肥料で 0.1 %(質量分率)及び液状肥料で 0.01 %(質量分率)程度と推定された。

表1　アンモニア性窒素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] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (%)[3]	RSD_R[7] (%)
塩化アンモニア	12(0)	25.20	0.18	0.7	0.33	1.3
硫酸アンモニア	10(2)	21.03	0.04	0.2	0.16	0.7
化成肥料1	11(1)	5.55	0.05	1.0	0.09	1.7
化成肥料2	12(0)	4.14	0.10	2.4	0.13	3.2
化成肥料3	11(1)	1.94	0.04	2.2	0.05	2.3

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アンモニア性窒素値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準物質の名称	試験室数[1]	平均値[2] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	$s_{I(T)}$[6] (%)[3]	$RSD_{I(T)}$[7] (%)	s_R[8] (%)[3]	RSD_R[9] (%)
FAMIC-B-10	11(0)	8.38	0.09	1.0	0.11	1.3	0.15	1.8
FAMIC-B-14	15(1)	8.06	0.03	0.4	0.05	0.6	0.07	0.9

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×試験日数(2)×併行試験数(3))
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
8) 室間再現標準偏差
9) 室間再現相対標準偏差

表3　アンモニア性窒素の日を変えた試験成績の解析結果

抽出操作	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] (%)
上下転倒式回転振り混ぜ機	硫酸アンモニア	5	20.52	0.39	1.9	0.39	1.9
	化成肥料	5	8.85	0.05	0.5	0.06	0.7
	副産植物質肥料	5	0.53	0.01	1.4	0.02	4.3
垂直往復振とう機	硫酸アンモニア	5	20.79	0.15	0.7	0.15	0.7
	化成肥料	5	8.70	0.29	3.3	0.29	3.3
	副産植物質肥料	5	0.53	0.02	3.4	0.04	8.4

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4　アンモニア性窒素試験法(塩酸(1+23)による抽出)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] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (%)[3]	RSD_R[7] (%)
化成肥料 B	10(1)	2.04	0.04	1.9	0.07	3.3
りん酸マグネシウムアンモニウム	11(1)	5.36	0.08	1.4	0.09	1.7
化成肥料 A	11(1)	8.87	0.09	1.0	0.10	1.1
混合堆肥複合肥料	10(1)	11.70	0.06	0.5	0.12	1.0
混合窒素肥料	10(1)	19.96	0.11	0.5	0.20	1.0

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5　アンモニア性窒素の日を変えた試験[1]成績の解析結果(汚泥肥料を含む固形肥料)

試料名	日数[2] 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] (%)
調製試料1	5	4.91	0.03	0.6	0.06	1.2
調製試料2	5	1.00	0.01	1.0	0.01	1.5

1)　抽出操作(4.1.1)
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

参考文献

1)　越野正義:　第二改訂詳解肥料分析法, p.36~37, 養賢堂, 東京 (1988)

2)　加藤公栄, 千田正樹, 渡部絵里菜:　アンモニア性窒素試験法の性能調査　－蒸留法－, 肥料研究報告, **6**, 130~138 (2013)

3)　平田絵理香, 添田英雄, 吉村英美, 八木啓二:　窒素試験法の性能調査　－共同試験成績－, 肥料研究報告, **12**, 84~93 (2019)

4)　惠智正宏, 小林涼斗:　蒸留法におけるアンモニア性窒素の試料溶液の調製方法の改良, 肥料研究報告, **14**, 1~11(2021)

5)　惠智正宏:　アンモニア性窒素分析のための蒸留法の改良と性能評価(試験室間共同試験による妥当性確認), 日本土壌肥料学雑誌, **94**(5), 399~403(2023)

6)　奥西茉楠, 義本将之, 八木寿治, 増井亮太, 相良麻由, 青山恵介:　アンモニア性窒素, 硝酸性窒素, く溶性加里及び水溶性加里の分析法の適用範囲確認(菌体りん酸肥料等)　－単一試験室による妥当性確認－, 肥料研究報告, **19**, 1~18 (2026)

(5) アンモニア性窒素試験法フローシート　肥料中のアンモニア性窒素試験法のフローシートを次に示す。

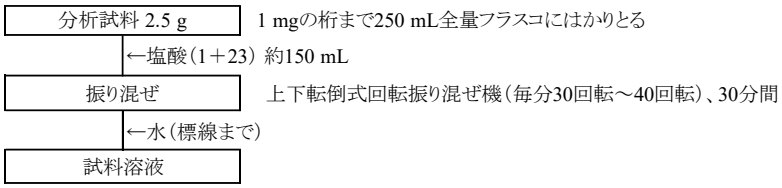


図1-1　肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

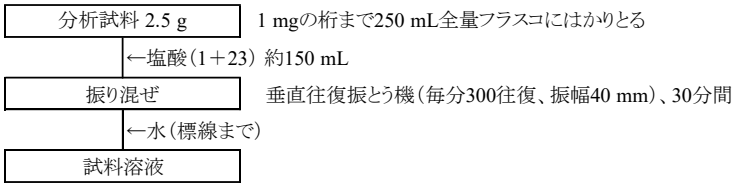


図1-2　肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

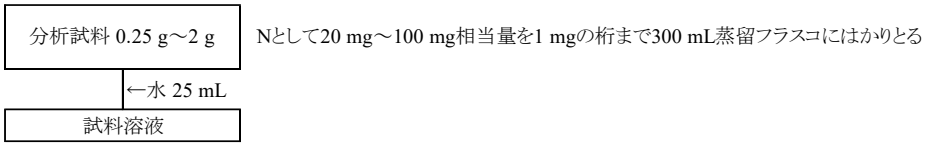


図1-3　肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート (抽出操作(4.1.3))

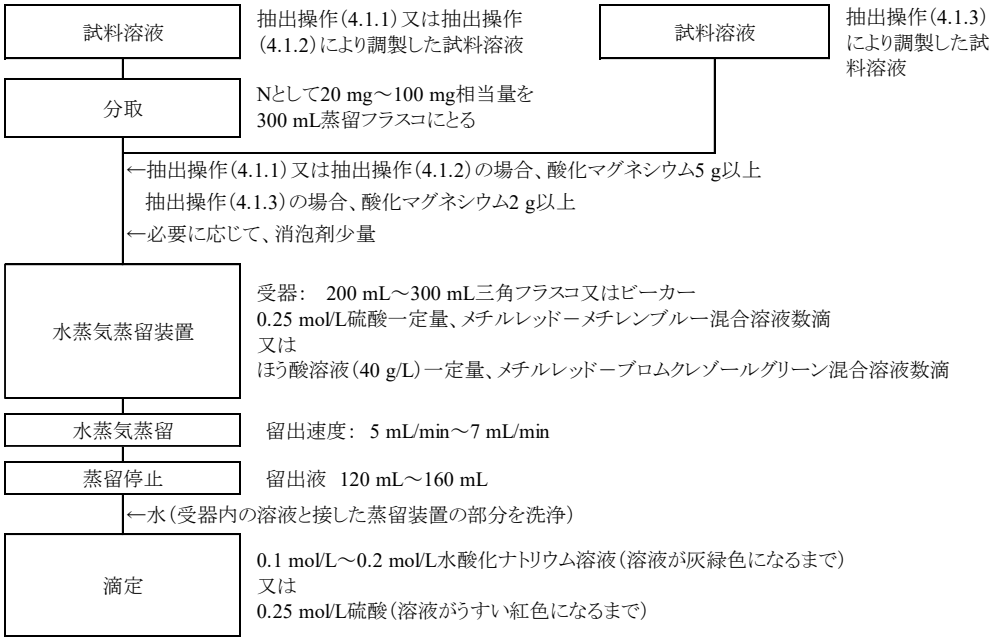


図2　肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート(蒸留及び測定操作)

4.1.2 アンモニア性窒素

4.1.2.b ホルムアルデヒド法

(1) 概要

この試験法は動植物試料を多量に含まない肥料に適用する。この試験法の分類は Type C であり、その記号は 4.1.2.b-2017 又は A-N.b-1 とする。

分析試料に水又は塩酸(1+20)を加え、アンモニウムイオンを抽出した後、塩化アルミニウム液を加え、水酸化カリウム溶液を滴加して、りん酸及び過剰のアルミニウムを沈殿させ試料溶液とする。この試料溶液を微酸性に調整し、ホルムアルデヒド溶液を加え、アンモニウムイオンを 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で錯滴定し、分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 8** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液(1): 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4 日間～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える(1)。この液一定量を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター(f)

$$= (W_1 \times A \times 0.01/97.10) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C)$$

W_1: 採取したアミド硫酸の質量(g)

A: アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1: 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2: アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

b) 塩化カリウム溶液(1 mol/L)(1): JIS K 8121 に規定する塩化カリウム 75 g を水に溶かして 1000 mL とする。

c) 塩化アルミニウム溶液(1 mol/L)(1): JIS K 8114 に規定する塩化アルミニウム(III)・六水和物 240 g を水に溶かして 1000 mL とする。

d) 水酸化カリウム溶液(170 g/L)(1): 水酸化カリウム 170 g を水に溶かして 1000 mL とする。

e) ホルムアルデヒド溶液: JIS K 8872 に規定する 36 %(質量分率)～38 %(質量分率)ホルムアルデヒド液 1 容量に対し、水 1 容量を加える。

f) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

g) ブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8842 に規定するブロモチモールブルー0.1 g を JIS K

8102 に規定するエタノール(95)20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。

h) **メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

i) **チモールブルー溶液(1 g/100 mL)**: チモールブルー(ナトリウム塩)1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (**2**)**a**)の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. チモールブルーはナトリウム塩であれば溶ける。JIS K 8643 に規定するチモールブルーは、エタノールにやや溶けにくく、水に溶けにくいので、チモールブルー0.1 g につき水酸化ナトリウム溶液(0.1 mol/L)2.15 mL 程度を加えて中和した後、(**2**)**i**)と同様に操作してチモールブルー溶液(1 g/100 mL)を調製する。

(**3**) **装置** 装置は、次のとおりとする。

a) **上下転倒式回転振り混ぜ機**: 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。

(**4**) **試験操作**

(**4.1**) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

(**4.1.1**) **アンモニウム塩類の場合**

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 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**) **複合肥料の場合**

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) 塩酸(1+20)約 300 mL を加え、毎分 30 回転～40 回転で約 30 分間振り混ぜる。

c) この溶液に塩化アルミニウム溶液(1 mol/L)を加え(2)、指示薬としてメチルレッド溶液 1 滴～2 滴加え直ちにフラスコを振り混ぜながらうすい黄色になるまで水酸化カリウム溶液(170 g/L)を加える(3)。

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) 試料溶液中の P として 0.04 g 又は P_2O_5 として 0.1 g につき、塩化アルミニウム溶液 3 mL の割合で加える。

(**3**) りん酸を分離するために水酸化アルミニウム、りん酸アルミニウムの沈殿を作る。

備考 4. (**4.1.1**)**a**)及び(**4.1.2**)**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。

備考 5. りん酸塩、アンモニウム及びマグネシウムを同時に含有する肥料以外の場合は(**4.1.2**)**b**)の操作で塩酸(1+20)約 300 mL に変えて塩化カリウム溶液(1 mol/L)約 400 mL を用いることができる。

備考 6. ベントナイトを含む複合肥料は、(**4.1.2**)**b**)の操作で塩酸(1+20)約 300 mL 又は**備考 5.**に従って塩化カリウム溶液(1 mol/L)約 400 mL を用いて振り混ぜた後、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、50 mL～100 mL を 250 mL 全量フラスコにとり、(**4.1.2**)**c**)～**e**)を行う。

(**4.2**) **測定** 測定は、次のとおり行う。

a) 試料溶液の一定量(A-N として 50 mg 相当量まで)を 300 mL 三角フラスコ(4)にとる。

b) 水を加え、液量を約 100 mL とする。

c) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)1 滴～2 滴を加え、溶液の色がうすい桃色になるまで塩酸(1+200)を加える。

d) ホルムアルデヒド溶液 10 mL を加える。

e) チモールブルー溶液(1 g/100 mL)を 1 滴～2 滴加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が青色(5)になるまで滴定する。

f) 空試験として、別の 300 mL 三角フラスコに水を 100 mL を入れ、**c**)～**e**)の操作を実施する。

g) 次の式によって分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を算出する。

分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)(%(質量分率))

$$= (V_S - V_B) \times C \times f \times (V_4/V_5) \times (14.01/W_2) \times (100/1000)$$

$$= (V_S - V_B) \times C \times f \times (V_4/V_5) \times (1.401/W_2)$$

V_S: (**4.2**)**e**)において滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_B: (**4.2**)**f**)において空試験の滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_4: (**4.1.1**)**c**)又は(**4.1.2**)**d**)における試料溶液の定容量(mL)

V_5: (**4.2**)**a**)における試料溶液の分取量(mL)

W_2: 分析試料の質量(g)

注(**4**) 分取量は 100 mL までとする。

(**5**) 緑色が消失して青色になった時を終点とする。この指示薬の変色は蛍光灯下で見やすい。

備考 7. 自動滴定装置を用いて(**2**)**a**)**標定**及び(**4.2**)**e**)～**f**)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

備考 8. 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、アンモニア性窒素(A-N)として 10 %(質量分率)～21 %(質量分率)及び 1 %(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ

100.4 %～101.0 %及び 100.1 %であった。

肥料認証標準物質値付けのための共同試験成績(ホルムアルデヒド法の報告値に限る)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 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.03 %(質量分率)及び液状肥料で 0.02 %(質量分率)程度と推定された。

表1　肥料認証標準物質のアンモニア性窒素値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準物質の名称	試験室数[1)]	平均値[2)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	$s_{I(T)}$[6)] (%)[3)]	$RSD_{I(T)}$[7)] (%)	s_R[8)] (%)[3)]	RSD_R[9)] (%)
FAMIC-A-10	10(0)	10.66	0.07	0.7	0.09	0.8	0.16	1.5
FAMIC-A-13	9(0)	10.36	0.06	0.5	0.08	0.8	0.21	2.0

1) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)
2) 平均値 (有効試験室数×試験日数(2)×併行試験数(3))
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
8) 室間再現標準偏差
9) 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.39~42, 養賢堂, 東京 (1988)

2) 加藤公栄, 千田正樹, 渡部絵里菜: アンモニア性窒素試験法の性能調査 －ホルムアルデヒド法－, 肥料研究報告, **6**, 139~147 (2013)

(5) アンモニア性窒素試験法フローシート 肥料中のアンモニア性窒素試験法のフローシートを次に示す。

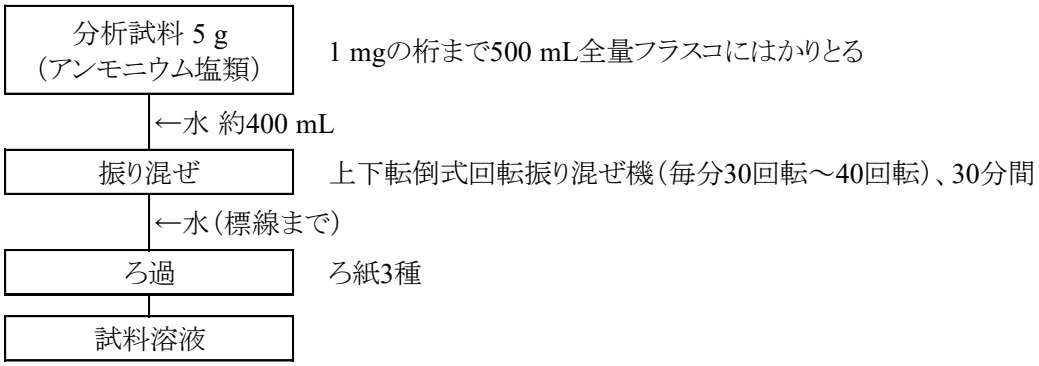


図1-1　肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

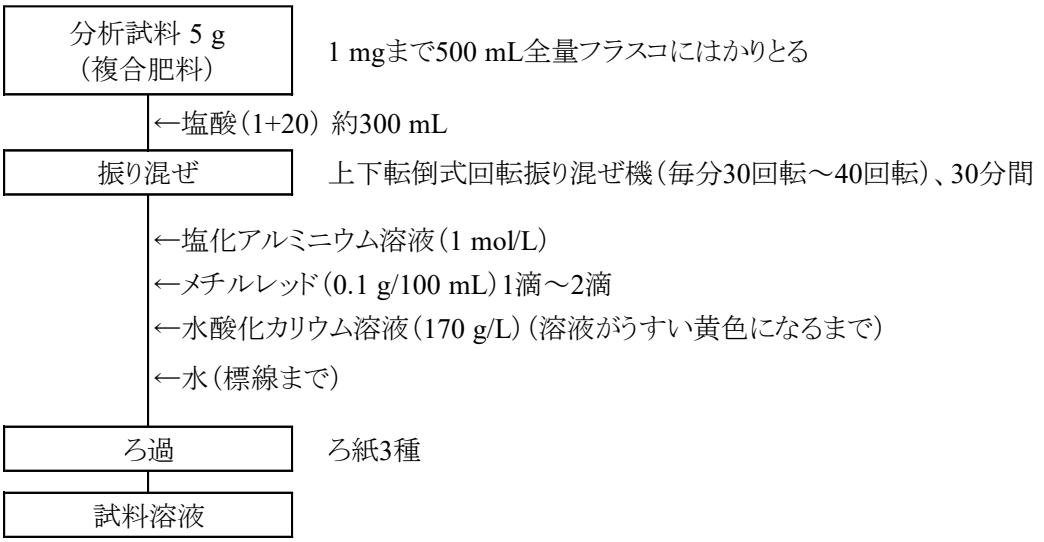


図1-2　肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

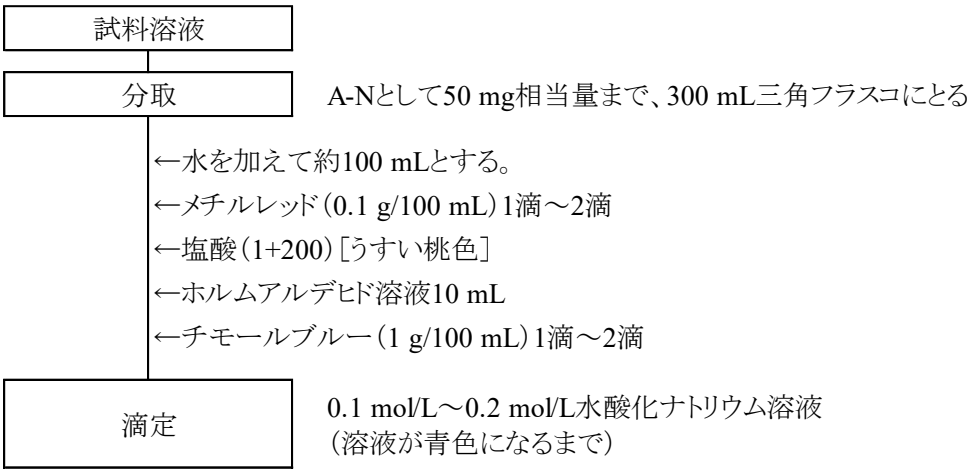


図2　肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート（測定操作）

4.1.3 硝酸性窒素

4.1.3.a デバルダ合金－蒸留法

(1) 概要

この試験法は硝酸塩を含む肥料に適用する。ただし、加熱によって分解し、アンモニアを遊離する尿素、石灰窒素及び有機物を含む肥料は除く。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.1.3.a-2017 又は N-N.a-1 とする。

分析試料に水を加えてアンモニア性窒素(A-N)及び硝酸性窒素(N-N)を溶かし、デバルダ合金及び水酸化ナトリウム溶液を加えて水蒸気蒸留する。その際に硝酸性窒素(N-N)はアンモニアに還元される。分離したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中の窒素合量(N-N＋A-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを 0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、分析試料中の窒素合量(N-N＋A-N)を求める。別途 **4.1.2** により測定したアンモニア性窒素(A-N)を差し引き、硝酸性窒素(N-N)を算出する。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液(1): 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4 日間～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える(1)。この液一定量を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1\ \text{mol/L}\sim0.2\ \text{mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) = (W_1 \times A \times 0.01/97.10) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$$

W_1: 採取したアミド硫酸の質量(g)
A: アミド硫酸の純度(%(質量分率))
V_1: 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)
V_2: アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)
V_3: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)
C_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

b) 硫酸: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 0.25 mol/L 硫酸(1): 硫酸約 14 mL を予め水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

標定: 0.25 mol/L 硫酸一定量(2)を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、メチルレッド－メチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色(3)になるまで滴定する。次の式(1)によって 0.25 mol/L 硫酸 1mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量を

算出する。又は、次の式(2)によって 0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)

$= V_4/V_5$ ····· (1)

0.25 mol/L 硫酸のファクター(f_2)

$= (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2)$ ····· (2)

V_4: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_5: 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

C_2: 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

d) ほう酸溶液(40 g/L): JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。

e) 水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)(1): JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g～250 g を水に溶かして 500 mL とする。

f) デバルダ合金: JIS K 8653 に規定する窒素分析用又は同等の品質の試薬。

g) ブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8842 に規定するブロモチモールブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。

h) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

i) メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8897 に規定するメチレンブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

j) メチルレッドーメチレンブルー混合溶液: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)1 容量を加える。

k) ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL): JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

l) メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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) 5 mL～10 mL

(3) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

備考 1. (2)**a**)の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. (2)**c**)の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 水蒸気蒸留装置

b） **蒸留フラスコ**： 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

（**4**） **試験操作**

（**4.1**） **試料溶液の調製** 試料溶液の調製は、次のとおり行う。

a） 分析試料 0.25 g～1 g[4]（N として 20 mg～100 mg 相当量）を 1 mg の桁まではかりとり、300 mL～500 mL 蒸留フラスコに入れる。

b） 水約 25 mL を加え、試料溶液とする。

注（**4**） 単塩肥料などで窒素含有量が高い場合は、**備考 3.**の操作を実施する。

備考 3. 窒素含有量が高い硝酸塩肥料等の場合は、分析試料 2 g～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、水を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。懸濁液の一定量（N として 20 mg～100 mg 相当量）を 300 mL～500 mL 蒸留フラスコに入れる。

（**4.2**） **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

a） 0.25 mol/L 硫酸の一定量[5]を受器[6]にとり、メチルレッド－メチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液（40 g/L）の一定量[5]を受器[6]にとり、メチルレッド－ブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。

b） 試料溶液の入った蒸留フラスコに少量のシリコーン油[7]、デバルダ合金 3 g 以上及び水酸化ナトリウム溶液（200 g/L～500 g/L）適量[8]を徐々に[9]加え、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に速やかに連結する。

c） 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min～7 mL/min で蒸留を行う。

d） 120 mL～160 mL が留出したら蒸留を止める。

e） 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

注（**5**） 5 mL～20 mL

（**6**） 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液（40 g/L）に浸せる 200 mL～300 mL 三角フラスコ又はビーカーを用いる。

（**7**） 発泡を防ぐため、少量のシリコーン油（2 mL～3 mL）を加える。

（**8**） 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。

（**9**） 発泡及び発熱を抑えるため、徐々に加える。

（**4.3**） **測定** 測定は、次のとおり行う。

（**4.3.1**） （**4.2**）で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

a） 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色[3]になるまで滴定する。

b） 次の式によって分析試料中の窒素合量（N-N＋A-N）を算出する。

c） 得られた窒素合量（N-N＋A-N）から別途 **4.1.2** により測定したアンモニア性窒素（A-N）を差し引いて硝酸性窒素（N-N）を求める[10][11]。

分析試料中の窒素合量(N-N＋A-N)(%(質量分率))

$=(B\times V_6-V_7)\times C_1\times f_1\times(14.01/W_2)\times(100/1000)$

$=(B\times V_6-V_7)\times C_1\times f_1\times(1.401/W_2)$

B: 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V_6: (**4.2**)**a**)において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

V_7: (**4.3**)**a**)において滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

W_2: 分析試料の質量(g)

注(**10**) 窒素合量(N-N＋A-N)及びアンモニア性窒素(A-N)は数値の丸めを実施しない生データを用いる。

(**11**) アンモニア性窒素(A-N)を含まない場合は、(**4.3**)**b**)で算出した窒素合量(N-N＋A-N)を硝酸性窒素(N-N)とする。

(**4.3.2**) (**4.2**)でほう酸溶液(40 g/L)を用いた場合

a) 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色[12]になるまで滴定する。

b) 次の式によって分析試料中の窒素合量(N-N＋A-N)を算出する。

c) 得られた窒素合量(N-N＋A-N)から別途 **4.1.2** により測定したアンモニア性窒素(A-N)を差し引いて硝酸性窒素(N-N)を求める[10][11]。

分析試料中の窒素合量(N-N＋A-N)(%(質量分率))

$=V_{10}\times C_2\times 2\times f_2\times(14.01/W_3)\times(100/1000)$

$=V_{10}\times C_2\times f_2\times(2.802/W_3)$

V_{10}: 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_2: 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

f_2: 0.25 mol/L 硫酸のファクター

W_3: 分析試料の質量(g)

注(**12**) 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 4. 自動滴定装置を用いて(**2**)**a**)**標定**、(**2**)**c**)**標定**及び(**4.3**)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

参考文献

1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.49~50, 養賢堂, 東京 (1988)

(**5**) **硝酸性窒素試験法フローシート** 肥料中の硝酸性窒素試験法のフローシートを次に示す。

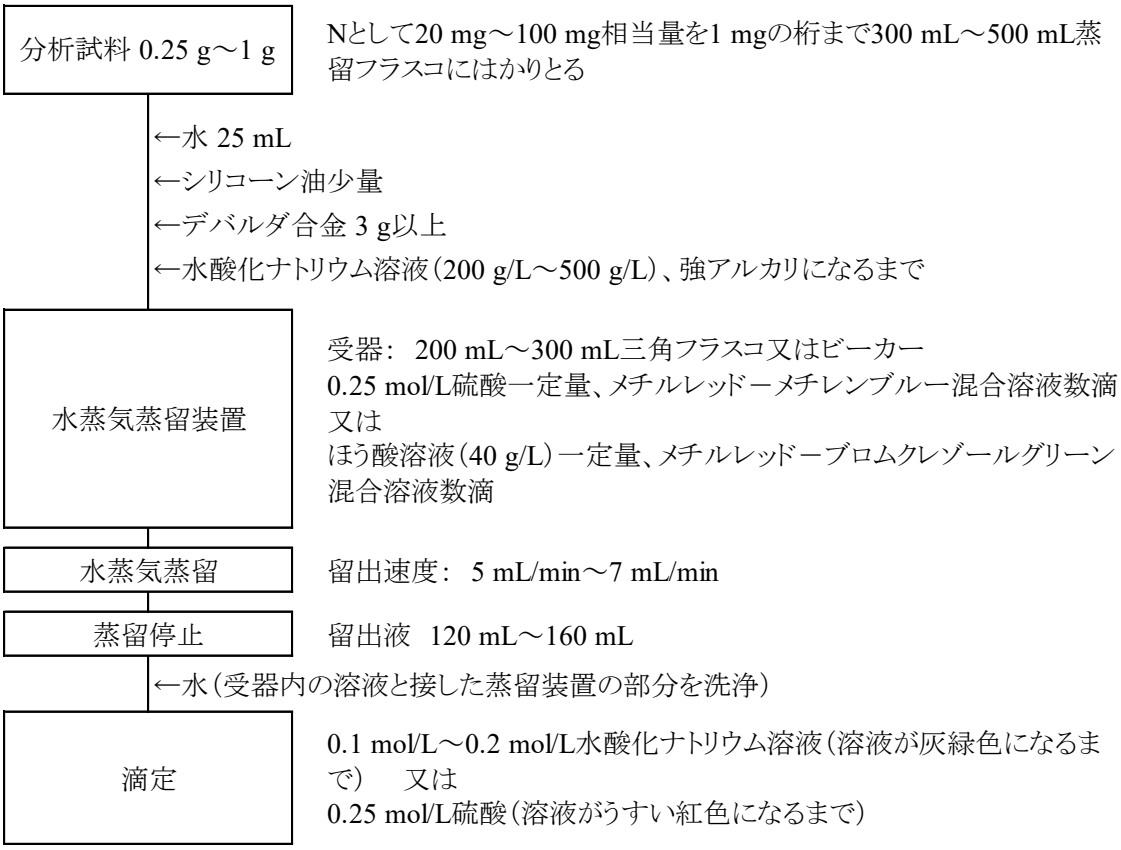


図　肥料中の硝酸性窒素試験法フローシート

4.1.3 硝酸性窒素

4.1.3.b 還元鉄－蒸留法

(1) 概要

この試験法は硝酸塩を含む肥料に適用する。ただし、加熱によって分解し、アンモニアを遊離する尿素、石灰窒素及び有機物を含む肥料は除く。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.1.3.b-2017 又は N-N.b-1 とする。

分析試料に水を加えてアンモニア性窒素(A-N)及び硝酸性窒素(N-N)を溶かし、還元鉄及び硫酸溶液を加え、軽く煮沸する。その際に硝酸性窒素(N-N)はアンモニアに還元される。更に水酸化ナトリウム溶液を加えて蒸留する。分離したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中の窒素合量(N-N＋A-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを 0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、分析試料中の窒素合量(N-N＋A-N)を求める。別途 **4.1.2** により測定したアンモニア性窒素(A-N)を差し引き、硝酸性窒素(N-N)を算出する。こ

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液(1): 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4 日間～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える(1)。この液一定量を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1\ \text{mol/L}\sim0.2\ \text{mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) = (W_1 \times A \times 0.01/97.01) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$$

W_1: 採取したアミド硫酸の質量(g)
A: アミド硫酸の純度(%(質量分率))
V_1: 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)
V_2: アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)
V_3: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)
C_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

b) 硫酸: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 0.25 mol/L 硫酸(1): 硫酸約 14 mL を予め水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

標定: 0.25 mol/L 硫酸一定量(2)を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、メチルレッド－メチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色(3)になるまで滴定する。次の式(1)によって 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

を算出する。又は、次の式(2)によって 0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)

$= V_4/V_5$ ・・・・・ (1)

0.25 mol/L 硫酸のファクター(f_2)

$= (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2)$ ・・・・・ (2)

V_4: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_5: 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

C_2: 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

d) ほう酸溶液(40 g/L): JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。

e) 水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)(1): JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g～250 g を水に溶かして 500 mL とする。

f) 還元鉄: 窒素含有量 0.005 %(質量分率)以下のもの。

g) ブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8842 に規定するブロモチモールブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。

h) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

i) メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8897 に規定するメチレンブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

j) メチルレッドーメチレンブルー混合溶液: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)1 容量を加える。

k) ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL): JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

l) メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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) 5 mL～10 mL

(3) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

備考 1. (2)**a**)の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. (2)**c**)の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) 水蒸気蒸留装置

b） **蒸留フラスコ**： 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

（**4**） **試験操作**

（**4.1**） **試料溶液の調製** 試料溶液の調製は、次のとおり行う。

a） 分析試料 0.5 g～1 g(4)（N として 20 mg～100 mg 相当量）を 1 mg の桁まではかりとり、300 mL～500 mL 蒸留フラスコに入れる。

b） 水約 30 mL を加え、よく混合する。

c） 還元鉄 5 g 及び硫酸（1+1）10 mL を加え、直ちに長脚漏斗を蒸留フラスコに挿入し、流水下で容器の外部を冷却しながら静かに振り混ぜる(5)。

d） 約 5 分間放置し(6)、低温で徐々に加熱し、弱火で約 15 分間煮沸した後、放冷し、試料溶液とする。

注（**4**） 単塩肥料などで窒素含有量が高い場合は、**備考 3.**の操作を実施する。

（**5**） 急激に反応させると発熱し、未反応の硝酸が揮散あるいは分解して窒素酸化物になるなどにより損失が生じやすい。慎重に手際よく操作すること。

（**6**） 激しい反応が収まるまで。

備考 3. 窒素含有量が高い硝酸塩肥料等の場合は、分析試料 2 g～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、水を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。懸濁液の一定量（N として 20 mg～100 mg 相当量）を 300 mL～500 mL 蒸留フラスコに入れる。

（**4.2**） **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

a） 0.25 mol/L 硫酸の一定量(7)を受器(8)にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液（40 g/L）の一定量(7)を受器(8)にとり、メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。

b） 試料溶液の入った蒸留フラスコに水酸化ナトリウム溶液（200 g/L～500 g/L）適量(9)を加え、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に連結する。

c） 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min～7 mL/min で蒸留を行う。

d） 120 mL～160 mL が留出したら蒸留を止める。

e） 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

注（**7**） 5 mL～20 mL

（**8**） 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液（40 g/L）に浸せる 200 mL～300 mL 三角フラスコ又はビーカーを用いる。

（**9**） 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。

（**4.3**） **測定** 測定は、次のとおり行う。

（**4.3.1**） （**4.2**）**a**）で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

a） 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色(3)になるまで滴定する。

b） 次の式によって分析試料中の窒素合量（N-N＋A-N）を算出する。

c） 得られた窒素合量（N-N＋A-N）から別途 **4.1.2** により測定したアンモニア性窒素（A-N）を差し引いて硝酸性窒素（N-N）を求める(10)(11)。

分析試料中の窒素合量（N-N＋A-N）（%（質量分率））

$=(B\times V_6-V_7)\times C_1\times f_1\times(14.01/W_2)\times(100/1000)$

$=(B\times V_6-V_7)\times C_1\times f_1\times(1.401/W_2)$

B： 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V_6： （**4.2**）**a**）において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量（mL）

V_7： 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量（mL）

C_1： 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度（mol/L）

f_1： 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

W_2： 分析試料の質量（g）

注（**10**） 窒素合量（N-N＋A-N）及びアンモニア性窒素（A-N）は数値の丸めを実施しない生データを用いる。

（**11**） アンモニア性窒素（A-N）を含まない場合は、（**4.3**）**b**）で算出した窒素合量（N-N＋A-N）を硝酸性窒素（N-N）とする。

（**4.3.2**） （**4.2**）**a**）でほう酸溶液（40 g/L）を用いた場合

a） 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色(12)になるまで滴定する。

b） 次の式によって分析試料中の窒素合量（N-N＋A-N）を算出する。

c） 得られた窒素合量（N-N＋A-N）から別途 **4.1.2** により測定したアンモニア性窒素（A-N）を差し引いて硝酸性窒素（N-N）を求める(10)(11)。

分析試料中の窒素合量（N-N＋A-N）（%（質量分率））

$=V_{10}\times C_2\times 2\times f_2\times(14.01/W_3)\times(100/1000)$

$=V_{10}\times C_2\times f_2\times(2.802/W_3)$

V_{10}： 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量（mL）

C_2： 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度（0.25 mol/L）

f_2： 0.25 mol/L 硫酸のファクター

W_3： 分析試料の質量（g）

注（**12**） 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 4. 自動滴定装置を用いて（**2**）**a**）**標定**、（**2**）**c**）**標定**及び（**4.3**）の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

参考文献

1） 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.48~49, 養賢堂, 東京 (1988)

（5） 硝酸性窒素試験法フローシート 肥料中の硝酸性窒素試験法のフローシートを次に示す。

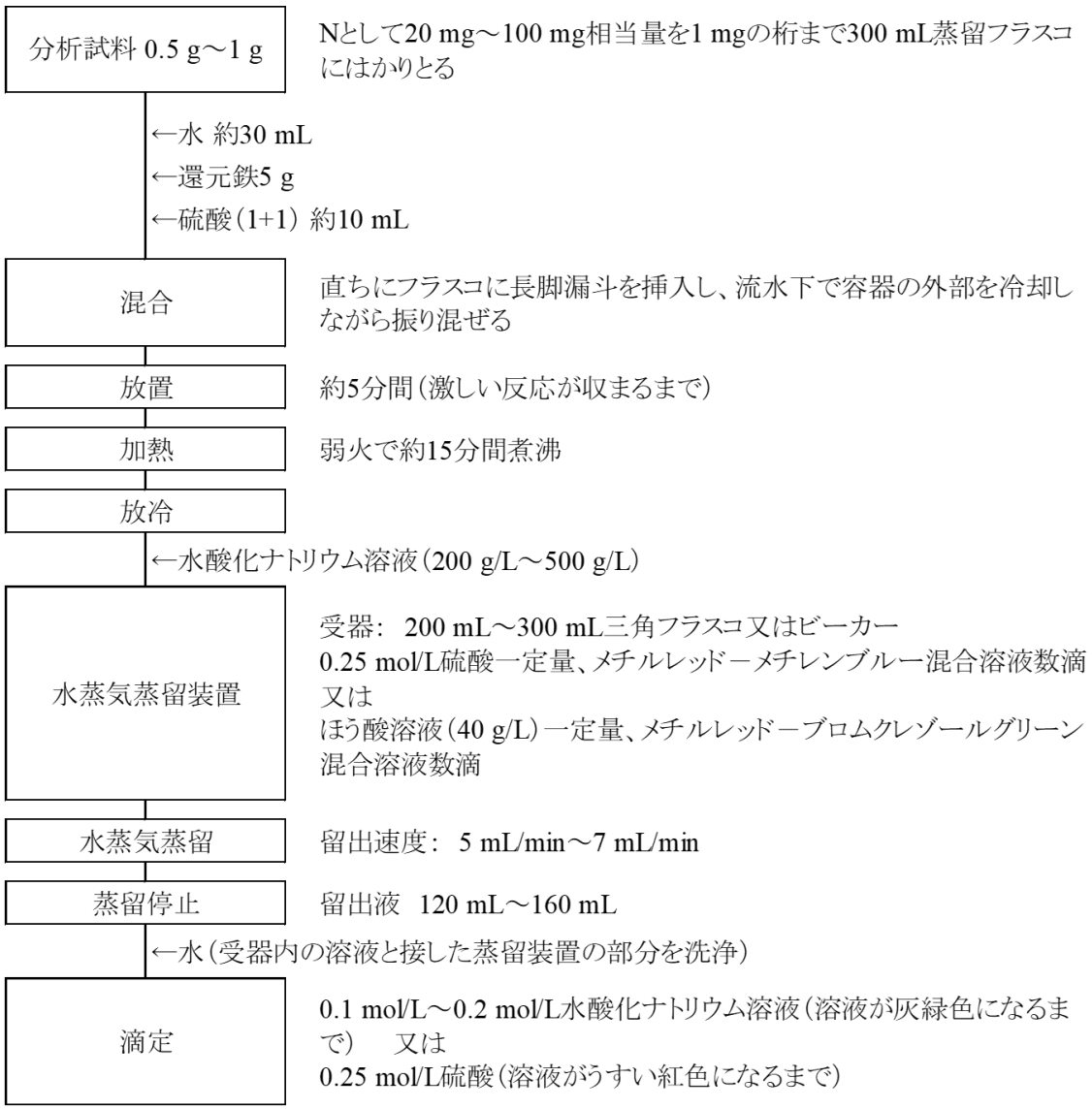


図 肥料中の硝酸性窒素試験法フローシート

4.1.3 硝酸性窒素

4.1.3.c フェノール硫酸法

(1) 概要

この試験法は硝酸塩を含む肥料に適用する。なお、尿素、石灰窒素及び有機物のように加熱により分解しアンモニアを遊離する化合物を含む肥料においても適用できる。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.1.3.c-2026 又は N-N.c-3 とする。

分析試料に硫酸銅－硫酸銀溶液、水酸化カルシウム及び塩基性炭酸マグネシウムを加えて塩化物及び有機物を除去すると共に硝酸性窒素(N-N)を抽出し、フェノール硫酸及びアンモニア水と反応して生ずるニトロフェノール硫酸アンモニウムの吸光度を測定し、分析試料中の硝酸性窒素(N-N)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 4** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 硝酸塩標準液(N-N 5 mg/mL)(1): 硝酸カリウム(純度 99.9 %(質量分率)以上)を 110 °C で 1 時間以上加熱し(2)、デシケーター中で放冷した後、36.09 g をひょう量皿にとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

b) 硝酸塩標準液(N-N 0.01 mg/mL): 硝酸塩標準液(N-N 5 mg/mL)の一定量を水で希釈し、硝酸塩標準液(N-N 0.01 mg/mL)を調製する。

c) 硫酸銅－硫酸銀溶液(1): JIS K 8983 に規定する硫酸銅(II)五水和物 5 g を水 900 mL に溶かし、JIS K 8965 に規定する硫酸銀(I)4 g を加えて溶かした後、1000 mL とする(3)。

d) フェノール硫酸: JIS K 8798 に規定するフェノール 15 g を JIS K 8951 に規定する硫酸 100 mL に溶かし、80 °C～100 °C の水浴中で 2 時間加熱し、放冷する(3)。

e) アンモニア水: JIS K 8085 に規定する特級(NH_3 28 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

f) 水酸化カルシウム: JIS K 8575 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

g) 塩基性炭酸マグネシウム: 硝酸性窒素を含まないもの。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 乾燥が不十分となることを防ぐために恒量に達するまで乾燥する。

(3) 褐色瓶に保存する。

備考 1. (2)の硝酸塩標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな硝酸性窒素標準液(NO_3-N 100 μg/mL 又は 1000 μg/mL)を用いて検量線用硝酸塩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) 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 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) 分光光度計: JIS K 0115 に規定する分光光度計。

c) 水浴: 80 °C 以上に調節できるもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状及び液状分析用試料

(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 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) 硫酸銅－硫酸銀溶液約 200 mL を加え、毎分 30 回転～40 回転で約 20 分間振り混ぜる。

c) 水酸化カルシウム約 1 g 及び塩基性炭酸マグネシウム約 1 g を加え、毎分 30 回転～40 回転で約 10 分間振り混ぜる。

d) 標線まで水を加える。

e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液(4)とする。

(4.1.1.2) 垂直往復振り混ぜ機を用いる場合

a) 分析試料 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) 硫酸銅－硫酸銀溶液約 200 mL を加え、毎分 300 往復(振幅 40 mm)で約 20 分間振り混ぜる。

c) 水酸化カルシウム約 1 g 及び塩基性炭酸マグネシウム約 1 g を加え、毎分 300 往復(振幅 40 mm)で約 10 分間振り混ぜる。

d) 標線まで水を加える。

e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液(4)とする。

(4.1.2) 液状分析用試料(簡易抽出)

a) 分析試料 0.4 g 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) 硫酸銅－硫酸銀溶液約 80 mL を加え、振り混ぜる。

c) 水酸化カルシウム約 0.4 g 及び塩基性炭酸マグネシウム約 0.4 g を加え、振り混ぜる(5)。

d) 標線まで水を加える。

e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液(4)とする。

注(4) 試料溶液調製後、速やかに(**4.2**)**a**)の操作を行う。

(5) 全量フラスコに栓をして、栓が抜けないよう保持しながら、上下反転した状態で膨らんだ部分を左右に 5 回程度振り混ぜた後元に戻す。この操作を 5 回程度繰り返し、かつ、分析試料、硫酸銅－硫酸銀溶液、水酸化カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム由来の沈殿がなく完全に分散している状態まで振り混ぜる。

備考 2. (**4.1.1.1**)、(**4.1.1.2**)、(**4.1.2**)**e**)のろ液が着色している場合は、活性炭 0.5 g 以下を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 3. 液状分析用試料については、(**4.1.1.1**)もしくは(**4.1.1.2**)の操作を選択して抽出することもできる。

(4.2) 発色 発色は次のとおり行う。

a) 試料溶液の一定量(N-N として 0.01 mg～0.1 mg 相当量)を小型蒸発皿(6)にとる。

b) 80 °C 以上の水浴上で水分を蒸発させて乾固する。

c) 放冷後、フェノール硫酸 2 mL を速やかに加え(7)、直ちに蒸発皿を回転し、全ての残留物をフェノール硫

酸と接触させる。

d） 約 10 分間放置後、水 20 mL を加える(8)。

e） 放冷後、水で 100 mL 全量フラスコに移し入れる。

f） 溶液の色が淡い黄色になるまでアンモニア水（1+2）を加えて弱アルカリ性とし、更にアンモニア水（1+2）3 mL を加える(9)。

g） 冷却した後、標線まで水を加え、約 30 分間放置する。

注（**6**） ガラス製又は磁製で丸底がよい。

（**7**） 駒込ピペット等で小型蒸発皿の中心部に加える。

（**8**） 残留物が溶けにくい場合は、ガラス棒で砕く。

（**9**） 検量線用空試験液は発色しないので、硝酸塩標準液とほぼ同量のアンモニア水（1+2）を加える。

（**4.3**） **測定** 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

a） **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長： 410 nm

b） **検量線の作成**

1） 硝酸塩標準液（N-N 0.01 mg/mL）の 1 mL～10 mL を小型蒸発皿(6)に段階的にとる。

2） （**4.2**）**b**）～**g**）と同様の操作を行って検量線用硝酸塩標準液とする。

3） 水 40 mL を 100 mL 全量フラスコに入れ、フェノール硫酸 2 mL を静かに加えて振り混ぜ、放冷し、（**4.2**）**f**）～**g**）と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。

4） 検量線用空試験液を対照として検量線用硝酸塩標準液の波長 410 nm の吸光度を測定する。

5） 検量線用硝酸塩標準液の硝酸性窒素濃度と吸光度との検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） （**4.2**）**g**）の溶液について、**b**）**4**）と同様の操作を行って吸光度を測定する。

2） 検量線から硝酸性窒素（N-N）量を求め、分析試料中の硝酸性窒素（N-N）を算出する。

備考 4. 真度評価のため、調製試料（汚泥肥料を含まない固形肥料）を用いて回収試験を実施した結果、硝酸性窒素（N-N）として 16 %（質量分率）及び 1 %（質量分率）～3 %（質量分率）の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 103.4 %及び 100.9 %～101.1 %であった。同様に、真度の評価のため、調製試料（汚泥肥料を含む固形肥料）を用いて回収試験を実施した結果、硝酸性窒素（N-N）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 100.1 %～102.8 %であった。

精度の評価のため、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 1 に示す。

硝酸ソーダ（2 点）、硝酸石灰（1 点）、液状窒素肥料（2 点）、被覆複合肥料（1 点）、化成肥料（5 点）、液状複合肥料（4 点）、配合肥料（3 点）、家庭園芸用複合肥料（2 点）、堆肥（1 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: 0.04 %～16.48 %（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=0.0059+0.9995x であり、その相関係数（r）は 0.9999 であった。

精度評価のため、化成肥料、家庭園芸用複合肥料、堆肥、液状窒素肥料及び液状複合肥料を用いた日を変えての分析の結果について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を

推定した結果を表 2-1 に示す。同様に、精度評価のため、調製試料（汚泥肥料を含む固形肥料）（2 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、中間精度及び併行精度を推定した結果を表 2-2 に示す。また、試験法としての妥当性を確認するための共同試験の分析結果及び解析結果を表 3 に示す。

液状窒素肥料（3 点）、液状複合肥料（7 点）、家庭園芸用複合肥料（4 点）を用いて簡易抽出の測定値（y_i: 1.15 %～8.48 %（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 $y=-0.0098+0.9967x$ であり、その相関係数（r）は 0.9999 であった。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.01 %（質量分率）程度、汚泥肥料を含む固形肥料で 0.07 %（質量分率）、液状肥料で 0.003 %（質量分率）程度と推定された。

表1　硝酸性窒素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] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (%)[3]	RSD_R[7] (%)
硝酸アンモニア	12(0)	18.04	0.13	0.7	0.64	3.6
化成肥料1	12(0)	14.03	0.17	1.2	0.40	2.8
化成肥料2	10(2)	5.04	0.07	1.4	0.24	4.8
化成肥料3	12(0)	3.87	0.05	1.2	0.10	2.7
化成肥料4	12(0)	1.18	0.03	2.4	0.04	3.4

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2-1　硝酸性窒素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] (%)[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] (%)
化成肥料	5	15.89	0.07	0.5	0.1	0.8
家庭園芸用複合肥料	5	4.23	0.01	0.3	0.01	0.3
堆肥	5	0.184	0.003	1.5	0.008	4.2
液状窒素肥料	5	1.62	0.01	0.6	0.02	1.0
液状複合肥料	5	8.43	0.05	0.6	0.06	0.7

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2-2　硝酸性窒素の日を変えた試験成績の解析結果（汚泥肥料を含む固形肥料）

試料名	日数[1] T	平均値[2] (%)[3]	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] (%)
調製試料1	5	5.06	0.03	0.6	0.09	1.8
調製試料2	5	1.03	0.01	0.8	0.02	2.1

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3　室間共同試験による併行精度及び室間再現精度の推定結果

試料の形状	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] (%)
固形肥料	硝酸ソーダ	11(1)	16.47	0.13	0.8	0.37	2.3
	配合肥料	11(1)	11.33	0.09	0.8	0.25	2.2
	化成肥料 1	11(1)	6.85	0.06	0.8	0.15	2.2
	化成肥料 2	11(1)	0.72	0.01	1.7	0.03	3.7
	堆肥	12(0)	0.18	0.01	3.1	0.02	10.8
液状肥料	液状窒素肥料	11(1)	8.61	0.09	1.0	0.27	3.1
	液状複合肥料 1	10(2)	6.86	0.13	1.9	0.23	3.3
	家庭園芸用複合肥料 1	10(2)	4.35	0.06	1.5	0.31	7.2
	液状複合肥料 2	11(1)	1.68	0.03	1.6	0.08	5.1
	家庭園芸用複合肥料 2	12(0)	1.01	0.02	2.4	0.05	4.5

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×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.52~55, 養賢堂, 東京 (1988)

2） 加藤公栄, 高橋佐貴子, 白井裕治: 吸光光度法による窒素, りん酸及びほう素試験法の妥当性確認 －検量線の評価－, 肥料研究報告, **2**, 137~144 (2009)

3） 加藤公栄, 千田正樹, 渡部絵里菜: 硝酸性窒素試験法の性能調査 －フェノール硫酸法－, 肥料研究報告, **6**, 148~155 (2013)

4） 平田絵理香, 添田英雄, 吉村英美, 八木啓二: 窒素試験法の性能評価 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **12**, 84~93 (2019)

5） 白澤優子, 加藤公栄: フェノール硫酸法における硝酸性窒素の試料溶液調製方法の改良, 肥料研究報告, **14**, 12~24 (2021)

6） 白澤優子, 加藤公栄: 硝酸性窒素分析のためのフェノール硫酸法の改良と性能評価 －室間共同試験による妥当性確認－, 肥料研究報告, **15**, 33~43 (2022)

7） 白澤優子, 加藤公栄：フェノール硫酸法による硝酸性窒素の堆肥に対する妥当性確認 －続報－, 肥料研究報告, **16**, 123~128 (2023)
8） 奥西茉楠, 義本将之, 八木寿治, 増井亮太, 相良麻由, 青山恵介：アンモニア性窒素, 硝酸性窒素, く溶性加里及び水溶性加里の分析法の適用範囲確認（菌体りん酸肥料等） －単一試験室による妥当性確認－, 肥料研究報告, **19**, 1~18 (2026)

(5) 硝酸性窒素試験法フローシート　肥料中の硝酸性窒素試験法のフローシートを次に示す。

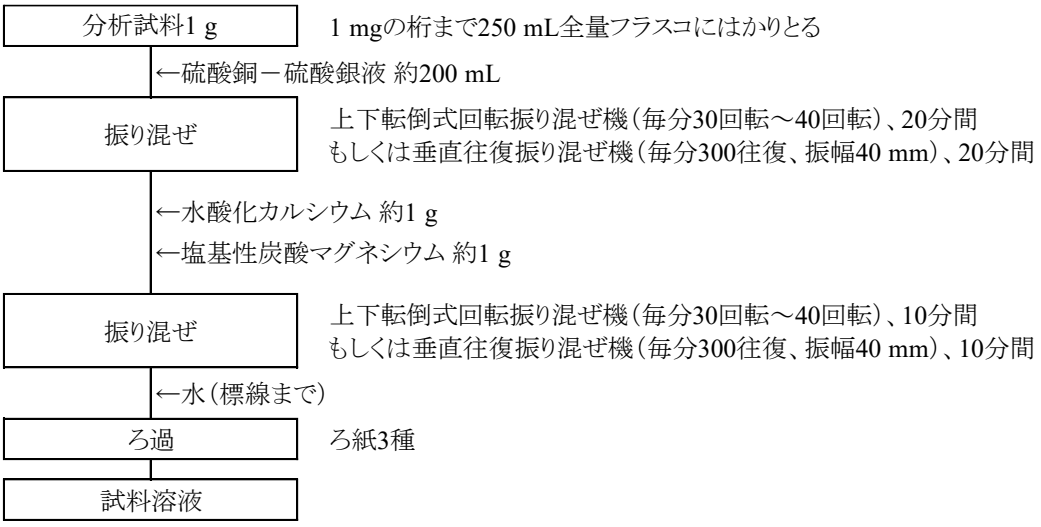


図1-1　肥料中の硝酸性窒素試験法フローシート（抽出操作（4.1.1.1）及び（4.1.1.2））

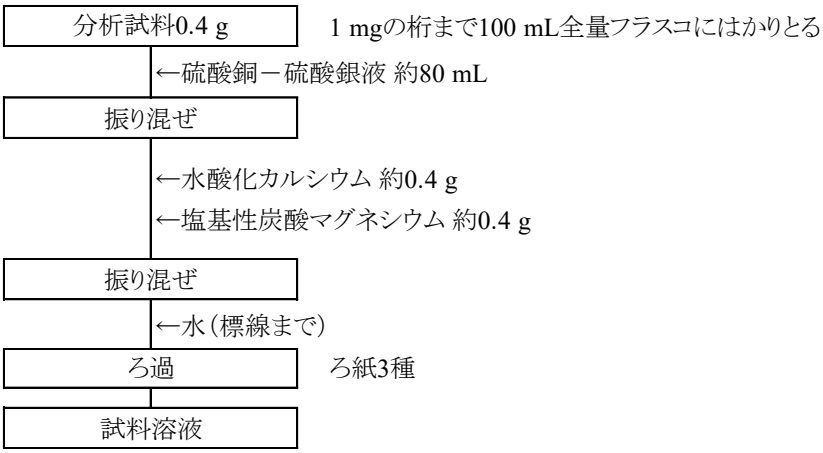


図1-2　肥料中の硝酸性窒素試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

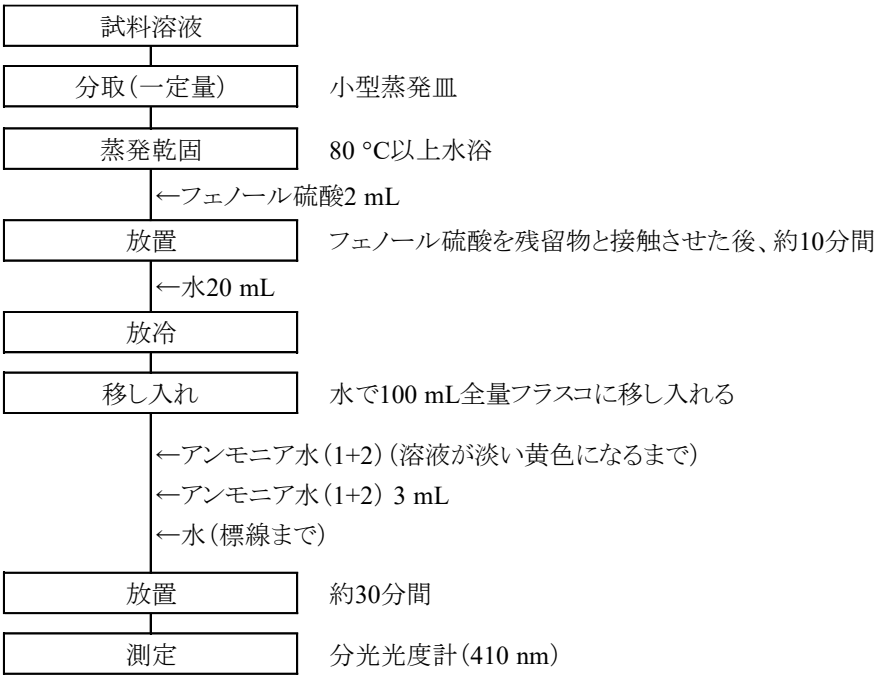


図2　肥料中の硝酸性窒素試験法フローシート（発色及び測定操作）

4.2 りん酸

4.2.1 りん酸全量

4.2.1.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法

(1) 概要

この試験法は有機物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 4.2.1.a-2017 又は T-P.a-1 とする。

分析試料に硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅(II)五水和物を加え、ケルダール分解、灰化－塩酸煮沸又は灰化－王水分解で前処理し、全りんをりん酸イオンにし、バナジン(V)酸アンモニウム、モリブデン(VI)酸アンモニウム及び硝酸と反応して生ずるりんバナドモリブデン酸塩の吸光度を測定し、分析試料中のりん酸全量($T\text{-}P_2O_5$)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 9** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 硫酸: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

b) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級(HNO_3 60 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

d) アンモニア水: JIS K 8085 に規定する特級(NH_3 28 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

e) 分解促進剤(1): JIS K 8962 に規定する硫酸カリウムと JIS K 8983 に規定する硫酸銅(II)五水和物(2)を 9 対 1 の割合で混合する。

f) 発色試薬溶液(3): JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム 1.12 g を水に溶かし、硝酸 250 mL を加えた後、 JIS K 8905 に規定するモリブデン(VI)酸アンモニウム四水和物 27 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする(4)。

g) フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL): JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

h) 五酸化りん標準液(P_2O_5 10 mg/mL)(3): JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。

i) 五酸化りん標準液(P_2O_5 0.5 mg/mL)(3): 五酸化りん標準液(P_2O_5 10 mg/mL)50 mL を 1000 mL 全量フラスコにとり、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。

注(1) 錠剤が市販されている。

(2) 必要に応じて粉末にする。

(3) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(4) 褐色瓶に入れて保存する。

備考 1. (**2**)の五酸化りん標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 100 μg/mL、1000 μg/mL 又は 10000 μg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。この場合、検量線用りん標準液の濃度(P)又は(**4.3**)で得られた測定値(P)に換算係数(2.292)を乗じて分析試料中のりん酸全量($T\text{-}P_2O_5$)を算出する。

備考 2. (**4.1.3**)**h**)の操作で得られた試料溶液をカドミウム、ニッケル、クロム又は鉛の測定に供する場合、(**2**)の塩酸及び硝酸は有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬を用いる。

(**3**) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) **分光光度計**: JIS K 0115 に規定する分光光度計。

b) **電気炉**: 450 °C±5 °C 又は 550 °C±5 °C に調節できるもの。

c) **ホットプレート又は砂浴**: ホットプレートは表面温度 250 °C まで設定可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

d) **分解フラスコ**: ケルダールフラスコ

(**4**) **試験操作**

(**4.1**) **試料溶液の調製** 試料溶液の調製は、次のとおり行う。

(**4.1.1**) **ケルダール分解**

a) 分析試料 0.5 g～5 g を 1 mg の桁まではかりとり、300 mL 分解フラスコに入れる。

b) 分解促進剤 5 g～10 g を加え、更に硫酸 20 mL～40 mL を加えて振り混ぜ、穏やかに加熱する。

c) 泡が生じなくなってから硫酸の白煙が発生するまで加熱する。

d) 有機物が完全に分解するまで強熱する(5)。

e) 放冷後、少量の水を加えて良く振り混ぜ、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れ、更に振り混ぜる。

f) 冷却した後、標線まで水を加える。

g) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(**5**) 溶液の色が変化しなくなってから、更に 2 時間以上加熱する。

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**) **灰化ー塩酸煮沸**

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(6)。

c) 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる(6)。

d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、塩酸約 10 mL を徐々に加え、更に水を加えて 20 mL とする。

e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱し、約 5 分間煮沸する。

f) 冷却した後、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる。

g) 標線まで水を加える。

h) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(**6**) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 550 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

備考 4. 有機物を含有しない肥料の場合には、(**4.1.2**)**b**)～**c**)の操作を実施しなくてもよい。

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。

（**4.1.3**） **灰化－王水分解**

a） 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b） トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(7)。

c） 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(7)。

d） 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e） トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(8)分解する。

f） 時計皿をずらし(9)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮(10)する。

g） 放冷後、塩酸（1+5）25 mL～50 mL(11)を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h） 放冷後、水で 100 mL～200 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。

注（**7**） 炭化及び灰化操作例： 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

（**8**） 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

（**9**） 時計皿を外してもかまわない。

（**10**） 乾固させると **g**）の操作でりん酸が溶解しきれずに低値となることがある。

（**11**） 試料溶液の塩酸濃度が塩酸（1+23）となるように塩酸（1+5）を加える。例えば、**h**）の操作で 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸（1+5）約 25 mL を加えることとなる。

備考 6. 有機物を含有しない肥料の場合には、（**4.1.3**）**b**）～**c**）の操作を実施しなくてもよい。

備考 7. （**4.1.3**）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**） **発色** 発色は、次のとおり行う。

a） 試料溶液の一定量（P_2O_5として 0.5 mg～6 mg 相当量）を 100 mL 全量フラスコにとる。

b） フェノールフタレイン溶液（1 g/100 mL）1 滴～2 滴を加え、溶液の色が淡い赤紫色になるまでアンモニア水（1+1）を加えて中和する(12)。

c） 溶液の淡い赤紫色が消失するまで硝酸（1+10）を加えて微酸性とし、適量の水を加える(13)。

d） 発色試薬溶液 20 mL を加え、更に標線まで水を加えた後、約 30 分間放置する。

注（**12**） 銅イオンの変色（薄い青→青紫）で判別できる場合は、フェノールフタレイン溶液（1 g/100 mL）を加えなくてもよい。

（**13**） 水を加えないと、発色試薬溶液を加えた際に沈殿物を生ずる場合がある。

（**4.3**） **測定** 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

a） **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長： 420 nm

b） **検量線の作成**

1） 五酸化りん標準液（P_2O_5 0.5 mg/mL）1 mL～12 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。

2） 適量の水を加え(13)、（**4.2**）**d**）と同様の操作を行って P_2O_5 0.5 mg/100 mL～6 mg/100 mL の検量線用五酸化りん標準液とする。

3） 別の 100 mL 全量フラスコについて、**2**）と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。

4） 検量線用空試験液を対照として検量線用五酸化りん標準液の波長 420 nm の吸光度を測定する(14)。

5） 検量線用五酸化りん標準液の五酸化りん濃度と吸光度との検量線を作成する。

c） 試料の測定

1） （**4.2**）**d**）の溶液について、**b**）**4**）と同様の操作を行って吸光度を測定する(14)。

2） 検量線から五酸化りん（P_2O_5）量を求め、分析試料中のりん酸全量（T-P_2O_5）を算出する。

注（**14**） （**4.2**）**d**）の操作で発色試薬溶液を加えた後、6 時間以内に測定する。

備考 8. （**4.2**）**a**）の操作の後、硝酸（1+1）4 mL 及びペーテルマンくえん酸塩溶液 2 mL を加えて、**4.2.2.a** の（**4.2**）**d**）～（**4.3**）の操作（を行い、別の可溶性りん酸の測定液と同時に測定することもできる。

（**4.2**）**a**）の操作の後、硝酸（1+1）4 mL 及びくえん酸溶液 17 mL を加えて、**4.2.3.a** の（**4.2**）**d**）～（**4.3**）の操作を行い、別のく溶性りん酸の測定液と同時に測定することもできる。

備考 9. 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、りん酸全量（T-P_2O_5）として 10 %（質量分率）～20 %（質量分率）及び 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 99.4 %～100.2 %及び 101.0 %～105.7 %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。また、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 0.04 %（質量分率）及び液状肥料で 0.01 %（質量分率）程度と推定された。

表1　りん酸全量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] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (%)[3]	RSD_R[7] (%)
指定配合肥料	11(0)	25.36	0.12	0.5	0.20	0.8
化成肥料	10(1)	15.07	0.05	0.4	0.18	1.2
魚かす粉末	11(0)	8.57	0.08	0.9	0.16	1.9
ひまし油かす及びその粉末	9(2)	4.17	0.01	0.1	0.03	0.6
甲殻類質肥料粉末	10(1)	3.26	0.01	0.5	0.03	0.8

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りん酸全量の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準物質の名称	試験室数[1)]	平均値[2)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	$s_{I(T)}$[6)] (%)[3)]	$RSD_{I(T)}$[7)] (%)	s_R[8)] (%)[3)]	RSD_R[9)] (%)
FAMIC-C-12	9(3)	8.62	0.03	0.4	0.04	0.4	0.08	0.9

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×試験日数（2）×併行試験数（3））
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
8） 室間再現標準偏差
9） 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.108~114, 養賢堂, 東京 (1988)

2） 加藤公栄, 高橋佐貴子, 白井裕治: 吸光度分析による窒素, りん酸及びほう素試験法の妥当性確認 －検量線の評価－, 肥料研究報告, **2**, 137~144 (2009)

3） 加藤公栄, 義本将之, 白井裕治: 汚泥肥料, たい肥及び有機質肥料中の主要な成分等の試験法の系統化, 肥料研究報告, **3**, 107~116 (2010)

4） 須永善行, 杉村 靖, 吉田一郎, 小西範英: りん酸試験法の性能調査 －バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法－, 肥料研究報告, **5**, 167~179 (2012)

5） 平原稔夫, 阿部 進, 惠智正宏: りん酸試験法の性能調査 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **12**, 94~108 (2019)

(5) りん酸全量試験法フローシート 肥料中のりん酸全量試験法のフローシートを次に示す。

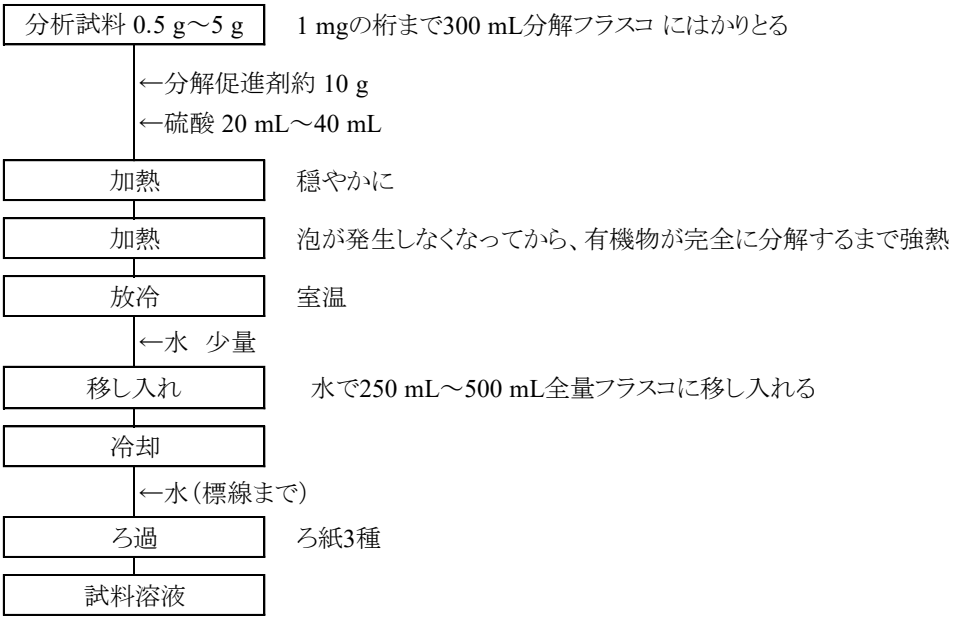


図1-1　肥料中のりん酸全量試験法フローシート（ケルダール分解操作(4.1.1)）

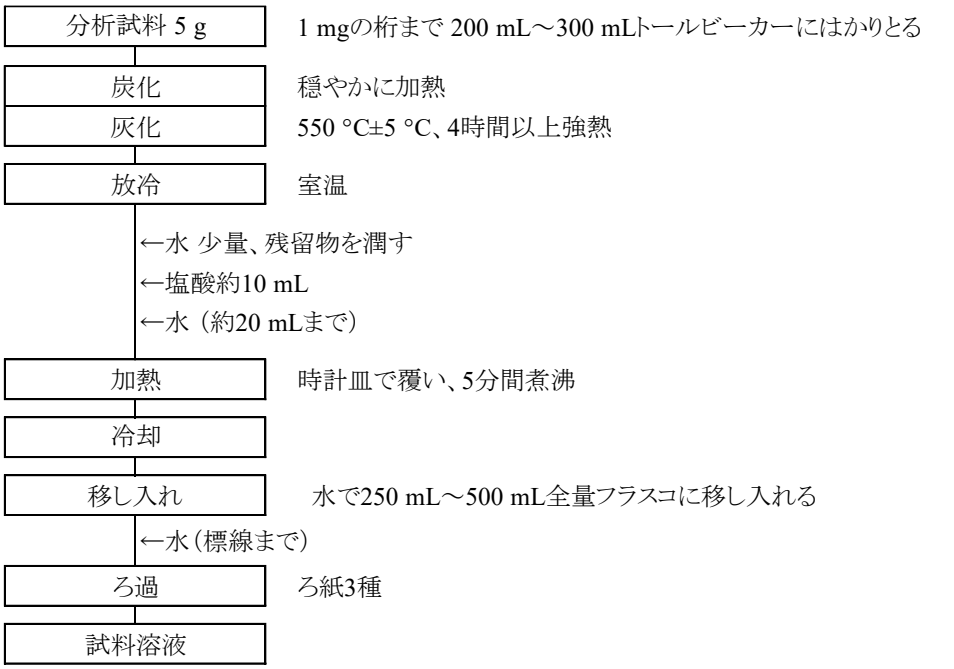


図1-2　肥料中のりん酸全量試験法フローシート（灰化－塩酸煮沸操作(4.1.2)）

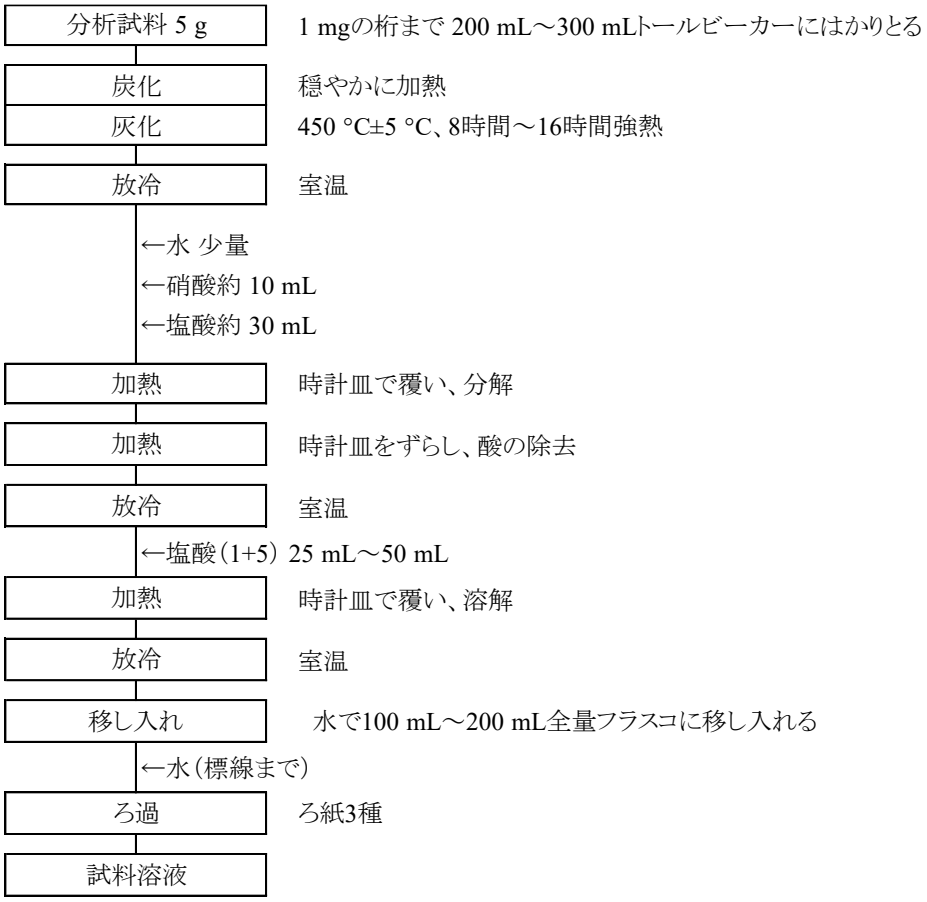


図1-3　肥料中のりん酸全量試験法フローシート（灰化－王水分解操作（4.1.3））

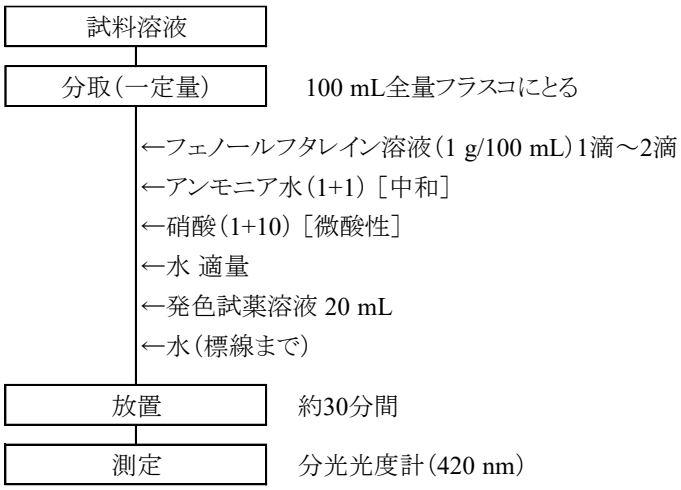


図2　肥料中のりん酸全量試験法フローシート（発色及び測定操作）

4.2.1 りん酸全量

4.2.1.b キノリン重量法

(1) 概要

この試験法は有機物を含む肥料に適用する。比較的りん酸含有量の高い肥料に適する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.2.1.b-2017 又は T-P.b-1 とする。

分析試料に硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅(II)五水和物を加え、ケルダール法で前処理し、りん酸全量($T\text{-}P_2O_5$)をりん酸イオンにし、キノリン、モリブデン酸及び硝酸と反応して生ずるりんモリブデン酸キノリニウムの質量を測定し、分析試料中のりん酸全量($T\text{-}P_2O_5$)を求める。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 硫酸: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

b) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級(HNO_3 60 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

c) モリブデン酸ナトリウム溶液(1): モリブデン(VI)酸二ナトリウム二水和物 70 g を水 150 mL に溶かす。

d) キノリン溶液(1): JIS K 8279 に規定するキノリン 5 mL を硝酸 35 mL 及び水 100 mL の混合溶液に加える。

e) キモシアク溶液(1): JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 60 g を硝酸 85 mL 及び水 150 mL の混合溶液に加え溶かす。モリブデン酸ナトリウム溶液の全量を徐々に加えて混合する。溶液をかき混ぜながらキノリン溶液の全量を徐々に加える。一夜放置した後、ろ紙 3 種で全量をろ過する。JIS K 8034 に規定するアセトン 280 mL を加え、更に水を加えて 1000 mL とする。

f) 分解促進剤(2): JIS K 8962 に規定する硫酸カリウムと JIS K 8983 に規定する硫酸銅(II)五水和物(3)を 9 対 1 の割合で混合する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 錠剤が市販されている。

(3) 必要に応じて粉末にする。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 水浴: 60 °C～65 °C に調節できるもの。

b) 乾燥器: 220 °C±5 °C に調節できるもの。

c) るつぼ形ガラスろ過器: JIS R 3503 に規定するるつぼ形ガラスろ過器 1G4。予め 220 °C±5 °C の乾燥器で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。

d) 分解フラスコ: ケルダールフラスコ

(4) 試験操作

(4.1) ケルダール分解 分解は、次のとおり行う。

a) 分析試料 0.5 g～5 g を 1 mg の桁まではかりとり、300 mL 分解フラスコに入れる。

b) 分解促進剤 5 g～10 g を加え、更に硫酸 20 mL～40 mL を加えて振り混ぜ、穏やかに加熱する。

c) 泡が生じなくなってから硫酸の白煙が発生するまで加熱する。

d) 有機物が完全に分解するまで強熱する(4)。

e) 放冷後、少量の水を加えて良く振り混ぜ、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる。

f） 冷却した後、標線まで水を加える。

g） ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注（**4**） 溶液の色が変化しなくなってから、更に 2 時間以上加熱する。

備考 1. （**4.1**）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。

（**4.2**） **測定** 測定は、次のとおり行う。

a） 試料溶液の一定量（P_2O_5として 10 mg～30 mg 相当量で、硫酸として 5 mL 相当量以下）を 300 mL トールビーカーにとる。

b） 硝酸 5 mL を加え、水を加えて約 80 mL とする。

c） 時計皿で覆い、約 3 分間煮沸した後、時計皿及びトールビーカーの内壁を水で洗い、水を加えて約 100 mL とする。

d） 直ちに、キモシアク溶液 50 mL を加え、60 °C～65 °C の水浴中で時々かき混ぜながら約 15 分間加熱してりんモリブデン酸キノリニウムの沈殿を生成させる。

e） 時々かき混ぜながら室温まで放冷後、るつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、トールビーカーを水で 3 回洗浄して沈殿を全てるつぼ形ガラスろ過器中に移し入れ、更に水で 7 回～8 回洗浄する。

f） 沈殿をるつぼ形ガラスろ過器とともに乾燥器に入れ、220 °C±5 °C で約 30 分間加熱する。

g） 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。

h） 放冷後、るつぼ形ガラスろ過器をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。

i） 次の式によって分析試料中のりん酸全量（$T\text{-}P_2O_5$）を算出する。

分析試料中のりん酸全量（$T\text{-}P_2O_5$）（%（質量分率））

$$= A \times 0.032\,07 \times (V_1/V_2) \times (1/W) \times 100$$

A： **h**）における沈殿の質量（g）

W： 分析試料の質量（g）

V_1： 試料溶液の定容量（mL）

V_2： **a**）における試料溶液の分取量（mL）

参考文献

1） 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.98~106，養賢堂，東京 (1988)

(5) りん酸全量試験法フローシート 肥料中のりん酸全量試験法のフローシートを次に示す。

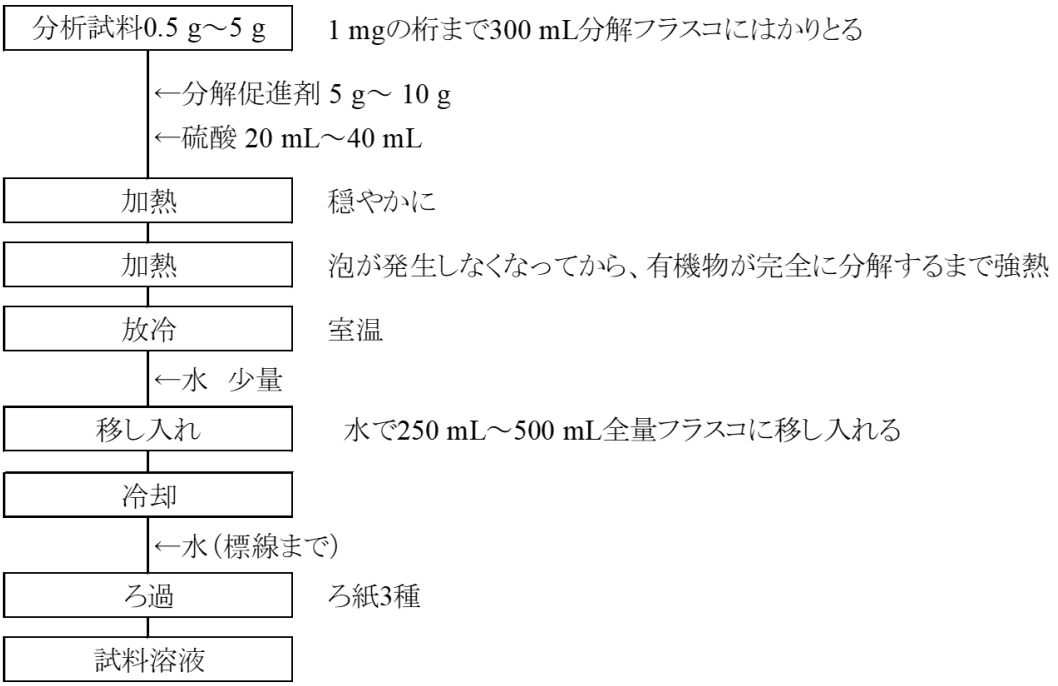


図1　肥料中のりん酸全量試験法フローシート（ケルダール分解操作）

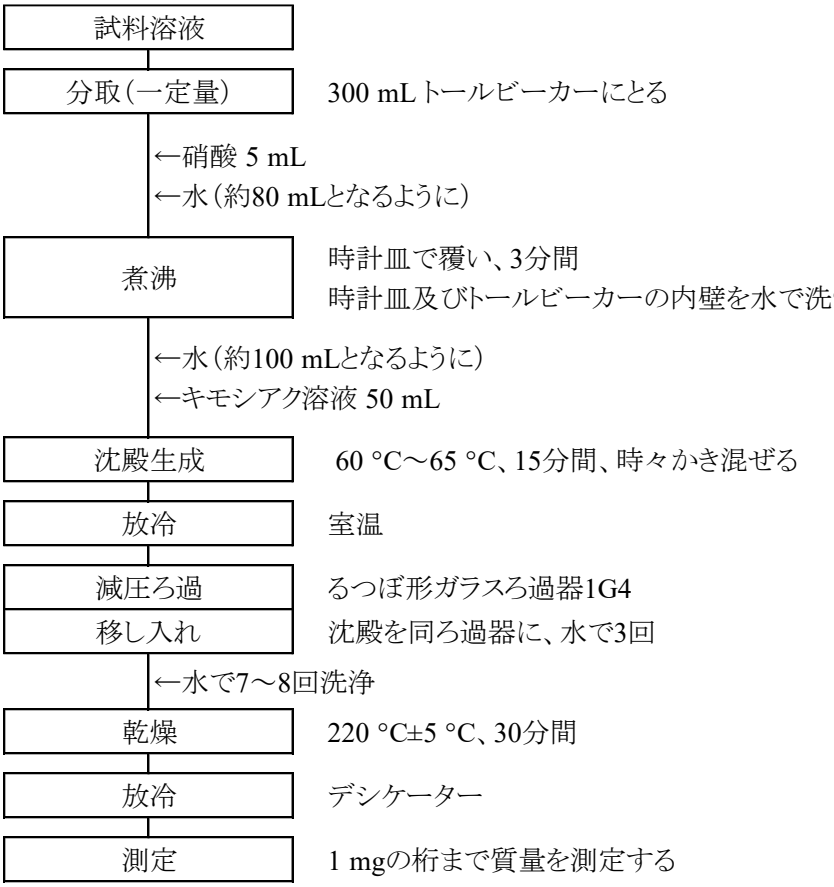


図2　肥料中のりん酸全量試験法フローシート（測定操作）

4.2.1 りん酸全量

4.2.1.c 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 4.2.1.c-2022 又は T-P.c-1 とする。

分析試料を灰化－王水分解で前処理し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、りん(178.287 nm)及び内標準(ベリリウム(234.861 nm))のそれぞれの波長における指示値を測定し、りんの指示値と内標準の指示値との比を求め、分析試料中のりん濃度(P)を求め、りん酸全量(T-P_2O_5)を算出する。なお、加里全量を同時に分析する場合は**備考 1** を参照すること。この試験法の性能は**備考 9** 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 A4 の水。

b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d) ベリリウム標準液(Be 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなベリリウム標準液(Be 1000 μg/mL)。

e) ベリリウム標準液(Be 100 μg/mL)(1): ベリリウム標準液(Be 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) りん標準液(P 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 1000 μg/mL)。

g) りん標準液(P 50 μg/mL)(1): りん標準液(P 1000 μg/mL)5 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。

h) 検量線用りん標準液(P 20 μg/mL～200 μg/mL)(1): りん標準液(P 1000 μg/mL)の 2 mL～20 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。

i) 検量線用りん標準液(P 1 μg/mL～10 μg/mL)(1): りん標準液(P 50 μg/mL)の 2 mL～20 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。

j) 検量線用空試験液(1): **e)**、**g)**、**h)**及び **i)**の操作で使用した塩酸(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. 加里全量を同時に分析する場合には、検量線用標準液、試料溶液、内標準溶液の調製において、4.3.1.c(**2**)**d**)の干渉抑制剤溶液を最終容量の 1/10 加えること。検量線用標準液の調製に当たって、りん及びカリウム標準液を段階的に加え、りん及びカリウムの検量線用混合標準液を調製し、内標準溶液の調製においてはベリリウム及びリチウムの混合標準液を調製すること。なお、混合標準液を調製する場合、目的成分以外の成分を含有する化合物を原料とした標準液(りん酸二水素カリウムを原料としたりん標準液等)は使用できない。

備考 2. (**2**)のベリリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなベリリウム標準液(Be 10000 μg/mL)を用いて内標準用ベリリウム標準液を調製することもできる。

備考 3. (**2**)のりん標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 100 μg/mL 又は 10000 μg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。

備考 4. (**2**)のりん標準液(P)に換えて、次の方法で五酸化りん標準液(T-P_2O_5)を調製することもできる。JIS K

9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加え、五酸化りん標準液（P_2O_5 10 mg/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、五酸化りん（P_2O_5）として 3 μg/mL～400 μg/mL の検量線用五酸化りん標準液(1)を調製する。なお、この検量線で得られた測定値（P_2O_5）は、（**4.2**）**c**）**4**）に示した換算を要しない。

備考 5. ICP-OES の測定において試料溶液又は検量線用標準液と内標準液を同時に導入しない場合は、**h**）、**i**）及び **j**）の操作において各溶液を調製する際、その溶液の容量の 1/10 容量のベリリウム標準液（Be 100 μg/mL）を加える。

備考 6. 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） **電気炉**: 450 °C±5 °C に調節できるもの。

c） **ホットプレート又は砂浴**: ホットプレートは表面温度 250 °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 250 °C にできるようにしたもの。

（**4**） **試験操作**

（**4.1**） **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b） トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(2)。

c） 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(2)。

d） 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e） トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(3)分解する。

f） 時計皿をずらし(4)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮(5)する。

g） 放冷後、塩酸（1+5）50 mL(6)を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h） 放冷後、水で 200 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。

注（**2**） 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

（**3**） 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

（**4**） 時計皿を外してもかまわない。

（**5**） 乾固させると g）の操作でりんが溶解しきれずに低値となることがある。

（**6**） 試料溶液の塩酸濃度が塩酸（1+23）となるように塩酸（1+5）を加える。例えば、h）の操作で 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸（1+5）約 25 mL を加えることとなる。

備考 7. 有機物を含有しない肥料の場合には、(**4.1**)**b**)～**c**)の操作を実施しなくてもよい。

備考 8. (**4.1**)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。

(**4.2**) **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。

観測方向: 横方向

P 分析線波長: 178.287 nm(7)

Be 分析線波長: 234.861 nm

b) **検量線の作成**

1) 検量線用りん標準液及び検量線用空試験液を内標準液と共に誘導結合プラズマ中に噴霧し(8)、りんとベリリウムのそれぞれの分析線波長における指示値の比を読み取る。

2) 測定対象元素(P)の濃度と指示値の比で検量線を作成する。

c) **試料の測定**

1) 試料溶液一定量を 100 mL 全量フラスコ(9)にとり、塩酸(1+23)となるように塩酸を加え、標線まで水を加える。

2) **b**)**1**)と同様に操作して指示値の比を読み取る。

3) 検量線からりん濃度を求め、分析試料中のりん濃度(P)を算出する。

4) 次の式によってりん酸全量(T-P_2O_5)を算出する。

分析試料中のりん酸全量(T-P_2O_5)(%(質量分率))

$= A \times (141.94/(2 \times 30.97))$

$= A \times 2.292$

A: 分析試料中のりん(P)(%(質量分率))

注(**7**) 真空紫外領域の波長であるため、分光器等を十分な真空状態とする、又は不活性ガスパージを十分行うこと。

(**8**) 検量線用標準液または検量線用空試験液の容量の 1/9 容量の内標準液を同時に導入する。

(**9**) 試料溶液中のりん濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、試料溶液の採取量を小さくするか、塩酸(1+23)で希釈する。

備考 9. 真度評価のため、3 濃度の調製試料を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、りん酸全量(T-P_2O_5)として 3.10 %～30.97 %の濃度レベルでの平均回収率は 97.2 %～101.1 %であった。

下水汚泥肥料(1 点)、し尿汚泥肥料(3 点)、焼成汚泥肥料(2 点)、汚泥発酵肥料(7 点)、甲殻類質肥料粉末(1 点)、副産植物質肥料(1 点)、化成肥料(17 点)、混合堆肥複合肥料(2 点)、成形複合肥料(1 点)、家庭園芸用複合肥料(1 点)を用いて本法の分析値(y_i: 0.68 %～27.77 %)とバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法の分析値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = 0.0069 + 0.9948x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。

家庭園芸用複合肥料及び化成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 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.05 %（質量分率）程度と推定された。

表1　りん酸全量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	
			s_r[4]	RSD_r[5]	$s_{I(T)}$[6]	$RSD_{I(T)}$[7]
	T	(%)[3]	(%)[3]	(%)	(%)[3]	(%)
化成肥料	5	23.63	0.15	0.6	0.21	0.9
家庭園芸用 複合肥料	5	0.70	0.01	1.4	0.01	1.5

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） 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） 松尾信吾： ICP 発光分光分析（ICP-OES）法による固形肥料中のく溶性主成分の測定, 肥料研究報告, **11**, 14~28 (2018)

3） 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法の開発, 肥料研究報告, **12**, 28~51 (2019)

4） （公社）日本分析化学会関東支部： ICP 発光分析・ICP 質量分析の基礎と実際, オーム社, 57 (2014)

5） 山西正将, 橋本良美, 平田絵里香, 白井裕治： ICP-OES を用いた肥料中のりん酸全量及び加里全量の分析法の開発, 肥料研究報告, **15**, 1~23 (2022)

(5) りん酸全量試験法フローシート 肥料中のりん酸全量試験法のフローシートを次に示す。

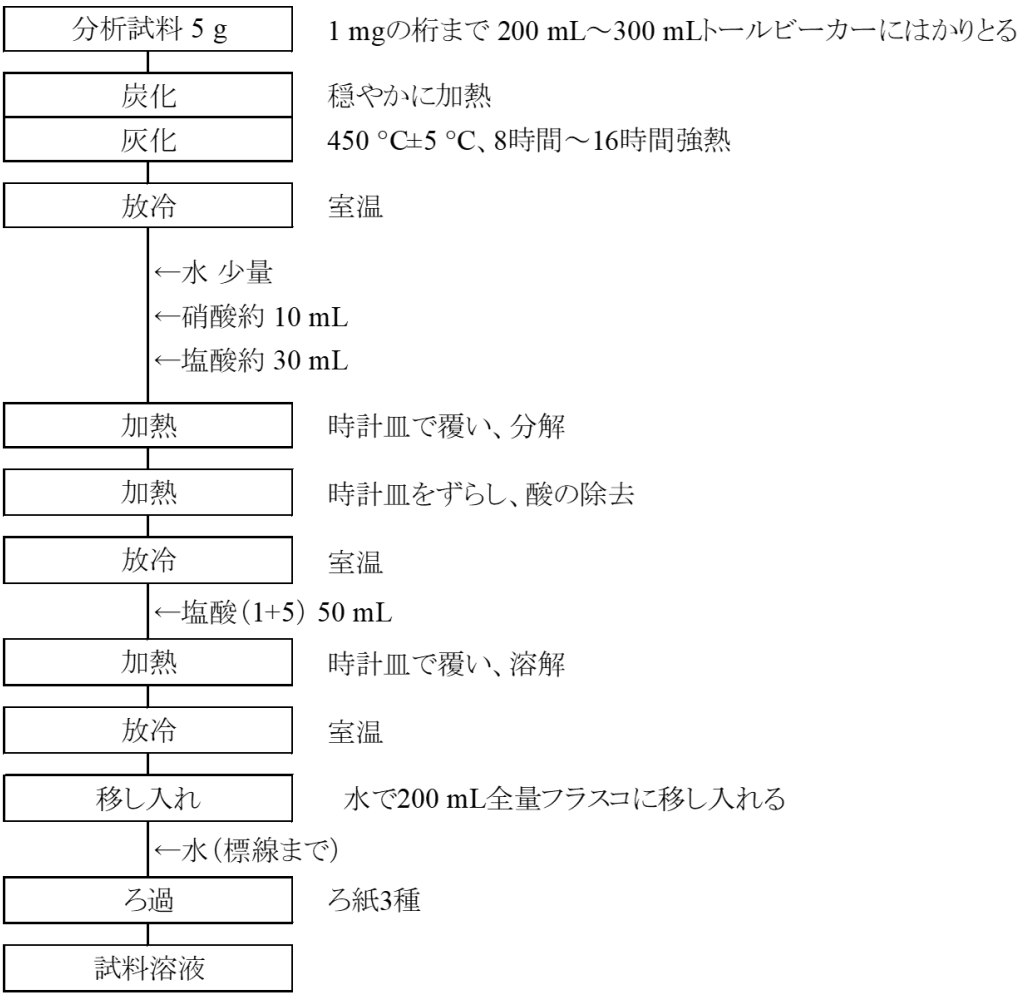


図1　肥料中のりん酸全量試験法のフローシート(抽出操作)

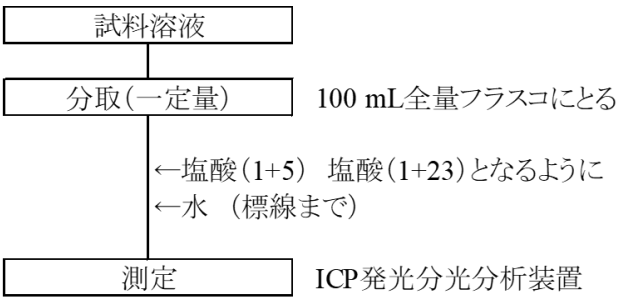


図2　肥料中のりん酸全量試験法のフローシート(測定操作)

4.2.2 可溶性りん酸

4.2.2.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法

(1) 概要

この試験法は亜りん酸等の硝酸による加水分解では発色しない物質を含有しない肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.2.2.a-2017 又は S-P.a-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、次にくえん酸アンモニウム溶液を加えて抽出し、それぞれの抽出液の一定量(等容量)をあわせる。硝酸(1+1)を加えて加熱し、非オルトりん酸をオルトりん酸イオンに加水分解し、バナジン(V)酸アンモニウム、モリブデン(VI)酸アンモニウム及び硝酸と反応して生ずるりんバナドモリブデン酸塩の吸光度を測定し、分析試料中のアンモニアアルカリ性くえん酸アンモニウム溶液可溶性りん酸(可溶性りん酸($S\text{-}P_2O_5$))を求める。なお、この試験法の性能は**備考 6** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級(HNO_3 60 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

b) アンモニア水: JIS K 8085 に規定する特級(NH_3 28 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

c) ペーテルマンくえん酸塩溶液: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 173 g を水に加えて溶かし、窒素 42 g に相当するアンモニア水を冷却しながら徐々に加える。冷却した後、水を加えて 1000 mL とする。なお、この液の比重が 1.082～1.083(15 °C)であり、1 mL 当たりの窒素量が 42 mg であることを確認する。

d) 発色試薬溶液(1): JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム 1.12 g を水に溶かし、硝酸 150 mL を加えた後、 JIS K 8905 に規定するモリブデン(VI)酸アンモニウム四水和物 50 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする(2)。

e) 五酸化りん標準液(P_2O_5 10 mg/mL)(1): JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。

f) 五酸化りん標準液(P_2O_5 0.5 mg /mL)(1): 五酸化りん標準液(P_2O_5 10 mg/mL)50 mL を 1000 mL 全量フラスコにとり、硝酸 2 mL～3 mL を加え、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) 褐色瓶に入れて保存する。ただしこの試薬液は長期間の保存に耐えない。

備考 1. **d**)の発色試薬溶液は、次の方法で調製してもよい。

JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム 2.24 g を水に溶かし、硝酸 300 mL を加え、水を加えて 1000 mL とする。別に、JIS K 8905 に規定するモリブデン(VI)酸アンモニウム四水和物 100 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする。使用時にこれらの溶液を等量ずつ混合する。

備考 2. (**2**)の五酸化りん標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 100 μg/mL、1000 μg/mL 又は 10000 μg/mL)を用いて検量線用五酸化りん標準液を調製することもできる。この場合、検量線用りん標準液の濃度(P)又は(**4.3**)で得られた測定値(P)に換算係数(2.292)を乗じて分析試料中の可溶性りん酸($S\text{-}P_2O_5$)を算出する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) 水浴: 65 °C±2 °C に調節できるもの。

b） **ホットプレート**： 表面温度 250 ℃ まで調節できるもの。

c） **分光光度計**： JIS K 0115 に規定する分光光度計。

（4） 試験操作

（4.1） 抽出 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、小型乳鉢に入れる。

b） 水約 20 mL～25 mL を加え、すりつぶしその上澄み液をろ紙 6 種で 250 mL 全量フラスコにろ過(3)する。

c） 更に **b**）の操作を 3 回繰返した後、小型乳鉢内の不溶解物を水でろ紙上に移し入れ、ろ液が約 200 mL になるまで水で洗浄する。

d） ろ液に少量の硝酸を加え、更に標線まで水を加え、試料溶液（1）とする。

e） ろ紙上の不溶解物をろ紙とともに別の 250 mL 全量フラスコ(4)に移し入れ、ペーテルマンくえん酸塩溶液 100 mL を加えて栓をし、ろ紙が崩れるまで振り混ぜる。

f） **e**）の全量フラスコを 65 ℃±2 ℃ の水浴中で 15 分ごとに振り混ぜながら 1 時間加熱する。

g） 速やかに水浴中で冷却した後、標線まで水を加える。

h） ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液（2）とする。

注（3） 長脚漏斗を用いるとよい。

（4） 250 mL 首太全量フラスコを用いるとよい。

備考 3. （**4.1**）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。

備考 4. **d**）及び **h**）の試料溶液が着色して定量に影響がある場合は、試料溶液（1）及び試料溶液（2）の一定量(5)を 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸（1+1）数滴を加えて酸性とし、活性炭 0.1 g 以下を加える。少時放置した後、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過する。ろ液を（**4.2**）**a**）の試料溶液の混合液とする。なお、活性炭に含まれるりんが溶出して定量値に影響を及ぼすことがあるので、空試験を実施する必要がある。

（4.2） 発色 発色は、次のとおり行う。

a） 試料溶液（1）及び試料溶液（2）の一定量（P_2O_5 として 0.5 mg～6 mg 相当量で、ペーテルマンくえん酸塩溶液 2 mL 相当量以下）(5)を 100 mL 全量フラスコにとる。

b） ペーテルマンくえん酸塩溶液が 2 mL 相当量になるよう同溶液を加える。

c） 硝酸（1+1）4 mL を加え(6)、加熱して煮沸する(7)。

d） 冷却した後、適量の水を加える(8)。

e） 発色試薬溶液 20 mL を加え、更に標線まで水を加えた後、約 30 分間放置する(6)。

備考 5. **a**）の操作で使用する全量フラスコは、りん酸発色操作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。

注（5） 試料溶液（1）及び試料溶液（2）の分取量は同じであること。

（6） 硝酸（1+1）を加えることによって溶液が濁る場合は、**e**）の操作を行った後、遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離(12)する。

（7） 非オルトりん酸を含有しない場合は、煮沸の操作を行わなくてもよい。

（**8**） 水を加えないと、発色試薬溶液を加えた際に沈殿物を生ずる場合がある。

（**9**） 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

（**4.3**） **測定** 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

a） **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長： 420 nm

b） **検量線の作成**

1） 五酸化りん標準液（P_2O_5 0.5 mg/mL）1 mL～12 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。

2） ペーテルマンくえん酸塩溶液 2 mL、硝酸（1+1）4 mL 及び適量の水を加え[8]、（**4.2**）**e**）と同様の操作を行って P_2O_5 0.5 mg/100 mL～6 mg/100 mL の検量線用五酸化りん標準液とする。

3） 別の 100 mL 全量フラスコについて、**2**）と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。

4） 検量線用空試験液を対照として検量線用五酸化りん標準液の波長 420 nm の吸光度を測定する[10]。

5） 検量線用五酸化りん標準液の五酸化りん濃度と吸光度との検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） （**4.2**）**e**）の溶液について、**b**）**4**）と同様の操作を行って吸光度を測定する[10]。

2） 検量線から五酸化りん（P_2O_5）量を求め、分析試料中の可溶性りん酸（S-P_2O_5）を算出する。

注（**10**） 発色試薬溶液を加えた後、2 時間以内に測定する。

備考 6. 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、可溶性りん酸（S-P_2O_5）として 10 %（質量分率）～20 %（質量分率）及び 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 99.4 %～100.6 %及び 98.6 %～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。また、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、0.08 %（質量分率）程度と推定された。

表1　可溶性りん酸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)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	s_R[6)] (%)[3)]	RSD_R[7)] (%)
化成肥料1	11(0)	1.55	0.02	1.5	0.06	3.6
化成肥料2	10(1)	5.57	0.04	0.8	0.17	3.1
化成肥料3	11(0)	9.43	0.13	1.3	0.30	3.2
重過りん酸石灰	10(1)	44.90	0.32	0.7	0.26	0.6
化成肥料4	10(1)	51.80	0.21	0.4	0.48	0.9

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可溶性りん酸の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準物質の名称	試験室数[1)]	平均値[2)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	$s_{I(T)}$[6)] (%)[3)]	$RSD_{I(T)}$[7)] (%)	s_R[8)] (%)[3)]	RSD_R[9)] (%)
FAMIC-B-10	10(1)	8.10	0.05	0.6	0.05	0.7	0.06	0.8
FAMIC-B-14	15(1)	9.18	0.04	0.4	0.04	0.5	0.09	1.0

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×試験日数(2)×併行試験数(3)）
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
8） 室間再現標準偏差
9） 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.108~114, 養賢堂, 東京 (1988)

2） 加藤公栄, 高橋佐貴子, 白井裕治: 吸光度分析による窒素, りん酸及びほう素試験法の妥当性確認 －検量線の評価－, 肥料研究報告, **2**, 137~144 (2009)

3） 清水 昭, 阿部 進: 可溶性りん酸試験法の性能調査 －バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法－, 肥料研究報告, **5**, 180~189 (2012)

4） 平原稔夫, 阿部 進, 惠智正宏: りん酸試験法の性能調査 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **12**, 94~108 (2019)

(5) 可溶性りん酸試験法フローシート 肥料中の可溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

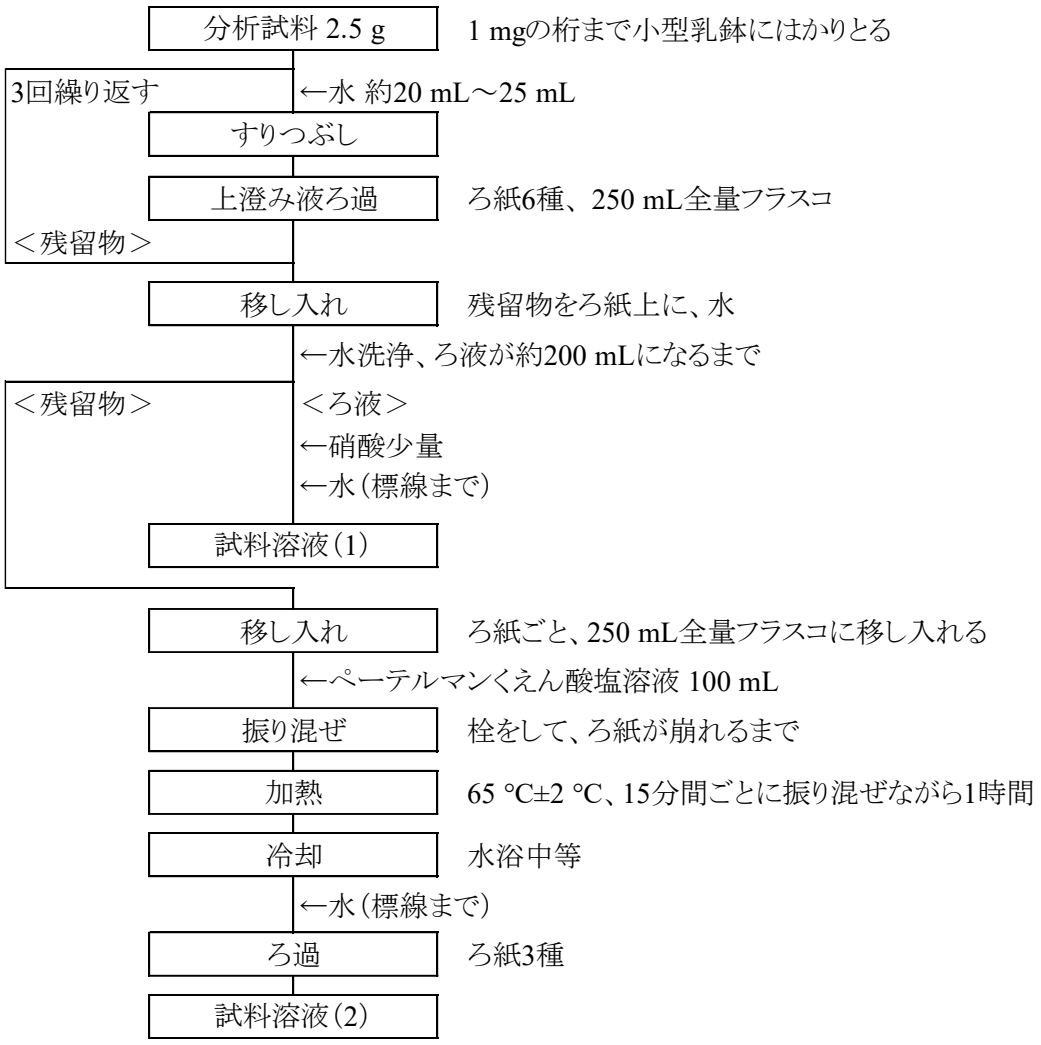


図1　肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート（抽出操作）

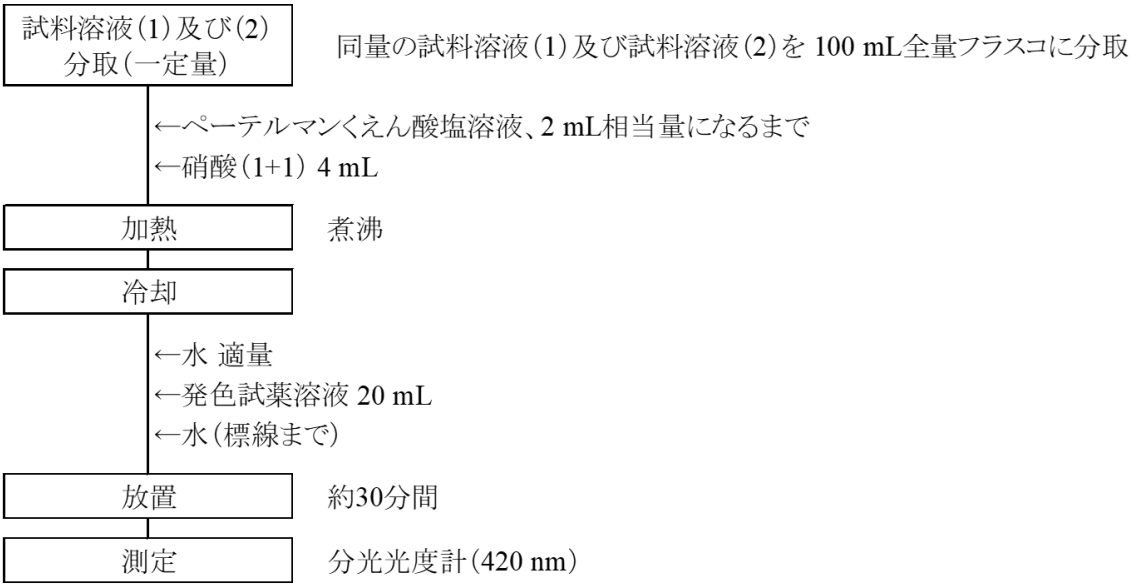


図2　肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート（発色及び測定操作）

4.2.2 可溶性りん酸

4.2.2.b キノリン重量法

(1) 概要

この試験法は亜りん酸等を含有しない肥料に適用する。比較的りん酸含有量の高い肥料に適する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.2.2.b-2017 又は S-P.b-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、次にくえん酸アンモニウム溶液を加えて抽出し、それぞれの抽出液の一定量(等容量)をあわせる。硝酸及び水を加えて加熱し、非オルトりん酸をオルトりん酸イオンに加水分解し、キノリン、モリブデン酸及び硝酸と反応して生ずるりんモリブデン酸キノリニウムの質量を測定し、分析試料中のアンモニアアルカリ性くえん酸アンモニウム溶液可溶性りん酸(可溶性りん酸($S\text{-}P_2O_5$))を求める。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級(HNO_3 60 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

b) アンモニア水: JIS K 8085 に規定する特級(NH_3 28 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

c) ペーテルマンくえん酸塩溶液: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 173 g を水に加えて溶かし、窒素 42 g に相当するアンモニア水を冷却しながら徐々に加える。冷却した後、水を加えて 1000 mL とする。なお、この液の比重が 1.082～1.083(15 ℃)であり、1 mL 当たりの窒素量が 42 mg であることを確認する。

d) モリブデン酸ナトリウム溶液: モリブデン酸ナトリウム二水和物 70 g を水 150 mL に溶かす。

e) キノリン溶液: JIS K 8279 に規定するキノリン 5 mL を硝酸 35 mL 及び水 100 mL の混合溶液に加える。

f) キモシアク溶液: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 60 g を硝酸 85 mL 及び水 150 mL の混合溶液に加え溶かす。モリブデン酸ナトリウム溶液の全量を徐々に加えて混合する。溶液をかき混ぜながらキノリン液の全量を徐々に加える。一夜放置した後、ろ紙 3 種で全量をろ過する。JIS K 8034 に規定するアセトン 280 mL を加え、更に水を加えて 1000 mL とする。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 水浴: 65 ℃±2 ℃ 及び 60 ℃～65 ℃ に調節できるもの。

b) 乾燥器: 220 ℃±5 ℃ に調節できるもの。

c) るつぼ形ガラスろ過器: JIS R 3503 に規定するるつぼ形ガラスろ過器 1G4。予め 220 ℃±5 ℃ の乾燥器で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、小型乳鉢に入れる。

b) 水約 20 mL～25 mL を加え、よくすりつぶしその上澄み液をろ紙 6 種で 250 mL 全量フラスコにろ過(1)する。

c) 更に **b)**の操作を 3 回繰返した後、小型乳鉢内の不溶解物を水でろ紙上に移し入れ、ろ液が約 200 mL になるまで水で洗浄する。

d) ろ液に少量の硝酸を加え、更に標線まで水を加え、試料溶液(1)とする。

e) ろ紙上の不溶解物をろ紙とともに別の 250 mL 全量フラスコ(2)に移し入れ、ペーテルマンくえん酸塩液 100 mL を加えて栓をし、ろ紙が完全に崩れるまで振り混ぜる。

f) **e)**の全量フラスコを 65 ℃±2 ℃ の水浴中で 15 分ごとに振り混ぜながら 1 時間加熱する。

g） 速やかに水浴中等で冷却した後、標線まで水を加える。

h） ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液(2)とする。

注(**1**） 長脚漏斗を用いるとよい。

(**2**） 250 mL 首太全量フラスコを用いるとよい。

備考 1. (**4.1**)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。

(**4.2**） **測定** 測定は、次のとおり行う。

a） 試料溶液(1)及び試料溶液(2)の一定量(P_2O_5として 10 mg～30 mg 相当量で、ペーテルマンくえん酸塩溶液 8 mL 相当量以下)[3]をトールビーカー300 mL にとる。

b） 硝酸 5 mL を加え、水を加えて約 80 mL とする。

c） 時計皿で覆い、約 3 分間煮沸した後、時計皿及びトールビーカーの内壁を水で洗い、水を加えて約 100 mL とする。

d） 直ちに、キモシアク溶液 50 mL を加え、60 °C～65 °C の水浴中で時々かき混ぜながら約 15 分間加熱してりんモリブデン酸キノリニウムの沈殿を生成させる。

e） 時々かき混ぜながら室温まで放冷後、るつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、トールビーカーを水で 3 回洗浄して沈殿を全てるつぼ形ガラスろ過器中に移し入れ、更に水で 7 回～8 回洗浄する。

f） 沈殿をるつぼ形ガラスろ過器とともに乾燥器に入れ、220 °C±5 °C で約 30 分間加熱する。

g） 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。

h） 放冷後、るつぼ形ガラスろ過器をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。

i） 次の式によって分析試料中の可溶性りん酸($S\text{-}P_2O_5$)を算出する。

分析試料中の可溶性りん酸(%(質量分率))

$$= A \times 0.032\,07 \times (V_1/V_2) \times (1/W) \times 100$$

A: **h**)における沈殿の質量(g)

W: 分析試料の質量(2.5 g)

V_1: 試料溶液の定容量(250 mL)

V_2: **a**)における試料溶液の分取量(mL)

注(**3**） 試料溶液(1)及び試料溶液(2)の分取量は同じであること。

参考文献

1） 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.98~106, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) 可溶性りん酸試験法フローシート 肥料中の可溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

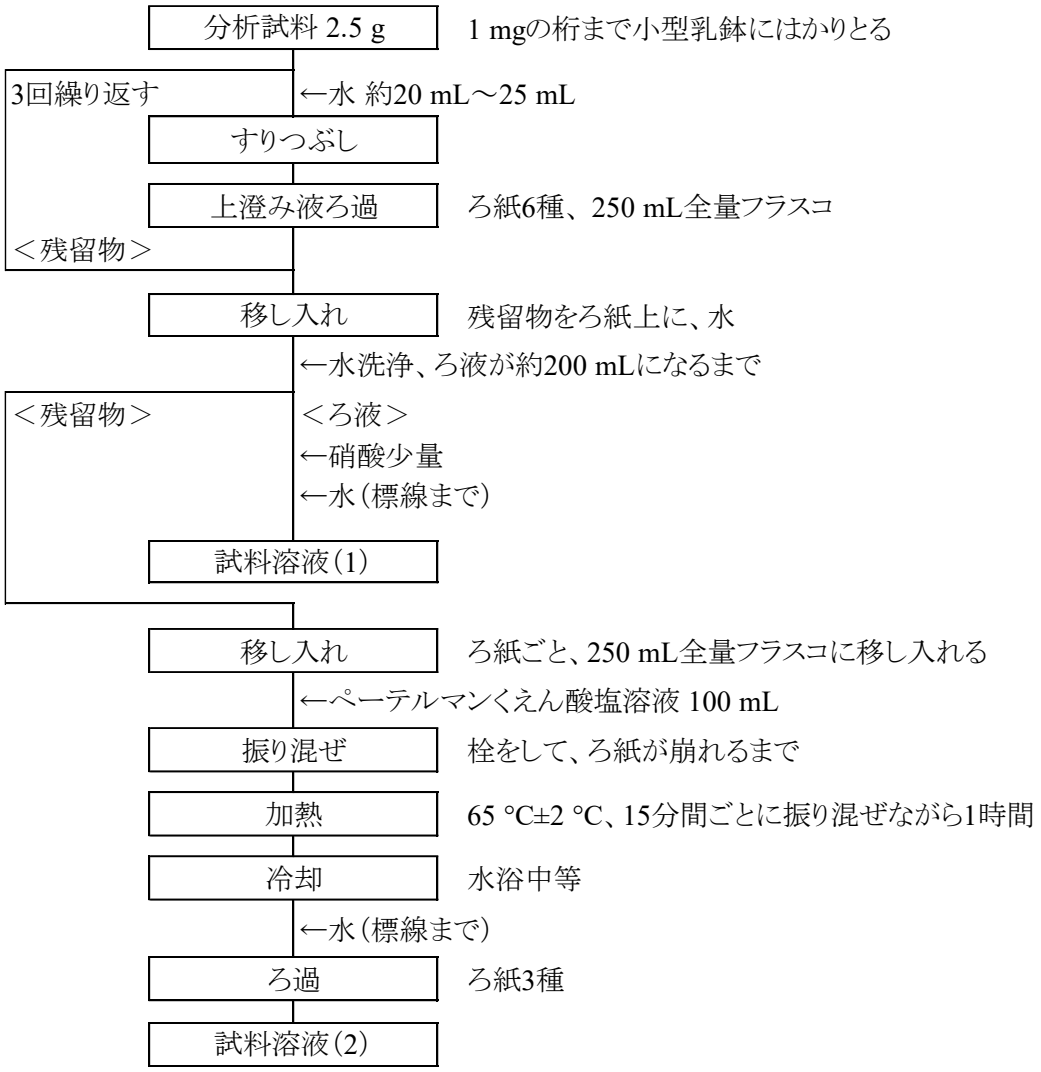


図1　肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート（抽出操作）

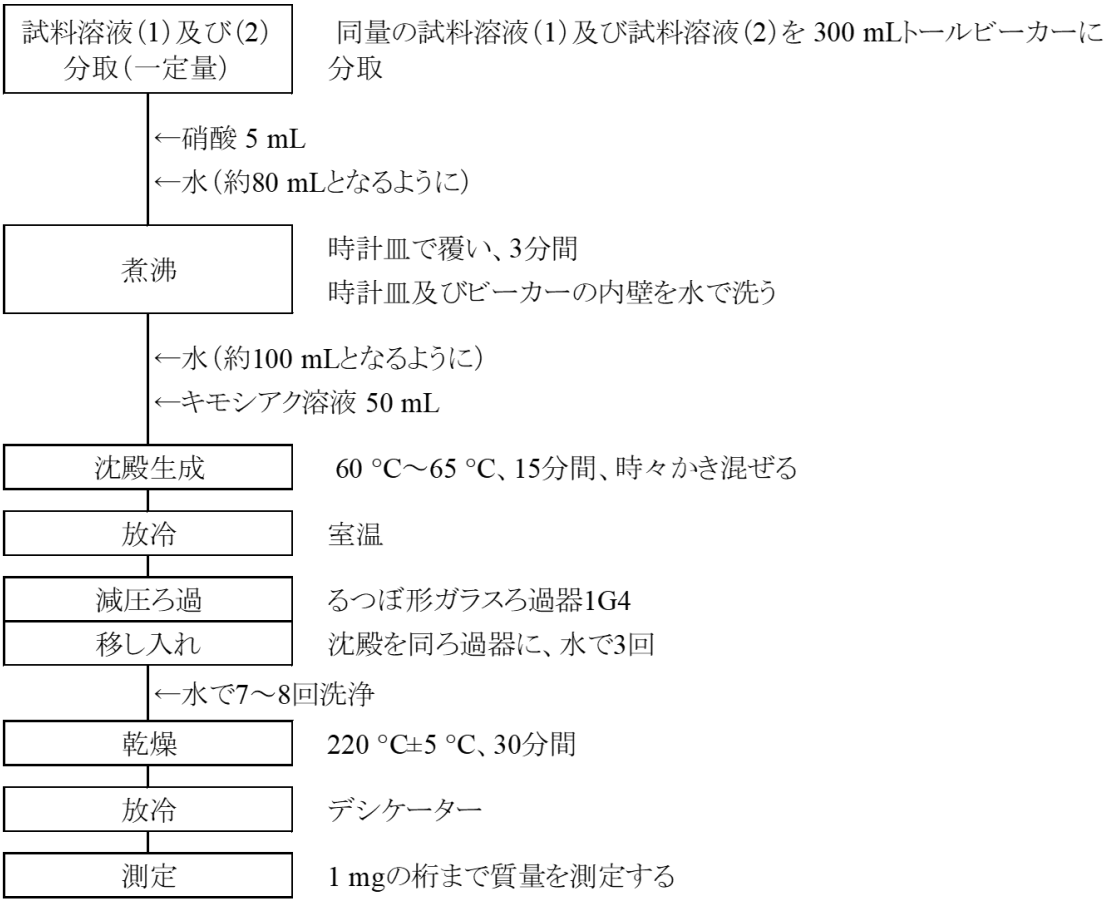


図2　肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート（測定操作）

4.2.2 可溶性りん酸

4.2.2.c 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 4.2.2.c-2022 又は S-P.c-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、次にくえん酸アンモニウム溶液を加えて抽出し、それぞれの抽出液の一定量(等容量)をあわせた溶液を ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、りんを波長 178.287 nm 及び内部標準のベリリウムを波長 234.861 nm のそれぞれの波長における指示値を測定し、りんの指示値と内標準の指示値との比を求め、分析試料中のりん濃度(P)を求め、分析試料中のアンモニアアルカリ性くえん酸アンモニウム溶液可溶性りん酸(可溶性りん酸($S\text{-}P_2O_5$))を算出する。なお、この試験法の性能は**備考 7** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 水: JIS K0557 に規定する A3 の水。

b) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級(HNO_3 60 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d) アンモニア水: JIS K 8085 に規定する特級(NH_3 28 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

e) ペーテルマンくえん酸塩溶液: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 173 g を水に加えて溶かし、窒素 42 g に相当するアンモニア水を冷却しながら徐々に加える。冷却した後、水を加えて 1000 mL とする。なお、この液の比重が 1.082～1.083(15 °C)であり、1 mL 当たりの窒素量が 42 mg であることを確認する。

f) ベリリウム標準液(Be 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなベリリウム標準液(Be 1000 μg/mL)。

g) ベリリウム標準液(Be 100 μg/mL)(1): ベリリウム標準液(Be 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。

h) りん標準液(P 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 1000 μg/mL)

i) りん標準液(P 100 μg/mL)(1): りん標準液(P 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。

j) 検量線用りん標準液(P 10 μg/mL～200 μg/mL)(1): りん標準液(P 1000 μg/mL)の 1 mL～20 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。

k) 検量線用りん標準液(P 0.5 μg/mL～5 μg/mL)(1): りん標準液(P 100 μg/mL)の 0.5 mL～5 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。

l) 検量線用空試験液(1): **g)**、**i)**、**j)**及び **k)**の操作で使用した塩酸(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**)のベリリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなベリリウム標準液(Be 10000 μg/mL)を用いて内標準用ベリリウム標準液を調製することもできる。

備考 2. (**2**)のりん標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 100 μg/mL 又は 10000 μg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。

備考 3. (**2**)のりん標準液(P)に換えて、次の方法で五酸化りん標準液(P_2O_5)を調製することもできる。JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、硝酸 2 mL～3

mL を加え、標線まで水を加え、五酸化りん標準液（P_2O_5 10 mg/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、五酸化りん（P_2O_5）として 2 μg/mL～400 μg/mL の検量線用五酸化りん標準液(1)を調製する。なお、この検量線で得られた測定値（P_2O_5）は、（**4.2**）**c**）**4**）に示した換算を要しない。

備考 4. ICP-OES の測定において試料溶液又は検量線用標準液と内標準液を同時に導入しない場合は、**j**）**k**）及び **l**）の操作において各溶液を調製する際、その溶液の容量の 1/10 容量のベリリウム標準液（Be 100 μg/mL）を加える。

備考 5. 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） **水浴**： 65 °C±2 °C に調節できるもの。

b） **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

（**4**） **試験操作**

（**4.1**） **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、小型乳鉢に入れる。

b） 水約 20 mL～25 mL を加え、すりつぶしその上澄み液をろ紙 6 種で 250 mL 全量フラスコにろ過(2)する。

c） 更に **b**）の操作を 3 回繰返した後、小型乳鉢内の不溶解物を水でろ紙上に移し入れ、ろ液が約 200 mL になるまで水で洗浄する。

d） ろ液に少量の硝酸を加え、更に標線まで水を加え、試料溶液（1）とする。

e） ろ紙上の不溶解物をろ紙とともに別の 250 mL 全量フラスコ(3)に移し入れ、ペーテルマンくえん酸塩溶液 100 mL を加えて栓をし、ろ紙が崩れるまで振り混ぜる。

f） **e**）の全量フラスコを 65 °C±2 °C の水浴中で 15 分ごとに振り混ぜながら 1 時間加熱する。

g） 速やかに水浴中等で冷却した後、標線まで水を加える。

h） ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液（2）とする。

注（**2**） 長脚漏斗を用いるとよい。

（**3**） 250 mL 首太全量フラスコを用いるとよい。

備考 6. （**4.1**）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。

（**4.2**） **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。

観測方向： 横方向

P： 分析線波長： 178.287 nm(4)

Be: 分析線波長: 234.861 nm

b) 検量線の作成

1) 検量線用りん標準液及び検量線用空試験液をベリリウム標準液(Be 100 μg/mL)と共に誘導結合プラズマ中に噴霧し(5)、りんとベリリウムのそれぞれの分析線波長における指示値の比を読み取る。

2) 測定対象元素(P)の濃度と、指示値の比で検量線を作成する。

c) 試料の測定

1) 試料溶液(1)及び試料溶液(2)から各 5 mL(6)ずつ 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸(1+5)25 mL を加え、標線まで水を加える。

2) **b)1)**と同様に操作して指示値の比を読み取る。

3) 検量線からりん濃度を求め、分析試料中のりん濃度(P)を算出する。

4) 次の式によって可溶性りん酸量($S\text{-}P_2O_5$)を算出する。

分析試料中の可溶性りん酸($S\text{-}P_2O_5$)(%(質量分率))

$= A \times (141.94/(2 \times 30.97))$

$= A \times 2.292$

A: 分析試料中のりん(P)(%(質量分率))

注(4) 真空紫外領域の波長であるため、分光器等を十分な真空状態とする、又は不活性ガスパージを十分行うこと。

(5) 検量線用標準液または検量線用空試験液の容量の 1/9 容量の内標準を同時に導入する。試料溶液と内標準液を同時に導入しない場合は、c)2)の操作において 10 mL のベリリウム標準液(Be 100 μg/mL)を加える。

(6) 家庭園芸用肥料などで可溶性りん酸含有量が低い場合は、採取量を 25 mL とする。

備考 7. 真度の評価のため、肥料(20 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i: 5.5 %(質量分率)～53.7 %(質量分率))及びバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = 0.1415 + 1.010x$ 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、化成肥料 A、過りん酸石灰及び化成肥料 B 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、0.02 %(質量分率)程度と推定された。

表1 可溶性りん酸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] (%)
化成肥料A	5	53.49	0.37	0.7	0.41	0.8
過りん酸石灰	5	18.95	0.37	1.9	0.38	2.0
化成肥料B	5	5.43	0.06	1.2	0.07	1.3

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） 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.108~114, 養賢堂, 東京 (1988)

2） 加藤公栄, 高橋佐貴子, 白井裕治: 吸光度分析による窒素, りん酸及びほう素試験法の妥当性確認 －検量線の評価－, 肥料研究報告, **2**, 137~144 (2009)

3） 清水 昭, 阿部 進: 可溶性りん酸試験法の性能調査 －バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法－, 肥料研究報告, **5**, 180~189 (2012)

4） 平原稔夫, 阿部 進, 惠智正宏: りん酸試験法の性能調査 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **12**, 94~108 (2019)

5） 青山恵介: ICP-OES を用いた肥料中の可溶性りん酸の分析法の開発, 肥料研究報告, **15**, 24~32 (2022)

(5) 可溶性りん酸試験法フローシート 肥料中の可溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

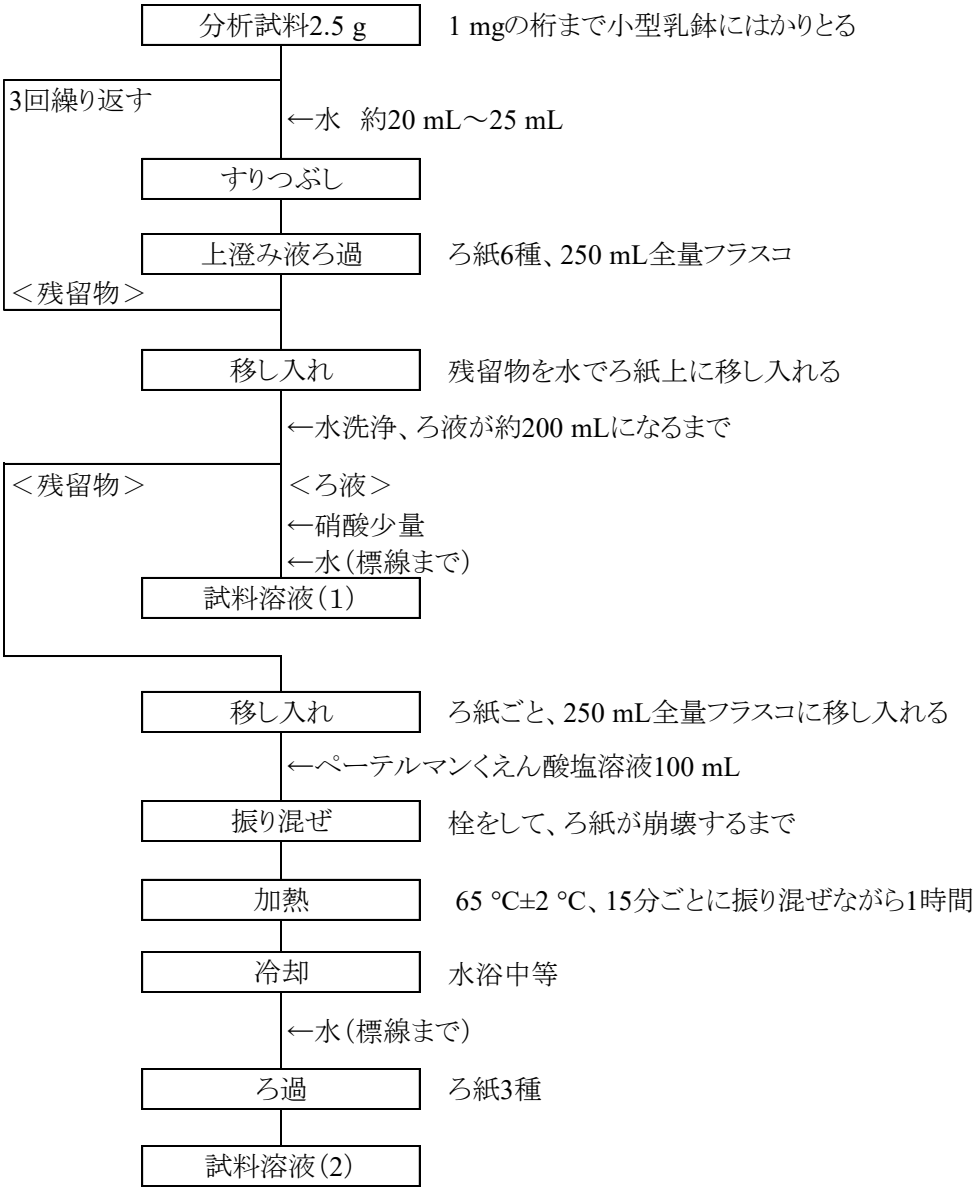


図1 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作)

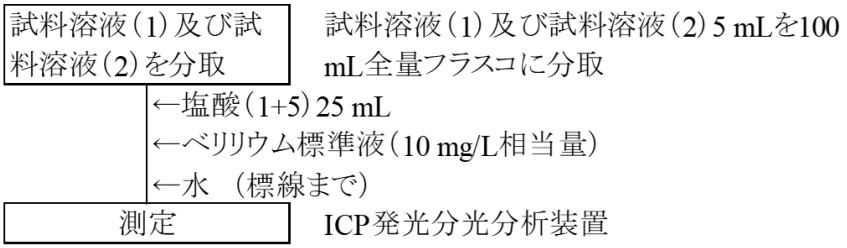


図2 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート(測定操作)

4.2.3 く溶性りん酸

4.2.3.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法

(1) 概要

この試験法は亜りん酸等の硝酸による加水分解では発色しない物質を含有しない肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.2.3.a-2025 又は C-P.a-3 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、硝酸(1+1)を加えて加熱し、非オルトりん酸をオルトりん酸イオンに加水分解し、バナジン(V)酸アンモニウム、モリブデン(VI)酸アンモニウム及び硝酸と反応して生ずるりんバナドモリブデン酸塩の吸光度を測定し、分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性りん酸(く溶性りん酸($C\text{-}P_2O_5$))を求める。なお、この試験法の性能は**備考 9** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級(HNO_3 60 %(質量分率))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) 発色試薬溶液(1): JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム 1.12 g を水に溶かし、硝酸 150 mL を加えた後、 JIS K 8905 に規定するモリブデン(VI)酸アンモニウム四水和物 50 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする(2)。

d) 五酸化りん標準液(P_2O_5 10 mg/mL)(1): JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。

e) 五酸化りん標準液(P_2O_5 0.5 mg/mL)(1): 五酸化りん標準液(P_2O_5 10 mg/mL)50 mL を 1000 mL 全量フラスコにとり、硝酸 2 mL～3 mL を加え、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) 褐色瓶に入れて保存する。ただし、この試薬液は長期間の保存に耐えない。

備考 1. **c**)の発色試薬溶液は、次の方法で調製してもよい。

JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム 2.24 g を水に溶かし、硝酸 300 mL を加え、水を加えて 1000 mL とする。別に、JIS K 8905 に規定するモリブデン(VI)酸アンモニウム四水和物 100 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする。使用時にこれらの溶液を等量ずつ混合する。

備考 2. (**2**)の五酸化りん標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 100 μg/mL、1000 μg/mL 又は 10000 μg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。この場合、検量線用りん標準液の濃度(P)又は(**4.3**)で得られた測定値(P)に換算係数(2.292)を乗じて分析試料中のく溶性りん酸($C\text{-}P_2O_5$)を算出する。

(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） **ホットプレート**： 表面温度 250 ℃ まで調節可能なもの。

c） **分光光度計**： JIS K 0115 に規定する分光光度計。

（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 ℃ に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え(3)、毎分 30 回転～40 回転（30 ℃±1 ℃）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） 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(4)に入れる。

b） 約 30 ℃ に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え(3)、毎分 160 往復（振幅 25 mm～40 mm（30 ℃±1 ℃））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） 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. 副産りん酸肥料等において、（**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. （**4.1.1**）**d**）及び（**4.1.2**）**d**）の試料溶液が着色して定量に影響がある場合は、以下の脱色操作を行う。試料溶液の一定量を 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸（1+1）数滴を加えて酸性とし、活性炭 0.1 g 以下を加える。5 分間程度放置した後、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、ろ液を（**4.2**）**a**）の試料溶液とする。なお、次の方法により、活性炭に含まれるりんが溶出して定量値に影響を与えないことを事前に確認しておく必要がある。

活性炭に含まれるりんの確認：くえん酸溶液 150 mL を 250 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える(1)。この溶液の一定量を 100 mL 全量フラスコにとり、以下**備考 7** と同様の脱色操作を実施し、（**4.2**）以下の操作を行い、吸光度を測定する。別に調製した検量線用空試験液の吸光度と比較し、同じ又はそれ以下であることを確認する。

活性炭にりんが含まれ吸光度が高くなる場合は、脱色操作を実施した試料溶液と、くえん酸溶液に活性炭を加えて脱色操作を実施した溶液をそれぞれ同量分取して、(**4.2**)以下の操作により吸光度を測定して差し引き補正する。

(**4.2**) **発色** 発色は、次のとおり行う。

a) 試料溶液の一定量(P_2O_5として 0.5 mg～6 mg 相当量で、くえん酸溶液 17 mL 相当量以下)を 100 mL 全量フラスコにとる。

b) くえん酸溶液が 17 mL 相当量になるよう同溶液を加える。

c) 硝酸(1+1)4 mL を加え(5)、加熱して煮沸する(6)。

d) 冷却した後、適量の水を加える(7)。

e) 発色試薬溶液 20 mL を加え、更に標線まで水を加えた後、約 30 分間放置する。

注(**5**) 硝酸(1+1)を加えることによって溶液が濁る場合は、**e**)の操作を行った後、遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離(8)する。

(**6**) 非オルトりん酸を含有しない場合は、煮沸の操作を行わなくてもよい。

(**7**) 水を加えないと、発色試薬溶液を加えた際に沈殿物を生ずる場合がある。

(**8**) 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

備考 8. **a**)の操作で使用する全量フラスコは、りん酸発色操作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。

(**4.3**) **測定** 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

a) **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長: 420 nm

b) **検量線の作成**

1) 五酸化りん標準液(P_2O_5 0.5 mg/mL)1 mL～12 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。

2) くえん酸溶液 17 mL を加え、硝酸(1+1)4 mL を加え、更に適量の水を加え(7)、(**4.2**)**e**)と同様の操作を行って P_2O_5 0.5 mg/100 mL～6 mg/100 mL の検量線用五酸化りん標準液とする。

3) 別の 100 mL 全量フラスコについて、**2**)と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。

4) 検量線用空試験液を対照として検量線用五酸化りん標準液の波長 420 nm の吸光度を測定する(9)。

5) 検量線用五酸化りん標準液の五酸化りん濃度と吸光度との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

1) (**4.2**)**e**)の溶液について、**b**)**4**)と同様の操作を行って吸光度を測定する(9)。

2) 検量線から五酸化りん(P_2O_5)量を求め、分析試料中のく溶性りん酸(C-P_2O_5)を算出する。

注(**9**) 発色試薬溶液を加えた後、2 時間以内に測定する。

備考 9. 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、く溶性りん酸(C-P_2O_5)として 10 %(質量分率)～20 %(質量分率)及び 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 96.6 %～103.4 %及び 102.0 %～103.8 %であった。

精度の評価のため、菌体りん酸肥料及び汚泥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。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。また、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 3 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.03 %(質量分率)、菌体りん酸肥料で 0.3 %(質量分率)及び液状肥料で 0.01 %(質量分率)程度と推定された。

表1　く溶性りん酸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] (%)[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] (%)
菌体りん酸肥料	5	1.92	0.03	1.4	0.06	2.9
汚泥肥料	5	8.24	0.02	0.3	0.20	2.4

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2　く溶性りん酸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] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (%)[3]	RSD_R[7] (%)
加工りん酸肥料	11(0)	42.29	0.14	0.3	0.37	0.9
熔成りん肥	9(2)	20.72	0.21	1.0	0.24	1.2
化成肥料1	11(0)	10.77	0.12	1.1	0.18	1.7
化成肥料2	10(1)	4.15	0.02	0.5	0.03	0.8
化成肥料3	11(0)	1.58	0.02	1.2	0.03	1.9

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3　肥料認証標準物質のく溶性りん酸の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準物質の名称	試験室数[1)]	平均値[2)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	$s_{I(T)}$[6)] (%)[3)]	$RSD_{I(T)}$[7)] (%)	s_R[8)] (%)[3)]	RSD_R[9)] (%)
FAMIC-A-10	11(1)	10.05	0.05	0.5	0.05	0.5	0.13	1.3
FAMIC-A-13	10(0)	10.79	0.08	0.7	0.08	0.8	0.09	0.8

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×試験日数(2)×併行試験数(3)）
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
8） 室間再現標準偏差
9） 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.108~114, 養賢堂, 東京 (1988)

2） 加藤公栄, 高橋佐貴子, 白井裕治: 吸光度分析による窒素, りん酸及びほう素試験法の妥当性確認 －検量線の評価－, 肥料研究報告, **2**, 137~144 (2009)

3） 須永善行, 杉村 靖, 吉田一郎, 小西範英: りん酸試験法の性能調査 －バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法－, 肥料研究報告, **5**, 167~179 (2012)

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） 平原稔夫, 阿部 進, 惠智正宏: りん酸試験法の性能調査 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **12**, 94~108 (2019)

6） 田村千晃, 青山恵介: く溶性りん酸及び水溶性りん酸の分析法の適用範囲確認（菌体りん酸肥料等）－単一試験室による妥当性確認－, 肥料研究報告, **18**, 10~27 (2025)

(5) く溶性りん酸試験法フローシート 肥料中のく溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

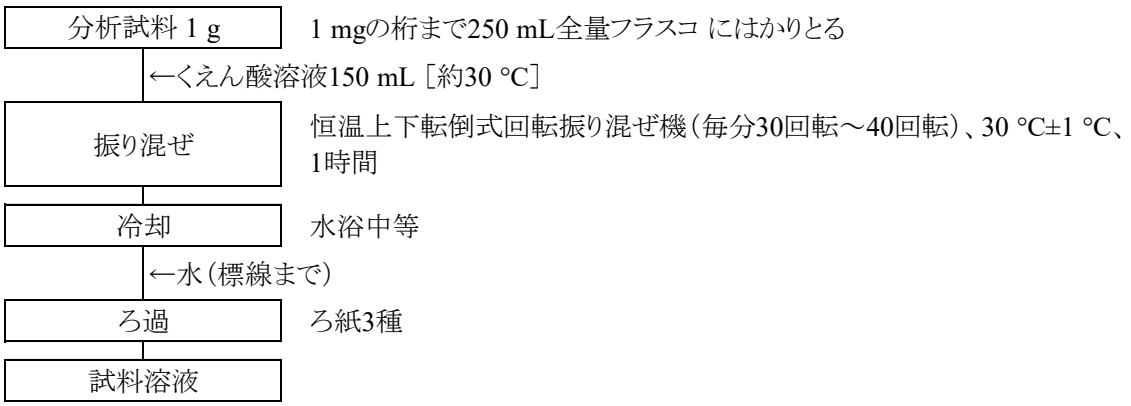


図1-1　肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート（抽出操作（4.1.1））

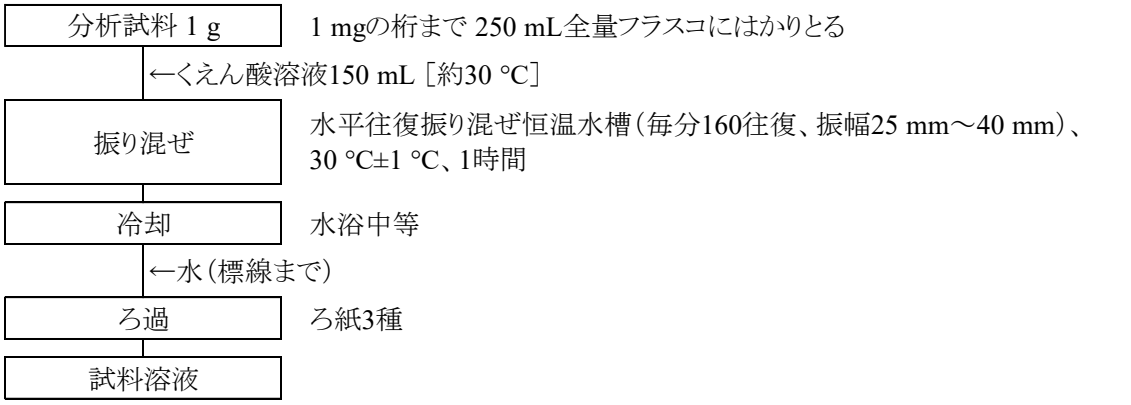


図1-2　肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

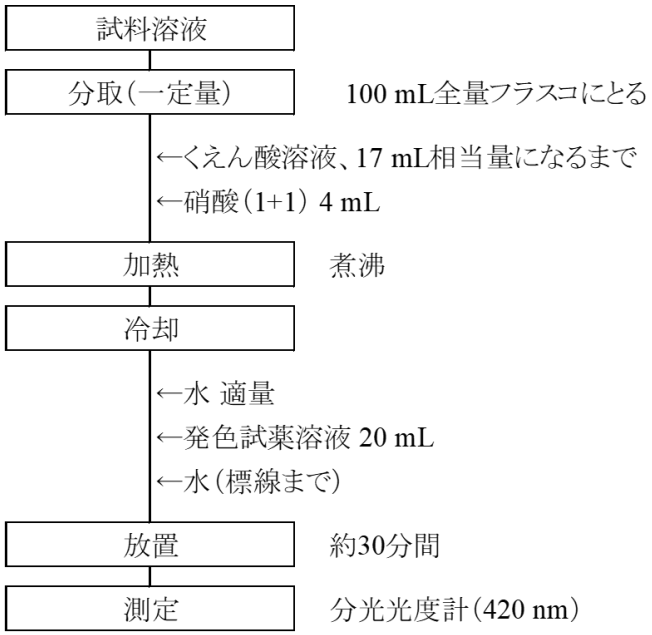


図2　肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート（発色及び測定操作）

4.2.3 く溶性りん酸

4.2.3.b バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法（亜りん酸又はその塩を含む肥料）

（1） 概要

この試験法は亜りん酸又はその塩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 4.2.3.b-2018 又は C-P.b-2 とする。

くえん酸溶液を分析試料に加えて抽出し、王水を加えて加熱し、亜りん酸イオンをオルトりん酸イオンに酸化し、バナジン（V）酸アンモニウム、モリブデン（VI）酸アンモニウム及び硝酸と反応して生ずるりんバナドモリブデン酸塩の吸光度を測定し、分析試料中のくえん酸溶液（20 g/L）可溶性りん酸（く溶性りん酸（C-P_2O_5））を求める。なお、この試験法の性能は**備考 7** 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） 硝酸： JIS K 8541 に規定する特級（HNO_3 60 %（質量分率））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） 発色試薬溶液(1)： JIS K 8747 に規定するバナジン（V）酸アンモニウム 1.12 g を水に溶かし、硝酸 150 mL を加えた後、JIS K 8905 に規定するモリブデン（VI）酸アンモニウム四水和物 50 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする(2)。

e） 五酸化りん標準液（P_2O_5 10 mg/mL）(1)： JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。

f） 五酸化りん標準液（P_2O_5 0.5 mg/mL）(1)： 五酸化りん標準液（P_2O_5 10 mg/mL）50 mL を 1000 mL 全量フラスコにとり、硝酸 2 mL～3 mL を加え、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） 褐色瓶に入れて保存する。ただし、この試薬液は長期間の保存に耐えない。

備考 1. d）の発色試薬溶液は、次の方法で調製してもよい。

JIS K 8747 に規定するバナジン（V）酸アンモニウム 2.24 g を水に溶かし、硝酸 300 mL を加え、水を加えて 1000 mL とする。別に、JIS K 8905 に規定するモリブデン（VI）酸アンモニウム四水和物 100 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする。使用時にこれらの溶液を等量ずつ混合する。

備考 2. （**2**）の五酸化りん標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液（P 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10000 µg/mL）を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。この場合、検量線用りん標準液の濃度（P）又は（**4.3**）で得られた測定値（P）に換算係数（2.292）を乗じて分析試料中のく溶性りん酸（C-P_2O_5）を算出する。

（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） **ホットプレート又は砂浴**： ホットプレートは表面温度250 ℃まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を250 ℃にできるようにしたもの。

c） **分光光度計**： JIS K 0115 に規定する分光光度計。

（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 ℃ に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え(3)、毎分 30 回転～40 回転（30 ℃±1 ℃）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） 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(4)に入れる。

b） 約 30 ℃ に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え(3)、毎分 160 往復（振幅 25 mm～40 mm（30 ℃±1 ℃））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） 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. 副産りん酸肥料等において、（**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。

（4.2） 発色 発色は、次のとおり行う。

a） 試料溶液の一定量（25 mL まで、P_2O_5 として 0.5 mg～6 mg 相当量）を 100 mL～200 mL トールビーカーにとる。

b） 硝酸 1 mL 及び塩酸 3 mL を加える。

c） トールビーカーを時計皿で覆い(5)、200 ℃～250 ℃ のホットプレート又は砂浴上で加熱し、液量が約 2 mL(6)になるまで濃縮する。

d） 放冷後、水で 100 mL 全量フラスコに移し入れる(7)。

e） くえん酸溶液が 17 mL 相当量になるように同溶液を加え、更に硝酸（1+1）2 mL を加える。

f） 発色試薬溶液 20 mL を加え、更に標線まで水を加えた後、約 30 分間放置する。

注（**5**） 加熱時に泡が生じているときは飛沫が飛ぶことがあるので時計皿は取らない。

（**6**） 事前に 100 mL～200 mL トールビーカーに 2 mL の水を入れ、その量を確認しておくとよい。

（**7**） 移し入れる操作後の溶液量は 50 mL 程度までとする。

（**4.3**） **測定** 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

a） **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長：420 nm

b） **検量線の作成**

1） 五酸化りん標準液（P_2O_5 0.5 mg/mL）1 mL～12 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。

2） くえん酸溶液 17 mL を加え、硝酸（1+1）4 mL を加え、更に適量の水を加える(8)。（**4.2**）**f**）と同様の操作を行って P_2O_5 0.5 mg/100 mL～6 mg/100 mL の検量線用五酸化りん標準液とする。

3） 別の 100 mL 全量フラスコについて、**2**）と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。

4） 検量線用空試験液を対照として検量線用五酸化りん標準液の波長 420 nm の吸光度を測定する(9)。

5） 検量線用五酸化りん標準液の五酸化りん濃度と吸光度との検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） （**4.2**）**f**）の溶液について、**b**）**4**）と同様の操作を行って吸光度を測定する(9)。

2） 検量線から五酸化りん（P_2O_5）量を求め、分析試料中のく溶性りん酸（C-P_2O_5）を算出する。

注（**8**） 水を加えないと、発色試薬溶液を加えた際に沈殿物を生ずる場合がある。

（**9**） （**4.2**）**f**）の操作で発色試薬溶液を加えた後、2 時間以内に測定する。

備考 7. 真度の評価のため、く溶性りん酸として 1.03 %（質量分率）～51.40 %（質量分率）相当量を含む固形肥料（10 点）を用いて添加回収試験を実施した結果、平均回収率は 99 %～100 %であった。

精度の評価のため、固形の調製試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。

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 0.05 %（質量分率）程度と推定された。

表1　く溶性りん酸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]	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] (%)
調製試料1	5	51.01	0.12	0.2	0.16	0.3
調製試料2	5	2.57	0.01	0.6	0.03	1.1

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2 く溶性りん酸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] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (%)[3]	RSD_R[7] (%)
加工りん酸肥料	12(0)	47.21	0.13	0.3	0.69	1.5
化成肥料1	11(1)	17.71	0.07	0.4	0.19	1.1
化成肥料2	12(0)	5.08	0.08	1.6	0.17	3.3
吸着複合肥料	11(1)	14.32	0.06	0.4	0.18	1.2
試薬	11(1)	50.89	0.14	0.3	0.57	1.1

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） 廣井利明, 山西正将：亜りん酸（塩）を含む固形肥料中のりん酸の測定　－く溶性りん酸試験法の改良－, 肥料研究報告, **9**, 43~58 (2016)

2） 山西正将, 廣井利明, 高津文香：亜りん酸（塩）を含む固形肥料中のりん酸の測定　－共同試験成績－, 肥料研究報告, **9**, 59~68 (2016)

3） 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) 亜りん酸等を含む肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート 亜りん酸等を含む肥料中のく溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

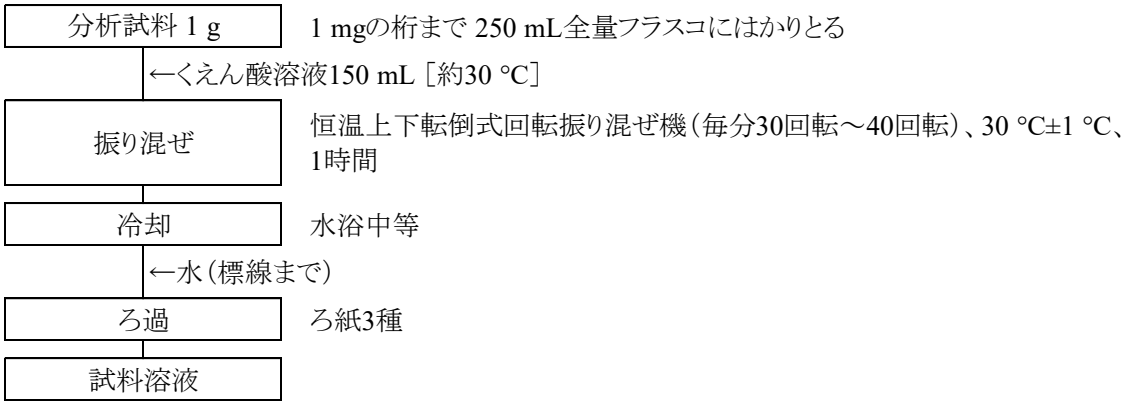


図1-1　亜りん酸等を含む肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート（抽出操作（4.1.1））

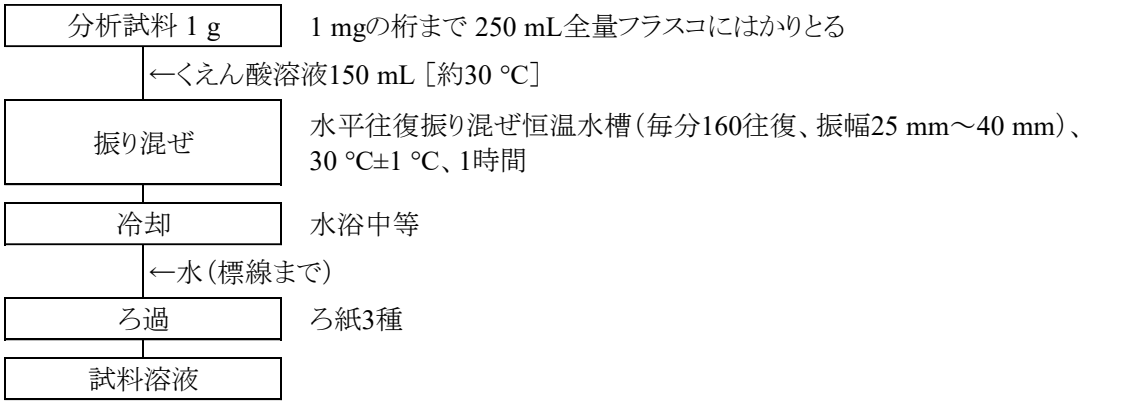


図1-2　亜りん酸等を含む肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

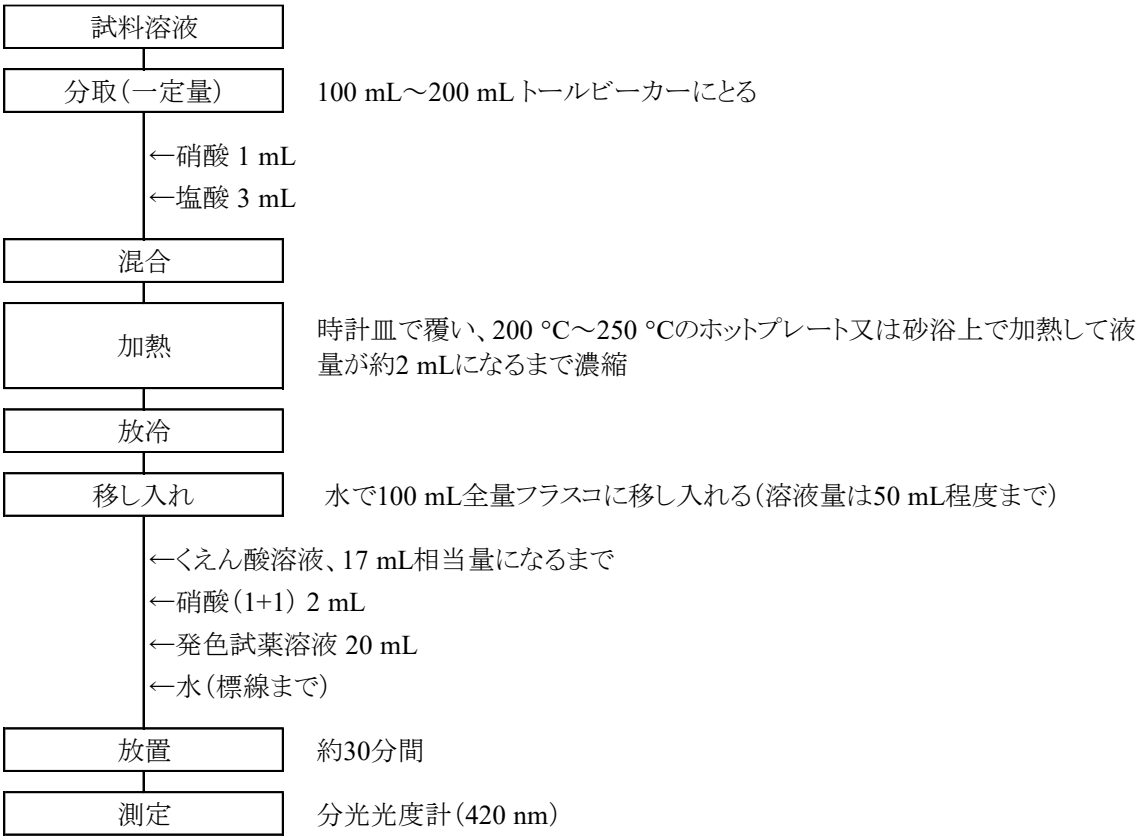


図2　亜りん酸等を含む肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート（発色及び測定操作）

4.2.3 く溶性りん酸

4.2.3.c キノリン重量法

(1) 概要

この試験法は亜りん酸等を含有しない肥料に適用する。比較的りん酸含有量の高い肥料に適する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.2.3.c-2017 又は C-P.c-1 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、硝酸及び水を加えて加熱し、非オルトりん酸をオルトりん酸イオンに加水分解し、キノリン、モリブデン酸及び硝酸と反応して生ずるりんモリブデン酸キノリニウムの質量を測定し、分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性りん酸(く溶性りん酸($C\text{-}P_2O_5$))を求める。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級(HNO_3 60 %(質量分率))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) モリブデン酸ナトリウム溶液: モリブデン酸ナトリウム二水和物 70 g を水 150 mL に溶かす。

d) キノリン溶液: JIS K 8279 に規定するキノリン 5 mL を硝酸 35 mL 及び水 100 mL の混合溶液に加える。

e) キモシアク溶液: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 60 g を硝酸 85 mL 及び水 150 mL の混合溶液に加え溶かす。モリブデン酸ナトリウム溶液の全量を徐々に加えて混合する。溶液をかき混ぜながらキノリン溶液の全量を徐々に加える。一夜放置した後、ろ紙 3 種で全量をろ過する。JIS K 8034 に規定するアセトン 280 mL を加え、更に水を加えて 1000 mL とする。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 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。

b) 水浴: 60 °C～65 °C に調節できるもの。

c) 乾燥器: 220 °C±5 °C に調節できるもの。

d) るつぼ形ガラスろ過器: JIS R 3503 に規定するるつぼ形ガラスろ過器 1G4。予め 220 °C±5 °C の乾燥器で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。

(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、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 1. (**4.1**)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。

備考 2. 副産りん酸肥料又はそれを含む肥料において、**d**)の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合は、**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 3. 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**)**b**)の操作後の不溶解物の状態を確認する。

(**4.2**) **測定** 測定は、次のとおり行う。

a) 試料溶液の一定量(P_2O_5として 10 mg～30 mg 相当量)を 300 mL トールビーカーにとる。

b) 硝酸 5 mL を加え、水を加えて約 80 mL とする。

c) 時計皿で覆い、約 3 分間煮沸した後、時計皿及びトールビーカーの内壁を水で洗い、水を加えて約 100 mL とする。

d) 直ちに、キモシアク溶液 50 mL を加え、60 °C～65 °C の水浴中で時々かき混ぜながら約 15 分間加熱してりんモリブデン酸キノリニウムの沈殿を生成させる。

e) 時々かき混ぜながら室温まで放冷後、るつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、トールビーカーを水で 3 回洗浄して沈殿を全てるつぼ形ガラスろ過器中に移し入れ、更に水で 7 回～8 回洗浄する。

f) 沈殿をるつぼ形ガラスろ過器とともに乾燥器に入れ、220 °C±5 °C で約 30 分間加熱する。

g) 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。

h) 放冷後、るつぼ形ガラスろ過器をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。

i) 次の式によって分析試料中のく溶性りん酸($C\text{-}P_2O_5$)を算出する。

分析試料中のく溶性りん酸($C\text{-}P_2O_5$)(%(質量分率))

$$= A \times 0.032\,07 \times (V_1/V_2) \times (1/W) \times 100$$

A: **h**)における沈殿の質量(g)

W: 分析試料の質量(1 g)

V_1: 試料溶液の定容量(250 mL)

V_2: **a**)における試料溶液の分取量(mL)

参考文献

1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.98~106, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) く溶性りん酸試験法フローシート 肥料中のく溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

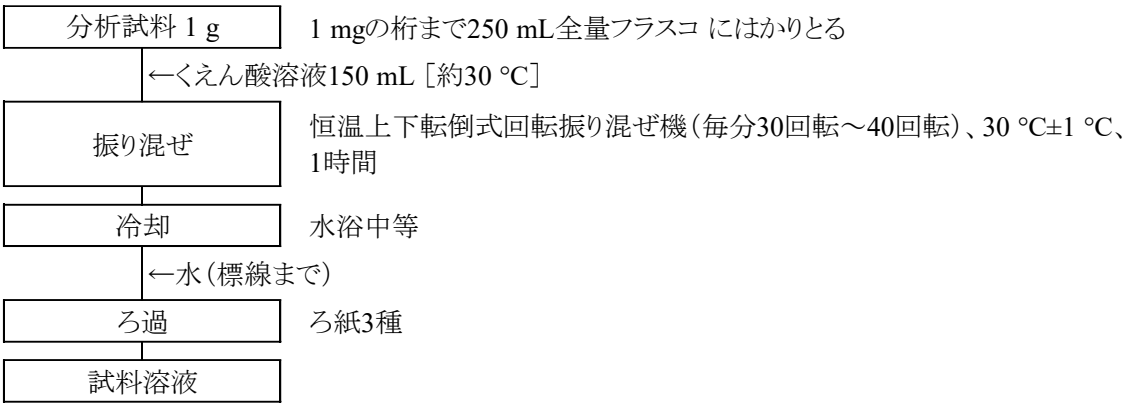


図1　肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート（抽出操作）

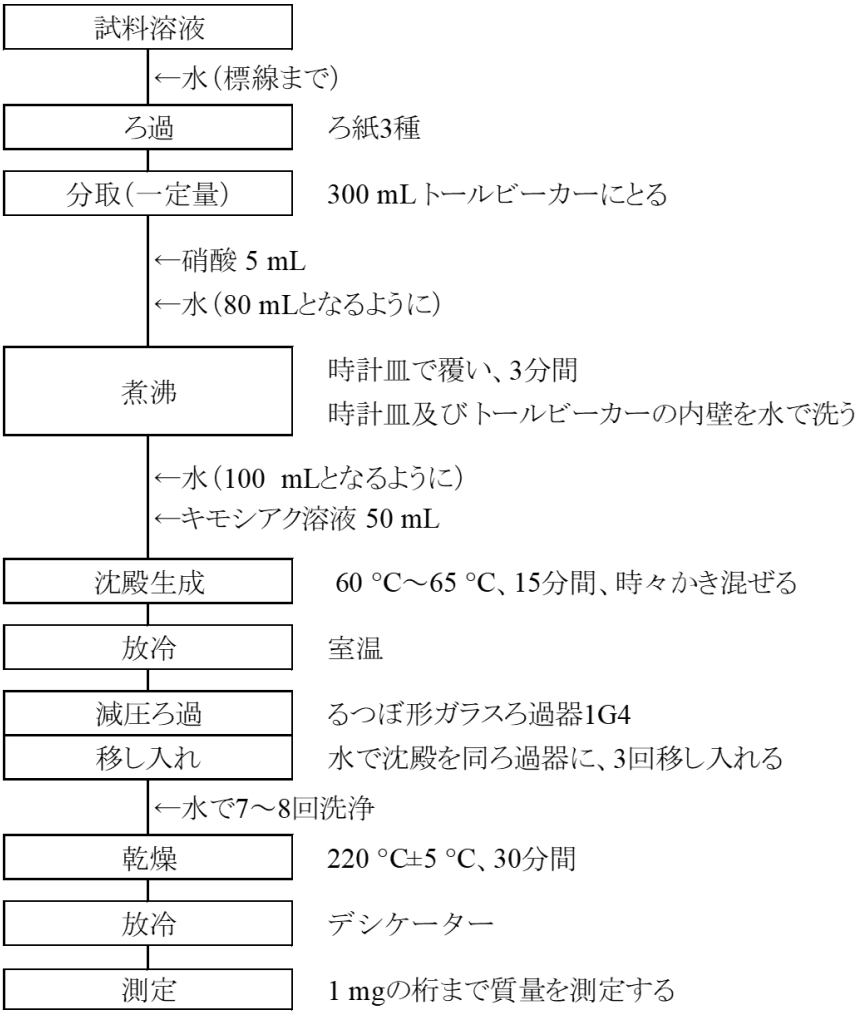


図2　肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート（測定操作）

4.2.3 く溶性りん酸

4.2.3.d ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。なお、亜りん酸塩を含む肥料にも適用できる。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.2.3.d-2025 又は C-P.d-2 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、りんを波長 178.287 nm で測定して分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性りん酸(く溶性りん酸($C\text{-}P_2O_5$))を求める。なお、この試験法の性能は**備考 9** 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) りん標準液(P 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 1000 μg/mL)。

e) りん標準液(P 50 μg/mL)(1): りん標準液(P 1000 μg/mL)5 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) 検量線用りん標準液(P 20 μg/mL～200 μg/mL)(1): りん標準液(P 1000 μg/mL)の 2 mL～20 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) 検量線用りん標準液(P 1 μg/mL～10 μg/mL)(1): りん標準液(P 50 μg/mL)の 2 mL～20 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)**の操作で使用した塩酸(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**)のりん標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 100 μg/mL 又は 10000 μg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。

備考 2. (**2**)のりん標準液(P)に換えて、次の方法で五酸化りん標準液(P_2O_5)を調製することもできる。JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加え、五酸化りん標準液(P_2O_5 10 mg/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、五酸化りん(P_2O_5)として 3 μg/mL～400 μg/mL の検量線用五酸化りん標準液(1)を調製する。なお、この検量線で得られた測定値(P_2O_5)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. 副産りん酸肥料等において、（**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。

（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：178.287 nm(4)

b） 検量線の作成

1） 検量線用りん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 178.287 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用りん標準液及び検量線用空試験液のりん濃度と指示値との検量線を作成する。

c） 試料の測定

1） 試料溶液の一定量を 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸(1+23)となるように塩酸を加え、標線まで水を加える。

2） **b**)**1**)と同様に操作して指示値を読み取る。

3） 検量線からりん濃度を求め、分析試料中のりん濃度(P)を算出する。

4） 次の式によってく溶性りん酸($C\text{-}P_2O_5$)を算出する。

分析試料中のく溶性りん酸($C\text{-}P_2O_5$)(%(質量分率))

$= A \times (141.94/(2 \times 30.97))$

$= A \times 2.292$

A: 分析試料中のりん(P)(%(質量分率))

注(4) 真空紫外領域の波長であるため、分光器等を十分な真空状態とする、又は不活性ガスパージを十分行うこと。

備考 8. 多元素同時測光が可能である ICP 発光分光分析装置では、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。

なお、内標準として金を用いることができる。その際は、りん(178.287 nm)及び内標準(金(242.795 nm))のそれぞれの波長における指示値を測定し、りんの指示値と内標準の指示値との比を求め、分析試料中のく溶性りん酸($C\text{-}P_2O_5$)を算出する。内標準として金以外を用いる場合は試験室において妥当性を確認すること。

備考 9. 真度の評価のため、加工りん酸肥料(2 点)、化成肥料(12 点)、家庭園芸用複合肥料(1 点)、混合堆肥複合肥料(2 点)、混合りん酸肥料(2 点)、指定配合肥料(4 点)、配合肥料(5 点)、副産複合肥料(1 点)、副産りん酸肥料(2 点)、有機化成肥料(1 点)及び溶成りん肥(1 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i: 1.74 %(質量分率)～49.04 %(質量分率))及びバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.0027 + 1.001x$ であり、その相関係数(r)は 1.000 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、0.260 %(質量分率)～49.99 %(質量分率)の添加レベルでの平均回収率は 96.3 %～100.8 %であった。なお, 評価は内標準を用いない試験法で実施した。

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 0.01 %(質量分率)程度と推定された。

表1　く溶性りん酸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)] (%)
化成肥料	7	20.90	0.13	0.6	0.18	0.9
配合肥料	7	6.44	0.06	0.9	0.06	1.0

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） 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） 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)

3） 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)

4） 田村千晃, 青山恵介： く溶性りん酸及び水溶性りん酸の分析法の適用範囲確認（菌体りん酸肥料等）－単一試験室による妥当性確認－, 肥料研究報告, **18**, 10~27 (2025)

(5) く溶性りん酸試験法フローシート 肥料中のく溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

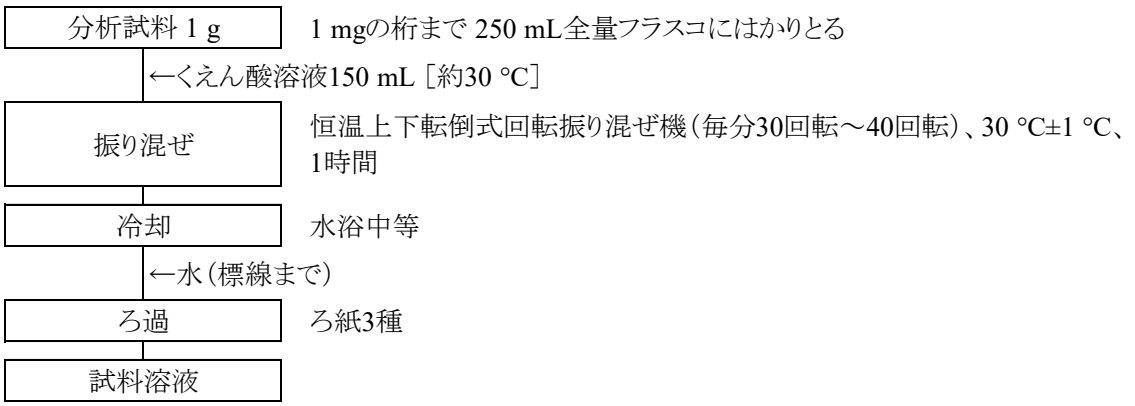


図1-1　肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート（抽出操作（4.1.1））

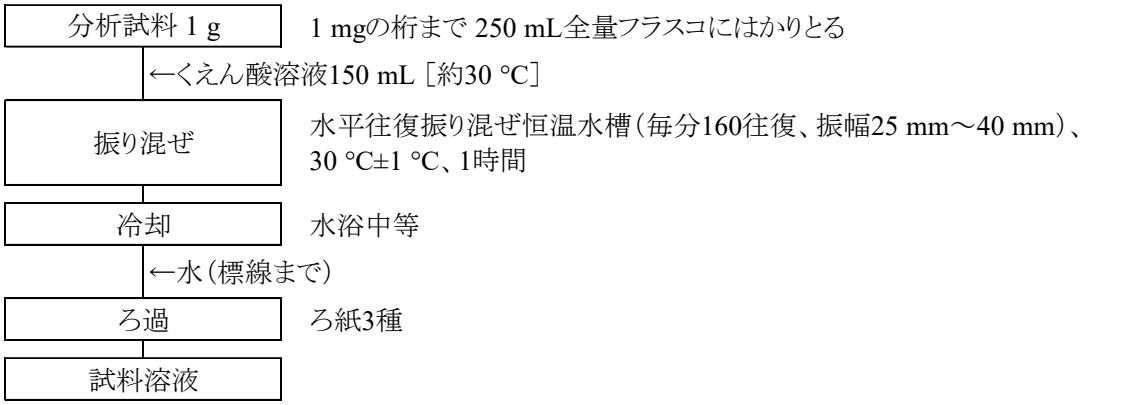


図1-2　肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

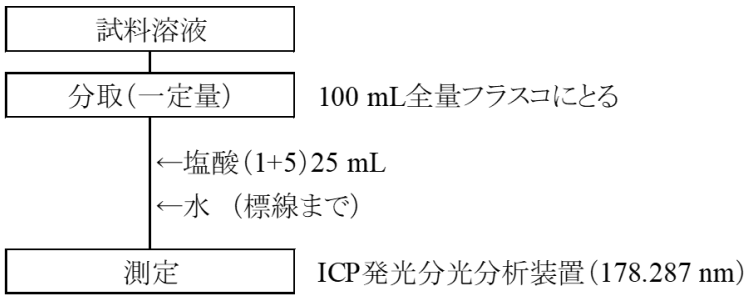


図2　肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート（測定操作）

4.2.4 水溶性りん酸

4.2.4.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法

(1) 概要

この試験法は亜りん酸等の硝酸による加水分解では発色しない物質を含有しない肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.2.4.a-2025 又は W-P.a-2 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、硝酸(1+1)を加えて加熱し、非オルトりん酸をオルトりん酸イオンに加水分解し、バナジン(V)酸アンモニウム、モリブデン(VI)酸アンモニウム及び硝酸と反応して生ずるりんバナドモリブデン酸塩の吸光度を測定し、分析試料中の水溶性りん酸(W-P_2O_5)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 9** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級(HNO_3 60 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

b) アンモニア水: JIS K 8085 に規定する特級(NH_3 28 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

c) 発色試薬溶液(1): JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム 1.12 g を水に溶かし、硝酸 250 mL を加えた後、 JIS K 8905 に規定するモリブデン(VI)酸アンモニウム四水和物 27 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする(2)。

d) フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL): JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

e) 五酸化りん標準液(P_2O_5 10 mg/mL)(1): JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。

f) 五酸化りん標準液(P_2O_5 0.5 mg/mL)(1): 五酸化りん標準液(P_2O_5 10 mg/mL)50 mL を 1000 mL 全量フラスコにとり、硝酸 2 mL～3 mL を加え、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) 褐色瓶に入れて保存する。

備考 1. (**2**)の五酸化りん標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 100 μg/mL、1000 μg/mL 又は 10000 μg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。この場合、検量線用りん標準液の濃度(P)又は(**4.3**)で得られた測定値(P)に換算係数(2.292)を乗じて分析試料中の水溶性りん酸(W-P_2O_5)を算出する。

(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) ホットプレート: 表面温度 250 °C まで調節可能なもの。

c) 分光光度計: JIS K 0115 に規定する分光光度計。

(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 2. (**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 3. (**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 4. (**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りん酸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 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. (**4.1.1.1**)**d**)、(**4.1.1.2**)**d**)及び(**4.1.2**)**d**)の試料溶液が着色して定量に影響がある場合は、以下の脱色操作を行う。試料溶液の一定量を 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸(1+1)数滴を加えて酸性とし、活性炭 0.1 g 以下を加える。5 分間程度放置した後、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、ろ液を(**4.2**)**a**)の試料溶液とする。この試料溶液においても着色が認められる場合は、放置時間を 5 分間程度から 20 時間程度に延長する。なお、次の方法により、活性炭に含まれるりんが溶出して定量値に影響を与えないことを事前に確認しておく必要がある。

活性炭に含まれるりんの確認: **備考 6** の「試料溶液の一定量」を水に変えて脱色操作を実施し、(**4.2**)以下の操作を行い、吸光度を測定する。別に調製した検量線用空試験液の吸光度と比較し、同じ又はそれ以下であることを確認する。

活性炭にりんが含まれ吸光度が高くなる場合は、脱色操作を実施した試料溶液と、水に活性炭を加えて脱色操作を実施した溶液をそれぞれ同量分取して、(**4.2**)以下の操作により吸光度を測定して差し引き補正する。

(**4.2**) **発色** 発色は、次のとおり行う。

a) 試料溶液の一定量(P_2O_5として 0.5 mg～6 mg 相当量)を 100 mL 全量フラスコにとる。

b) 硝酸(1+1)4 mL を加え(4)、加熱して煮沸する(5)。

c) 冷却した後、フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)1 滴～2 滴を加え、溶液の色が淡い赤紫色になるまでアンモニア水(1+1)を加えて中和する。

d) 溶液の淡い赤紫色が消失するまで硝酸(1+10)を加えて微酸性とし、適量の水を加える(6)。

e) 発色試薬溶液 20 mL を加え、更に標線まで水を加えた後、約 30 分間放置する(4)。

備考 7. **a**)の操作で使用する全量フラスコは、りん酸発色操作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。

注(**4**) 硝酸(1+1)を加えることによって溶液が濁る場合は、**e**)の操作を行った後、遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離(7)する。

(**5**) 非オルトりん酸を含有しない場合は、**b**)の操作を行わなくてもよい。

(**6**) 水を加えないと、発色試薬溶液を加えた際に沈殿物を生ずる場合がある。

(**7**) 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

(**4.3**) **測定** 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

a) **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長: 420 nm

b) **検量線の作成**

1) 五酸化りん標準液(P_2O_5 0.5 mg/mL)1 mL～12 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。

2) 適量の水を加え(6)、(**4.2**)**e**)と同様の操作を行って P_2O_5 0.5 mg/100 mL～6 mg/100 mL の検量線用五酸化りん標準液とする。

3) 別の 100 mL 全量フラスコについて、**2**)と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。

4) 検量線用空試験液を対照として検量線用五酸化りん標準液の波長 420 nm の吸光度を測定する(8)。

5) 検量線用五酸化りん標準液の五酸化りん濃度と吸光度との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

1) (**4.2**)**e**)の溶液について、**b**)**4**)と同様の操作を行って吸光度を測定する(8)。

2) 検量線から五酸化りん(P_2O_5)量を求め、分析試料中の水溶性りん酸(W-P_2O_5)を算出する。

注(**8**) (**4.2**)**e**)の操作で発色試薬溶液を加えた後、6 時間以内に測定する。

備考 8. (**4.2**)**a**)の操作の後、ペーテルマンくえん酸塩溶液 2 mL を加えて、**4.2.2.a** の(**4.2**)**c**)～(**4.3**)の操作を行い、別の可溶性りん酸の測定液と同時に測定することもできる。

（**4.2**）**a**）の操作の後、くえん酸溶液 17 mL を加えて、**4.2.3.a** の（**4.2**）**c**）～（**4.3**）の操作を行い、別のく溶性りん酸の測定液と同時に測定することもできる。

備考 9. 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、水溶性りん酸（$W\text{-}P_2O_5$）として 10 %（質量分率）～20 %（質量分率）及び 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 100.5 %～101.2 %及び 99.0 %～101.7 %であった。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：0.292 %（質量分率）～40.40 %（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=-0.041+0.999x であり、その相関係数（r）は 1.000 であった。液状肥料（12 点）を用いて簡易抽出の測定値（y_i： 1.92 %（質量分率）～12.21 %（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=0.005+1.005x 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、指定配合肥料、化成肥料、調製肥料（菌体りん酸肥料を含む）（2 点）、汚泥肥料及び液状複合肥料（2 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 1-1、1-2 及び表 1-3 に示す。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。また、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 3 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.03 %（質量分率）、菌体りん酸肥料を含む固形肥料で 0.1 %（質量分率）、及び液状肥料で 0.004 %（質量分率）程度と推定された。

表1-1　水溶性りん酸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] (%)
指定配合肥料	7	13.77	0.03	0.2	0.06	0.5
化成肥料	7	1.19	0.01	0.5	0.01	0.5

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　水溶性りん酸の日を変えた試験成績の解析結果（菌体りん酸肥料を含む固形肥料、汚泥肥料）

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] (%)
調製肥料1	5	1.18	0.02	1.4	0.03	2.3
調製肥料2	5	5.05	0.02	0.5	0.17	3.3
汚泥肥料	5	0.29	0.01	3.7	0.02	7.2

脚注は表1-1参照

表1-3　水溶性りん酸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1	7	12.19	0.02	0.2	0.05	0.4
液状複合肥料2	7	2.88	0.01	0.2	0.02	0.5

脚注は表1-1参照

表2　水溶性りん酸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] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (%)[3]	RSD_R[7] (%)
化成肥料1	11(0)	48.43	0.26	0.5	0.34	0.7
重過りん酸石灰	11(0)	36.21	0.29	0.8	0.47	1.3
化成肥料2	11(0)	12.67	0.14	1.1	0.25	2.0
化成肥料3	10(1)	2.82	0.02	0.6	0.05	1.7
化成肥料4	11(0)	0.91	0.01	1.4	0.07	7.2

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

表3　肥料認証標準物質の水溶性りん酸の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準物質の名称	試験室数[1]	平均値[2] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	$s_{I(T)}$[6] (%)[3]	$RSD_{I(T)}$[7] (%)	s_R[8] (%)[3]	RSD_R[9] (%)
FAMIC-B-10	9(2)	7.00	0.03	0.4	0.03	0.5	0.07	1.0
FAMIC-B-14	15(1)	6.70	0.03	0.5	0.03	0.5	0.06	1.0

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×試験日数（2）×併行試験数（3））
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
8）室間再現標準偏差
9）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.108~114, 養賢堂, 東京 (1988)

2）加藤公栄, 高橋佐貴子, 白井裕治：吸光度分析による窒素, りん酸及びほう素試験法の妥当性確認 －検量線の評価－, 肥料研究報告, **2**, 137~144 (2009)

3）須永善行, 杉村 靖, 吉田一郎, 小西範英：りん酸試験法の性能調査 －バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法－, 肥料研究報告, **5**, 167~179 (2012)

4）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)

5）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)

6）平原稔夫, 阿部 進, 惠智正宏：りん酸試験法の性能調査 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **12**, 94

~108 (2019)
7) 田村千晃, 青山恵介: く溶性りん酸及び水溶性りん酸の分析法の適用範囲確認(菌体りん酸肥料等) －単一試験室による妥当性確認－, 肥料研究報告, **18**, 10~27 (2025)

(**5**) **水溶性りん酸試験法フローシート**　肥料中の水溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

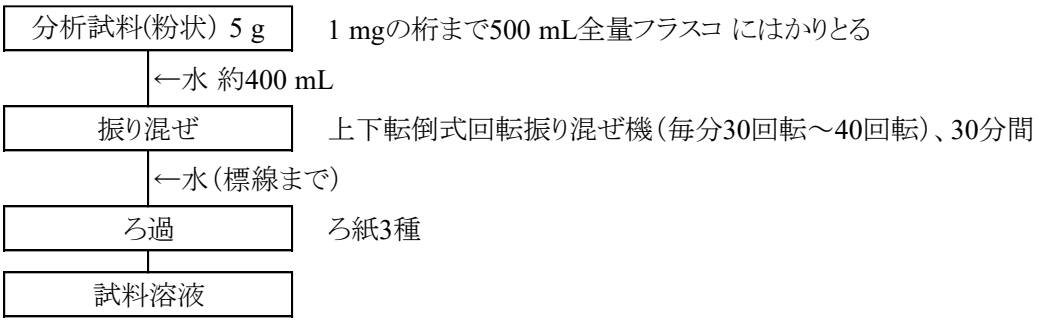


図1-1　肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート (抽出操作(4.1.1.1))

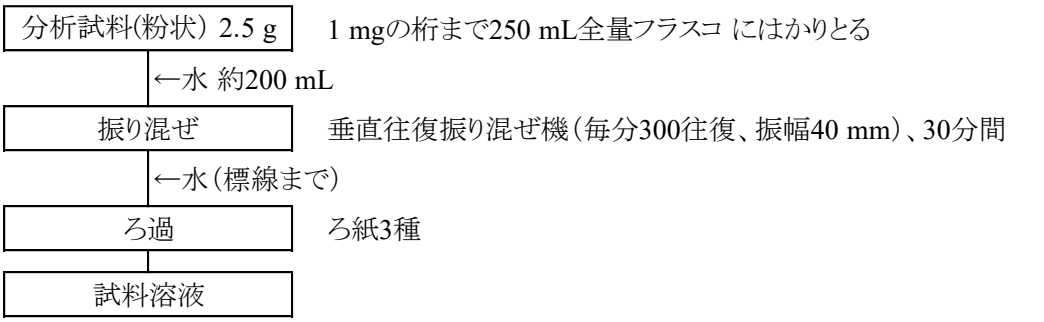


図1-2　肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート (抽出操作(4.1.1.2))

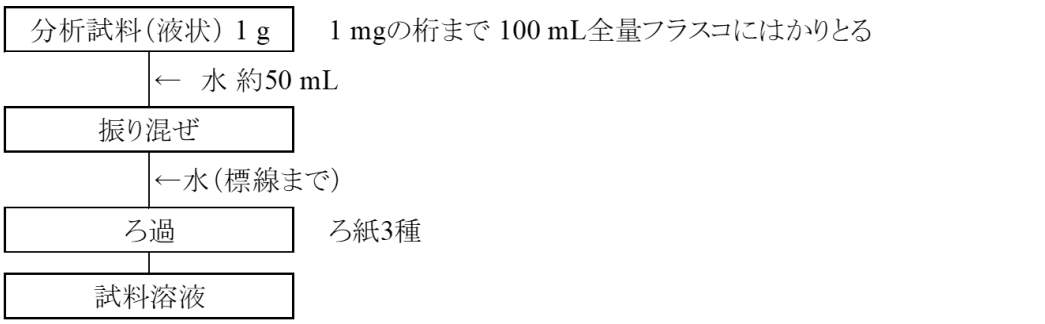


図1-3　肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

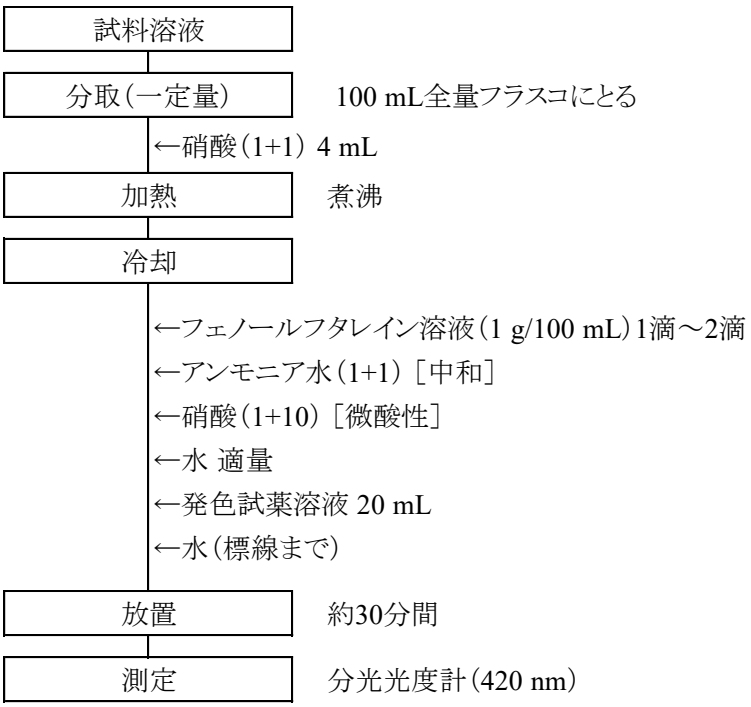


図2　肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート（発色及び測定操作）

4.2.4 水溶性りん酸

4.2.4.b バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法（亜りん酸又はその塩を含む肥料）

（1） 概要

この試験法は亜りん酸又はその塩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 4.2.4.b-2017 又は W-P.b-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、王水を加えて加熱し、亜りん酸イオンをオルトりん酸イオンに酸化し、バナジン（V）酸アンモニウム、モリブデン（VI）酸アンモニウム及び硝酸と反応して生ずるりんバナドモリブデン酸塩の吸光度を測定し、分析試料中の水溶性りん酸（W-P_2O_5）を求める。なお、この試験法の性能は**備考 6** 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） 硝酸： JIS K 8541 に規定する特級（HNO_3 60 %（質量分率））又は同等の品質の試薬。

c） アンモニア水： JIS K 8085 に規定する特級（NH_3 28 %（質量分率））又は同等の品質の試薬。

d） 発色試薬溶液(1)： JIS K 8747 に規定するバナジン（V）酸アンモニウム 1.12 g を水に溶かし、硝酸 250 mL を加えた後、 JIS K 8905 に規定するモリブデン（VI）酸アンモニウム四水和物 27 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする(2)。

e） フェノールフタレイン溶液（1 g/100 mL）： JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール（95）100 mL に溶かす。

f） 五酸化りん標準液（P_2O_5 10 mg/mL）(1)： JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。

g） 五酸化りん標準液（P_2O_5 0.5 mg/mL）(1)： 五酸化りん標準液（P_2O_5 10 mg/mL）50 mL を 1000 mL 全量フラスコにとり、硝酸 2 mL～3 mL を加え、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） 褐色瓶に入れて保存する。

備考 1. （**2**）の五酸化りん標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液（P 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10000 µg/mL）を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。この場合、検量線用りん標準液の濃度（P）又は（**4.3**）で得られた測定値（P）に換算係数（2.292）を乗じて分析試料中の水溶性りん酸（W-P_2O_5）を算出する。

（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） ホットプレート又は砂浴： ホットプレートは表面温度 250 °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 250 °C にできるようにしたもの。

c） **分光光度計**： JIS K 0115 に規定する分光光度計。

（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 2. （**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 3. （**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 4. （**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りん酸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 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。

（4.2） 発色 発色は、次のとおり行う。

a） 試料溶液の一定量（P_2O_5として 0.5 mg～6 mg 相当量）を 100 mL～200 mL トールビーカーにとる。

b） 硝酸 1 mL 及び塩酸 3 mL を加える。

c） トールビーカーを時計皿で覆い、200 °C～250 °C のホットプレート又は砂浴上で加熱し、液量が約 2 mL[(4)]になるまで濃縮する[(5)]。

d） 放冷後、水で 100 mL 全量フラスコに移し入れる[(6)]。

e） フェノールフタレイン溶液（1 g/100 mL）1 滴～2 滴を加え、溶液の色が淡い赤紫色になるまでアンモニア水

(1+1)を加えて中和する。

f) 溶液の淡い赤紫色が消失するまで硝酸(1+10)を加えて微酸性とする。

g) 発色試薬溶液 20 mL を加え、更に標線まで水を加えた後、約 30 分間放置する。

注(**4**) 事前に 100 mL～200 mL トールビーカーに約 2 mL の水を入れ、その量を確認しておくとよい。

(**5**) 乾固させないように注意する。乾固した場合は、定量値が低くなることがある。

(**6**) 移し入れる操作後の溶液量は 50 mL 程度までとする。

(**4.3**) **測定** 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

a) **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長: 420 nm

b) **検量線の作成**

1) 五酸化りん標準液(P_2O_5 0.5 mg/mL)1 mL～12 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。

2) 適量の水を加え(7)、(**4.2**)**g**)と同様の操作を行って P_2O_5 0.5 mg/100 mL～6 mg/100 mL の検量線用五酸化りん標準液とする。

3) 別の 100 mL 全量フラスコについて、**2**)と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。

4) 検量線用空試験液を対照として検量線用五酸化りん標準液の波長 420 nm の吸光度を測定する(8)。

5) 検量線用五酸化りん標準液の五酸化りん濃度と吸光度との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

1) (**4.2**)**g**)の溶液について、**b**)**4**)と同様の操作を行って吸光度を測定する(8)。

2) 検量線から五酸化りん(P_2O_5)量を求め、分析試料中の水溶性りん酸(W-P_2O_5)を算出する。

注(**7**) 水を加えないと、発色試薬溶液を加えた際に沈殿物を生ずる場合がある。

(**8**) (**4.2**)**g**)の操作で発色試薬溶液を加えた後、6 時間以内に測定する。

備考 6. 真度の評価のため、液状の調製試料を用いて回収試験を実施した結果、水溶性りん酸(W-P_2O_5)として 30 %(質量分率)～50 %(質量分率)、10 %(質量分率)～20 %(質量分率)、4 %(質量分率)及び 0.2 %(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 101.1 %～101.8 %、101.1 %～101.5 %、100.8 %及び 102.5 %であった。また、固形の調製試料を用いた場合は、30 %(質量分率)～59 %(質量分率)、12 %(質量分率)～21 %(質量分率)及び 1 %(質量分率)～9 %(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 99.5 %～100.4 %、99.3 %～100.3 %及び 96.9 %～100.4 %であった。

精度の評価のため、固形の調製試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。また、固形肥料及び液状肥料を用いて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 2-1 及び表 2-2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は固形肥料で 0.04 %(質量分率)程度及び液状肥料で 0.01 %(質量分率)程度と推定された。

表1　水溶性りん酸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] (%)
調製試料1	7	59.36	0.09	0.1	0.13	0.2
調製試料2	7	5.90	0.07	1.2	0.07	1.2

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2-1　水溶性りん酸試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果(固形肥料)

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] (%)
化成肥料1	12(0)	58.47	0.13	0.2	0.42	0.7
配合肥料	12(0)	21.80	0.12	0.5	0.18	0.8
化成肥料2	12(0)	13.37	0.10	0.7	0.20	1.5
吸着複合肥料	12(0)	7.16	0.03	0.4	0.16	2.3
化成肥料3	12(0)	3.92	0.04	1.0	0.08	2.1

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2-2　水溶性りん酸試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果(液状複合肥料)

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] (%)
液状複合肥料 1	12(0)	33.56	0.25	0.7	0.59	1.8
液状複合肥料 5	11(1)	24.10	0.08	0.3	0.47	2.0
液状複合肥料 2	12(0)	17.93	0.08	0.5	0.30	1.7
液状複合肥料 4	11(1)	11.93	0.13	1.1	0.33	2.8
液状複合肥料 3	12(0)	7.99	0.12	1.5	0.31	3.8

脚注は表2-1参照

参考文献

1) 廣井利明, 齊木雅一, 加藤公栄: 亜りん酸等入り肥料中の水溶性りん酸測定 －発色方法の改良－, 肥料研究報告, **1**, 25~33 (2008)

2) 廣井利明, 齊木雅一, 加藤公栄: 亜りん酸等入り肥料中の水溶性りん酸測定 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **1**, 34~40 (2008)

3) 阿部文浩, 佐々木徳幸, 平原稔夫: 亜りん酸(塩)を含む固形肥料中の水溶性りん酸の測定 －適用範囲拡大－, 肥料研究報告, **8**, 10~16 (2015)

4） 山西正将, 廣井利明, 高津文香: 亜りん酸(塩)を含む固形肥料中のりん酸の測定 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **9**, 59~68 (2016)

(5) 亜りん酸等を含む肥料の水溶性りん酸試験法フローシート 亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

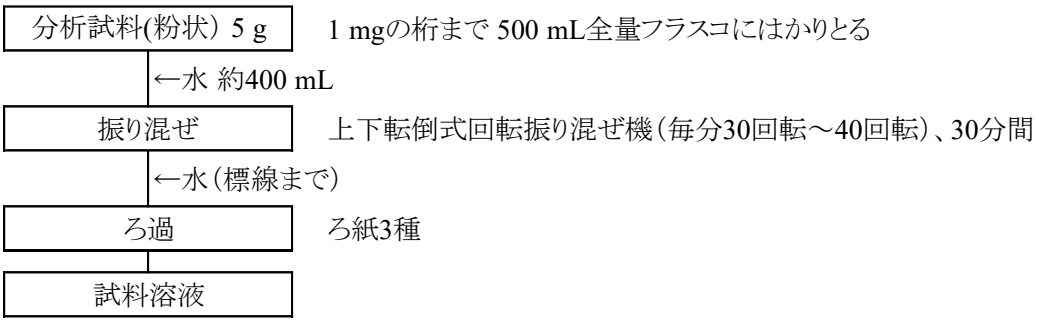


図1-1 亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート (抽出操作(4.1.1.1))

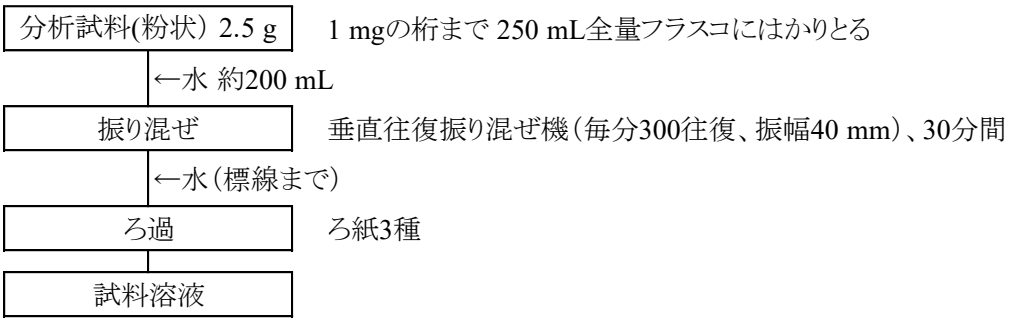


図1-2 亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート (抽出操作(4.1.1.2))

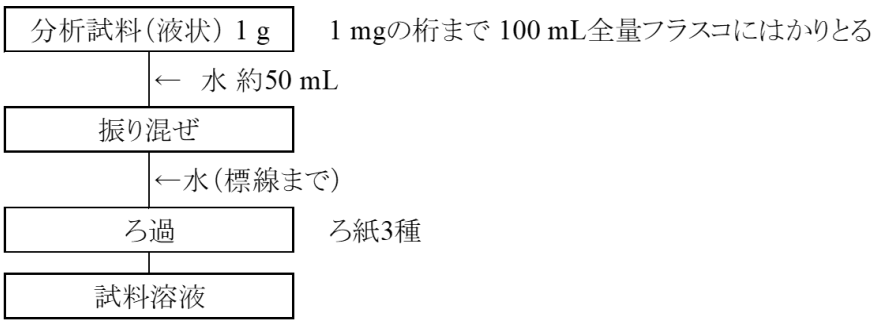


図1-3 亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

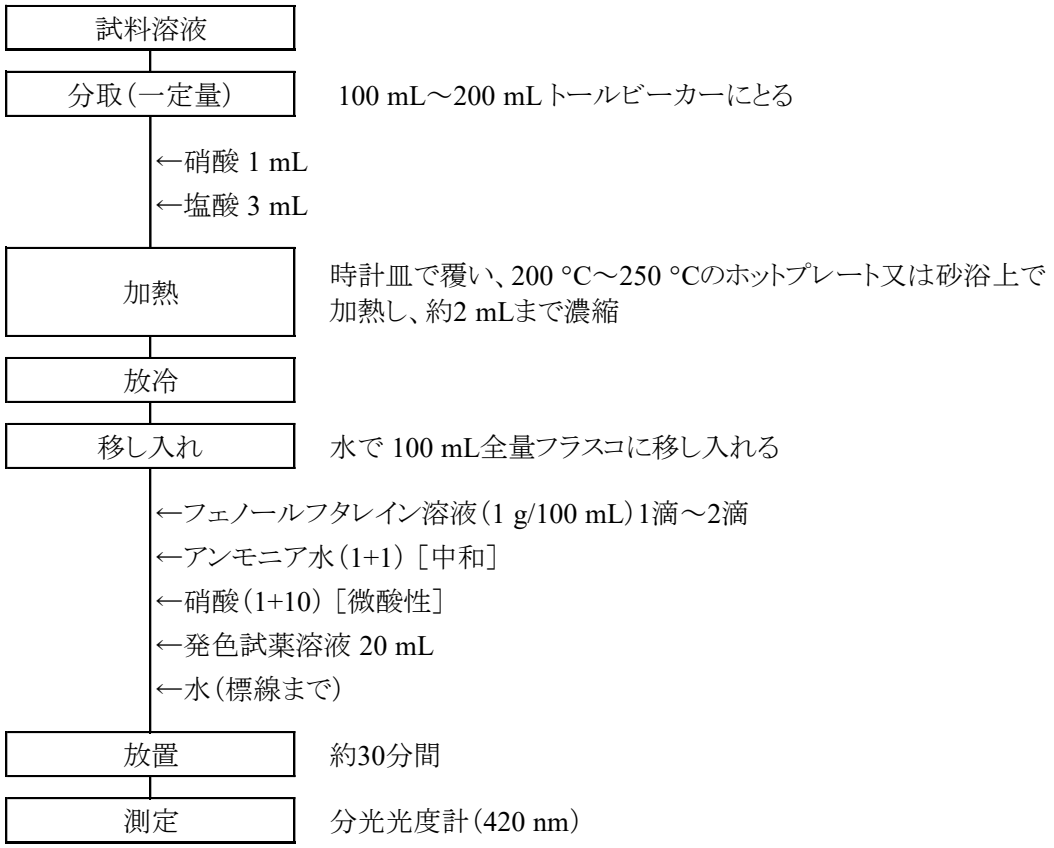


図2　亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート（発色及び測定操作）

4.2.4 水溶性りん酸

4.2.4.c キノリン重量法

(1) 概要

この試験法は亜りん酸等を含有しない肥料に適用する。比較的りん酸含有量の高い肥料に適する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.2.4.c-2017 又は W-P.c-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、硝酸及び水を加えて加熱し、非オルトりん酸をオルトりん酸イオンに加水分解し、キノリン、モリブデン酸及び硝酸と反応して生ずるりんモリブデン酸キノリニウムの質量を測定し、分析試料中の水溶性りん酸(W-P_2O_5)を求める。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級(HNO_3 60 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

b) モリブデン酸ナトリウム溶液: モリブデン酸ナトリウム二水和物 70 g を水 150 mL に溶かす。

c) キノリン溶液: JIS K 8279 に規定するキノリン 5 mL を硝酸 35 mL 及び水 100 mL の混合溶液に加える。

d) キモシアク溶液: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 60 g を硝酸 85 mL 及び水 150 mL の混合溶液に加え溶かす。モリブデン酸ナトリウム溶液の全量を徐々に加えて混合する。溶液をかき混ぜながらキノリン液の全量を徐々に加える。一夜放置した後、ろ紙 3 種で全量をろ過する。JIS K 8034 に規定するアセトン 280 mL を加え、更に水を加えて 1000 mL とする。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 上下転倒式回転振り混ぜ機: 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。

b) 水浴: 60 ℃～65 ℃ に調節できるもの。

c) 乾燥器: 220 ℃±5 ℃ に調節できるもの。

d) るつぼ形ガラスろ過器: JIS R 3503 に規定するるつぼ形ガラスろ過器 1G4。予め 220 ℃±5 ℃ の乾燥器で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

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 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 2. (**4.1**)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。

(4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

a) 試料溶液の一定量(P_2O_5として 10 mg～30 mg 相当量かつ全体の液量として 20 mL 以下)を 300 mL トールビーカーにとる。

b） 硝酸 5 mL を加え、水を加えて 80 mL とする。

c） 時計皿で覆い、約 3 分間煮沸した後、時計皿及びトールビーカーの内壁を水で洗い、水を加えて 100 mL とする。

d） 直ちに、キモシアク溶液 50 mL を加え、60 °C～65 °C の水浴中で時々かき混ぜながら約 15 分間加熱してりんモリブデン酸キノリニウムの沈殿を生成させる。

e） 時々かき混ぜながら室温まで放冷後、るつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、トールビーカーを水で 3 回洗浄して沈殿を全てるつぼ形ガラスろ過器中に移し入れ、更に水で 7 回～8 回洗浄する。

f） 沈殿をるつぼ形ガラスろ過器とともに乾燥器に入れ、220 °C±5 °C で約 30 分間加熱する。

g） 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。

h） 放冷後、るつぼ形ガラスろ過器をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。

i） 次の式によって分析試料中の水溶性りん酸（$W\text{-}P_2O_5$）を算出する。

分析試料中の水溶性りん酸（%（質量分率））

$$= A \times 0.032\,07 \times (V_1/V_2) \times (1/W) \times 100$$

A： **h**）における沈殿の質量（g）

W： 分析試料の質量（5 g）

V_1： 試料溶液の定容量（500 mL）

V_2： **a**）における試料溶液の分取量（mL）

参考文献

1） 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.98~114，養賢堂，東京 (1988)

（5） 水溶性りん酸試験法フローシート 肥料中の水溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

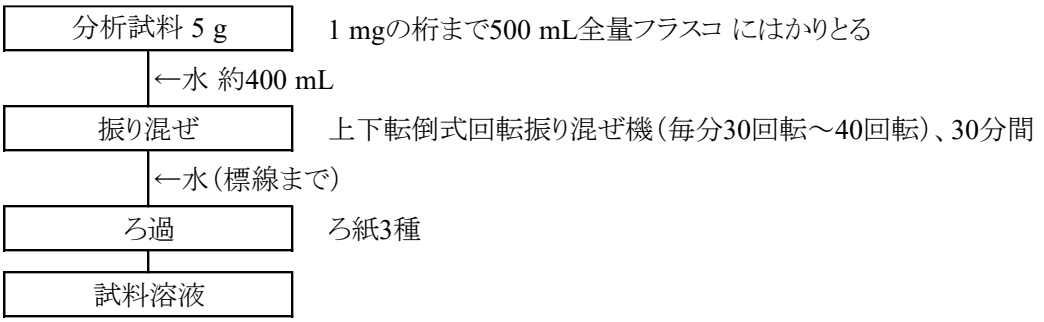


図1　肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート（抽出操作）

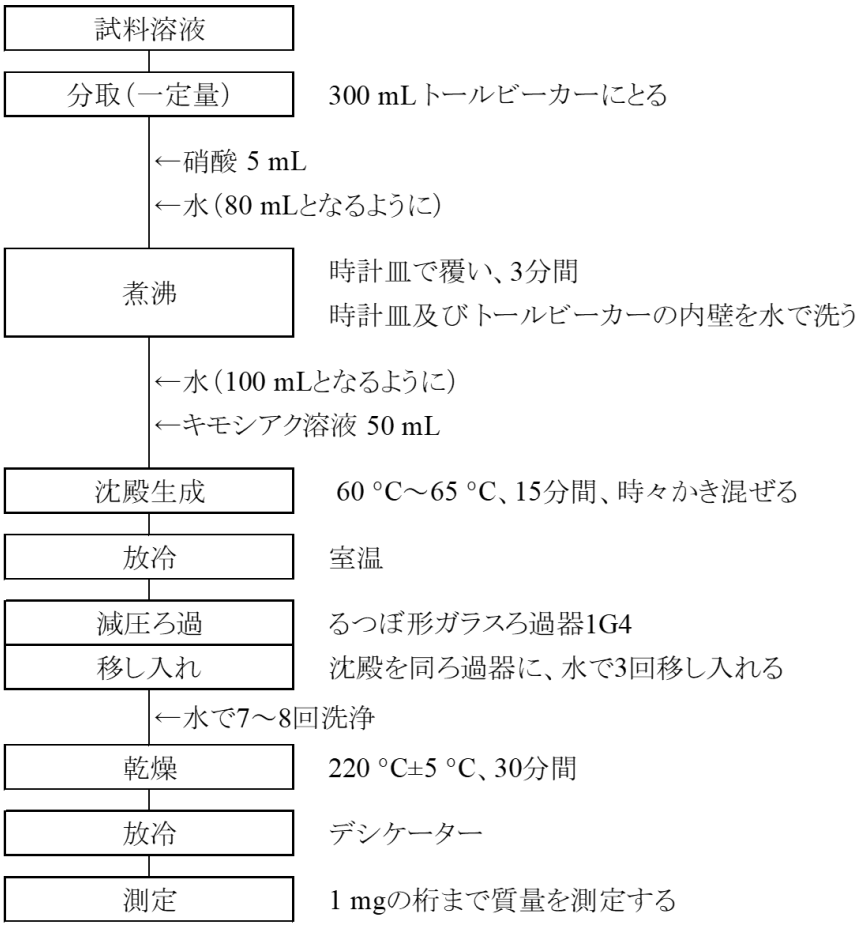


図2　肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート（測定操作）

4.2.4 水溶性りん酸

4.2.4.d ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。なお、亜りん酸(塩)を含む肥料にも適用できる。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 4.2.4.d-2025 又は W-P.d-3 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、りんを波長 178.287 nm で測定して水溶性りん酸(W-P_2O_5)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 9** 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) りん標準液(P 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 1000 μg/mL)。

d) りん標準液(P 50 μg/mL)(1): りん標準液(P 1000 μg/mL)5 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) 検量線用りん標準液(P 20 μg/mL～200 μg/mL)(1): りん標準液(P 1000 μg/mL)の 2 mL～20 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) 検量線用りん標準液(P 1 μg/mL～10 μg/mL)(1): りん標準液(P 50 μg/mL)の 2 mL～20 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): **d)**～**f)**の操作で使用した塩酸(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**)のりん標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 100 μg/mL 又は 10000 μg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。

備考 2. (**2**)のりん標準液(P)に換えて、次の方法で五酸化りん標準液(P_2O_5)を調製することもできる。JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加え、五酸化りん標準液(P_2O_5 10 mg/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、五酸化りん(P_2O_5)として 3 μg/mL～400 μg/mL の検量線用五酸化りん標準液(1)を調製する。なお、この検量線で得られた測定値(P_2O_5)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) 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） **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

（**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。

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[(2)]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、更に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（**2**） 家庭園芸用肥料などでりん酸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** 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： 178.287 nm[(3)]

b） **検量線の作成**

1） 検量線用りん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 178.287 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用りん標準液及び検量線用空試験液のりん濃度と指示値との検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） 試料溶液の一定量を 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸（1+23）となるように塩酸を加え、標線まで水を加える。

2） **b**）**1**）と同様に操作して指示値を読み取る。

3） 検量線からりん濃度を求め、分析試料中のりん濃度（P）を算出する。

4） 次の式によって水溶性りん酸（W-P_2O_5）を算出する。

分析試料中の水溶性りん酸（W-P_2O_5）（%（質量分率））
＝A×（141.94/（2×30.97））
＝A×2.292

A： 分析試料中のりん（P）（%（質量分率））

注（**3**） 真空紫外領域の波長であるため、分光器等を十分な真空状態とする、又は不活性ガスパージを十分行うこと。

備考 8. 多元素同時測光が可能である ICP 発光分光分析装置では、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成分量を算出する。

なお、内標準として金を用いることができる。その際は、りん（178.287 nm）及び内標準（金（242.795 nm））のそれぞれの波長における指示値を測定し、りんの指示値と内標準の指示値との比を求め、分析試料中の水溶性りん酸（W-P_2O_5）を算出する。内標準として金以外を用いる場合は試験室において妥当性を確認すること。

備考 9. 真度の評価のため、粉状分析用肥料（26 点）を用いて ICP 発光分光分析法の測定値（y_i： 0.390 %（質量分率）～29.5 %（質量分率））及びバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法の測定値（x_i）を比較した結果、回帰式は y＝－0.115＋0.977x であり、その相関係数（r）は 0.998 であった。液状肥料（12 点）を用いて同様に測定値（y_i： 0.179 %（質量分率）～10.88 %（質量分率））及び測定値（x_i）を比較した結果、回帰式は y＝－0.022＋1.008x 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、1.64 %（質量分率）～52.15 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率は 99.8 %～103.0 %であった。液状複合肥料 1 銘柄及び家庭園芸用複合肥料 1 銘柄を用いて添加回収試験を実施した結果、10 %（質量分率）及び 1 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 98.1 %及び 101.9 %であった。なお、評価は内標準を用いない試験法で実施した。

精度の評価のため、家庭園芸用複合肥料（固形）、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 0.04 %（質量分率）程度であり、液状肥料で 0.02 %（質量

分率）程度と推定された。

表1-1　水溶性りん酸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]	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] (%)
家庭園芸用複合肥料（固形）	5	28.91	0.54	1.9	0.54	1.9
配合肥料	5	1.58	0.05	3.3	0.07	4.5

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　水溶性りん酸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]	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] (%)
液状複合肥料	7	10.83	0.10	0.9	0.14	1.3
家庭園芸用複合肥料（液状）	7	0.829	0.008	0.9	0.015	1.8

脚注は表1-1参照

表2　水溶性りん酸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]	s_r[4]	RSD_r[5]	s_R[6]	RSD_R[7]
		(%)[3]	(%)[3]	(%)	(%)[3]	(%)
調製試料（液状）1	10(1)	9.45	0.16	1.7	0.29	3.0
調製試料（液状）2	10(1)	2.02	0.02	1.2	0.04	2.0
調製試料（液状）3	10(1)	5.07	0.06	1.1	0.09	1.9
調製試料（液状）4	9(2)	1.04	0.01	0.8	0.04	3.5
調製試料（液状）5	10(1)	0.519	0.003	0.6	0.013	2.5

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×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)
4） 田村千晃, 青山恵介： く溶性りん酸及び水溶性りん酸の分析法の適用範囲確認（菌体りん酸肥料等）－単一試験室による妥当性確認－, 肥料研究報告, **18**, 10~27 (2025)

（**5**） **水溶性りん酸試験法フローシート**　肥料中の水溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

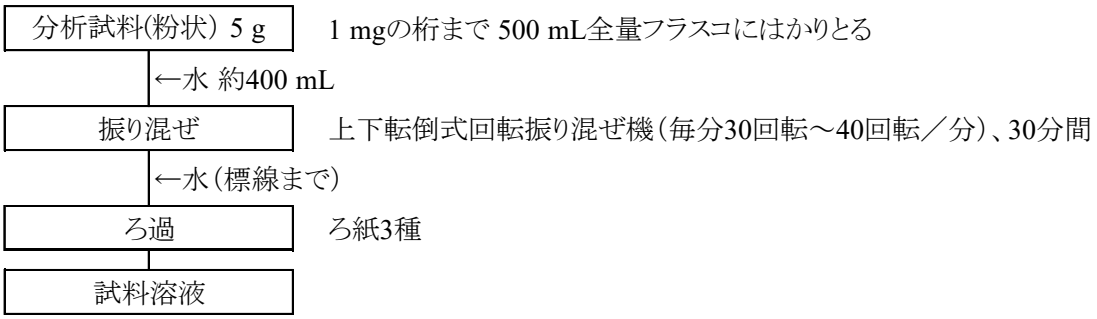


図1-1　肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート（抽出操作（4.1.1.1））

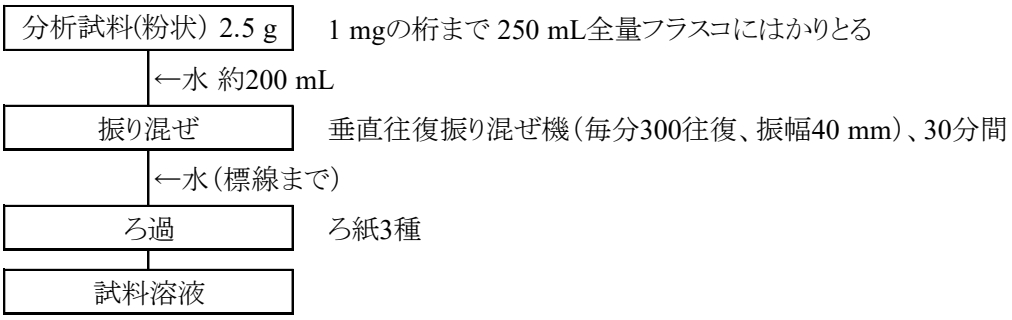


図1-2　肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート（抽出操作（4.1.1.2））

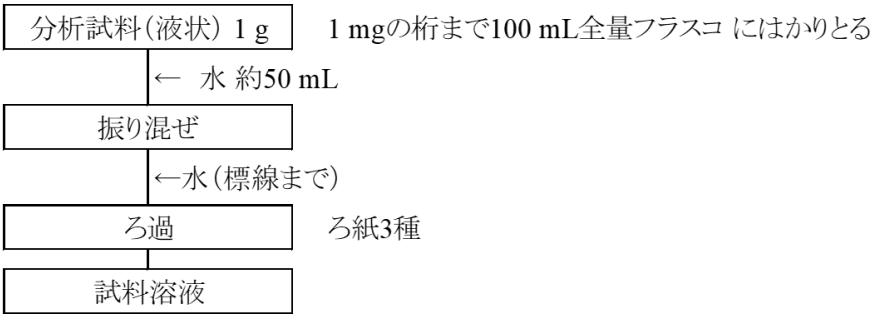


図1-3　肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

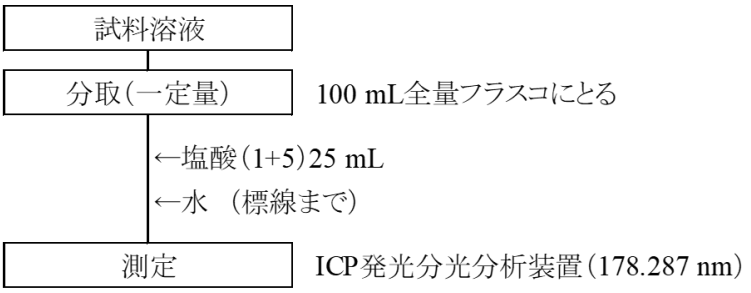


図2　肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート（測定操作）

4.3 加里

4.3.1 加里全量

4.3.1.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法

(1) 概要

この試験法は有機物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 4.3.1.a-2021 又は T-K.a-2 とする。

分析試料を灰化－塩酸煮沸又は灰化－王水分解で前処理し、加里全量をカリウムイオンにし、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、カリウムによる原子吸光を波長 766.5 nm 又は 769.9 nm で測定して加里全量を定量する。又は、フレームにおいて生じる波長 766.5 nm 又は 769.9 nm の輝線の強度を測定し、分析試料中の加里全量(T-K_2O)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 9** 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) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級(HNO_3 60 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

c) 干渉抑制剤溶液: JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウム 12.5 g を 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加え、塩酸 105 mL を徐々に加え、少時加熱する。冷却した後、水を加えて 1000 mL とする。

d) カリウム標準液(K 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 1000 μg/mL)。

e) 検量線用カリウム標準液(K 4 μg/mL～40 μg/mL)(1)(2): カリウム標準液(K 1000 μg/mL)の 2 mL～20 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)、標線まで水を加える。

f) 検量線用空試験液(1): 干渉抑制剤溶液約 50 mL を 500 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) 波長 769.9 nm の場合における調製の一例であり、実情に合わせて必要に応じた量を調製する。

(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**)のカリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 10000 μg/mL)を用いて検量線用カリウム標準液を調製することもできる。

備考 2. (**2**)のカリウム標準液(K)に換えて、次の方法で酸化カリウム標準液(K_2O)を調製することもできる。JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、酸化カリウム標準液(K_2O 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、酸化カリウム(K_2O)として 5 μg/mL～50 μg/mL の検量線用酸化カリウム標準液(1)(2)を調製する。なお、この検量線で得られた測定値(K_2O)は、(**4.2**)**c**)**4**)に示した換算を要しない。

備考 3. (**4.1.2**)**h**)の操作で得られた試料溶液をカドミウム、ニッケル、クロム又は鉛の測定に供する場合、(**2**)の塩酸及び硝酸は有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬を用いる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) 分析機器: 次の原子吸光分析装置又はフレーム光度計。

aa) 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： カリ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

ab）フレーム光度計:

1）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）電気炉： 450 °C±5 °C 又は 550 °C±5 °C に調節できるもの。

c）ホットプレート又は砂浴： ホットプレートは表面温度 250 °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 250 °C にできるようにしたもの。

（4） 試験操作

（4.1） 抽出 抽出は、次のとおり行う。

（4.1.1） 灰化－塩酸煮沸

a） 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b） トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(4)。

c） 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる(4)。

d） 放冷後、少量の水で残留物を潤し、塩酸約 10 mL を徐々に加え、更に水を加えて約 20 mL とする。

e） トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱し、約 5 分間煮沸する。

f） 放冷後、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる。

g） 標線まで水を加える。

h） ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注（4） 炭化及び灰化操作例： 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 550 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

備考 4. 有機物を含有しない肥料の場合には、（**4.1.1**）**b**）～**c**）の操作を実施しなくてもよい。

備考 5. （**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） 灰化－王水分解

a） 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b） トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(5)。

c） 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(5)。

d） 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e） トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(6)分解する。

f） 時計皿をずらし(7)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。

g） 放冷後、塩酸（1+5）25 mL～50 mL(8)を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h） 放冷後、水で 100 mL～200 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。

注(**5**) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(**6**) 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

(**7**) 時計皿を外してもかまわない。

(**8**) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、**h**)の操作で 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 6. 有機物を含有しない肥料の場合には、(**4.1.2**)**b**)～**c**)の操作を実施しなくてもよい。

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** 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又はフレーム光度計の操作方法による。

a) **原子吸光分析装置又はフレーム光度計の測定条件** 原子吸光分析装置又はフレーム光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長: 766.5 nm 又は 769.9 nm

b) **検量線の作成**

1) 検量線用カリ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 766.5 nm 又は 769.9 nm の指示値を読み取る。

2) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液のカリ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(K として 0.4 mg～4 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) 検量線からカリウム(K)量を求め、次の式によって分析試料中の加里全量(T-K_2O)を算出する。

分析試料中の加里全量(T-K_2O)(%(質量分率))

$= A \times (94.20/(2 \times 39.10))$

$= A \times 1.205$

A: 分析試料中のカリウム(K)(%(質量分率))

備考 8. 分析線波長を低感度の 404.4 nm に設定することができる。404.4 nm では近接線分離のため、スリット幅を狭める必要があり、機器に規定されている場合はそのスリット幅に設定する。404.4 nm における検量線用標準液の調製例は K_2O として 3 μg/mL～90 μg/mL(K として 2.5 μg/mL～75 μg/mL)であり、定量下限は測定溶液中で、K_2O として 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 9. 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、加里全量(T-K_2O)として 10 %(質

量分率)～20 %(質量分率)及び 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 97.8 %～100.1 %及び 100.9 %～103.1 %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。また、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 0.08 %(質量分率)及び液状肥料で 0.03 %(質量分率)程度と推定された。

表1　加里全量試験法の妥当性確認のための共同試験[1)]成績の解析結果

試料名	試験室数[2)]	平均値[3)] (%)[4)]	s_r[5)] (%)[4)]	RSD_r[6)] (%)	s_R[7)] (%)[4)]	RSD_R[8)] (%)
化成肥料A	9(1)	25.11	0.19	0.8	0.33	1.3
化成肥料B	9(1)	14.05	0.12	0.8	0.25	1.8
化成肥料C	10(0)	9.00	0.11	1.2	0.24	2.6
乾燥菌体肥料	10(0)	2.66	0.03	1.3	0.04	1.5
ひまし油かす及びその粉末	9(1)	1.82	0.02	1.0	0.03	1.5

1) 測定波長766.5 nm又は769.9 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×試料数(2))
4) 質量分率
5) 併行標準偏差
6) 併行相対標準偏差
7) 室間再現標準偏差
8) 室間再現相対標準偏差

表2　肥料認証標準物質の加里全量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-C-12	11(1)	0.584	0.009	1.6	0.011	1.9	0.038	6.5

1) 測定波長766.5 nm又は769.9 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.132~138, 養賢堂, 東京 (1988)

2) 加藤公栄, 義本将之, 白井裕治: 汚泥肥料, たい肥及び有機質肥料中の主要な成分等の試験法の系統化, 肥料研究報告, **3**, 107~116 (2010)

3) 木村康晴, 顯谷久典: 加里試験法の性能調査 －原子吸光光度法－, 肥料研究報告, **5**, 190~200 (2012)

4) 顯谷久典, 加藤公栄: 加里試験法の性能調査 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **12**, 109 ~122 (2019)

5）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)

（**5**） **加里全量試験法フローシート**　肥料中の加里全量試験法のフローシートを次に示す。

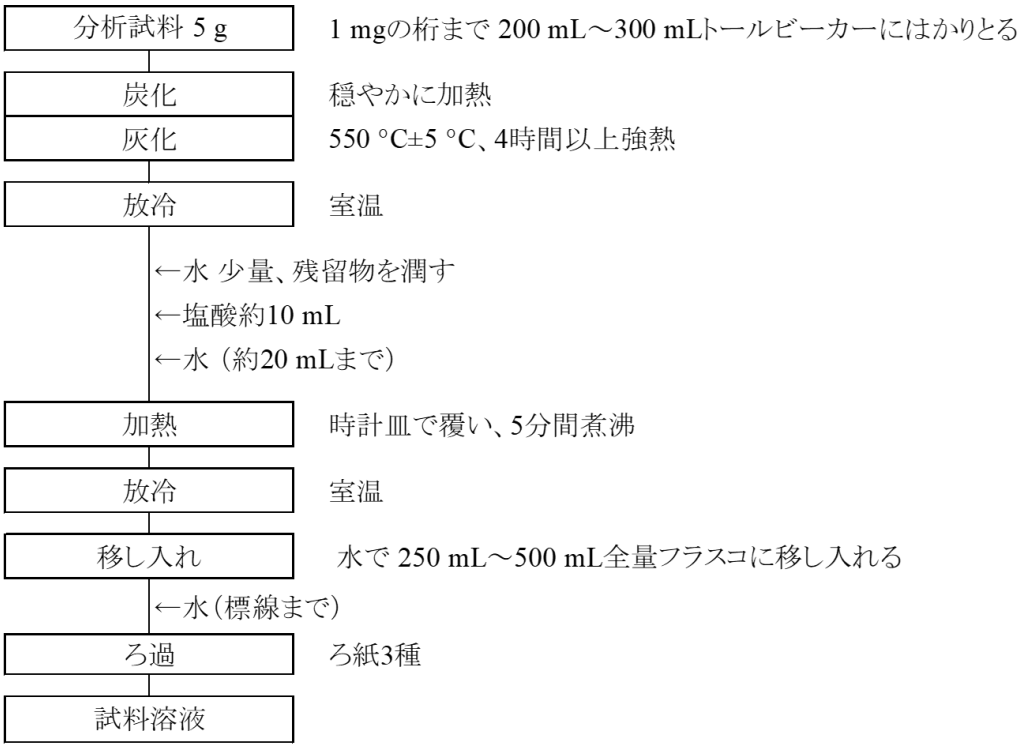


図1-1　肥料中の加里全量試験法フローシート（灰化－塩酸煮沸操作（4.1.1））

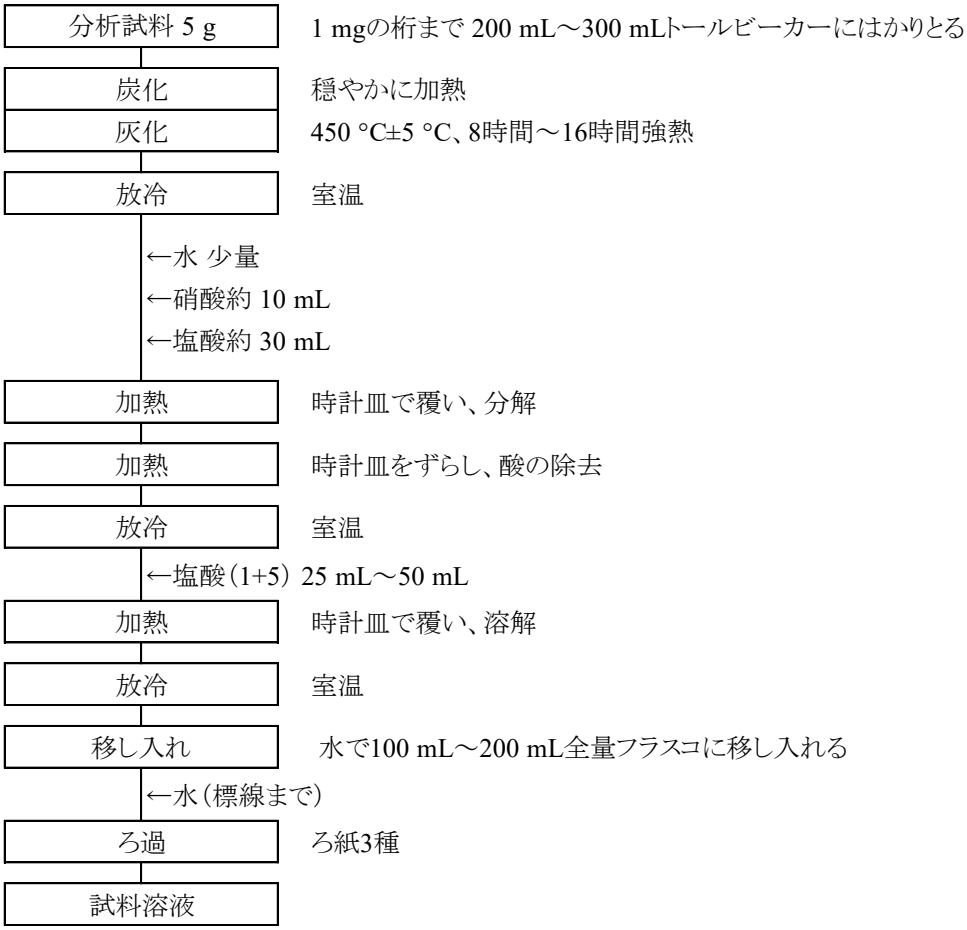


図1-2　肥料中の加里全量試験法フローシート（灰化－王水分解操作（4.1.2））

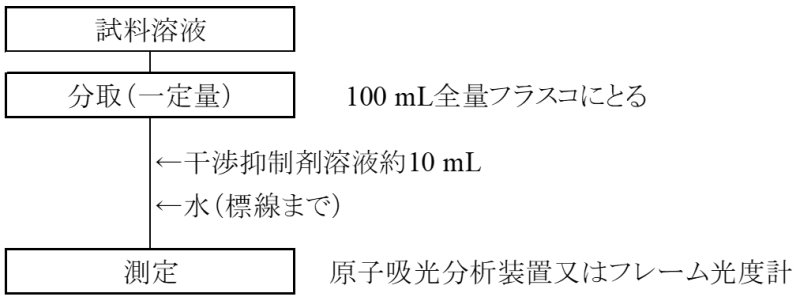


図2　肥料中の加里全量試験法フローシート（測定操作）

4.3.1 加里全量

4.3.1.b テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法

(1) 概要

この試験法は有機物を含む肥料に適用する。比較的カリウム含有量の高い肥料に適する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.3.1.b-2017 又は T-K.b-1 とする。

分析試料を灰化及び塩酸で前処理し、加里全量をカリウムイオンにし、共存するアンモニウム及びその他の塩類をホルムアルデヒド及びエチレンジアミン四酢酸塩でマスキングし、テトラフェニルほう酸と反応して生ずるテトラフェニルほう酸カリウムの質量を測定し、分析試料中の加里全量($T\text{-}K_2O$)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 3** 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) ホルムアルデヒド液: JIS K 8872 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)(1): JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 200 g を水に溶かして 1000 mL とする。

d) 塩化アルミニウム溶液(1): JIS K 8114 に規定する塩化アルミニウム(III)六水和物 12 g を水に溶かして 100 mL とする。

e) テトラフェニルほう酸塩溶液(1): JIS K 9521 に規定するテトラフェニルほう酸ナトリウム 6.1 g を 250 mL 全量フラスコにとり、水約 200 mL を加えて溶かし、塩化アルミニウム溶液 10 mL を加える。メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)を指示薬として加え、水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)で溶液の色が黄色になるまで中和した後、標線まで水を加える。ろ紙 3 種でろ過し、ろ液の全量に水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)0.5 mL を加える。使用時にろ紙 3 種でろ過する。

f) テトラフェニルほう酸塩洗浄溶液(1): テトラフェニルほう酸塩溶液 40 mL を水で希釈して 1000 mL とする。

g) エチレンジアミン四酢酸塩−水酸化ナトリウム溶液(1): JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 10 g 及び JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 8 g を水適量に溶かし、放冷後不純物として混在するカリウム量に応じて、テトラフェニルほう酸塩溶液 6 mL～10 mL をかき混ぜながら加え、水を加えて 100 mL とする。ときどき混合しながら約 30 分間放置した後、ろ紙 3 種でろ過する。

h) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 電気炉: 550 °C±5 °C に調節できるもの。

b) 乾燥器: 120 °C±2 °C に調節できるもの。

c) るつぼ形ガラスろ過器: JIS R 3503 に規定するるつぼ形ガラスろ過器 1G4。予め 120 °C±2 °C の乾燥器で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。

d) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °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 250 °C にできるようにしたもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料約 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(2)。

c) 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる(2)。

d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、塩酸約 10 mL を徐々に加え、更に水を加えて 20 mL とする。

e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱し、約 5 分間煮沸する。

f) 放冷後、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる。

g) 標線まで水を加える。

h) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(2) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 550 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

備考 1. (**4.1**)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。

備考 2. 有機物を含有しない肥料の場合には、(**4.1**)**b)**～**c)**の操作を実施しなくてもよい。

(4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

a) 試料溶液の一定量(K_2O として 15 mg～30 mg 相当量)を 100 mL トールビーカーにとる。

b) 水を **e)**の操作が終わった時点での容量が 50 mL になるように加える。

c) 塩酸が 0.2 mL 相当量となるように塩酸(1+9)を加える。

d) ホルムアルデヒド液 5 mL を加え、次にエチレンジアミン四酢酸塩－水酸化ナトリウム溶液 5 mL を加える。

e) テトラフェニルほう酸塩溶液の必要量(3)を毎秒 1 滴～2 滴ずつかき混ぜながら加え、更に同溶液 4 mL を同様に加える。

f) 時々かき混ぜながら約 30 分間放置し、テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿を生成させる。

g) 上澄み液をるつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、トールビーカーをテトラフェニルほう酸塩洗浄溶液 5 mL で 5 回洗浄して沈殿を全てるつぼ形ガラスろ過器中に移し入れ、更に水 2 mL で 2 回洗浄する。

h) 沈殿をるつぼ形ガラスろ過器とともに乾燥器に入れ、120 °C±2 °C で 1 時間加熱する。

i) 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。

j) 放冷後、るつぼ形ガラスろ過器をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。

k) 次の式によって分析試料中の加里全量($T\text{-}K_2O$)を算出する。

分析試料中の加里全量($T\text{-}K_2O$)(%(質量分率))

$$= A \times 0.1315 \times (V_1/V_2)/W \times 100$$

A: 沈殿の質量(g)

V_1: (**4.1**)**g)**における試料溶液の定容量(mL)

V_2: (**4.2**)**a)**における試料溶液の分取量(mL)

W: 分析試料の質量(g)

注（3） テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿生成には、K_2O 10 mg につきテトラフェニルほう酸塩溶液約 3 mL を必要とする。

備考 3. 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、加里全量（T-K_2O）として 25 %（質量分率）～30 %（質量分率）及び 10 %（質量分率）～20 %（質量分率）の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 99.5 %～100.8 %及び 99.5 %～100.6 %であった。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.3 %（質量分率）程度と推定された。

参考文献

1） 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.122~128, 養賢堂, 東京 (1988)

2） 八木啓二, 矢野愛子, 添田英雄: 加里試験法の性能調査 －テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法－, 肥料研究報告, **5**, 201~211 (2012)

（5） 加里全量試験法フローシート 肥料中の加里全量試験法のフローシートを次に示す。

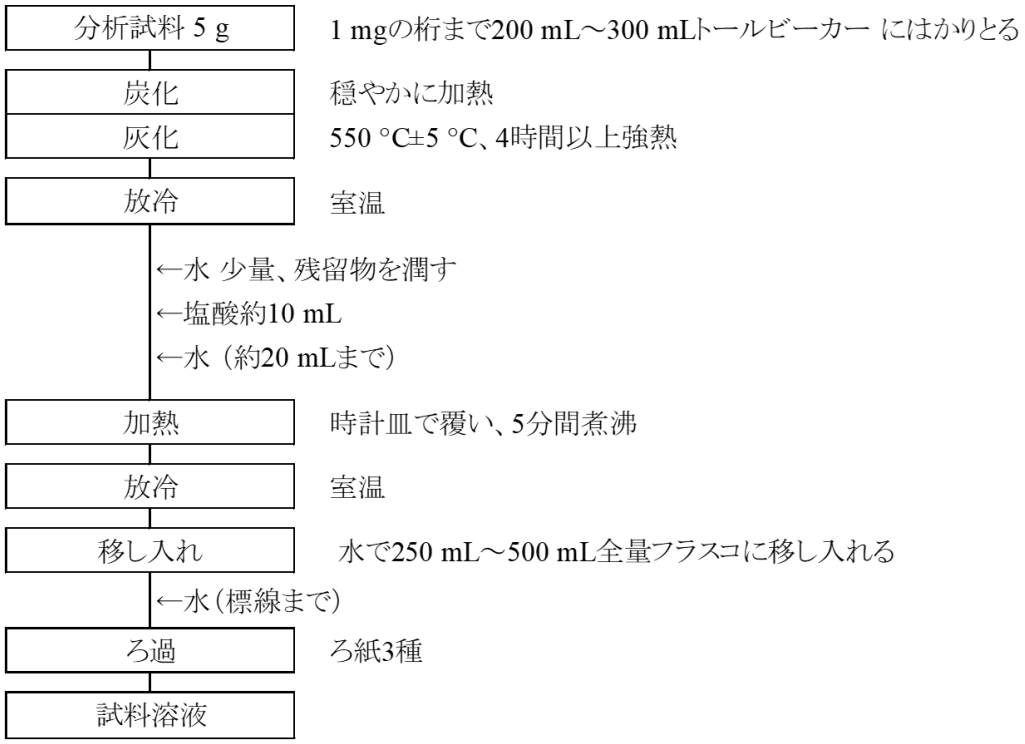


図1　肥料中の加里全量試験法フローシート（抽出操作）

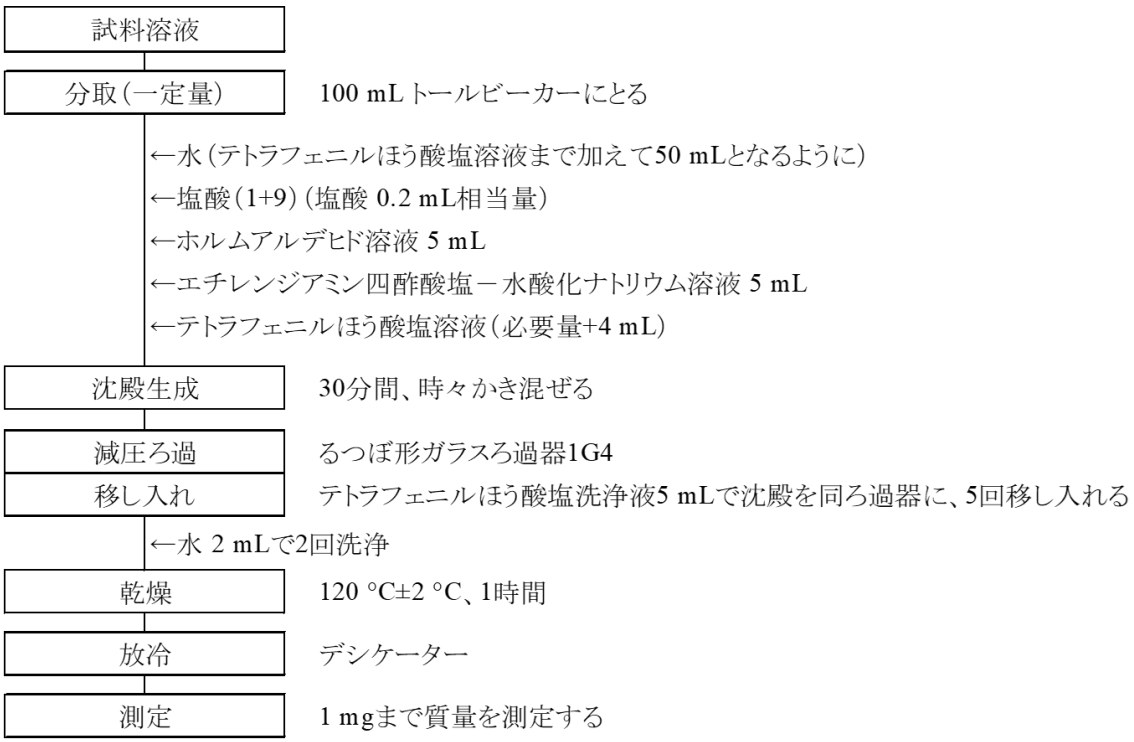


図2　肥料中の加里全量試験法フローシート（測定操作）

4.3.1 加里全量

4.3.1.c 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 4.3.1.c-2022 又は T-K.c-1 とする。

分析試料を灰化－王水分解で前処理し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、カリウム(766.490 nm 又は 769.896 nm)及び内標準(リチウム(670.784 nm))のそれぞれの波長における指示値を測定し、カリウムの指示値と内標準の指示値との比を求め、分析試料中のカリウム濃度(K)を求め、加里全量($T\text{-}K_2O$)を算出する。なお、りん酸全量を同時に分析する場合は**備考 1** を参照すること。この試験法の性能は**備考 9** 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 A4 の水。

b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d) 干渉抑制剤溶液: 塩化セシウム 12.668 g を 1000 mL ビーカーにはかりとり、塩酸(1+23)1000 mL を加えて溶かす。

e) リチウム標準液(Li 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなリチウム標準液(Li 1000 μg/mL)。

f) リチウム標準液(Li 50 μg/mL)(1): リチウム標準液(Li 1000 μg/mL)の 5 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、干渉抑制剤溶液 10 mL を加え(2)、標線まで塩酸(1+23)を加える。

g) カリウム標準液(K 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 1000 μg/mL)。

h) カリウム標準液(K 50 μg/mL)(1): カリウム標準液(K 1000 μg/mL)を塩酸(1+23)で希釈し、カリウム標準液(K 50 μg/mL)を調製する。

i) 検量線用カリウム標準液(K 20 μg/mL～200 μg/mL)(1): カリウム標準液(K 1000 μg/mL)の 2 mL～20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、干渉抑制剤溶液 10 mL を加え(2)、標線まで塩酸(1+23)を加える。

j) 検量線用カリウム標準液(K 1 μg/mL～10 μg/mL)(1): カリウム標準液(K 50 μg/mL)の 2 mL～20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、干渉抑制剤溶液 10 mL を加え(2)、標線まで塩酸(1+23)を加える。

k) 検量線用空試験液(1): 100 mL 全量フラスコに干渉抑制剤溶液 10 mL を入れ(2)、標線まで塩酸(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) 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. りん酸全量を同時に分析する場合には、検量線用標準液の調製において、りん標準液を段階的に加え、りん及びカリウムの検量線用混合標準液を調製し、内標準溶液の調製において、ベリリウム及びリチウムの混合標準液を調製すること。なお、混合標準液を調製する場合、目的成分以外の成分を含有する化合物を原料とした標準液(りん酸二水素カリウムを原料としたりん標準液等)は使用できない。

備考 2. (2)のリチウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなリチウム標準液(Li 10000 μg/mL)を用いて内標準用リチウム標準液を調製することもできる。

備考 3. (2)のカリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 10000 μg/mL)を

用いて検量線用カリウム標準液を調製することもできる。

備考 4. (**2**)のカリウム標準液(K)に換えて、次の方法で酸化カリウム標準液(K_2O)を調製することもできる。JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量 フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、酸化カリウム(K_2O)標準液(K_2O 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(2)、標線まで塩酸(1+23)を加え、酸化カリウム(K_2O)として 1.2 μg/mL～240 μg/mL の検量線用酸化カリウム標準液(1)を調製する。なお、この検量線で得られた測定値(K_2O)は、(**4.2**)**c**)**4**)に示した換算を要しない。

備考 5. ICP-OES の測定において試料溶液又は検量線用標準液と内標準液を同時に導入しない場合は、**i**)、**j**)及び **k**)の操作において各溶液を調製する際、その溶液の容量の 1/10 容量のリチウム標準液(Li 50 μg/mL)を加える。

備考 6. 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 ICP 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) **電気炉**: 450 °C±5 °C に調節できるもの。

c) **ホットプレート又は砂浴**: ホットプレートは表面温度 250 °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 250 °C にできるようにしたもの。

(**4**) **試験操作**

(**4.1**) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(3)。

c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(3)。

d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(4)分解する。

f) 時計皿をずらし(5)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮(6)する。

g) 放冷後、塩酸(1+5)50 mL(7)を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h) 放冷後、水で 200 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。

注(**3**) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(**4**) 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

(**5**) 時計皿を外してもかまわない。

(**6**) 乾固させると **g**)の操作でりん酸が溶解しきれずに低値となることがある。

(**7**) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、**h**)の操作で 100 mL 全

量フラスコを用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 7. 有機物を含有しない肥料の場合には、(**4.1**)**b**)～**c**)の操作を実施しなくてもよい。

備考 8. (**4.1**)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。

(**4.2**) **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。

観測方向: 横方向又は軸方向

K 分析線波長: 766.490 nm 又は 769.896 nm

Li 分析線波長: 670.784 nm

b) **検量線の作成**

1) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液を内標準液と共に誘導結合プラズマ中に噴霧し(7)、カリウムとリチウムのそれぞれの分析線波長における指示値の比を読み取る。

2) 測定対象元素(K)の濃度と指示値の比で検量線を作成する。

c) **試料の測定**

1) 試料溶液 4 mL 以下(8)を 100 mL 全量フラスコにとり、干渉抑制剤溶液 10 mL を加え、塩酸(1+23)となるように塩酸を加え、標線まで水を加える。

2) **b**)**1**)と同様に操作して指示値の比を読み取る。

3) 検量線からカリウム濃度を求め、分析試料中のカリウム濃度(K)を算出する。

4) 次の式によって加里全量($T\text{-}K_2O$)を算出する。

分析試料中の加里全量($T\text{-}K_2O$)(%(質量分率))

$= A \times (94.20/(2 \times 39.10))$

$= A \times 1.205$

A: 分析試料中のカリウム(K)(%(質量分率))

注(**7**) 検量線用標準液又は検量線用空試験液の容量の 1/9 容量の内標準液を同時に導入する。

(**8**) 試料溶液の希釈倍率が 25 倍以上となる採取量とする。なお、試料溶液中のカリウム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、試料溶液の採取量を小さくする。

備考 9. 真度評価のため、3 濃度の調製試料を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、加里全量($T\text{-}K_2O$)として 3.16 %～31.59 %の濃度レベルでの平均回収率は 98.7 %～101.6 %であった。

下水汚泥肥料(2 点)、し尿汚泥肥料(3 点)、工業汚泥肥料(1 点)、汚泥発酵肥料(4 点)、ひまし油かす及びその粉末(1 点)、副産植物質肥料(1 点)、化成肥料(15 点)、混合堆肥複合肥料(1 点)、成形複合肥料(1 点)、液状複合肥料(2 点)を用いて本法の分析値(y_i: 0.12 %～24.85 %)とフレーム原子吸光法の分析値(x_i)を比較した結果、その相関係数(r)は 0.999 であった。

汚泥発酵肥料及び化成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 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 横方向で 0.2 %(質量分率)程度、軸方向で 0.005 %(質量分率)程度と推定された。

表1　加里全量の日を変えた試験成績の解析結果

波長 (nm)	観測方向	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] (%)
766.490	軸	化成肥料	5	20.02	0.1	0.6	0.2	1.2
		汚泥発酵肥料	5	0.14	0.004	2.7	0.004	2.7
	横	化成肥料	5	20.04	0.09	0.4	0.2	1.0
		汚泥発酵肥料	5	0.13	0.004	2.9	0.006	4.3
769.896	軸	化成肥料	5	20.04	0.1	0.5	0.3	1.3
		汚泥発酵肥料	5	0.13	0.003	2.3	0.003	2.3
	横	化成肥料	5	20.03	0.09	0.5	0.2	1.0
		汚泥発酵肥料	5	0.13	0.003	2.3	0.005	3.9

1) 2点併行分析を実施した日数
2) n=平均値 (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) 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) 松尾信吾: ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による固形肥料中のく溶性主成分の測定, 肥料研究報告, **11**, 14~28 (2018)

3) 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法の開発 , 肥料研究報告, **12**, 28~51 (2019)

4) (公社)日本分析化学会関東支部:ICP 発光分析・ICP 質量分析の基礎と実際, オーム社, 57 (2014)

5) 山西正将, 橋本良美, 平田絵里香, 白井裕治: ICP-OES を用いた肥料中のりん酸全量及び加里全量の分析法の開発, 肥料研究報告, **15**, 1~23 (2022)

（5） 加里全量試験法フローシート 肥料中の加里全量試験法のフローシートを次に示す。

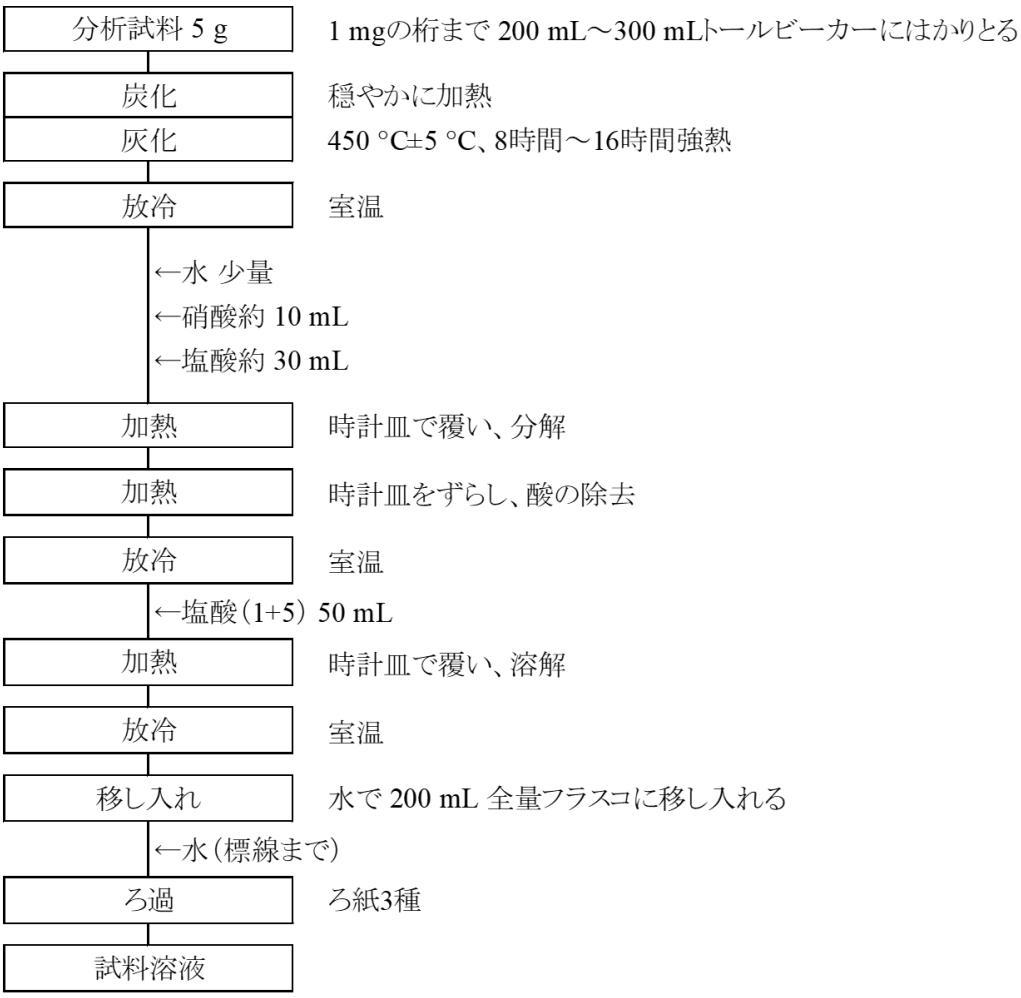


図1　肥料中の加里全量試験法のフローシート（抽出操作）

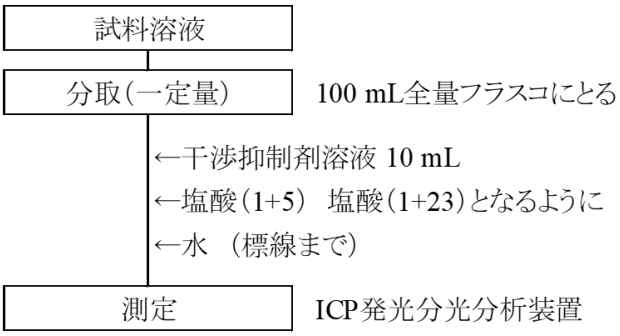


図2　肥料中の加里全量試験法のフローシート（測定操作）

4.3.2 く溶性加里

4.3.2.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法

(1) 概要

この試験法はけい酸加里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 4.3.2.a-2026 又は C-K.a-4 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、カリウムによる原子吸光を波長 766.5 nm 又は 769.9 nm で測定してくえん酸溶液(20 g/L)可溶性加里(く溶性加里(C-K_2O))を定量する。又は、フレームにおいて生じる波長 766.5 nm 又は 769.9 nm の輝線の強度を測定し、分析試料中のく溶性加里(C-K_2O)を定量する。なお、この試験法の性能は**備考 7** 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 8617 に規定する炭酸カルシウム 12.5 g を 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加え、塩酸 105 mL を徐々に加え、少時加熱する。放冷後、水を加えて 1000 mL とする。

d) カリウム標準液(K 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 1000 μg/mL)。

e) 検量線用カリウム標準液(K 4 μg/mL～40 μg/mL)(1)(2): カリウム標準液(K 1000 μg/mL)の 2 mL～20 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)、標線まで水を加える。

f) 検量線用空試験液(1): 干渉抑制剤溶液約 50 mL を 500 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) 波長 769.9 nm の場合における調製の一例であり、実情に合わせて必要に応じた量を調製する。

(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)のカリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 10000 μg/mL)を用いて検量線用カリウム標準液を調製することもできる。

備考 2. (2)のカリウム標準液(K)に換えて、次の方法で酸化カリウム標準液(K_2O)を調製することもできる。JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、酸化カリウム標準液(K_2O 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、酸化カリウム(K_2O)として 5 μg/mL～50 μg/mL の検量線用酸化カリウム標準液(2)を調製する。なお、この検量線で得られた測定値(K_2O)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） **分析機器**： 次の原子吸光分析装置又はフレーム光度計。

ba） **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**： カリ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

bb） **フレーム光度計**：

1） **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. 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。

（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又はフレーム光度計の操作方法による。

a） **原子吸光分析装置又はフレーム光度計の測定条件** 原子吸光分析装置又はフレーム光度計の測定条

件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：766.5 nm 又は 769.9 nm

b） 検量線の作成

1） 検量線用カリ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 766.5 nm 又は 769.9 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液のカリ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（K として 0.4 mg～4 mg 相当量）を 100 mL 全量フラスコにとりる。

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） 検量線からカリウム（K）量を求め、次の式によって分析試料中のく溶性加里（C-K_2O）を算出する。

分析試料中のく溶性加里（C-K_2O）（%（質量分率））

＝A×（94.20/（2×39.10））

＝A×1.205

A：分析試料中のカリウム（K）（%（質量分率））

備考 6. 分析線波長を低感度の 404.4 nm に設定することができる。404.4 nm では近接線分離のため、他の波長よりもスリット幅を狭める必要があり、機器に規定されている場合はそのスリット幅に設定する。404.4 nm における検量線用標準液の調製例は K_2O として 3 μg/mL～90 μg/mL（K として 2.5 μg/mL～75 μg/mL）であり、定量下限は測定溶液中で、K_2O として 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 7. 真度の評価のため、調製試料（汚泥肥料を含まない固形肥料）を用いて回収試験を実施した結果、く溶性加里（C-K_2O）として 10 %（質量分率）～20 %（質量分率）及び 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 100.2 %～101.7 %及び 100.4 %～101.8 %であった。同様に、真度の評価のため、調製試料（汚泥肥料を含む固形肥料）を用いて回収試験を実施した結果、く溶性加里（C-K_2O）として 1 %（質量分率）～10 %（質量分率）の含有量レベルでの平均回収率は 100.5 %～101.6 %であった。

精度の評価のため、調製試料（汚泥肥料を含む固形肥料）（2 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。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、固形肥料で 0.05 %（質量分率）、汚泥肥料を含む固形肥料で 0.09 %（質量分率）、液状肥料で 0.06 %（質量分率）程度と推定された。

表1　く溶性加里の日を変えた試験[1]成績の解析結果(汚泥肥料を含む固形肥料)

試料名	日数[2] 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] (%)
調製試料1	5	5.16	0.089	1.7	0.11	2.1
調製試料2	5	1.03	0.010	1.0	0.030	2.9

1） 測定波長769.9 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2　く溶性加里試験法の妥当性確認のための共同試験[1]成績の解析結果

試料名	試験室数[2]	平均値[3] (%)[4]	s_r[5] (%)[4]	RSD_r[6] (%)	s_R[7] (%)[4]	RSD_R[8] (%)
副産複合肥料	10(0)	37.98	0.77	2.0	1.00	2.6
けい酸加里肥料	10(0)	20.32	0.12	0.6	0.32	1.6
化成肥料A	10(0)	10.59	0.16	1.5	0.28	2.6
化成肥料B	10(0)	4.79	0.02	0.4	0.12	2.5
家庭園芸用複合肥料	9(1)	1.95	0.01	0.6	0.03	1.7

1） 測定波長766.5 nm又は769.9 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×試料数(2))
4） 質量分率
5） 併行標準偏差
6） 併行相対標準偏差
7） 室間再現標準偏差
8） 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.136~138, 養賢堂, 東京 (1988)

2） 木村康晴, 顯谷久典: 加里試験法の性能調査 －原子吸光光度法－, 肥料研究報告, **5**, 190~200 (2012)

3） 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)

4） 顯谷久典, 加藤公栄: 加里試験法の性能調査 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **12**, 109 ~122 (2019)

5） 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)

6) 奥西茉楠, 義本将之, 八木寿治, 増井亮太, 相良麻由, 青山恵介: アンモニア性窒素, 硝酸性窒素, く溶性加里及び水溶性加里の分析法の適用範囲確認(菌体りん酸肥料等) －単一試験室による妥当性確認－, 肥料研究報告, **19**, 1~18 (2026)

(5) く溶性加里試験法フローシート　肥料中のく溶性加里試験法のフローシートを次に示す。

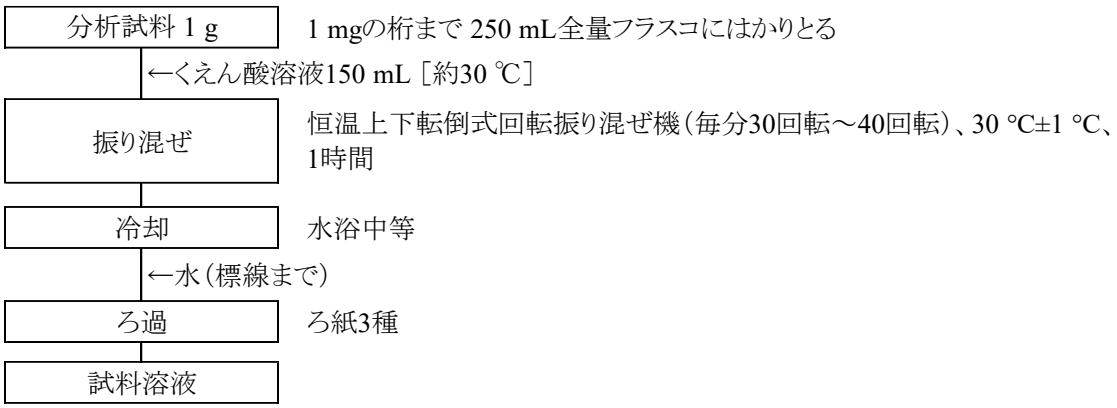


図1-1　肥料中のく溶性加里試験法フローシート（抽出操作4.1.1）

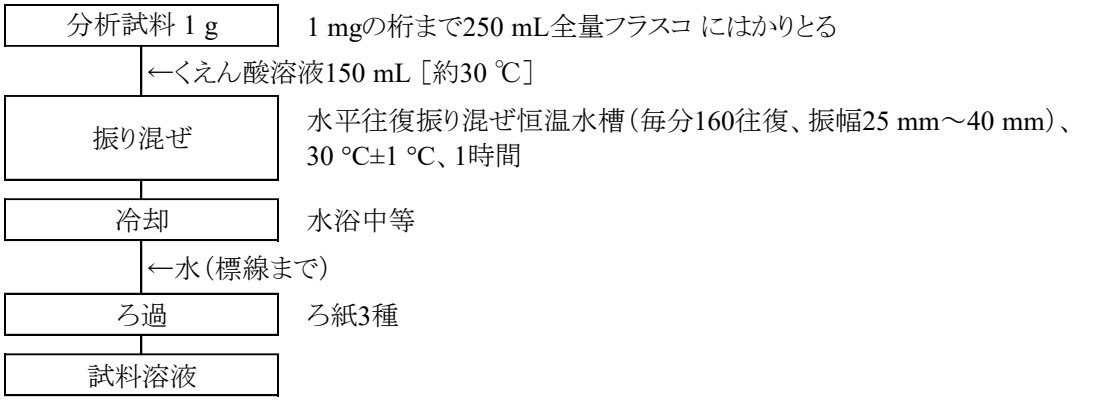


図1-2　肥料中のく溶性加里試験法フローシート（抽出操作4.1.2）

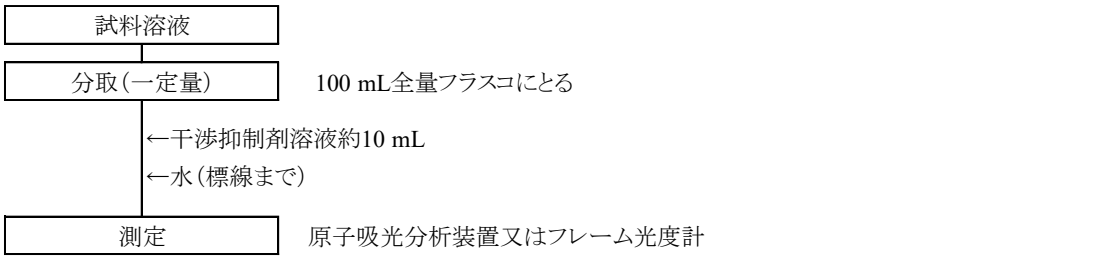


図2　肥料中のく溶性加里試験法フローシート（測定操作）

4.3.2 く溶性加里

4.3.2.b テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法

(1) 概要

この試験法はけい酸加里肥料等を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.3.2.b-2017 又は C-K.b-1 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、共存するアンモニウム及びその他の塩類をホルムアルデヒド及びエチレンジアミン四酢酸塩でマスキングし、くえん酸溶液(20 g/L)可溶性加里(く溶性加里(C-K_2O))とテトラフェニルほう酸と反応して生ずるテトラフェニルほう酸カリウムの質量を測定し、分析試料中のく溶性加里(C-K_2O)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 3** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 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。

b) ホルムアルデヒド液: JIS K 8872 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)(1): JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 200 g を水に溶かして 1000 mL とする。

d) 塩化アルミニウム溶液(1): JIS K 8114 に規定する塩化アルミニウム(III)六水和物 12 g を水に溶かして 100 mL とする。

e) テトラフェニルほう酸塩溶液(1): JIS K 9521 に規定するテトラフェニルほう酸ナトリウム 6.1 g を 250 mL 全量フラスコにとり、水約 200 mL を加えて溶かし、塩化アルミニウム溶液 10 mL を加える。メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)を指示薬として加え、水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)で溶液の色が黄色になるまで中和した後、標線まで水を加える。ろ紙 3 種でろ過し、ろ液の全量に水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)0.5 mL を加える。使用時にろ紙 3 種でろ過する。

f) テトラフェニルほう酸塩洗浄溶液(1): テトラフェニルほう酸塩溶液 40 mL を水で希釈して 1000 mL とする。

g) エチレンジアミン四酢酸塩−水酸化ナトリウム溶液(1): JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 10 g 及び JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 8 g を水適量に溶かし、放冷後不純物として混在するカリウム量に応じて、テトラフェニルほう酸塩溶液 6 mL～10 mL をかき混ぜながら加え、水を加えて 100 mL とする。ときどき混合しながら約 30 分間放置した後、ろ紙 3 種でろ過する。

h) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 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。

b) 乾燥器: 120 °C±2 °C に調節できるもの。

c) るつぼ形ガラスろ過器: JIS R 3503 に規定するるつぼ形ガラスろ過器 1G4。予め 120 °C±2 °C の乾燥器で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。

(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、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 1. (**4.1**)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。

備考 2. 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**)**b**)の操作後の不溶解物の状態を確認する。

(**4.2**) **測定** 測定は、次のとおり行う。

a) 試料溶液 20 mL を 100 mL トールビーカーにとる。

b) 水を **d**)の操作が終わった時点での容量が 50 mL になるように加える。

c) ホルムアルデヒド溶液 5 mL を加え、次にエチレンジアミン四酢酸塩－水酸化ナトリウム溶液 5 mL を加える。

d) テトラフェニルほう酸塩溶液の必要量(3)を毎秒 1 滴～2 滴ずつかき混ぜながら加え、更に同溶液 4 mL を同様に加える。

e) 時々かき混ぜながら約 30 分間放置し、テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿を生成させる。

f) 上澄み液をるつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、容器をテトラフェニルほう酸塩洗浄溶液 5 mL で 5 回洗浄して沈殿を全てろ過器中に移し入れ、更に水 2 mL で 2 回洗浄する。

g) 沈殿をろ過器とともに乾燥器に入れ、120 °C±2 °C で 1 時間加熱する。

h) 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。

i) 放冷後、ろ過器をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。

j) 次の式によって分析試料中のく溶性加里(C-K_2O)を算出する。

分析試料中のく溶性加里(C-K_2O)(%(質量分率))

$$= A \times 0.1315 \times (V_1/V_2)/W \times 100$$

A: 沈殿の質量(g)

V_1: (**4.1**)**c**)における試料溶液の定容量(mL)

V_2: (**4.2**)**a**)における試料溶液の分取量(mL)

W: 分析試料の質量(g)

注(**3**) テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿生成には、K_2O 10 mg につきテトラフェニルほう酸塩溶液約 3 mL を必要とする。

備考 3. 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、く溶性加里(C-K_2O)として 25 %

（質量分率）～30 %（質量分率）及び 10 %（質量分率）～20 %（質量分率）の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 98.6 %～100.6 %及び 100.6 %～100.7 %であった。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.6 %（質量分率）程度と推定された。

参考文献

1） 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.122~128, 養賢堂, 東京 (1988)

2） 八木啓二, 矢野愛子, 添田英雄: 加里試験法の性能調査 －テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法－, 肥料研究報告, **5**, 201~211 (2012)

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

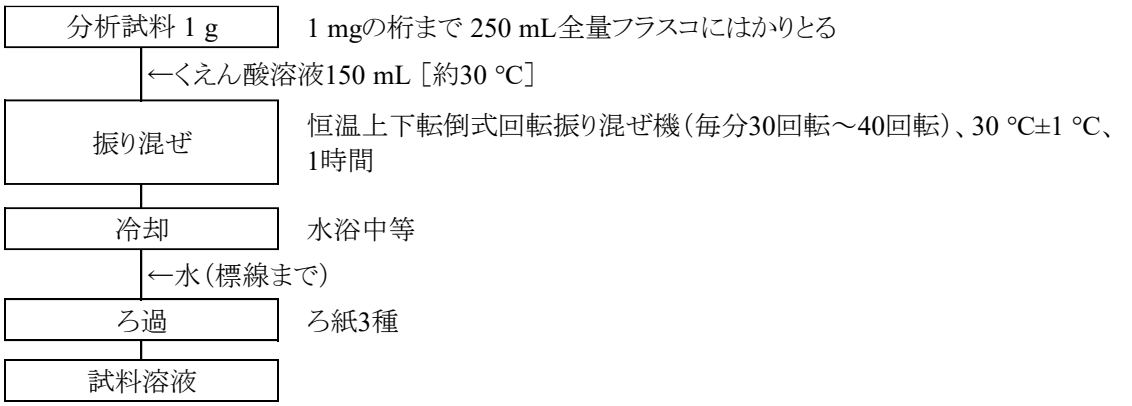


図1　肥料中のく溶性加里試験法フローシート（抽出操作）

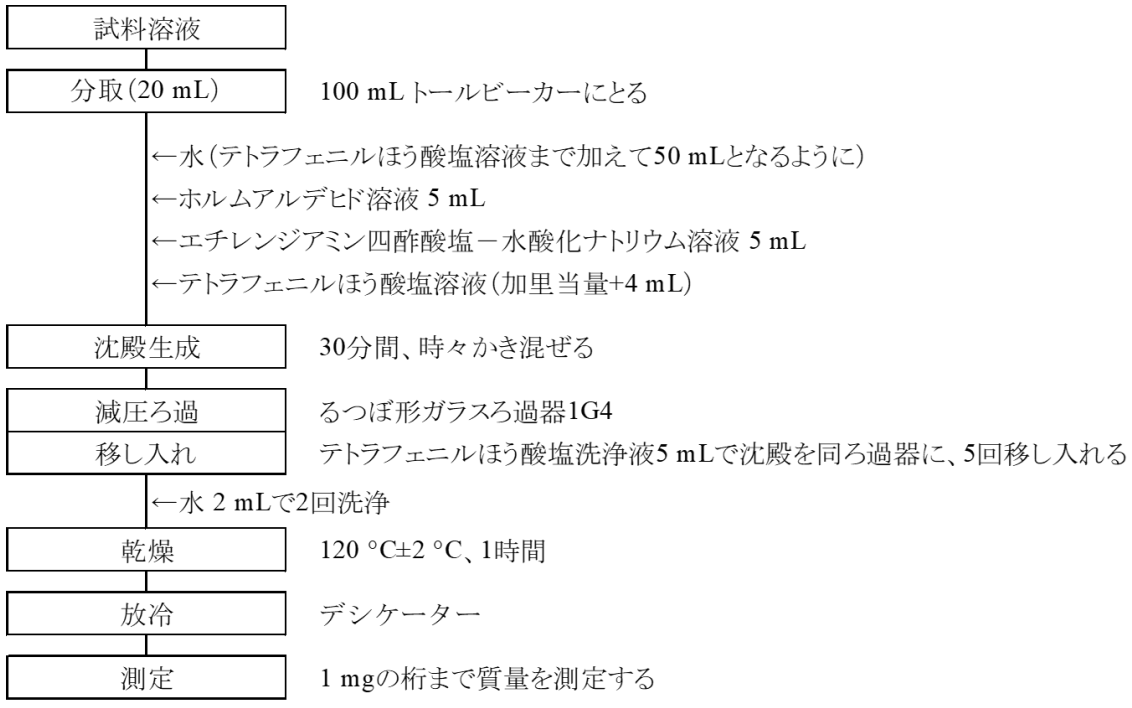


図2　肥料中のく溶性加里試験法フローシート（測定操作）

4.3.2 く溶性加里

4.3.2.c テトラフェニルほう酸ナトリウム容量法

(1) 概要

この試験法はけい酸加里肥料等を含み有機物を含まない肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.3.2.c-2017 又は C-K.c-1 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、共存するアンモニウムその他塩類をホルムアルデヒドでマスキングし、カリウムイオンとテトラフェニルほう酸とを反応させる。沈殿滴定によって消費されなかったテトラフェニルほう酸を測定し、分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性加里(く溶性性加里(C-K_2O))を求める。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 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。

b) ホルムアルデヒド液: JIS K 8872 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 水酸化ナトリウム溶液(120 g/L)(1): JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 30 g を水に溶かして 250 mL とする。

d) テトラフェニルほう酸塩溶液(1): JIS K 9521 に規定するテトラフェニルほう酸ナトリウム 12.2 g を 1000 mL 全量フラスコにとり、水約 800 mL を加えて溶かし、ろ液の全量に水酸化ナトリウム溶液(120 g/L)約 3 mL を加え、更に標線まで水を加える。使用時にろ紙 3 種でろ過する。

e) 塩化ベンザルコニウム溶液(3.3 g/500 mL)(1): 塩化ベンザルコニウム 3.3 g を水 500 mL に溶かす。

f) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

g) チタンエロー溶液(0.04 g/100 mL): 使用時にチタンエロー0.04 g を水 100 mL に溶かす。

h) カリウム標準液(K_2O 2 mg/mL)(1): JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、3.166 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、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。

備考 1. 塩化ベンザルコニウムに代えて塩化ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウム・二水和物を用いてもよい。塩化ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウム・二水和物はベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロリド・二水和物、ゼフィラミン等の名称で市販されている。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) 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。

(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、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 2. （**4.1**）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。

備考 3. 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**）**b**）の操作後の不溶解物の状態を確認する。

（**4.2**） **沈殿生成** 沈殿生成は、次のとおり行う。

a） 抽出液 5 mL～15 mL（K_2O として 30 mg 相当量以下）を 100 mL 全量フラスコにとる。

b） 水を加えて液量を約 30 mL とする。

c） ホルムアルデヒド液約 5 mL を加え、水酸化ナトリウム溶液（120 g/L）5 mL を加える。

d） テトラフェニルほう酸塩溶液 25 mL を毎秒 1 滴～2 滴ずつ振り混ぜながら加える。

e） 標線まで水を加えた後、約 10 分間放置する。

f） ろ紙 3 種でろ過して試料溶液とする。

（**4.3**） **測定** 測定は、次のとおり行う。

a） **検量線の作成**

1） カリウム標準液（K_2O 2 mg/mL）1 mL～15 mL を段階的に 100 mL 全量フラスコにとる。

2） （**4.2**）**b**）～**f**）と同様の操作を行って K_2O 2 mg/100 mL～30 mg/100 mL の検量線用カリウム標準液とする。

3） 別の 100 mL 全量フラスコについて、**2**）と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。

4） 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液 40 mL をそれぞれ 100 mL 三角フラスコにとる。

5） チタンエロー溶液数滴を加える。

6） 塩化ベンザルコニウム溶液（3.3 g/500 mL）で薄い紅色となるまで滴定する(3)。

7） 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液のカリウム濃度と滴定に要した塩化ベンザルコニウム溶液（3.3 g/500 mL）の容量との検量線を作成する。

b） **試料の測定**

1） （**4.2**）**f**）の試料溶液 40 mL を 100 mL 三角フラスコにとる。

2） **a**）**5**）～**6**）と同様に操作を行って滴定に要した塩化ベンザルコニウム溶液（3.3 g/500 mL）の容量を求める。

3） 検量線からカリウム量を求め、分析試料中のく溶性加里（C-K_2O）を算出する。

注（**3**） 液温が 20 °C 以下では反応が進まないことがあるので、溶液を 30 °C 程度に加温するとよい。

参考文献

1） 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.128~132，養賢堂，東京 (1988)

(5) く溶性加里試験法フローシート 肥料中のく溶性加里試験法のフローシートを次に示す。

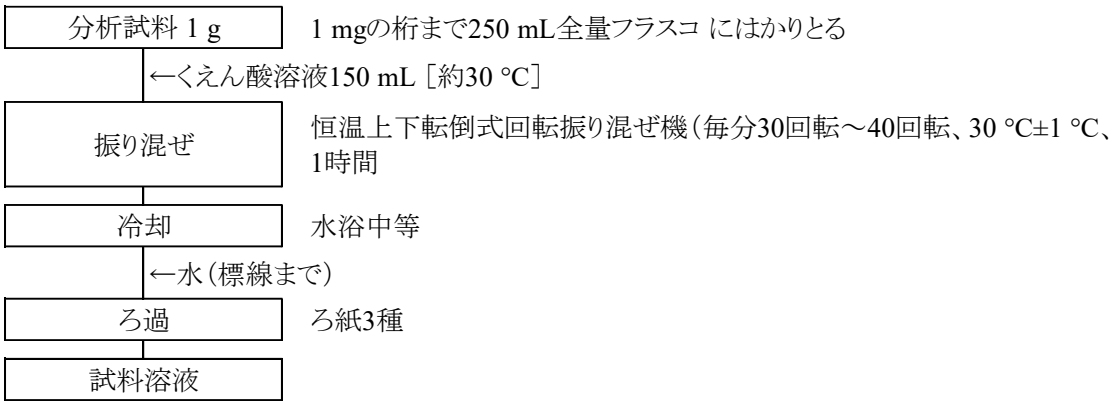


図1　肥料中のく溶性加里試験法フローシート（抽出操作）

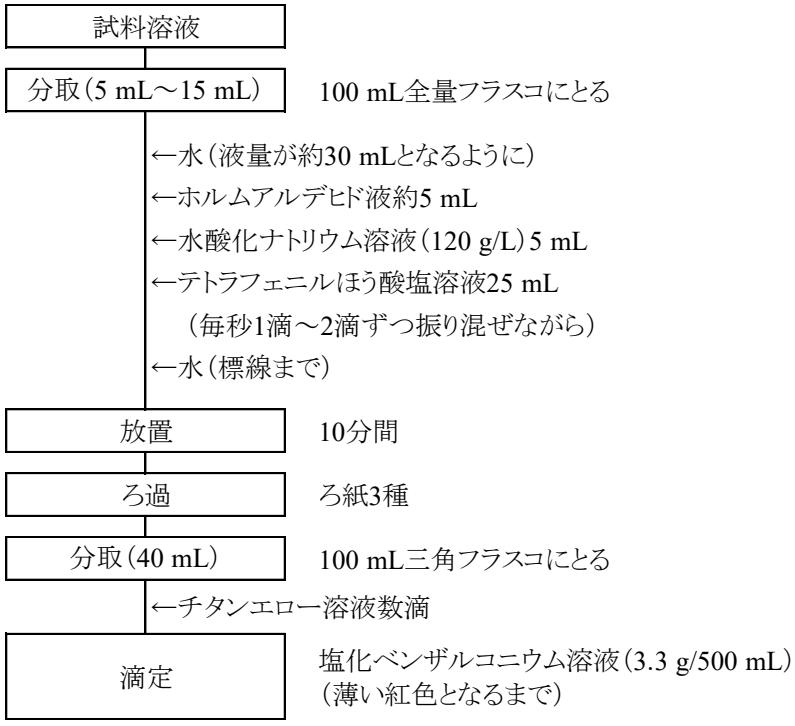


図2　肥料中のく溶性加里試験法フローシート（測定操作）

4.3.2 く溶性加里

4.3.2.d 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 4.3.2.d-2026 又は C-K.d-2 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、カリウムを波長 766.490 nm で測定して分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性加里(く溶性加里(C-K_2O))を求める。なお、この試験法の性能は**備考 8** 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) カリウム標準液(K 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 1000 μg/mL)。

e) カリウム標準液(K 100 μg/mL)(1): カリウム標準液(K 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) 検量線用カリウム標準液(K 20 μg/mL～130 μg/mL)(1): カリウム標準液(K 1000 μg/mL)の 2 mL～13 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) 検量線用カリウム標準液(K 2 μg/mL～20 μg/mL)(1): 検量線用カリウム標準液(K 100 μg/mL)の 2 mL～20 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)**の操作で使用した塩酸(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**)のカリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 100 μg/mL 又は 10000 μg/mL)を用いて検量線用カリウム標準液を調製することもできる。

備考 2. (**2**)のカリウム標準液(K)に換えて、次の方法で酸化カリウム標準液(K_2O)を調製することもできる。JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 ℃±2 ℃ で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量 フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、酸化カリウム(K_2O)標準液(K_2O 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、酸化カリウム(K_2O)として 2 μg/mL～160 μg/mL の検量線用酸化カリウム標準液を調製する。なお、この検量線で得られた測定値(K_2O)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. 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。

（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： 766.490 nm

b） **検量線の作成**

1） 検量線用カリ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 766.490 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液のカリ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） 試料溶液の一定量を 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸（1+23）となるように塩酸を加え、標線まで水を加える。

2） **b**）**1**）と同様に操作して指示値を読み取る。

3） 検量線からカリウム濃度を求め、分析試料中のカリウム濃度（K）を算出する。

4） 次の式によってく溶性加里（C-K_2O）を算出する。

分析試料中のく溶性加里（C-K_2O）（%（質量分率））
＝A×（94.20/（2×39.10））
＝A×1.205

A： 分析試料中のカリウム（K）（%（質量分率））

備考 7. 多元素同時測定が可能である ICP 発光分光分析装置では、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。

なお、軸方向測定で測定する場合は、内標準元素としてリチウムを用いることを推奨する。その際は、カリウム（766.490 nm）及び内標準（リチウム（670.784 nm））のそれぞれの波長における指示値を測定し、カリウムの指示値と内標準の指示値との比を求め、分析試料中のく溶性加里（C-K_2O）を算出する。内標準としてリチウム以外を用いる場合は試験室において妥当性を確認すること。

備考 8. 真度の評価のため、化成肥料（9 点）、混合堆肥複合肥料（2 点）、指定配合肥料（1 点）、配合肥料（4 点）及び副産複合肥料（1 点）を用いて ICP 発光分光分析法の測定値（y_i： 3.57 %（質量分率）～34.24 %（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＝－0.0058＋1.0027x 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、0.329 %（質量分率）～63.18 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率は 98.0 %～100.3 %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 0.09 %（質量分率）程度と推定された。

表1　く溶性加里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] (%)[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] (%)
化成肥料	7	16.17	0.13	0.8	0.15	1.0
配合肥料	7	4.42	0.04	1.0	0.04	1.6

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

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)

3） 奥西茉楠, 義本将之, 八木寿治, 増井亮太, 相良麻由, 青山恵介: アンモニア性窒素, 硝酸性窒素, く溶性加里及び水溶性加里の分析法の適用範囲確認（菌体りん酸肥料等） －単一試験室による妥当性確認－, 肥料研究報告, **19**, 1~18 (2026)

4） 青山恵介: ICP-OES を用いた肥料中のく溶性加里及び水溶性加里の分析法の改良, 肥料研究報告, **19**, 105~113 (2026)

（5） く溶性加里試験法フローシート 肥料中のく溶性加里試験法のフローシートを次に示す。

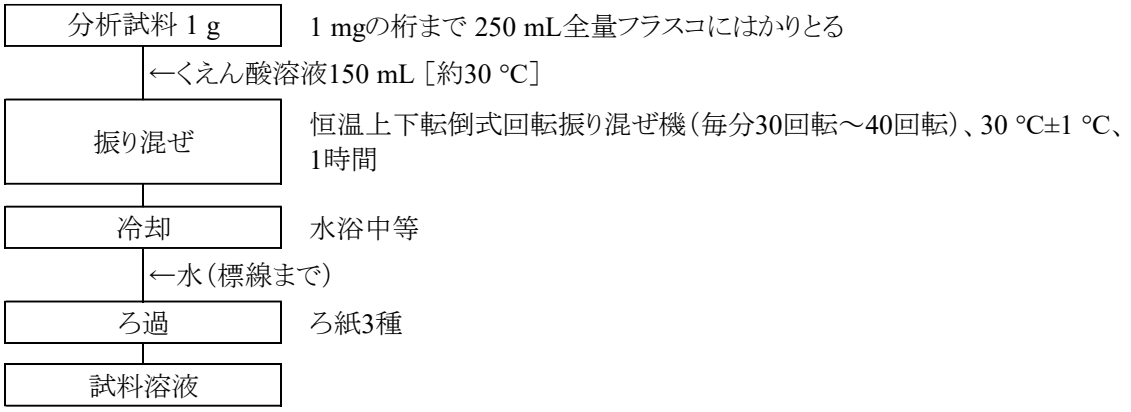


図1-1　肥料中のく溶性加里試験法フローシート（抽出操作4.1.1）

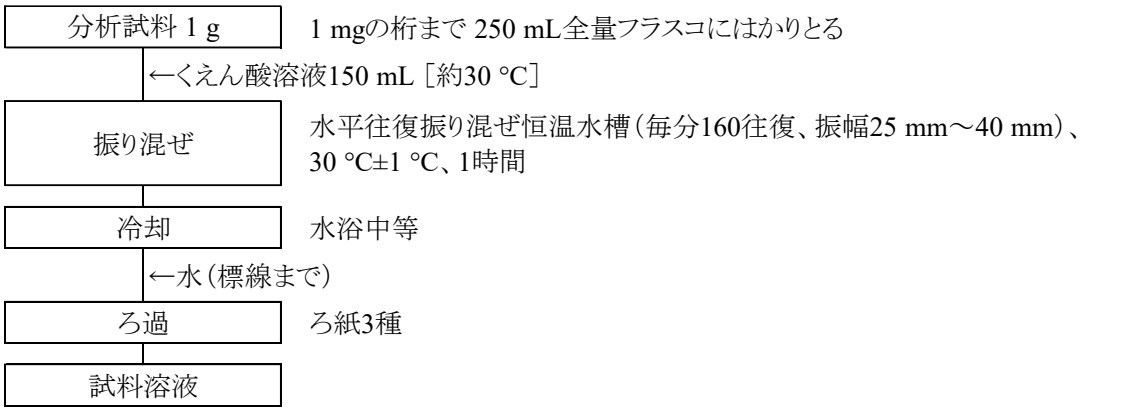


図1-2　肥料中のく溶性加里試験法フローシート（抽出操作4.1.2）

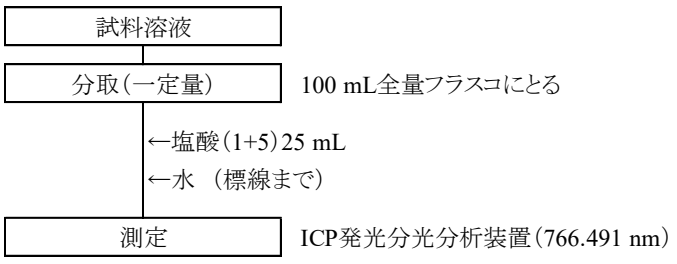


図2　肥料中のく溶性加里試験法フローシート（測定操作）

4.3.3 水溶性加里

4.3.3.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法

(1) 概要

この試験法はカリウム塩類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 4.3.3.a-2026 又は W-K.a-3 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、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、カリウムによる原子吸光を波長 766.5 nm 又は 769.9 nm で測定して水溶性加里(W-K_2O)を定量する。又は、フレームにおいて生じる波長 766.5 nm 又は 769.9 nm の輝線の強度を測定し、分析試料中の水溶性加里(W-K_2O)を定量する。なお、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) 干渉抑制剤溶液: JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウム 12.5 g を 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加え、塩酸 105 mL を徐々に加え、少時加熱する。冷却した後、水を加えて 1000 mL とする。

c) カリウム標準液(K 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 1000 μg/mL)。

d) 検量線用カリウム標準液(K 4 μg/mL～40 μg/mL)(1)(2): カリウム標準液(K 1000 μg/mL)の 2 mL～20 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)、標線まで水を加える。

e) 検量線用空試験液(1): 干渉抑制剤溶液約 50 mL を 500 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) 波長 769.9 nm の場合における調製の一例であり、実情に合わせて必要に応じた量を調製する。

(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)のカリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 10000 μg/mL)を用いて検量線用カリウム標準液を調製することもできる。

備考 2. (2)のカリウム標準液(K)に換えて、次の方法で酸化カリウム標準液(K_2O)を調製することもできる。JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 ℃±2 ℃ で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、酸化カリウム標準液(K_2O 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、酸化カリウム(K_2O)として 5 μg/mL～50 μg/mL の検量線用酸化カリウム標準液(2)を調製する。なお、この検量線で得られた測定値(K_2O)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) 分析機器: 次の原子吸光分析装置又はフレーム光度計。

ba） **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**： カリ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

bb） **フレーム光度計**：

1） **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

c） **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） カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含む肥料

a） 分析試料 2.5 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） 水約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレートで加熱して約 15 分間煮沸する。

c） 速やかに水浴中等で冷却した後、水で 250 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。

備考 3. **a**）の操作で 300 mL トールビーカーに代えて 250 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 250 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

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） 硫酸加里苦土を含まない肥料

（4.1.2.1） 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 5. （**4.1.2.1**）**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 6. （**4.1.2.1**）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。

（4.1.2.2） 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 7. （**4.1.2.2**）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。

（**4.1.3**） **液状分析用試料（簡易抽出）**

a） 分析試料 1 g[(4)]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（**4**） 家庭園芸用肥料などで加里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 8. （**4.1.3**）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 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又はフレーム光度計の操作方法による。

a） **原子吸光分析装置又はフレーム光度計の測定条件** 原子吸光分析装置又はフレーム光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長： 766.5 nm 又は 769.9 nm

b） **検量線の作成**

1） 検量線用カリ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 766.5 nm 又は 769.9 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液のカリ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（K として 0.4 mg～4 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） 検量線からカリウム（K）量を求め、次の式によって分析試料中の水溶性加里（W-K_2O）を算出する。

分析試料中の水溶性加里（W-K_2O）（%（質量分率））

＝A×（94.20/（2×39.10））

＝A×1.205

A： 分析試料中のカリウム（K）（%（質量分率））

備考 9. 分析線波長を低感度の 404.4 nm に設定することができる。404.4 nm では近接線分離のため、スリット幅を狭める必要があり、機器に規定されている場合はそのスリット幅に設定する。404.4 nm における検量線用標準液の調製例は K_2O として 3 μg/mL ～90 μg/mL（K として 2.5 μg/mL～75 μg/mL）であり、定量下限は測定溶液中で、K_2O として 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（汚泥肥料を含まない固形肥料）を用いて回収試験を実施した結果、水溶性加里（W-K_2O）として 10 %（質量分率）～20 %（質量分率）及び 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 97.9 %～100.2 %及び 97.3 %～100.6 %であった。同様に、真度の評価のため、調製試料（汚泥肥料を含む固形肥料）を用いて回収試験を実施した結果、水溶性加里（W-K_2O）として1 %（質量分率）～10 %（質量分率）の含有量レベルでの平均回収率は96.4 %～102.7 %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:2.69 %（質量分率）～26.64 %（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=0.022+1.001x 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、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: 1.25 %（質量分率）～9.95 %（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=0.011+1.001x 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、化成肥料、指定配合肥料、液状複合肥料（2 点）及び調製試料（汚泥肥料を含む固形肥料）（2 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 1-1、表 1-2 及び表 1-3 に示す。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 2-1 及び表 2-2 に示す。また、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 3 に示す。なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.04 %（質量分率）、汚泥肥料を含む固形肥料で 0.08 %（質量分率）及び液状肥料で 0.007 %（質量分率）程度と推定された。

ただし、一部の汚泥肥料について水溶性加里を含有する固形肥料と混合した場合、それぞれの分析値の合計より低くなることがある。

表1-1　水溶性加里の日を変えた試験[1]成績の解析結果（固形肥料）

試料名	日数[2]	平均値[3]	併行精度		中間精度	
	T	(%)[4]	s_r[5] (%)[4]	RSD_r[6] (%)	$s_{I(T)}$[7] (%)[4]	$RSD_{I(T)}$[8] (%)
化成肥料	7	19.67	0.09	0.5	0.15	0.7
指定配合肥料	7	6.50	0.07	1.1	0.07	1.1

1） 測定波長766.5 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　水溶性加里の日を変えた試験[1]成績の解析結果（液状肥料）

試料名	日数[2] 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1	7	9.96	0.02	0.2	0.07	0.7
液状複合肥料2	7	2.44	0.01	0.4	0.02	0.8

脚注は表1-1参照

表1-3　水溶性加里の日を変えた試験[1]成績の解析結果（汚泥肥料を含む固形肥料）

試料名	日数[2] 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] (%)
調製試料1	5	5.14	0.062	1.2	0.065	1.3
調製試料2	5	1.01	0.016	1.6	0.029	2.9

1）測定波長769.9 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2-1　水溶性加里試験法の妥当性確認のための共同試験[1]成績の解析結果
（カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含む複合肥料）

試料名	試験室数[2]	平均値[3] (%)[4]	s_r[5] (%)[4]	RSD_r[6] (%)	s_R[7] (%)[4]	RSD_R[8] (%)
硫酸加里	10(0)	51.19	0.24	0.5	0.63	1.2
副産複合肥料	10(0)	36.22	0.20	0.6	0.57	1.6
硫酸加里苦土	10(0)	22.37	0.27	1.2	0.54	2.4
化成肥料1	10(0)	3.47	0.01	0.4	0.05	1.4
家庭園芸用複合肥料1	10(0)	1.73	0.02	1.1	0.03	1.8

1）測定波長766.5 nm又は769.9 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×試料数（2））
4）質量分率
5）併行標準偏差
6）併行相対標準偏差
7）室間再現標準偏差
8）室間再現相対標準偏差

表2-2　水溶性加里試験法の妥当性確認のための共同試験[1]成績の解析結果
（硫酸加里苦土を含まない複合肥料）

試料名	試験室数[2]	平均値[3] (%)[4]	s_r[5] (%)[4]	RSD_r[6] (%)	s_R[7] (%)[4]	RSD_R[8] (%)
化成肥料1	10(0)	26.72	0.15	0.6	0.25	0.9
化成肥料2	10(0)	20.79	0.14	0.7	0.27	1.3
化成肥料3	10(0)	15.25	0.11	0.7	0.27	1.8
化成肥料4	10(0)	4.47	0.04	0.8	0.09	2.1
家庭園芸用複合肥料	10(0)	1.71	0.01	0.7	0.03	1.9

脚注は表2-1参照

表3　肥料認証標準物質の水溶性加里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(1)	13.59	0.08	0.6	0.09	0.6	0.16	1.2
FAMIC-A-13	10(0)	13.07	0.10	0.7	0.11	0.8	0.16	1.2
FAMIC-B-10	9(1)	8.85	0.06	0.6	0.07	0.7	0.12	1.4
FAMIC-B-14	14(2)	8.32	0.06	0.7	0.07	0.8	0.13	1.6

1） 測定波長766.5 nm又は769.9 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.136~138, 養賢堂, 東京 (1988)

2） 木村康晴, 顯谷久典: 加里試験法の性能調査 －原子吸光光度法－, 肥料研究報告, **5**, 190~200 (2012)

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） 顯谷久典, 加藤公栄: 加里試験法の性能調査 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **12**, 109 ~122 (2019)

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） 奥西茉楠, 義本将之, 八木寿治, 増井亮太, 相良麻由, 青山恵介: アンモニア性窒素, 硝酸性窒素, く溶性加里及び水溶性加里の分析法の適用範囲確認（菌体りん酸肥料等） －単一試験室による妥当性確認－, 肥料研究報告, **19**, 1~18 (2026)

(5) 水溶性加里試験法フローシート　肥料中の水溶性加里試験法のフローシートを次に示す。

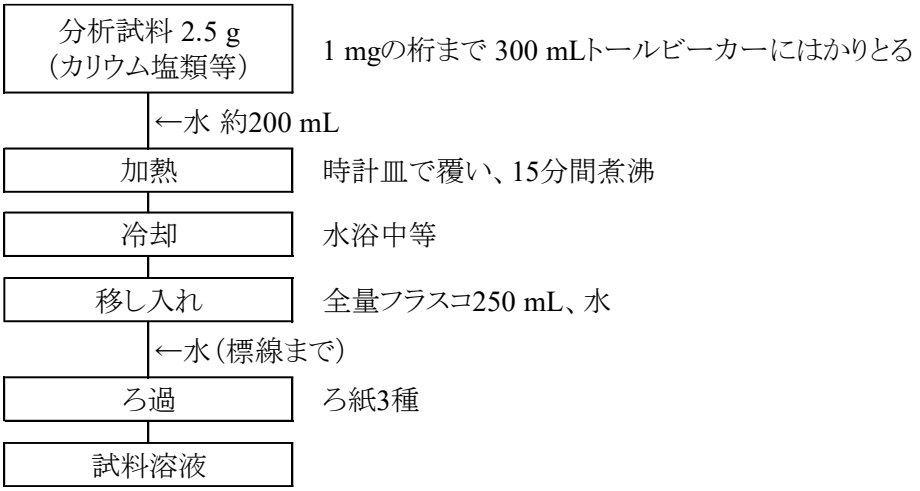


図1-1　肥料中の水溶性加里試験法フローシート（抽出操作(4.1.1)）

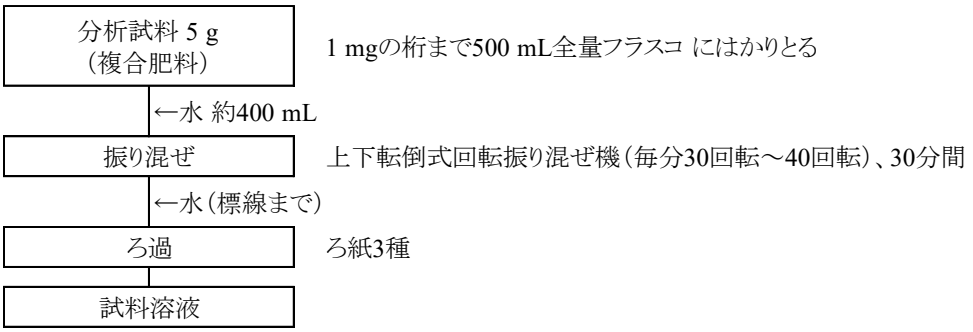


図1-2　肥料中の水溶性加里試験法フローシート（抽出操作(4.1.2.1)）

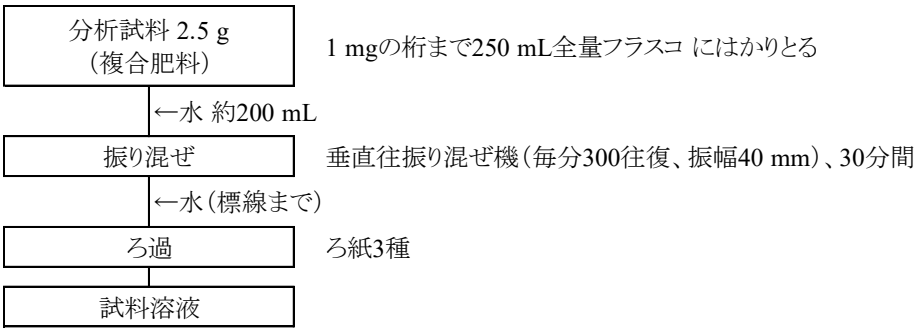


図1-3　肥料中の水溶性加里試験法フローシート（抽出操作(4.1.2.2)）

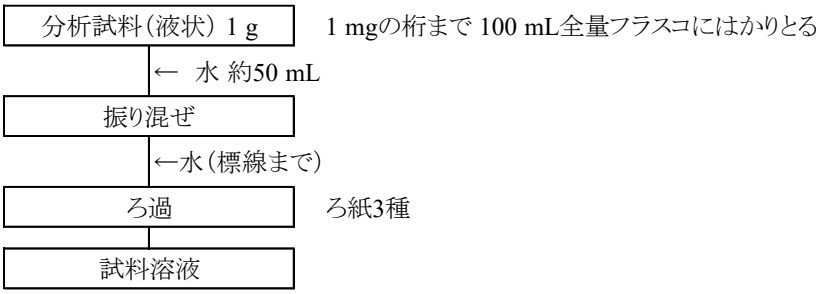


図1-4　肥料中の水溶性加里試験法フローシート（抽出操作(4.1.3)）

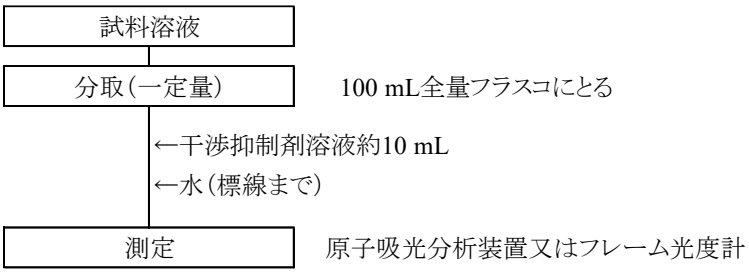


図2　肥料中の水溶性加里試験法フローシート（測定操作）

4.3.3 水溶性加里

4.3.3.b テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法

(1) 概要

この試験法はカリウム塩類を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.3.3.b-2017 又は W-K.b-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、共存するアンモニウムその他塩類をホルムアルデヒド及びエチレンジアミン四酢酸塩でマスキングし、テトラフェニルほう酸と反応して生ずるテトラフェニルほう酸カリウムの質量を測定し、分析試料中の水溶性加里(W-K_2O)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5** 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) ホルムアルデヒド液: JIS K 8872 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)(1): JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 200 g を水に溶かして 1000 mL とする。

d) 塩化アルミニウム溶液(1): JIS K 8114 に規定する塩化アルミニウム(III)六水和物 12 g を水に溶かして 100 mL とする。

e) テトラフェニルほう酸塩溶液(1): JIS K 9521 に規定するテトラフェニルほう酸ナトリウム 6.1 g を 250 mL 全量フラスコにとり、水約 200 mL を加えて溶かし、塩化アルミニウム溶液 10 mL を加える。メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)を指示薬として加え、水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)で溶液の色が黄色になるまで中和した後、標線まで水を加える。ろ紙 3 種でろ過し、ろ液の全量に水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)0.5 mL を加える。使用時にろ紙 3 種でろ過する。

f) テトラフェニルほう酸塩洗浄溶液(1): テトラフェニルほう酸塩溶液 40 mL を水で希釈して 1000 mL とする。

g) エチレンジアミン四酢酸塩−水酸化ナトリウム溶液(1): JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 10 g 及び JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 8 g を水適量に溶かし、放冷後不純物として混在するカリウム量に応じて、テトラフェニルほう酸塩溶液 6 mL～10 mL をかき混ぜながら加え、水を加えて 100 mL とする。ときどき混合しながら約 30 分間放置した後、ろ紙 3 種でろ過する。

h) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 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。

b) 乾燥器: 120 °C±2 °C に調節できるもの。

c) るつぼ形ガラスろ過器: JIS R 3503 に規定するるつぼ形ガラスろ過器 1G4。予め 120 °C±2 °C の乾燥器で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。

d) 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**) **カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含む肥料**

a) 分析試料 2.5 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) 水約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱して約 15 分間煮沸する。

c) 速やかに水浴中等で冷却した後、水で 250 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。

備考 1. **a**)の操作で 300 mL トールビーカーに代えて 250 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 250 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

備考 2. (**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**) **硫酸加里苦土を含まない肥料**

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 3. **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 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。

(**4.2**) **測定**　測定は、次のとおり行う。

a) 試料溶液の一定量(K_2O として 15 mg～30 mg 相当量)を 100 mL トールビーカーにとる。

b) 水を **e**)の操作が終わった時点での容量が 50 mL になるように加える。

c) 塩酸(1+9)2 mL を加える。

d) ホルムアルデヒド液 5 mL を加え、次にエチレンジアミン四酢酸塩－水酸化ナトリウム溶液 5 mL を加える。

e) テトラフェニルほう酸塩溶液の必要量[(2)]を毎秒 1 滴～2 滴ずつかき混ぜながら加え、更に同溶液 4 mL を同様に加える。

f) 時々かき混ぜながら約 30 分間放置し、テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿を生成させる。

g) 上澄み液をるつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、容器をテトラフェニルほう酸塩洗浄溶液 5 mL で 5 回洗浄して沈殿を全てろ過器中に移し入れ、更に水 2 mL で 2 回洗浄する。

h) 沈殿をろ過器ともに 120 °C±2 °C に調節した乾燥器に入れ、1 時間加熱する。

i) 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。

j) 放冷後、共栓はかり瓶をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。

k) 次の式によって分析試料中の水溶性加里($W\text{-}K_2O$)を算出する。

分析試料中の水溶性加里($W\text{-}K_2O$)(%(質量分率))

$= A \times 0.1315 \times (V_1/V_2)/W \times 100$

A: 沈殿の質量(g)
V_1: (**4.1.1**)**d**)又は(**4.1.2**)**c**)における試料溶液の定容量(mL)
V_2: (**4.2**)**a**)における試料溶液の分取量(mL)
W: 分析試料の質量(g)

注(**2**) テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿生成には、K_2O 10 mg につきテトラフェニルほう酸塩溶液約 3 mL を必要とする。

備考 5. 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、水溶性加里(W-K_2O)として 30 %(質量分率)～50 %(質量分率)及び 10 %(質量分率)～20 %(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.2 %～100.8 %及び 99.3 %～102.2 %であった。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.7 %(質量分率)程度と推定された。

参考文献

1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.122~128, 養賢堂, 東京 (1988)

2) 八木啓二, 矢野愛子, 添田英雄: 加里試験法の性能調査 ーテトラフェニルほう酸ナトリウム重量法ー, 肥料研究報告, **5**, 201~211 (2012)

(**5**) **水溶性加里試験法フローシート** 肥料中の水溶性加里試験法のフローシートを次に示す。

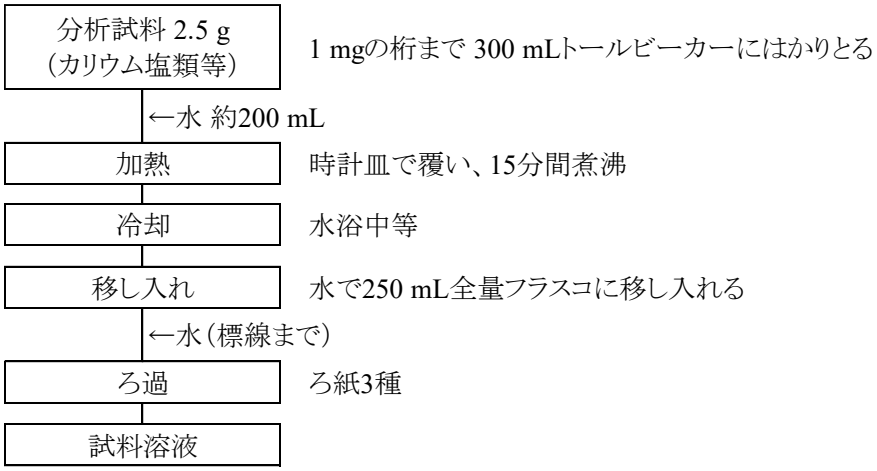


図1-1 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

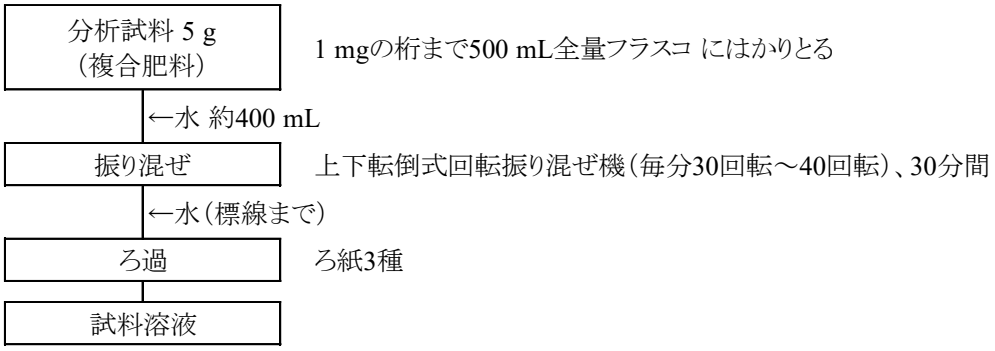


図1-2　肥料中の水溶性加里試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

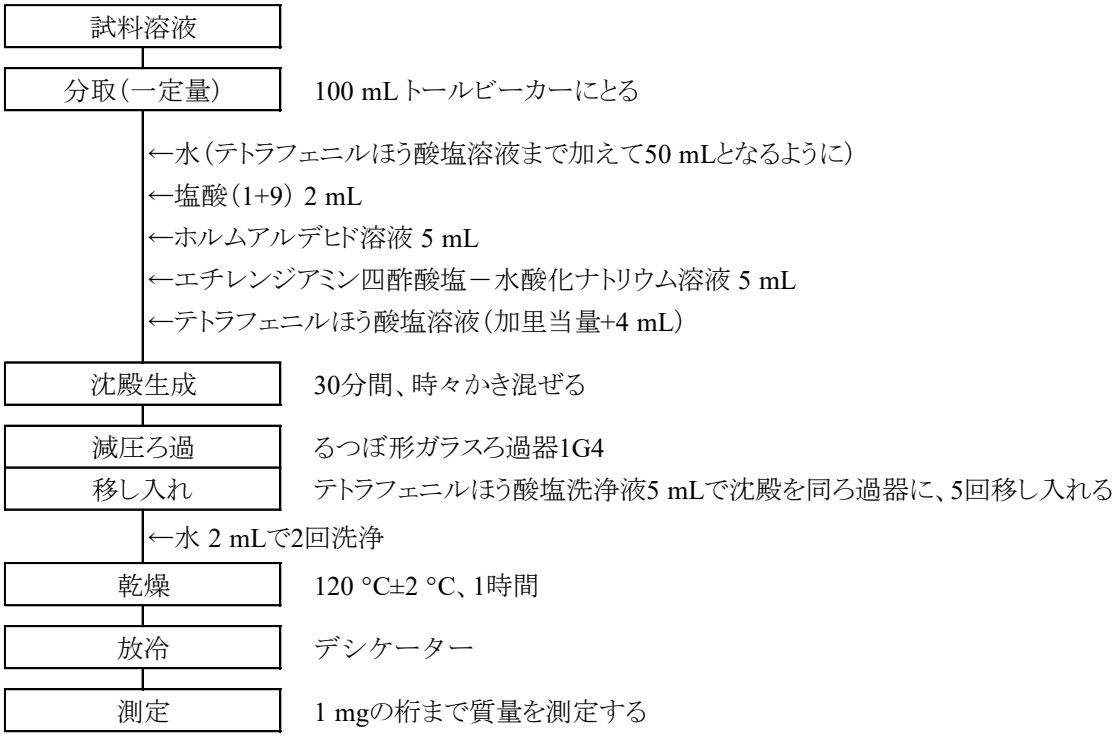


図2　肥料中の水溶性加里試験法フローシート（測定操作）

4.3.3 水溶性加里

4.3.3.c テトラフェニルほう酸ナトリウム容量法

(1) 概要

この試験法はカリウム塩類を含み有機物を含まない肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.3.3.c-2017 又は W-K.c-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、共存するアンモニウムその他塩類をホルムアルデヒドでマスキングし、カリウムイオンとテトラフェニルほう酸とを反応させる。沈殿滴定によって消費されなかったテトラフェニルほう酸を測定し、分析試料中の水溶性加里(W-K_2O)を求める。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) ホルムアルデヒド液: JIS K 8872 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

b) 水酸化ナトリウム溶液(120 g/L)(1): JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 30 g を水に溶かして 250 mL とする。

c) テトラフェニルほう酸塩溶液(1): JIS K 9521 に規定するテトラフェニルほう酸ナトリウム 12.2 g を 1000 mL 全量フラスコにとり、水約 800 mL を加えて溶かし、ろ液の全量に水酸化ナトリウム溶液(120 g/L)約 3 mL を加え、更に標線まで水を加える。使用時にろ紙 3 種でろ過する。

d) 塩化ベンザルコニウム溶液(3.3 g/500 mL)(1): 塩化ベンザルコニウム 3.3 g を水 500 mL に溶かす。

e) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

f) チタンエロー溶液(0.04 g/100 mL): 使用時にチタンエロー0.04 g を水 100 mL に溶かす。

g) カリウム標準液(K_2O 2 mg/mL)(1): JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、3.166 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、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。

備考 1. 塩化ベンザルコニウムに代えて塩化ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウム・二水和物を用いてもよい。塩化ベンジルジメチルテトラデシルアンモニウム・二水和物はベンジルジメチルテトラデシルアンモニウムクロリド・二水和物、ゼフィラミン等の名称で市販されている。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) 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。

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) カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含む肥料

a) 分析試料 2.5 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) 水約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱して約 15 分間煮沸する。

c） 速やかに水浴中等で冷却した後、水で 250 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、抽出液とする。

備考 2. **a**）の操作で 300 mL トールビーカーに代えて 250 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 250 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

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**） **硫酸加里苦土を含まない肥料**

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、抽出液とする。

備考 4. **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. （**4.1.2**）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**） **沈殿生成** 沈殿生成は、次のとおり行う。

a） 抽出液 5 mL～15 mL（K_2O として 30 mg 相当量以下）を 100 mL 全量フラスコにとる。

b） 水を加えて液量を約 30 mL とする。

c） ホルムアルデヒド液約 5 mL を加え、水酸化ナトリウム溶液（120 g/L）5 mL を加える。

d） テトラフェニルほう酸塩溶液 25 mL を毎秒 1 滴～2 滴ずつ振り混ぜながら加える。

e） 標線まで水を加えた後、約 10 分間放置する。

f） ろ紙 3 種でろ過して試料溶液とする。

（**4.3**） **測定** 測定は、次のとおり行う。

a） **検量線の作成**

1） カリウム標準液（K_2O 2 mg/mL）1 mL～15 mL を段階的に 100 mL 全量フラスコにとる。

2） （**4.2**）**b**）～**f**）と同様の操作を行って K_2O 2 mg/100 mL～30 mg/100 mL の検量線用カリウム標準液とする。

3） 別の 100 mL 全量フラスコについて、**2**）と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。

4） 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液 40 mL をそれぞれ 100 mL 三角フラスコにとる。

5） チタンエロー溶液数滴を加える。

6） 塩化ベンザルコニウム溶液（3.3 g/500 mL）で薄い紅色となるまで滴定する(2)。

7） 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液のカリウム濃度と滴定に要した塩化ベンザルコニウム溶液（3.3 g/500 mL）の容量との検量線を作成する。

b） **試料の測定**

1） (**4.2**)**f**)の試料溶液 40 mL を 100 mL 三角フラスコにとる。

2） **a**)**5**)～**6**)と同様に操作を行って滴定に要した塩化ベンザルコニウム溶液(3.3 g/500 mL)の容量を求める。

3） 検量線からカリウム量を求め、分析試料中の水溶性加里(W-K_2O)を算出する。

注(**2**） 液温が 20 °C 以下では反応が進まないことがあるので、溶液を 30 °C 程度に加温するとよい。

参考文献

1） 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.128~132, 養賢堂, 東京 (1988)

(**5**） **水溶性加里試験法フローシート** 肥料中の水溶性加里試験法のフローシートを次に示す。

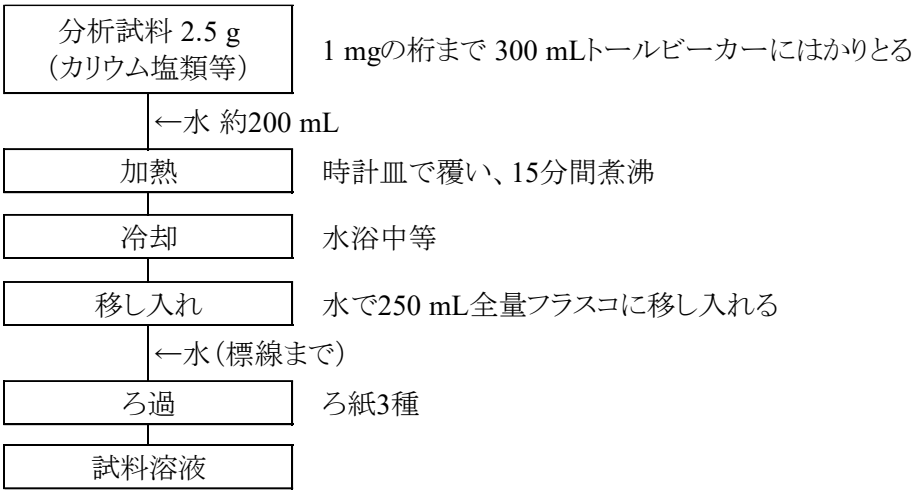


図1-1　肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

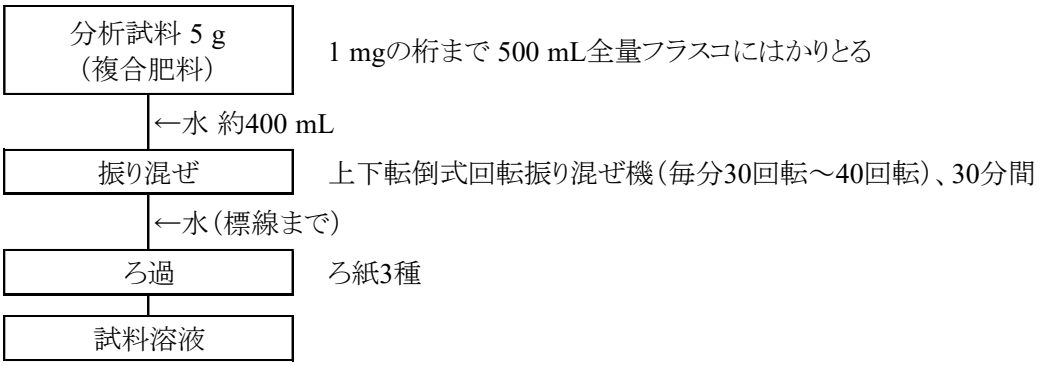


図1-2　肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

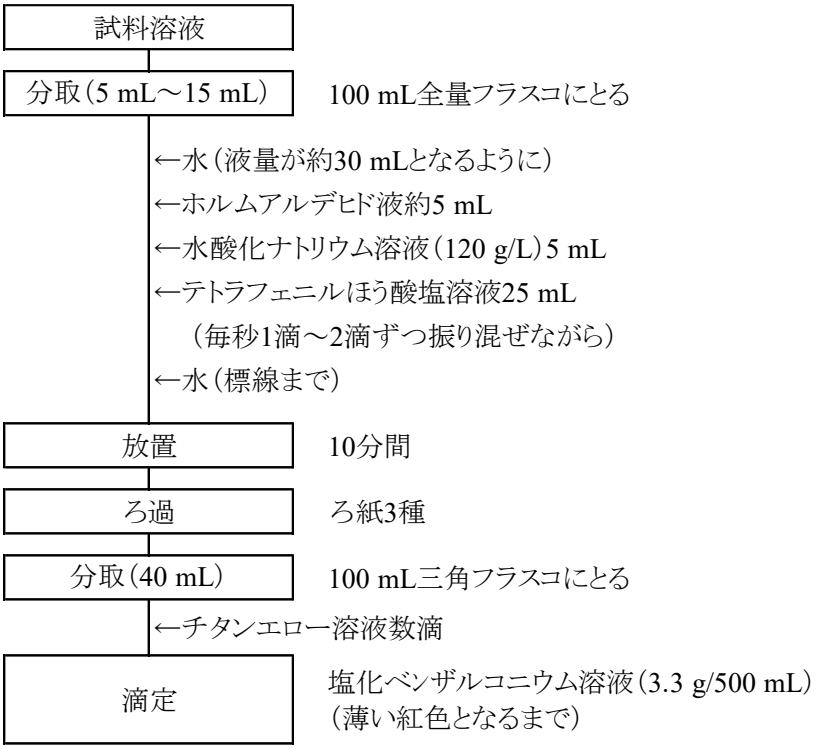


図2　肥料中の水溶性加里試験法フローシート（沈殿生成及び測定操作）

4.3.3 水溶性加里

4.3.3.d 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 4.3.3.d-2026 又は W-K.d-3 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、カリウムを波長 766.490 nm 等で測定し、分析試料中の水溶性加里(W-K_2O)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 11** 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) カリウム標準液(K 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 1000 μg/mL)。

d) カリウム標準液(K 100 μg/mL)(1): カリウム標準液(K 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) 検量線用カリウム標準液(K 20 μg/mL～130 μg/mL)(1): カリウム標準液(K 1000 μg/mL)の 2 mL～13 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) 検量線用カリウム標準液(K 2 μg/mL～20 μg/mL)(1): 検量線用カリウム標準液(K 100 μg/mL)の 2 mL～20 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): **d)～f)**の操作で使用した塩酸(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**)のカリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 100 μg/mL 又は 10000 μg/mL)を用いて検量線用カリウム標準液を調製することもできる。

備考 2. (**2**)のカリウム標準液(K)に換えて、次の方法で酸化カリウム標準液(K_2O)を調製することもできる。JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 ℃±2 ℃ で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、酸化カリウム標準液(K_2O 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、酸化カリウム(K_2O)として 2 μg/mL～160 μg/mL の検量線用酸化カリウム標準液を調製する。なお、この検量線で得られた測定値(K_2O)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) 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） **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。

c） **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

（**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**（カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含む肥料）

a） 分析試料 2.5 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） 水約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレートで加熱して約 15 分間煮沸する。

c） 速やかに水浴中等で冷却した後、水で 250 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。

備考 4. **a**）の操作で 300 mL トールビーカーに代えて 250 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 250 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

備考 5. （**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**） **粉状分析用試料**（カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含まない肥料）

（**4.1.2.1**） **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 6. （**4.1.2.1**）**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 7. （**4.1.2.1**）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。

（**4.1.2.2**） **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 8. （**4.1.2.2**）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。

（**4.1.3**） **液状分析用試料（簡易抽出）**

a） 分析試料 1 g[(2)]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（**2**） 家庭園芸用肥料などで加里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 9. （**4.1.3**）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：766.490 nm 又は 769.896 nm(3)

b） **検量線の作成**

1） 検量線用カリ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） 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液のカリ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） 試料溶液の一定量を 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸（1+23）となるように塩酸を加え、標線まで水を加える。

2） **b**）**1**）と同様に操作して指示値を読み取る。

3） 検量線からカリウム量を求め、分析試料中のカリウム濃度（K）を算出する。

4） 次の式によって水溶性加里（W-K_2O）を算出する。

分析試料中の水溶性加里（W-K_2O）（%（質量分率））

$= A \times (94.20/(2 \times 39.10))$

$= A \times 1.205$

A： 分析試料中のカリウム（K）（%（質量分率））

注（**3**） 769.896 nm を用いることもできる。ただし、766.490 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 10. 多元素同時測定が可能である ICP 発光分光分析装置では、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。

なお、内標準元素としてリチウムを用いることができる。その際は、カリウム（766.490 nm）及び内標準（リチウム（670.784 nm））のそれぞれの波長における指示値を測定し、カリウムの指示値と内標準の指示値との比を求め、分析試料中の水溶性加里（W-K_2O）を算出する。内標準元素としてリチウム以外を用いる場合は試験室において妥当性を確認すること。

備考 11. 真度の評価のため、粉状分析用肥料（25 点）を用いて ICP 発光分光分析法の測定値（y_i： 3.30 %

（質量分率）～35.22 %（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＝－0.233＋1.018x であり、その相関係数（r）は 0.997 であった。液状肥料（12 点）を用いて同様に測定値（y_i: 0.641 %（質量分率）～7.23 %（質量分率））及び測定値（x_i）を比較した結果、回帰式は y＝－0.021＋0.969x であり、その相関係数（r）は 0.999 であった。また、調製肥料 7 点を用いて添加回収試験を実施した結果、1.09 %（質量分率）～63.18 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率は 98.4 %～102.4 %であった。液状複合肥料 1 銘柄及び家庭園芸用複合肥料 1 銘柄を用いて添加回収試験を実施した結果は、5 %（質量分率）及び 0.4 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 102.3 %及び 104.0 %であった。なお、評価は内標準を用いない試験法で実施した。

精度の評価のため、硫酸加里、重炭酸加里、家庭園芸用複合肥料（固形）、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 0.08 %（質量分率）程度であり、液状肥料で 0.05 %（質量分率）程度と推定された。

表1-1　水溶性加里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] (%)
硫酸加里	5	50.57	0.42	0.8	1.43	2.8
重炭酸加里	5	45.03	0.18	0.4	0.69	1.5
家庭園芸用複合肥料（固形）	5	20.52	0.43	2.1	0.43	2.1
配合肥料	5	7.15	0.18	2.5	0.21	2.9

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　水溶性加里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	5.69	0.02	0.4	0.06	1.1
家庭園芸用複合肥料（液状）	7	2.29	0.02	0.8	0.04	1.6

脚注は表1-1参照

表2　水溶性加里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] (%)
766.491	調製試料(液状)1	11(0)	2.20	0.03	1.3	0.08	3.8
	調製試料(液状)2	9(2)	10.24	0.11	1.0	0.31	3.0
	調製試料(液状)3	10(1)	5.03	0.07	1.4	0.35	7.0
	調製試料(液状)4	10(1)	1.04	0.01	1.2	0.04	3.7
	調製試料(液状)5	11(0)	0.505	0.006	1.2	0.041	8.1
769.896	調製試料(液状)1	8(2)	2.18	0.03	1.2	0.13	6.1
	調製試料(液状)2	10(0)	10.41	0.18	1.7	0.58	5.5
	調製試料(液状)3	9(1)	5.13	0.06	1.2	0.33	6.5
	調製試料(液状)4	9(1)	1.07	0.01	1.4	0.07	6.9
	調製試料(液状)5	10(0)	0.514	0.005	1.0	0.045	8.8

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

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)

4) 奥西茉楠, 義本将之, 八木寿治, 増井亮太, 相良麻由, 青山恵介: アンモニア性窒素, 硝酸性窒素, く溶性加里及び水溶性加里の分析法の適用範囲確認(菌体りん酸肥料等) －単一試験室による妥当性確認－, 肥料研究報告, **19**, 1~18 (2026)

5) 青山恵介: ICP-OES を用いた肥料中のく溶性加里及び水溶性加里の分析法の改良, 肥料研究報告, **19**, 105~113 (2026)

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

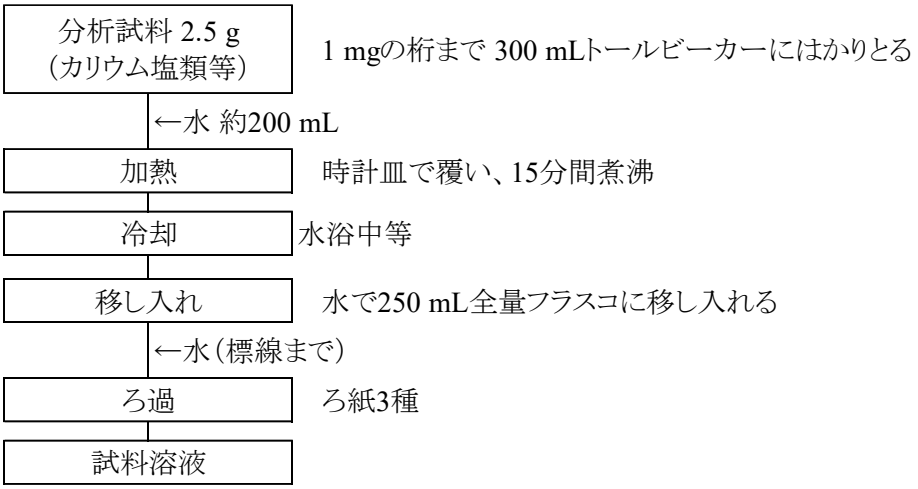


図1-1　肥料中の水溶性加里試験法フローシート（抽出操作(4.1.1)）

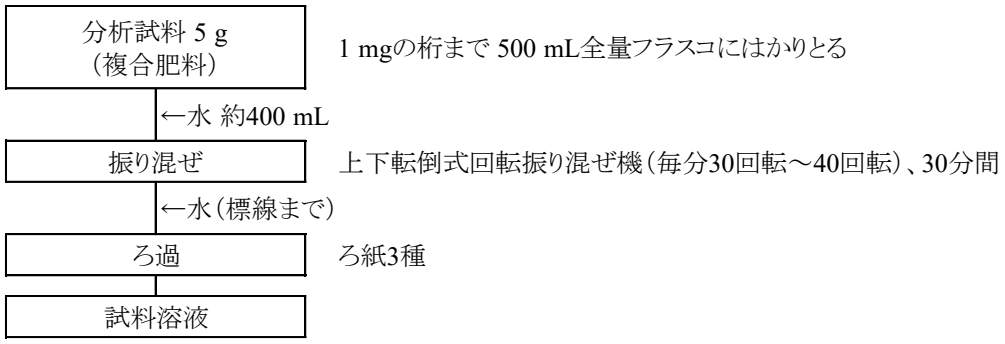


図1-2　肥料中の水溶性加里試験法フローシート（抽出操作(4.1.2.1)）

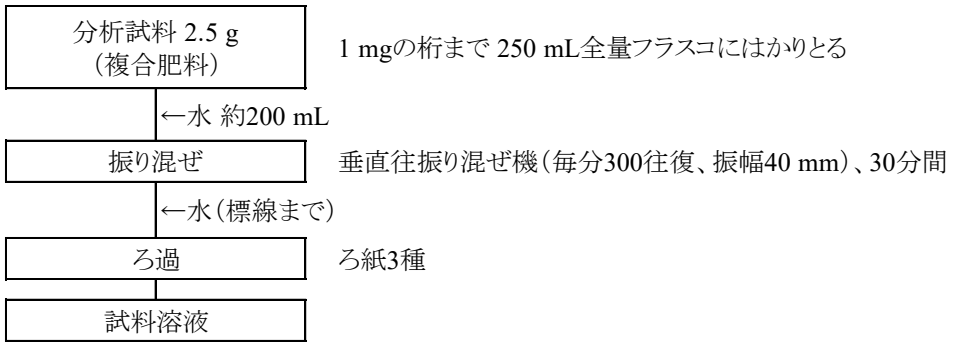


図1-3　肥料中の水溶性加里試験法フローシート（抽出操作(4.1.2.2)）

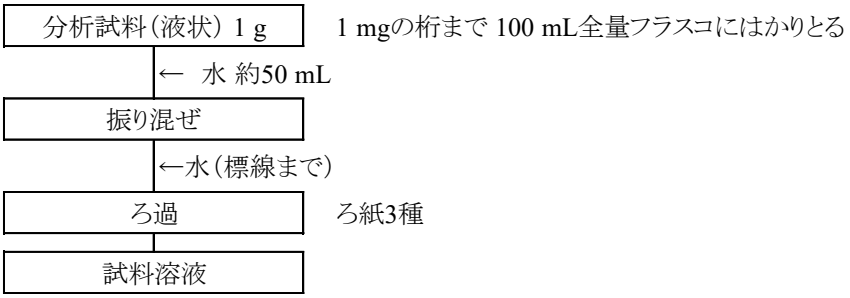


図1-4　肥料中の水溶性加里試験法フローシート（抽出操作（4.1.3））

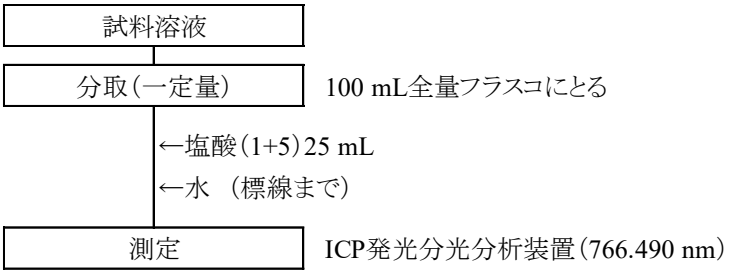


図2　肥料中の水溶性加里試験法フローシート（測定操作）

4.4 けい酸

4.4.1 可溶性けい酸

4.4.1.a ふっ化カリウム法

(1) 概要

この試験法はシリカゲル肥料を含まない肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.4.1.a-2019 又は S-Si.a-2 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加えて抽出し、塩酸、ふっ化カリウム溶液及び塩化カリウムを加え、冷蔵庫で冷却し、けいふっ化カリウム(K_2SiF_6)として沈殿させた後、ろ過する。沈殿を水に入れて加熱し、溶解したけいふっ化カリウム(K_2SiF_6)を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で滴定し、分析試料中の塩酸(1+23)可溶性けい酸(可溶性けい酸(S-SiO_2))を求める。なお、この試験法の性能は**備考 6** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液(1): 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4 日間～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える(1)。この液一定量を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター(f)

$$= (W_1 \times A \times 0.01/97.10) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C)$$

W_1: 採取したアミド硫酸の質量(g)

A: アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1: 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2: アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

b) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 塩化カリウム: JIS K 8121 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) 塩化カリウム溶液(1): JIS K 8101 に規定するエタノール 250 mL を水 750 mL に加えて混合し、塩化カリウム 150 g を加えて溶かす。指示薬としてメチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、溶液の色が赤色になるまで塩酸を滴加して酸性とし、1 日間放置後 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で中和する。

e) ふっ化カリウム溶液(1): JIS K 8815 に規定するふっ化カリウム 58 g を水 1000 mL に溶かす(2)。

f) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

g） **フェノールフタレイン溶液（1 g/100 mL）**： JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール（95）100 mL に溶かす。

注（**1**） 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

（**2**） けい素を含まないポリマー製容器に保存する。

備考 1. （**2**）**a**）の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

（**3**） **器具及び装置** 器具及び装置は、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） **ホットプレート等**： ホットプレート、水浴等で液温を 80 °C まで上昇できるもの。

c） **ポリマー製ビーカー**： ポリエチレン等の材質で（**4.2**）の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

d） **ポリマー製ろ過器**： ポリマー製グーチるつぼ（適合ろ紙径 25 mm）又はポリマー製減圧ろ過用漏斗（適合ろ紙径 21 mm）。ポリエチレン等の材質で（**4.2**）の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

備考 2. ポリマー製減圧ろ過用漏斗（適合ろ紙径 21 mm）はポリエチレン製桐山漏斗 PSB-21 の名称で市販されている。

（**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 に加温した塩酸（1+23）約 150 mL を加え(3)、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（**3**） 加工鉱さいりん酸肥料、混合りん酸肥料などは全量フラスコ底面に固着しやすいため、緩やかに振り混ぜ、分析試料を塩酸（1+23）に分散させる。

備考 3. （**4.1**）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(4)に入れる。

b） 約 30 °C に加温した塩酸（1+23）約 150 mL を加え(3)、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（**4**） 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. 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。

（**4.2**） **測定** 測定は、次のとおり行う。

a） 試料溶液の一定量（SiO_2として 20 mg～50 mg 相当量で、液量 25 mL 以下）を 200 mL ポリマー製ビーカーにとる。

b） 塩酸約 10 mL 及びふっ化カリウム溶液約 15 mL を加え、更に塩化カリウム約 2 g を加えて溶かした後、冷蔵庫で 30 分間以上冷却(5)してけいふっ化カリウムの沈殿を生成させる。

c） ろ紙 6 種をのせたポリマー製ろ過器(6)で減圧ろ過し、容器を塩化カリウム溶液(7)で 3 回洗浄して沈殿を全てろ過器中に移し入れ、更に少量の塩化カリウム溶液で 6 回～7 回洗浄する(8)。

d） ろ紙上の沈殿をろ紙とともに水で 300 mL トールビーカーに移し入れ、更に水を加えて約 200 mL とし、ホットプレート上等で液温 70 °C～80 °C に加熱する。

e） 指示薬としてフェノールフタレイン溶液（1 g/100 mL）数滴を試料溶液に加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色がうすい紅色になるまで滴定する。

f） 次の式によって分析試料中の可溶性けい酸（$S\text{-}SiO_2$）を算出する。

分析試料中の可溶性けい酸（$S\text{-}SiO_2$）（%（質量分率））

$$= V_4 \times C \times f \times (V_5/V_6) \times (15.02/W_2) \times (100/1000)$$

V_4: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量（mL）

C: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度（mol/L）

f: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_5: （**4.1**）**c**）における抽出液の定容量（mL）

V_6: （**4.2**）**a**）における抽出液の分取量（mL）

W_2: 分析試料の質量（g）

注（**5**） 沈殿の溶解度を下げるため、10 °C 以下にする。

（**6**） 沈殿の流出を抑えるため、ろ紙パルプを詰めてもよい。

（**7**） 沈殿の溶解度を下げるため、10 °C 以下にする。

（**8**） ろ液が中性になるまで。

備考 5. 自動滴定装置を用いて（2）a）標定及び（4.2）e）の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

備考 6. 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、可溶性けい酸（S-SiO_2）として 25 %（質量分率）～40 %（質量分率）及び 10 %（質量分率）の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 98.4 %～100.5 %及び 101.0 %であった。

真度の評価のため、肥料（25 点）を用いて水平往復振り混ぜ恒温水槽による抽出の測定値（y_i：13.24 %（質量分率）～37.08 %（質量分率））及び恒温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=-0.250+0.987x であり、その相関係数（r）は 0.999 であった。また、精度の評価のため、鉱さいけい酸質肥料及び混合りん酸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。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、0.3 %（質量分率）程度と推定された。

表1　可溶性けい酸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] (%)
鉱さいけい酸質肥料	5	37.22	0.15	0.4	0.17	0.4
混合りん酸肥料	5	11.82	0.09	0.8	0.16	1.4

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2　可溶性けい酸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] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (%)[3]	RSD_R[7] (%)
鉱さいけい酸質肥料	11(0)	34.66	0.19	0.6	0.53	1.5
混合りん酸肥料	11(0)	21.35	0.21	1.0	0.45	2.1
加工鉱さいりん酸肥料	10(1)	28.92	0.18	0.6	0.65	2.3
混合加里肥料	11(0)	16.15	0.14	0.9	0.44	2.7
軽量気泡コンクリート粉末肥料	11(0)	25.00	0.17	0.7	0.46	1.9

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） 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.144~146, 養賢堂, 東京 (1988)

2） 宮下靖司: 可溶性けい酸試験法の性能調査 －ふっ化カリウム法－, 肥料研究報告, **7**, 123~130 (2014)

3） 八木寿治, 佐久間健太: 汎用的な機器用いた肥料のけい酸の抽出方法, 肥料研究報告, **12**, 1~9

(2019)

4) 佐久間健太, 元木太郎, 八木寿治: 可溶性けい酸及び水溶性けい酸の測定法の性能評価 －室間共同試験成績－, 肥料研究報告, **13**, 62~75 (2020)

(**5**) **可溶性けい酸試験法フローシート** 肥料中の可溶性けい酸試験法のフローシートを次に示す。

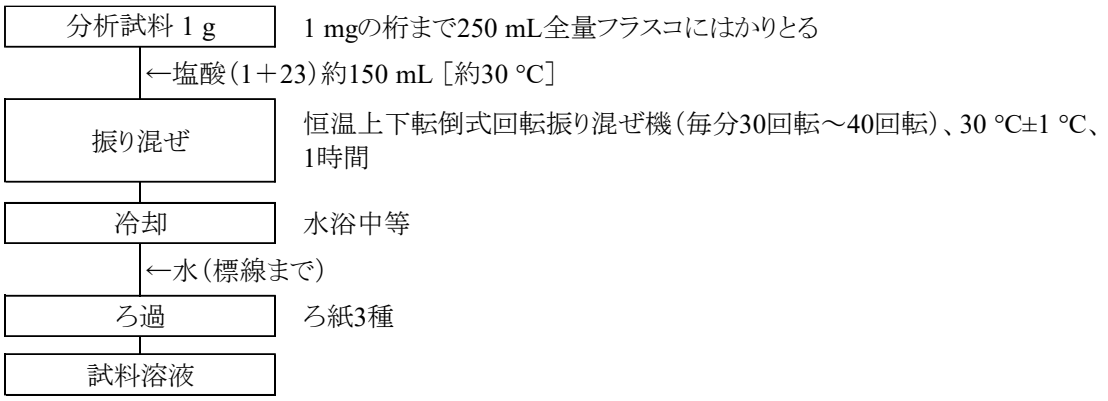


図1-1　肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

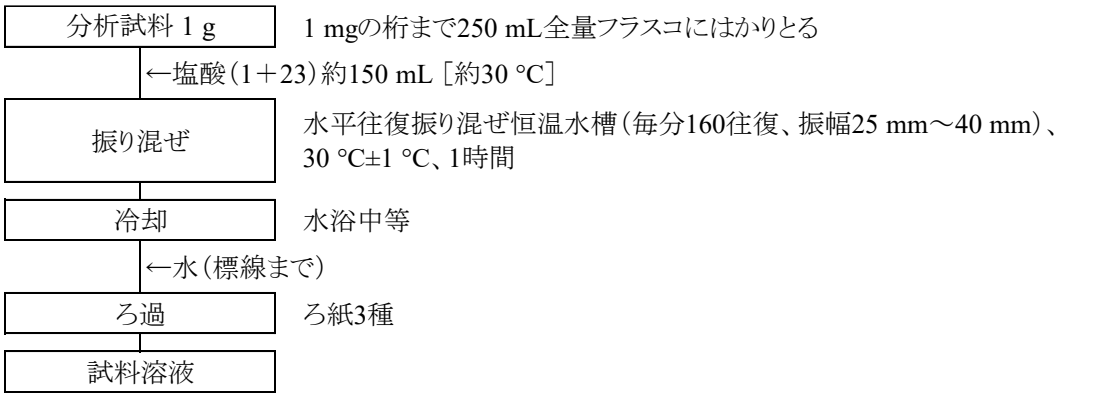


図1-2　肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

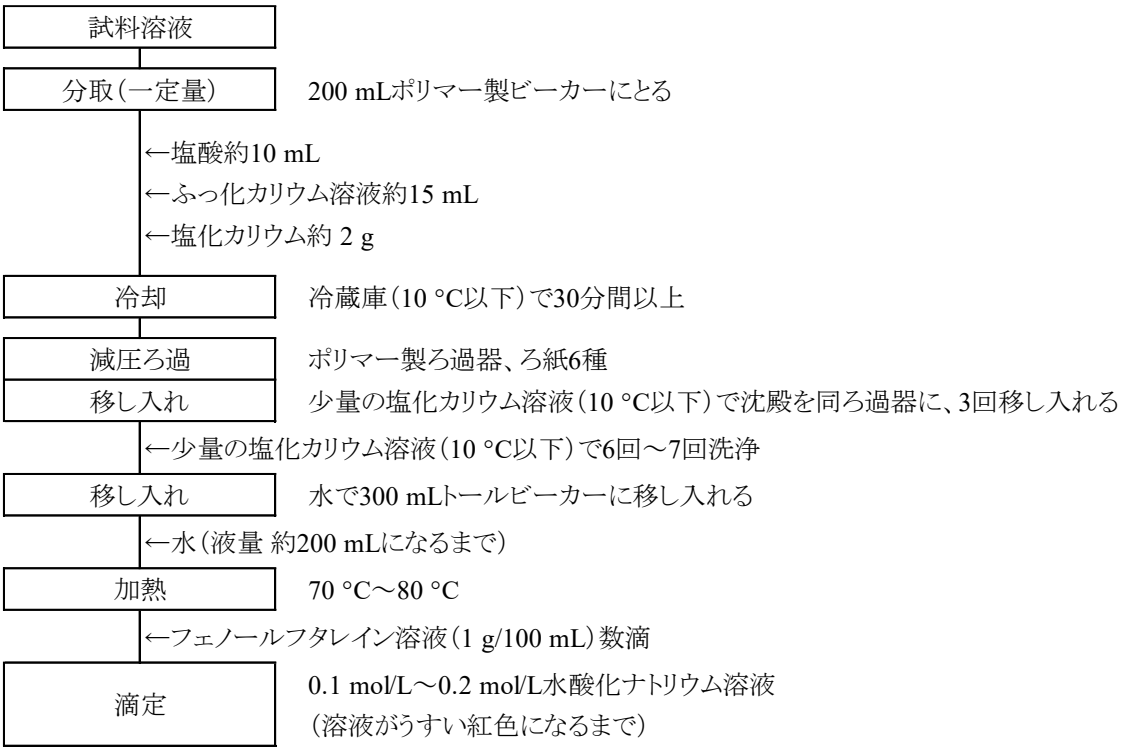


図2　肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート（測定操作）

4.4.1 可溶性けい酸

4.4.1.b ふっ化カリウム法(シリカゲル肥料等)

(1) 概要

この試験法はシリカゲル肥料及びシリカヒドロゲル肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.4.1.b-2017 又は S-Si.b-1 とする。

分析試料に水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)を加えて抽出し、塩酸、ふっ化カリウム溶液及び塩化カリウムを加え、冷蔵庫で冷却し、けいふっ化カリウム(K_2SiF_6)として沈殿させた後、ろ過する。沈殿を水に入れて加熱し、溶解したけいふっ化カリウム(K_2SiF_6)を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で滴定し、分析試料中の水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)可溶性けい酸(可溶性けい酸(S-SiO_2))を求める。なお、この試験法の性能は**備考 3** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液(1): 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、水を標線まで加える(1)。この液一定量を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1\ \text{mol/L}\sim0.2\ \text{mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f) = (W_1 \times A \times 0.01/97.10) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C)$$

W_1: 採取したアミド硫酸の質量(g)

A: アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1: 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2: アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

b) 水酸化ナトリウム: JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) 塩化カリウム: JIS K 8121 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

e) 塩化カリウム溶液(1): JIS K 8101 に規定するエタノール 250 mL を水 750 mL に加えて混合し、塩化カリウム 150 g を加えて溶かす。指示薬としてメチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、溶液の色が赤色になるまで塩酸を滴加して酸性とし、1 日間放置後 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で中和する。

f) ふっ化カリウム溶液(1): JIS K 8815 に規定するふっ化カリウム 58 g を水 1000 mL に溶かす(2)。

g) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.10 g を JIS K 8102 に規定するエ

タノール（95）100 mL に溶かす。

h） **フェノールフタレイン溶液（1 g/100 mL）**： JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール（95）100 mL に溶かす。

注（1） 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

（2） けい素を含まないポリマー製容器に保存する。

備考 1. （**2**）**a**）の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

（**3**） **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a） **水浴**： 65 °C±2 °C に調節できるもの。

b） **ホットプレート等**： ホットプレート、水浴等で液温を 80 °C まで上昇できるもの。

c） **ポリマー製全量フラスコ及びポリマー製ビーカー**： ポリエチレン等の材質で（**4.1**）の抽出操作及び（**4.2**）の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

d） **ポリマー製ろ過器**： ポリマー製グーチるつぼ（適合ろ紙径 25 mm）又はポリマー製減圧ろ過用漏斗（適合ろ紙径 21 mm）。ポリエチレン等の材質で（**4.2**）の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

備考 2. ポリマー製減圧ろ過用漏斗（適合ろ紙径 21 mm）はポリエチレン製桐山漏斗 PSB-21 の名称で市販されている。

（**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、250 mL ポリマー製全量フラスコに入れる。

b） 約 65 °C に加温した水酸化ナトリウム溶液（20 g /L）約 150 mL を加え、65 °C±2 °C の水浴中で 10 分ごとに振り混ぜながら 1 時間加熱させる。

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。

（**4.2**） **測定** 測定は、次のとおり行う。

a） 試料溶液の一定量（SiO_2 として 20 mg～50 mg 相当量で、液量 25 mL 以下）を 200 mL ポリマー製ビーカーにとる。

b） 塩酸約 10 mL 及びふっ化カリウム溶液約 15 mL を加え、更に塩化カリウム約 2 g を加えて溶かした後、冷蔵庫で約 30 分間以上冷却(3)してけいふっ化カリウムの沈殿を生成させる。

c） ろ紙 6 種をのせたポリマー製ろ過器(4)で減圧ろ過し、容器を塩化カリウム溶液(5)で 3 回洗浄して沈殿を全てろ過器中に移し入れ、更に少量の塩化カリウム溶液で 6 回～7 回洗浄する(6)。

d） ろ紙上の沈殿をろ紙とともに水で 300 mL トールビーカーに移し入れ、更に水を加えて約 200 mL とし、ホットプレート上等で液温 70 °C～80 °C に加熱する。

e） 指示薬としてフェノールフタレイン溶液（1 g/100 mL）数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色がうすい紅色になるまで滴定する。

f) 次の式によって分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO_2)を算出する。

分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO_2)(%(質量分率))

$= V_4 \times C \times f \times (V_5/V_6) \times (15.02/W_2) \times (100/1000)$

V_4: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_5: (**4.1**)**c**)における抽出液の定容量(mL)

V_6: (**4.2**)**a**)における抽出液の分取量(mL)

W_2: 分析試料の質量(g)

注(**3**) 沈殿の溶解度を下げるため、10 °C 以下にする。

(**4**) 沈殿の流出を抑えるため、ろ紙パルプを詰めてもよい。

(**5**) 沈殿の溶解度を下げるため、10 °C 以下にする。

(**6**) ろ液が中性になるまで。

備考 3. 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。

表1 シリカゲル肥料中の可溶性けい酸共同試験成績の解析結果

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)] (%)
シリカゲル肥料1	8(0)	79.37	0.23	0.3	0.55	0.7
シリカゲル肥料2	8(0)	84.68	0.42	0.5	0.85	1.0
シリカゲル肥料3	8(0)	89.58	0.40	0.4	0.51	0.6
シリカゲル肥料4	8(0)	84.44	0.37	0.4	0.77	0.9
シリカゲル肥料5	8(0)	85.77	0.46	0.5	0.59	0.7

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) 橋本健志, 清水 昭, 岡田かおり: シリカゲル肥料中の可溶性けい酸測定 －ふっ化カリウム法の適用－, 肥料研究報告, **3**, 19~24 (2010)

2) 清水 昭, 阿部 進, 伊藤 潤: シリカゲル肥料及びシリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸測定 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **5**, 31~40 (2012)

(5) 可溶性けい酸試験法フローシート シリカゲル肥料等中の可溶性けい酸試験法のフローシートを次に示す。

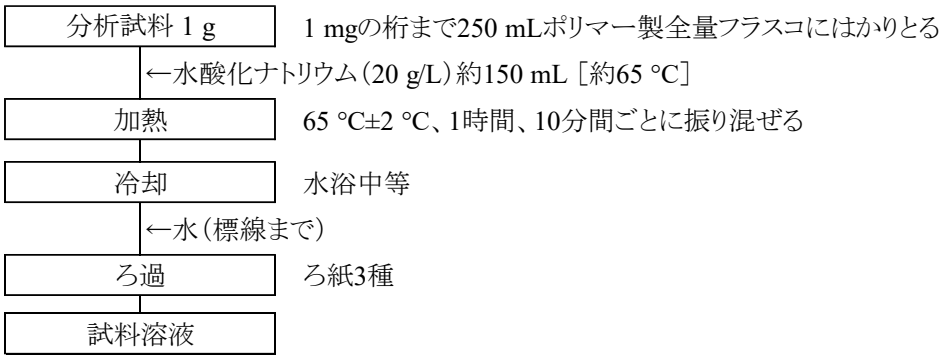


図1　シリカゲル肥料等中の可溶性けい酸試験法フローシート（抽出操作）

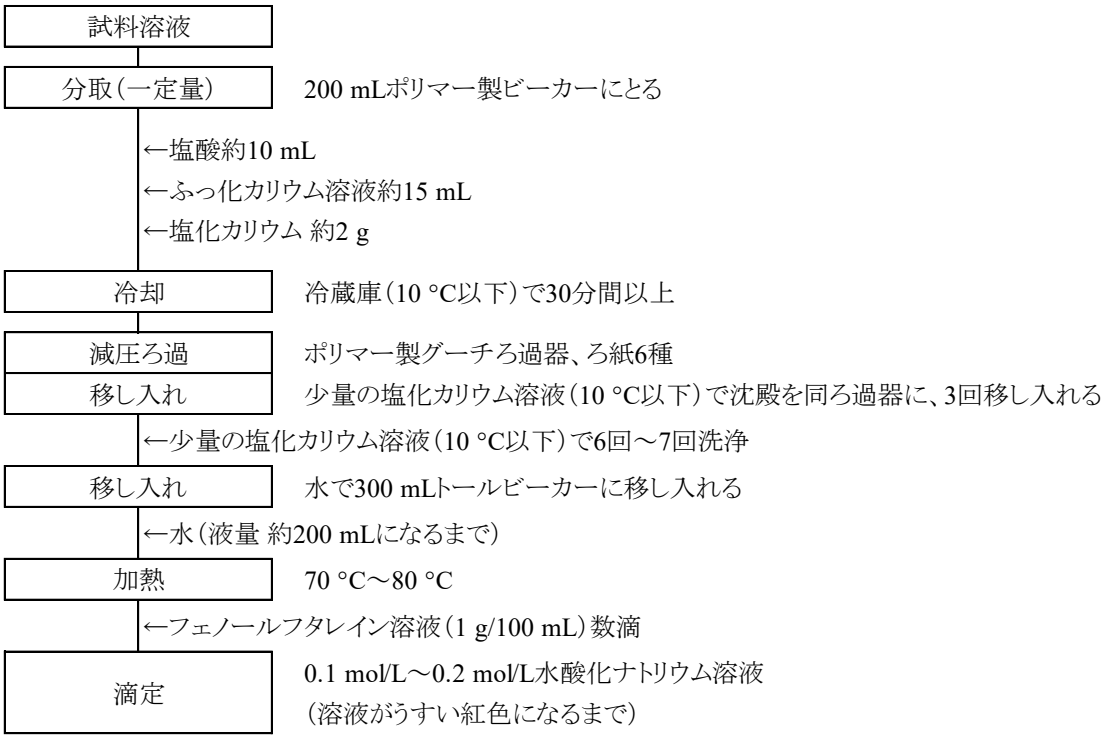


図2　シリカゲル肥料等中の可溶性けい酸試験法フローシート（測定操作）

4.4.1 可溶性けい酸

4.4.1.c ふっ化カリウム法(シリカゲル肥料を含む肥料)

(1) 概要

この試験法はシリカゲル肥料を含有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 4.4.1.c-2017 又は S-Si.c-1 とする。

分析試料に塩酸(1＋23)を加えてろ過した抽出液と、ろ紙上の不溶解物を水酸化ナトリウム(20 g/L)で抽出した液の等量を混合し、塩酸、ふっ化カリウム溶液及び塩化カリウムを加え、冷蔵庫で冷却し、けいふっ化カリウム(K_2SiF_6)として沈殿させた後、ろ過する。沈殿に水を入れ**.c** て加熱し、溶解したけいふっ化カリウム(K_2SiF_6)を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で滴定し、分析試料中の塩酸(1＋23)可溶性けい酸と水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)可溶性けい酸の合計(可溶性けい酸(S-SiO_2))を求める。なお、この試験法の性能は**備考 3** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液(1): 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、水を標線まで加える(1)。この液一定量を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター(f)

$$= (W_1 \times A \times 0.01/97.10) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C)$$

W_1: 採取したアミド硫酸の質量(g)

A: アミド硫酸の純度(%)

V_1: 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2: アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

b) 水酸化ナトリウム: JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) 塩化カリウム: JIS K 8121 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

e) 塩化カリウム溶液(1): JIS K 8101 に規定するエタノール 250 mL を水 750 mL に加えて混合し、塩化カリウム 150 g を加えて溶かす。指示薬としてメチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、溶液の色が赤色になるまで塩酸を滴加して酸性とし、1 日間放置後 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で中和する。

f) ふっ化カリウム溶液(1): JIS K 8815 に規定するふっ化カリウム 58 g を水 1000 mL に溶かす(2)。

g） **メチルレッド溶液（0.1 g/100 mL）**： JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール（95）100 mL に溶かす。

h） **フェノールフタレイン溶液（1 g/100 mL）**： JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール（95）100 mL に溶かす。

注（**1**） 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

（**2**） けい素を含まないポリマー製容器に保存する。

備考 1. （**2**）**a**）の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

（**3**） **装置** 装置は、次のとおりとする。

a） **水浴**： 65 °C±2 °C に調節できるもの。

b） **ホットプレート等**： ホットプレート、水浴等で液温を 80 °C まで上昇できるもの。

c） **ポリマー製全量フラスコ及びポリマー製ビーカー**： ポリエチレン等の材質で（**4.1**）の抽出操作及び（**4.2**）の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

d） **ポリマー製ろ過器**： ポリマー製グーチるつぼ（適合ろ紙径 25 mm）又はポリマー製減圧ろ過用漏斗（適合ろ紙径 21 mm）。ポリエチレン等の材質で（**4.2**）の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

備考 2. ポリマー製減圧ろ過用漏斗（適合ろ紙径 21 mm）はポリエチレン製桐山漏斗 PSB-21 の名称で市販されている。

（**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） 約 30 °C に加温した塩酸（1＋23）150 mL を加え、30 °C±2 °C の水浴中で 10 分ごとにガラス棒でかき混ぜながら 1 時間加温する。

c） 速やかに水浴中等で冷却した後、250 mL 全量フラスコを受器として、ろ紙 6 種でろ過し、トールビーカーを水で洗浄して残留物を全てろ紙上に移し入れ、標線まで水を加え試料溶液（1）とする。

d） ろ紙上の不溶解物をろ紙とともに 250 mL ポリマー製全量フラスコに入れる。

e） 約 65 °C に加温した水酸化ナトリウム溶液（20 g/L）150 mL を加え、65 °C±2 °C の水浴中で 10 分ごとに振り混ぜながら 1 時間加熱する。

f） 速やかに水浴中等で冷却した後、標線まで水を加えてろ紙 3 種でろ過して試料溶液（2）とする。

（**4.2**） **測定** 測定は、次のとおり行う。

a） 試料溶液（1）及び試料溶液（2）の一定量（SiO_2 として 20 mg～50 mg 相当量）(3)を 200 mL ポリマー製ビーカーにとる。

b） 塩酸約 10 mL 及びふっ化カリウム溶液約 15 mL を加え、更に塩化カリウム約 2 g を加えて溶かした後、冷蔵庫で約 30 分間以上冷却(4)してけいふっ化カリウムの沈殿を生成させる。

c） ろ紙 6 種をのせたポリマー製ろ過器(5)で減圧ろ過し、容器を塩化カリウム溶液(6)で 3 回洗浄して沈殿を全

てろ過器中に移し入れ、更に少量の塩化カリウム溶液で 6 回～7 回洗浄する(7)。

d） ろ紙上の沈殿をろ紙とともに水で 300 mL トールビーカーに移し入れ、更に水を加えて約 200 mL とし、ホットプレート上等で液温 70 ℃～80 ℃ に加熱する。

e） 指示薬としてフェノールフタレイン溶液（1 g/100 mL）数滴加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色がうすい紅色になるまで滴定する。

f） 次の式によって分析試料中の可溶性けい酸（S-SiO_2）を算出する。

分析試料中の可溶性けい酸（S-SiO_2）（%）

$= V_4 \times C \times f \times (V_5/V_6) \times (15.02/W_2) \times (100/1000)$

V_4: 滴定に要した水酸化ナトリウム溶液（0.1 mol/L～0.2 mol/L）の容量（mL）

C: 水酸化ナトリウム溶液（0.1 mol/L～0.2 mol/L）の推定濃度（mol/L）

f: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_5: （**4.1**）**c**）における試料溶液の定容量（250 mL）

V_6: （**4.2**）**a**）における試料溶液の分取量（mL）

W_2: 分析試料の質量（g）

注（**3**） 試料溶液（1）及び試料溶液（2）の分取量は同じであること。

（**4**） 沈殿の溶解度を下げるため、10 ℃ 以下にする。

（**5**） 沈殿の流出を抑えるため、ろ紙パルプを詰めてもよい。

（**6**） 沈殿の溶解度を下げるため、10 ℃ 以下にする。

（**7**） ろ液が中性になるまで。

備考 3. 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。

なお、この試験法の定量下限は、0.6 %（質量分率）程度と推定された。

表1 シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸共同試験成績の解析結果

試料の種類	試験室数[1]	平均値[2] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (%)[3]	RSD_R[7] (%)
混合りん酸肥料 1	8(0)	24.99	0.16	0.6	0.33	1.3
混合りん酸肥料 2	8(0)	34.50	0.26	0.7	0.48	1.4
化成肥料 1	8(0)	30.30	0.13	0.4	0.60	2.0
化成肥料 2	8(0)	33.34	0.13	0.4	0.47	1.4
化成肥料 3	8(0)	15.76	0.11	0.7	0.21	1.3

1） 有効試験室数（外れ値を報告した試験室数）

2） 総平均値（n=有効試験室数×繰り返し数（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） 清水 昭, 伊藤 潤, 阿部 進: シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸測定 －アルカリ抽出法の改良－, 肥料研究報告, **4**, 1～8 (2011)
2） 清水 昭: シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸測定 －ふっ化カリウム法の適用－, 肥料研究報告, **6**, 1～8 (2013)
3） 川口伸司、清水 昭: シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸測定 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **7**, 36～42 (2014)

（**5**） **可溶性けい酸試験法フローシート** シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸試験法のフローシートを次に示す。

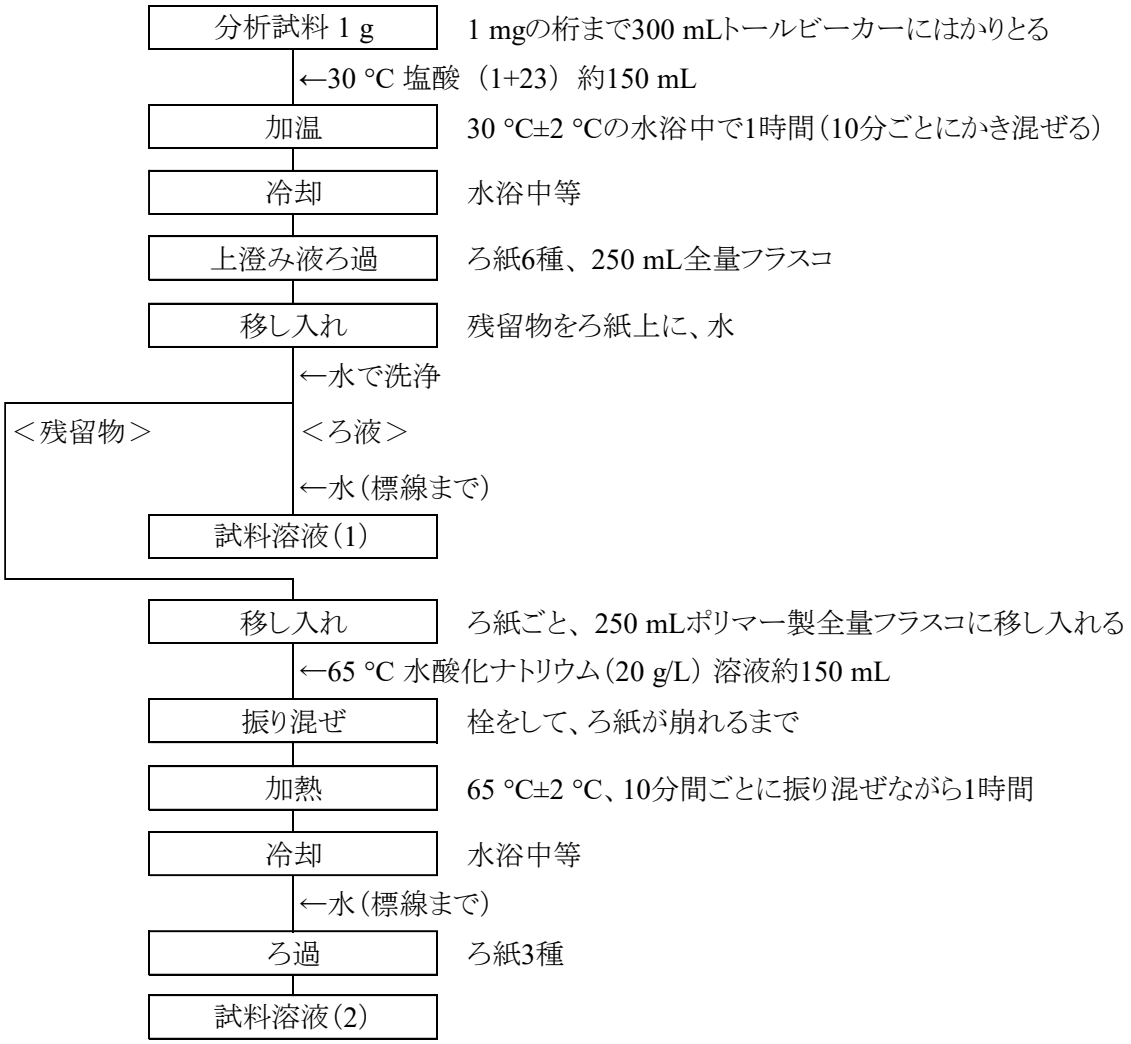


図1 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート（抽出操作）

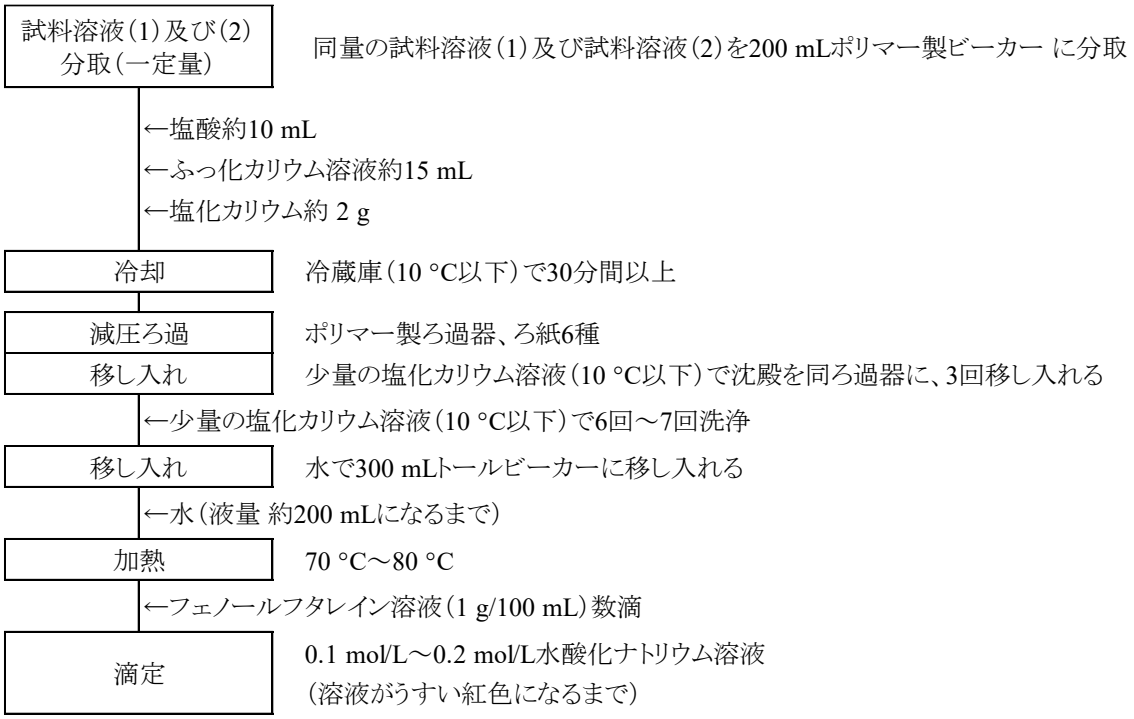


図2 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート (測定操作)

4.4.1 可溶性けい酸

4.4.1.d 過塩素酸法

(1) 概要

この試験法はシリカゲル肥料を含まない肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.4.1.d-2017 又は S-Si.d-1 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加えて抽出し、過塩素酸を加えて加熱し、生じた無水けい酸の質量(SiO_2)を測定し、分析試料中の塩酸(1+23)可溶性けい酸(可溶性けい酸($S\text{-}SiO_2$))を求める。

(2) 試薬等

a) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

b) 過塩素酸: JIS K 8223 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 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。

b) ホットプレート: 表面温度 250 °C まで調節できるもの。

c) 電気炉: 1000 °C～1100 °C に調節できるもの。

d) るつぼ: JIS R 1301 に規定する化学分析用磁器るつぼを 1000 °C～1100 °C の電気炉で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。

(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、250 mL 全量フラスコに入れる。

b) 約 30 °C に加温した塩酸(1+23)約 150 mL を加え、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。

備考 1. (**4.1**)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。

(4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

a) 試料溶液の一定量を 100 mL トールビーカーにとる。

b) 過塩素酸約 10 mL を加え、ホットプレート上で加熱する。

c) 過塩素酸の白煙が発生するようになったら、時計皿で覆い、15 分間～20 分間加熱して二酸化けい素の沈殿を生成させる。

d) 放冷後、塩酸(1+4)約 50 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で 70 °C～80 °C で数分間加熱する。

e) 加熱後、直ちにろ紙 5 種 C でろ過し、容器を加温した塩酸(1+10)で洗浄して沈殿を全てろ紙中に移し入れる。

f) 沈殿及びろ紙を加温した塩酸(1+10)で 2 回洗浄し、更に熱水で数回洗浄する[1]。

g） 沈殿をろ紙ごとるつぼに入れる。

h） るつぼを乾燥器に入れ、約 120 °C で 1 時間乾燥する。

i） 放冷後、るつぼを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(2)。

j） 1000 °C～1100 °C で 1 時間強熱する(2)。

k） 強熱後、るつぼをデシケーターに移して放冷する。

l） 放冷後、るつぼをデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。

m） 次の式より分析試料中の可溶性けい酸（$S\text{-}SiO_2$）を算出する。

分析試料中の可溶性けい酸（$S\text{-}SiO_2$）（%（質量分率））

$= A \times (V_1/V_2)/W \times 100$

A: 沈殿の質量（g）

W: 分析試料の質量（g）

V_1: （**4.1**）**c**）における試料溶液の定容量（mL）

V_2: （**4.2**）**a**）における試料溶液の分取量（mL）

注（**1**） ろ液に塩化物の反応がなくなるまで行う。

（**2**） 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 1000 °C～1100 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

参考文献

1） 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.143~144, 養賢堂, 東京 (1988)

（**5**） **可溶性けい酸試験法フローシート** 肥料中の可溶性けい酸試験法のフローシートを次に示す。

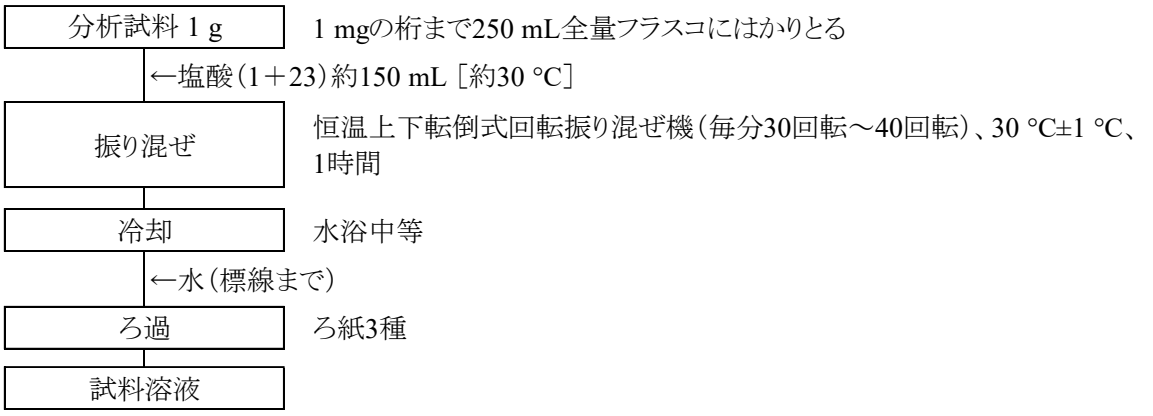


図1　肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート（抽出操作）

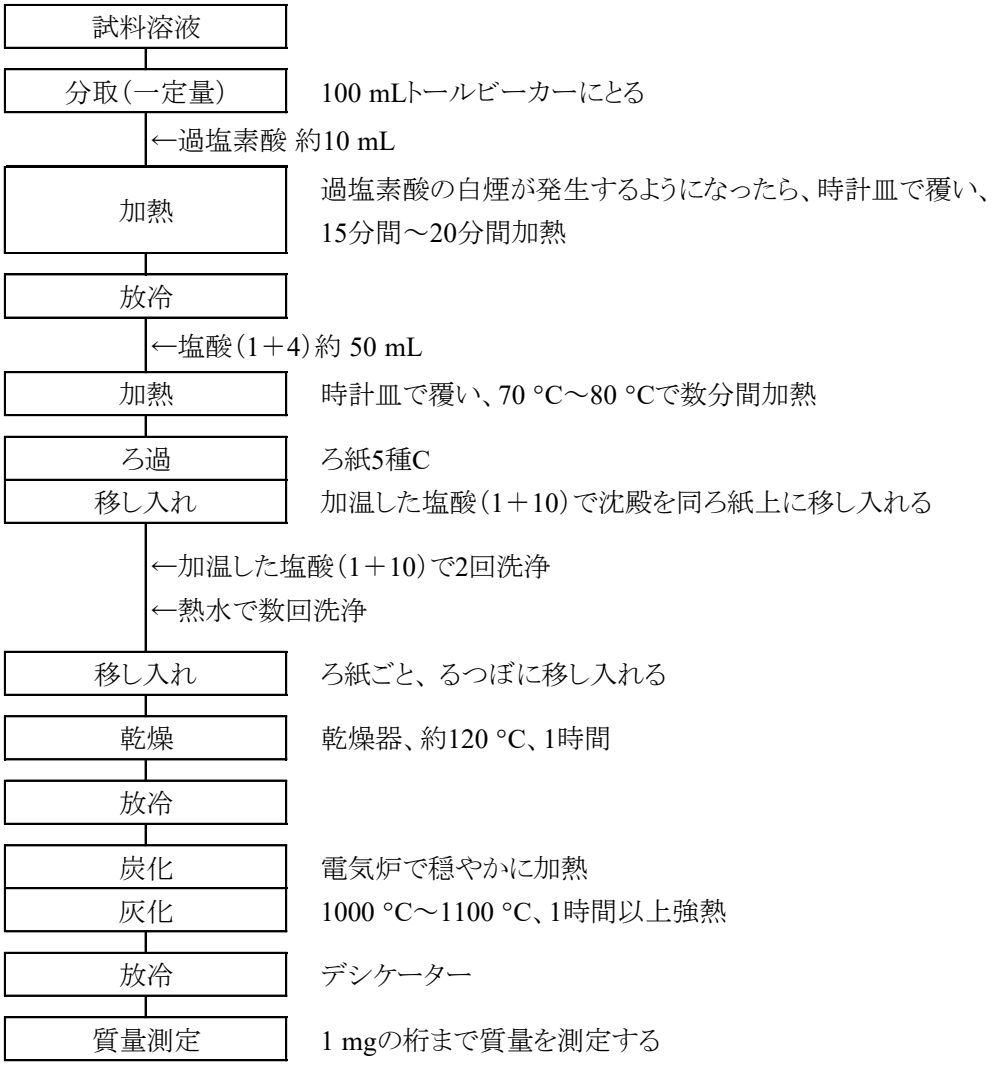


図2　肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート（測定操作）

4.4.2 水溶性けい酸

4.4.2.a ふっ化カリウム法

(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、液体けい酸加里肥料では Type B であり、その他の肥料では Type D である。その記号は 4.4.2.a-2024 又は W-Si.a-3 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、塩酸、ふっ化カリウム溶液及び塩化カリウムを加え、冷蔵庫で冷却し、けいふっ化カリウム(K_2SiF_6)として沈殿させた後、ろ過する。沈殿を水に入れて加熱し、溶解したけいふっ化カリウム(K_2SiF_6)を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で滴定し、分析試料中の水溶性けい酸(W-SiO_2)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 8** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液(1): 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える(1)。この液一定量を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター(f)

$$= (W_1 \times A \times 0.01/97.10) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C)$$

W_1: 採取したアミド硫酸の質量(g)

A: アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1: 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2: アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

b) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 塩化カリウム: JIS K 8121 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) 塩化カリウム溶液(1): JIS K 8101 に規定するエタノール 250 mL を水 750 mL に加えて混合し、塩化カリウム 150 g を加えて溶かす。指示薬としてメチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、溶液の色が赤色になるまで塩酸を滴加して酸性とし、1 日間放置後 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で中和する。

e) ふっ化カリウム溶液(1): JIS K 8815 に規定するふっ化カリウム 58 g を水 1000 mL に溶かす(2)。

f) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

g) フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL): JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 g を JIS K 8102 に

規定するエタノール（95）100 mL に溶かす。

注（1） 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

（2） けい素を含まないポリマー製容器に保存する。

備考 1. **（2）a）**の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

（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： 500 mL 全量フラスコを 30 回転～40 回転／分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 300 往復／分（振幅 40 mm）で垂直往復振り混ぜできるもの。

b） ホットプレート等： ホットプレート、水浴等で液温を 80 °C まで上昇できるもの。

c） ポリマー製ビーカー： ポリエチレン等の材質で（**4.1**）の抽出操作及び（**4.2**）の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

d） ポリマー製ろ過器： ポリマー製グーチるつぼ（適合ろ紙径 25 mm）又はポリマー製減圧ろ過用漏斗（適合ろ紙径 21 mm）。ポリエチレン等の材質で（**4.2**）の測定操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

備考 2. ポリマー製減圧ろ過用漏斗（適合ろ紙径 21 mm）はポリエチレン製桐山漏斗 PSB-21 の名称で市販されている。

（4） 試験操作

（4.1） 抽出 抽出は、次のとおり行う。

（4.1.1） 粉状及び液状分析用試料

（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、30 回転～40 回転／分で約 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 3. **（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 4. **（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、300 往復／分（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 5. （**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 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。

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、次のとおり行う。

a） 試料溶液の一定量（SiO_2として 50 mg 相当量までで、液量 50 mL 以下）を 200 mL ポリマー製ビーカーにとる。

b） 塩酸約 10 mL 及びふっ化カリウム溶液約 15 mL を加え、更に塩化カリウム約 2 g を加えて溶かした後、冷蔵庫で約 30 分間以上冷却(3)してけいふっ化カリウムの沈殿を生成させる。

c） ろ紙 6 種をのせたポリマー製ろ過器(4)で減圧ろ過し、容器を塩化カリウム溶液(3)で 3 回洗浄して沈殿を全てろ過器中に移し入れ、更に少量の塩化カリウム溶液で 6～7 回洗浄する(5)。

d） ろ紙上の沈殿をろ紙とともに水で 300 mL トールビーカーに移し入れ、更に水を加えて約 200 mL とし、ホットプレート上等で液温 70 °C～80 °C に加熱する。

e） 指示薬としてフェノールフタレイン溶液（1 g/100 mL）数滴を試料溶液に加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色がうすい紅色になるまで滴定する。

f） 次の式によって分析試料中の水溶性けい酸（W-SiO_2）を算出する。

分析試料中の水溶性けい酸（W-SiO_2）（%（質量分率））

$$= V_4 \times C \times f \times (V_5/V_6) \times (15.02/W_2) \times (100/1000)$$

V_4: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量（mL）

C: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度（mol/L）

f: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_5: （**4.1.1.1**）**c**）、（**4.1.2.2**）**c**）又は（**4.1.2**）**c**）における抽出液の定容量（mL）

V_6: （**4.2**）**a**）における抽出液の分取量（mL）

W_2: 分析試料の質量（g）

注（**3**） 沈殿の溶解度を下げるため、10 °C 以下にする。

（**4**） 沈殿の流出を抑えるため、ろ紙パルプを詰めてもよい。

（**5**） ろ液が中性になるまで。肥料中のけい酸含有量が 5.0 %未満の場合、塩化カリウム溶液での洗浄が不十分であると分析値が高くなる可能性があるため、50 mL 以上の塩化カリウム溶液を使用し洗浄を行う。

備考 7. 自動滴定装置を用いて(2)a)標定及び(4.2)e)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

備考 8. 真度の評価のため、試薬(1 点)、調製肥料(固形 3 点、液状 4 点)及び液体けい酸加里肥料(3 点)を用いて 3 点併行で回収試験を実施した結果、水溶性けい酸(W-SiO_2)として固形肥料においては 1.00 %(質量分率)～21.14 %(質量分率)、液体けい酸加里肥料以外の液状肥料においては 1.00 %(質量分率)～15.00 %(質量分率)、液体けい酸加里肥料においては 12.00 %(質量分率)～30.00 %(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 99.8 %～103.8 %、97.9 %～101.1 %及び 99.5 %～100.7 %であった。

精度の評価のため、試薬(1 点)、調製肥料(固形 1 点、液状 2 点)及び液体けい酸加里肥料(2 点)を用いて上下転倒式回転振り混ぜ機、垂直往復振り混ぜ機又は手動による簡易抽出法を使用して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の液体けい酸加里肥料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、固形肥料においては上下転倒式回転振り混ぜ機で 0.1 %(質量分率)、垂直往復振り混ぜ機で 0.2 %(質量分率)、液体けい酸加里肥料以外の液状肥料においては上下転倒式回転振り混ぜ機で 0.2 %(質量分率)、垂直往復振り混ぜ機で 0.1 %(質量分率)、液体けい酸加里肥料においては上下転倒式回転振り混ぜ機で 0.2 %(質量分率)程度と推定された。

表1-1　水溶性けい酸の日を変えた試験成績の解析結果(固形肥料)

抽出方法	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] (%)
上下転倒式回転振り混ぜ機	メタけい酸ナトリウム九水和物	5	21.22	0.06	0.3	0.10	0.5
	調製肥料	5	5.05	0.02	0.4	0.04	0.9
垂直往復振り混ぜ機	メタけい酸ナトリウム九水和物	5	20.93	0.13	0.6	0.14	0.7
	調製肥料	5	5.00	0.02	0.3	0.06	1.2

1) 2点併行分析を実施した日数
2) 平均値(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　水溶性けい酸の日を変えた試験成績の解析結果(液状肥料)

抽出方法	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] (%)
上下転倒式回転振り混ぜ機	調製肥料1	5	19.97	0.11	0.6	0.14	0.7
	調製肥料2	5	5.00	0.01	0.2	0.03	0.6
	液体けい酸加里肥料1	7	24.01	0.07	0.3	0.08	0.4
	液体けい酸加里肥料2	7	16.07	0.03	0.2	0.04	0.3
垂直往復振り混ぜ機	調製肥料1	5	20.03	0.04	0.2	0.14	0.7
	調製肥料2	5	5.00	0.01	0.2	0.03	0.6
手動による簡易抽出	液体けい酸加里肥料1	5	25.28	0.06	0.2	0.13	0.5
	液体けい酸加里肥料2	5	15.98	0.12	0.8	0.15	1.0

脚注は表1-1参照

表2　水溶性けい酸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] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (%)[3]	RSD_R[7] (%)
液体けい酸加里A	9(0)	16.14	0.15	0.9	0.33	2.0
液体けい酸加里B	9(0)	22.11	0.07	0.3	0.41	1.8
液体けい酸加里C	9(0)	20.52	0.12	0.6	0.30	1.5
液体けい酸加里D	9(0)	15.50	0.12	0.7	0.28	1.8
液体けい酸加里E	9(0)	29.62	0.17	0.6	0.44	1.5

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×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.144~146, 養賢堂, 東京 (1988)

2) 川口伸司: 水溶性けい酸試験法の性能調査 －ふっ化カリウム法－, 肥料研究報告, **8**, 174～181 (2015)

3） 八木寿治, 佐久間健太: 汎用的な機器用いた肥料のけい酸の抽出方法, 肥料研究報告, **12**, 1~9 (2019)
4） 佐久間健太, 元木太郎, 八木寿治: 可溶性けい酸及び水溶性けい酸の測定法の性能評価 －室間共同試験成績－, 肥料研究報告, **13**, 62~75 (2020)
5） 田中雄大, 松尾信吾, 八木啓二, 吉村英美: 肥料中の水溶性けい酸の分析法の改良 －単一試験室による妥当性確認－, 肥料研究報告, **17**, 19～35 (2024)

（**5**） **水溶性けい酸試験法フローシート** 肥料中の水溶性けい酸試験法のフローシートを次に示す。

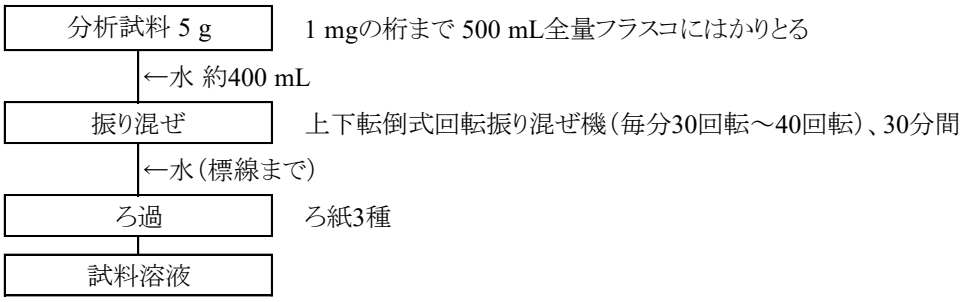


図1-1　肥料中の水溶性けい酸試験法フローシート（抽出操作（4.1.1.1））

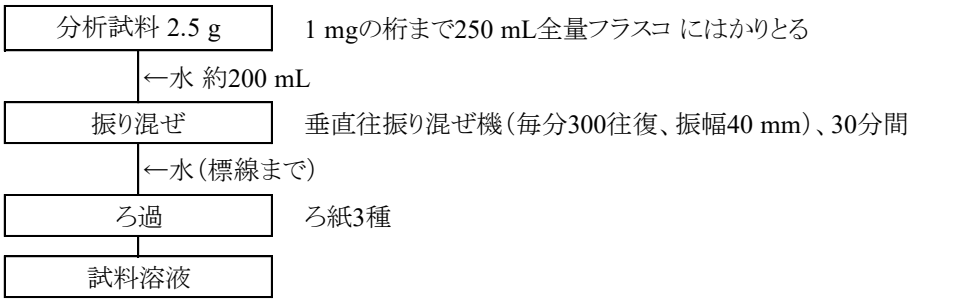


図1-2　肥料中の水溶性けい酸試験法フローシート（抽出操作（4.1.1.2））

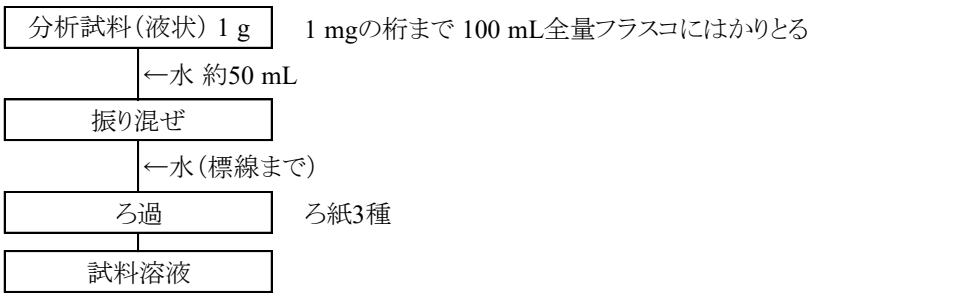


図1-3　肥料中の水溶性けい酸試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

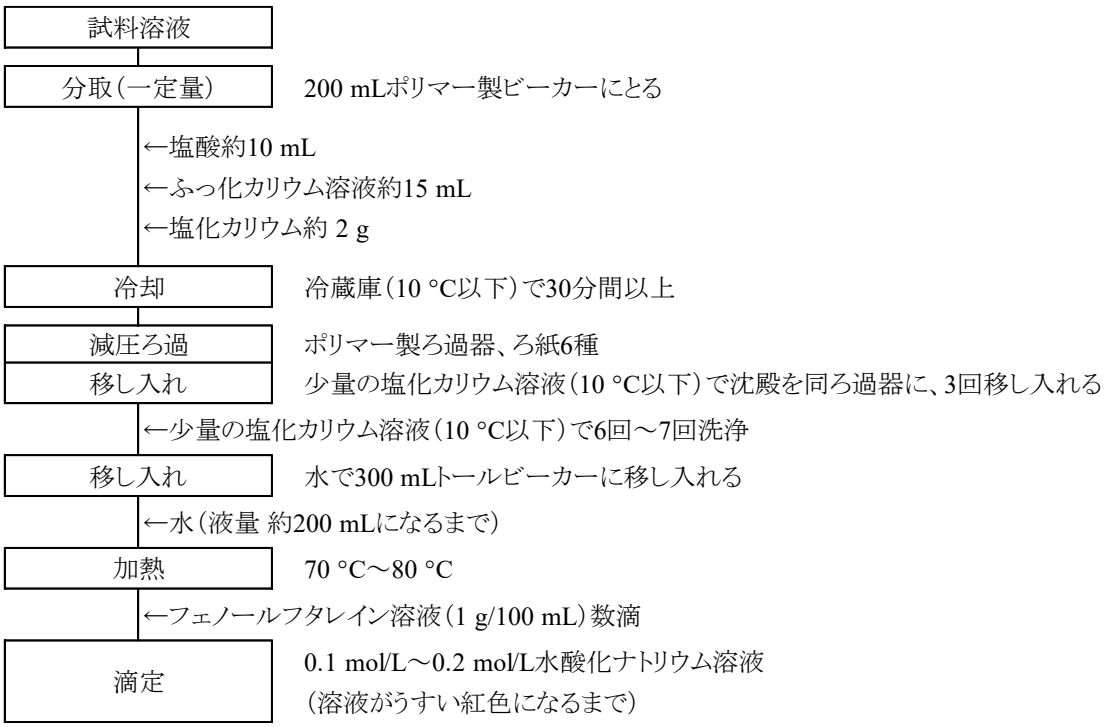


図2　肥料中の水溶性けい酸試験法フローシート（測定操作）

4.5 石灰、カルシウム及びアルカリ分

4.5.1 石灰全量

4.5.1.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は有機物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 4.5.1.a-2017 又は T-Ca.a-1 とする。

分析試料を灰化－塩酸煮沸又は灰化－王水分解で前処理し、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、カルシウムによる原子吸光を波長 422.7 nm で測定し、分析試料中の石灰全量(T-CaO)を定量する。なお、この試験法の性能は**備考 8** 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: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) 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、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。

e) カルシウム標準液(Ca 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 1000 μg/mL)。

f) カルシウム標準液(Ca 100 μg/mL)(1): カルシウム標準液(Ca 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。

g) 検量線用カルシウム標準液(Ca 1 μg/mL～40 μg/mL)(1): カルシウム標準液(Ca 1000 μg/mL)の 2.5 mL～20 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)、標線まで水を加えて検量線用カルシウム標準液(Ca 5 μg/mL～40 μg/mL)を調製する(4)。カルシウム標準液(Ca 100 μg/mL)の 5 mL、10 mL を 500 mL 全量フラスコにとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え(3)、標線まで水を加えて検量線用カルシウム標準液(Ca 1 μg/mL、2 μg/mL)を調製する(4)。

h) 検量線用空試験液(1): 干渉抑制剤溶液約 50 mL を 500 mL 全量フラスコにとり(3)、標線まで水を加える(4)。

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。

(4) 保存する場合は、カルシウムが溶出しにくい JIS R 3503 に規定するほうけい酸ガラス-1、テフロン等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (2)のカルシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 10000 μg/mL)を用いて検量線用カルシウム標準液を調製することもできる。

備考 2. (2)のカルシウム標準液(Ca)に換えて、次の方法で酸化カルシウム標準液(CaO)を調製することもできる。JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.785 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(1+3)20

mL を加えて溶かし、標線まで水を加え、酸化カルシウム標準液（CaO 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、酸化カルシウム（CaO）として 5 μg/mL～50 μg/mL の検量線用酸化カルシウム標準液(1)を調製する。なお、この検量線で得られた測定値（CaO）は、（**4.2**）**c**）**4**）に示した換算を要しない。

備考 3. （**4.1.2**）**h**）の操作で得られた試料溶液をカドミウム、ニッケル、クロム又は鉛の測定に供する場合、（**2**）の塩酸及び硝酸は有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬を用いる。

（**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。

1） **光源部**： カル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

b） **電気炉**： 450 °C±5 °C 又は 550 °C±5 °C に調節できるもの。

c） **ホットプレート又は砂浴**： ホットプレートは表面温度 250 °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 250 °C にできるようにしたもの。

（**4**） **試験操作**

（**4.1**） **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

（**4.1.1**） **灰化－塩酸煮沸**

a） 分析試料 5 g(5)を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b） トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(6)。

c） 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる。(6)

d） 放冷後、少量の水で残留物を潤し、塩酸約 10 mL を徐々に加え、更に水を加えて約 20 mL とする。

e） トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱し、約 5 分間煮沸する。

f） 放冷後、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる。

g） 標線まで水を加える。

h） ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注（**5**） 石こうを分析する場合は、分析試料 1 g とする。

（**6**） 炭化及び灰化操作例： 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 550 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

備考 4. 有機物を含有しない肥料の場合には、（**4.1.1**）**b**）～**c**）の操作を実施しなくてもよい。

備考 5. （**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**） **灰化－王水分解**

a） 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b） トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(7)。

c） 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(7)。

d） 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e） トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(8)分解する。

f） 時計皿をずらし(9)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。

g） 放冷後、塩酸（1+5）25 mL～50 mL(10)を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h） 放冷後、水で 100 mL～200 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。

注（**7**） 炭化及び灰化操作例： 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

（**8**） 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

（**9**） 時計皿を外してもかまわない。

（**10**） 試料溶液の塩酸濃度が塩酸（1+23）となるように塩酸（1+5）を加える。例えば、**h**）の操作で 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸（1+5）約 25 mL を加えることとなる。

備考 6. 有機物を含有しない肥料の場合には、（**4.1.2**）**b**）～**c**）の操作を実施しなくてもよい。

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： 422.7 nm

b） **検量線の作成**

1） 検量線用カル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 422.7 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用カルシウム標準液及び検量線用空試験液のカル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（Ca として 0.1 mg～4mg 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） 検量線からカルシウム（Ca）量を求め、次の式によって分析試料中の石灰全量（T-CaO）を算出する。

分析試料中の石灰全量（T-CaO）（%（質量分率））

$= A \times (56.08/40.08)$

$= A \times 1.399$

A： 分析試料中のカルシウム（Ca）（%（質量分率））

備考 8. 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、石灰全量（T-CaO）として 15 %（質

量分率)及び 1 %(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 101.8 %及び 97.9 %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。また、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 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.05 %(質量分率)程度と推定された。

表1　石灰全量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)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	s_R[6)] (%)[3)]	RSD_R[7)] (%)
工業汚泥肥料	10(0)	36.35	0.50	1.4	0.33	2.4
堆肥	9(1)	13.69	0.23	1.7	0.25	2.3
化成肥料	10(0)	10.53	0.09	0.8	0.24	2.4
汚泥発酵肥料A	8(2)	2.02	0.02	0.9	0.04	2.6
汚泥発酵肥料B	10(0)	1.55	0.04	2.3	0.03	4.3

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石灰全量の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準物質の名称	試験室数[1)]	平均値[2)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	$s_{I(T)}$[6)] (%)[3)]	$RSD_{I(T)}$[7)] (%)	s_R[8)] (%)[3)]	RSD_R[9)] (%)
FAMIC-C-12	11(1)	5.82	0.10	1.7	0.11	2.0	0.29	5.0

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×試験日数(2)×併行試験数(3))
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
8) 室間再現標準偏差
9) 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.156~158, 養賢堂, 東京 (1988)

2) 加藤公栄, 義本将之, 白井裕治: 汚泥肥料, たい肥及び有機質肥料中の主要な成分等の試験法の系統化, 肥料研究報告, **3**, 107~116 (2010)

3) 五十嵐総一, 木村康晴: 石灰及びカルシウム試験法の性能調査 －フレーム原子吸光法－, 肥料研究報告, **6**, 183~192 (2013)

4) 顯谷久典, 加藤公栄: 石灰全量及び可溶性石灰の測定法の性能評価 －室間共同試験成績－, 肥料研究報告, **13**, 76~86 (2020)

(5) 石灰全量試験法フローシート　肥料中の石灰全量試験法のフローシートを次に示す。

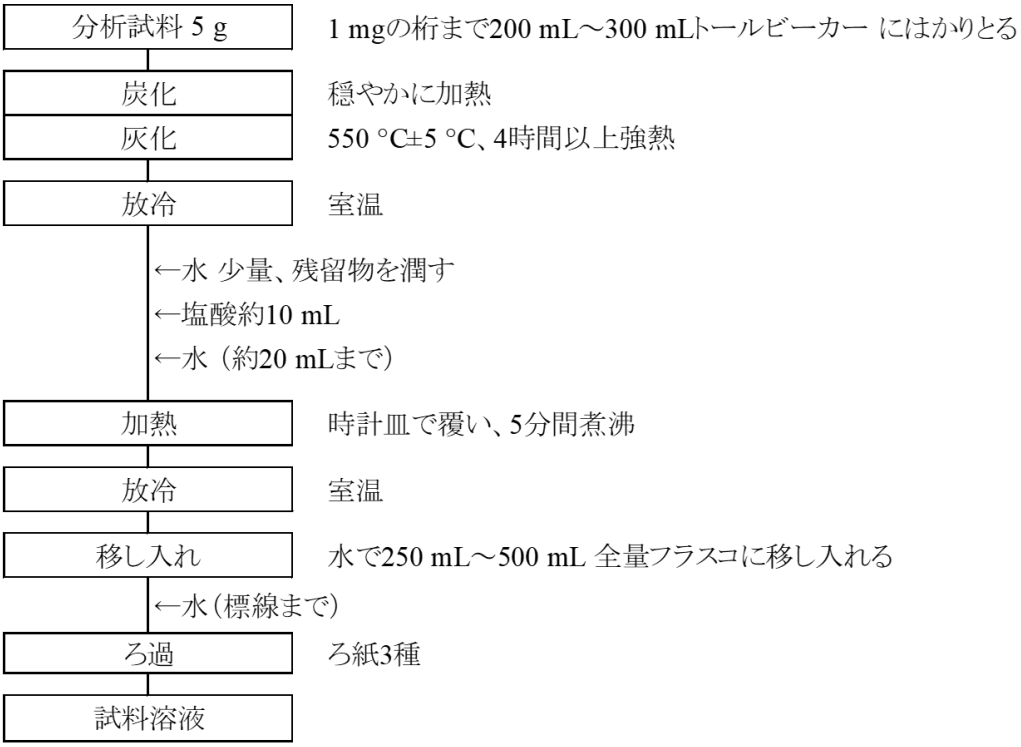


図1-1　肥料中の石灰全量試験法フローシート（灰化－塩酸煮沸操作（4.1.1））

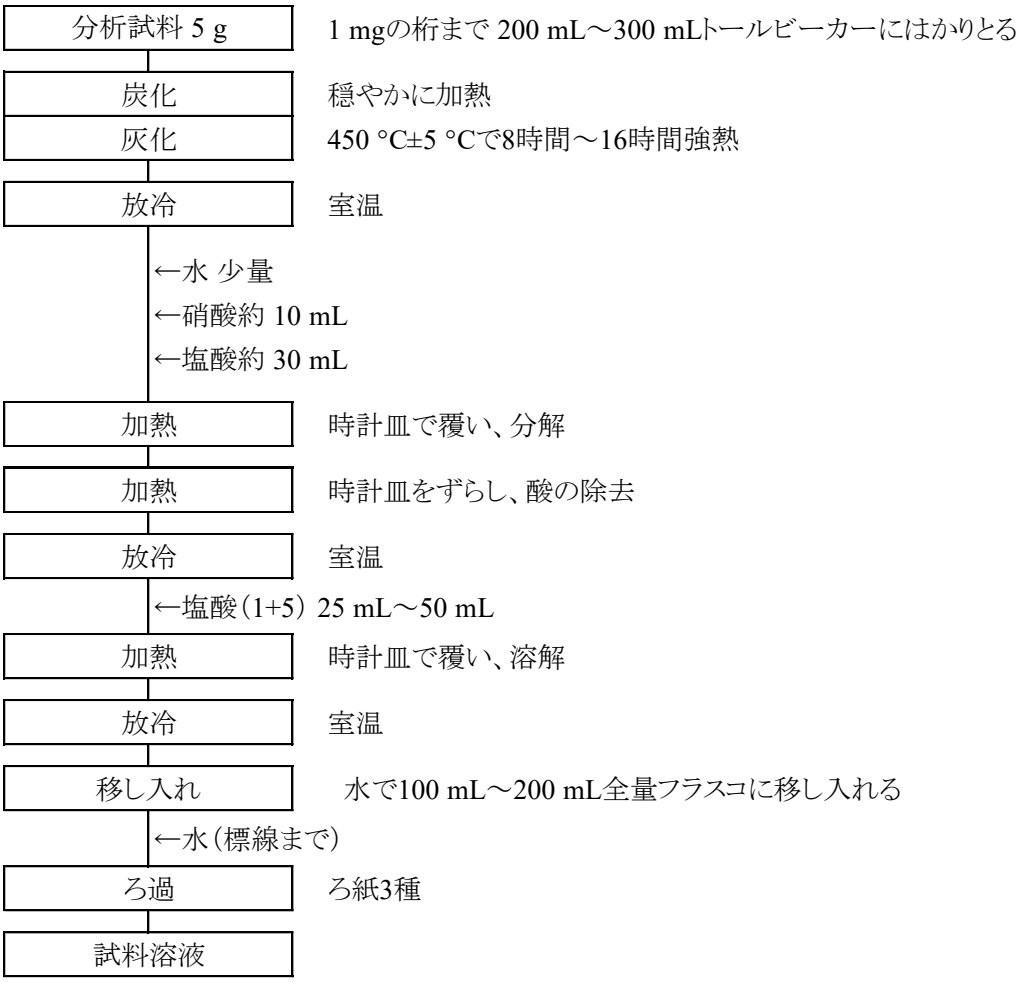


図1-2　肥料中の石灰全量試験法フローシート（灰化－王水分解操作（4.1.2））

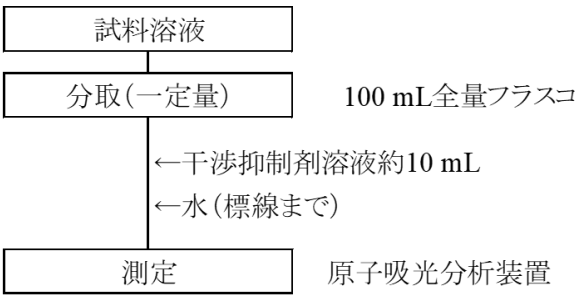


図2　肥料中の石灰全量試験法フローシート（測定）

4.5.1 石灰全量

4.5.1.b ICP 発光分光分析法（内標準法）

（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 4.5.1.b-2024 又は T-Ca.b-1 とする。

分析試料を灰化－王水分解で前処理し、ICP 発光分光分析装置（ICP-OES）に導入し、カルシウム（396.847 nm）及び内標準（イッテルビウム（328.937 nm））のそれぞれの波長における指示値を測定し、内標準法を用いて分析試料中のカルシウム濃度（Ca）を求め、石灰全量（T-CaO）を算出する。なお、この試験法の性能は**備考 7** 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 A4 の水。

b） 硝酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c） 塩酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d） イッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルなイッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）、又はこれと同等な高純度イッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）。

e） 内標準用イッテルビウム標準液（Yb 10 μg/mL）(1)： イッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）の 1 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸（1+5）25 mL を加え、標線まで水を加える。

f） カルシウム標準液（Ca 1000 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液（Ca 1000 μg/mL）。

g） カルシウム標準液（Ca 100 μg/mL）(1)： カルシウム標準液（Ca 1000 μg/mL）を水で希釈し、カルシウム標準液（Ca 100 μg/mL）を調製する。

h） 検量線用カルシウム標準液（Ca 1 μg/mL～10 μg/mL）(1)： カルシウム標準液（Ca 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。

i） 検量線用カルシウム標準液（Ca 0.05 μg/mL～0.5 μg/mL）(1)： 検量線用カルシウム標準液（Ca 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。

j） 検量線用空試験液(1)： **i**）の操作で使用した塩酸（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. イッテルビウム標準液（Yb 10 μg/mL）を調製する際に金標準液（Au 1000 μg/mL）1 mL を加えて混合した溶液（Yb 及び Au 各 10 μg/mL）を用いてもよい。

備考 2. カルシウム標準液（Ca 100 μg/mL）に換えて、混合標準液（XSTC-22、Al、B、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Sb、Si、Ti、V 及び Zn を各 100 μg/mL 含有、SPEX 社製）を用いて検量線用カルシウム標準液を調製することもできる。

備考 3. （**2**）のカルシウム標準液（Ca）に換えて、次の方法で酸化カルシウム標準液（CaO）を調製することもできる。JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.785 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（1+3）20 mL を加えて溶かし、標線まで水を加え、酸化カルシウム標準液（CaO 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、酸化カルシウム（CaO）として 0.1 μg/mL～20

μg/mL の検量線用酸化カルシウム標準液(1)を調製する。なお、この検量線で得られた測定値（CaO）は、（**4.2**）**c**）**4**）に示した換算を要しない。

備考 4. 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 K0116 に規定する ICP 発光分光分析装置。

b） **ガス**： 純度 99.5 %（体積分率）以上のアルゴンガス

（**4**） **試験操作**

（**4.1**） **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b） トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(2)。

c） 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(2)。

d） 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e） トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(3)分解する。

f） 時計皿をずらし(4)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。

g） 放冷後、塩酸（1+5）50 mL を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h） 放冷後、水で 200 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(5)。

注（**2**） 炭化及び灰化操作例： 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

（**3**） 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

（**4**） 時計皿を外してもかまわない。

（**5**） 試料溶液中のカルシウム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、塩酸（1+23）を用いて希釈する。なお、ICP-OES の測定において、マトリックスの干渉が大きい場合は 10 倍以上希釈すること。

備考 5. 有機物を含有しない肥料の場合には、（**4.1**）**b**）～**c**）の操作を実施しなくてもよい。

備考 6. （**4.1**）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。

（**4.2**） **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。

観測方向： 横方向

Ca 分析線波長： 396.847 nm

Yb 分析線波長： 328.937 nm

b） **検量線の作成**

1） 検量線用カルシウム標準液及び検量線用空試験液 10 mL を 20 mL 全量フラスコにとり、内標準液 1 mL を加えたのち標線まで塩酸(1+23)を加える。調製した溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し(6)、カルシウムとイッテルビウムのそれぞれの分析線波長における指示値の比を読み取る。

2） カルシウムの濃度と指示値の比で検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） 試料溶液の一定量(Ca として 0.005 mg～1 mg 相当量)を 100 mL 全量フラスコにとる。

2） **b**)**1**)と同様に操作して指示値の比を読み取る。

3） 検量線からカルシウム量を求め、分析試料中のカルシウム(Ca)を算出する。

4） 次の式によって石灰全量(T-CaO)を算出する。

分析試料中の石灰全量(T-CaO)(%(質量分率))
$= A \times 56.08/40.08$
$= A \times 1.399$

A: 分析試料中のカルシウム(Ca)(%(質量分率))

注(**6**) 検量線用カルシウム標準液あるいは検量線用空試験液と内標準液とを一定の体積比(10:1 等)で混合して ICP-OES にオンラインで導入してもよい。

備考 7. 汚泥肥料(14 点)、化成肥料(3 点)、牛ふん堆肥(1 点)、発酵鶏糞(1 点)、魚かす(1 点)、かに殻(1 点)、過りん酸石灰(1 点)、鉱さいけい酸質肥料(1 点)、石灰窒素(1 点)、石こう(1 点)、熔成りん肥(1 点)、ゼオライト(1 点)、バーミキュライト(1 点)、ベントナイト(1 点)、木炭(1 点)を用いて本法の分析値(y_i: 0.75 %(質量分率)～62.3 %(質量分率))とフレーム原子吸光法の分析値(x_i)を比較した結果、その相関係数(r)は 0.999 であった。

汚泥肥料及び化成肥料を用いた日を変えての繰り返し分析の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 に示す。また、この試験法の定量下限は 0.2 %(質量分率)程度と推定された。

なお、これらの結果は、試料溶液と内標準溶液を体積比 10:1 で混合し、ICP-OES の観測方向が横方向かつシーケンシャル形分光器を使用した場合のものである。

表1　石灰全量の日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数 T[1]	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] (%)
汚泥肥料	5	1.43	0.04	2.7	0.05	3.3
化成肥料	5	26.7	0.5	1.7	0.5	1.7

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） 青山恵介: ICP-OES を用いた肥料中の T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, Cd, Ni, Cr 及び Pb の分析法の開発 －8 成分一斉分析法－, 肥料研究報告, **17**, 60～74 (2024)

(5) 石灰全量試験法フローシート 肥料中の石灰全量試験法のフローシートを次に示す。

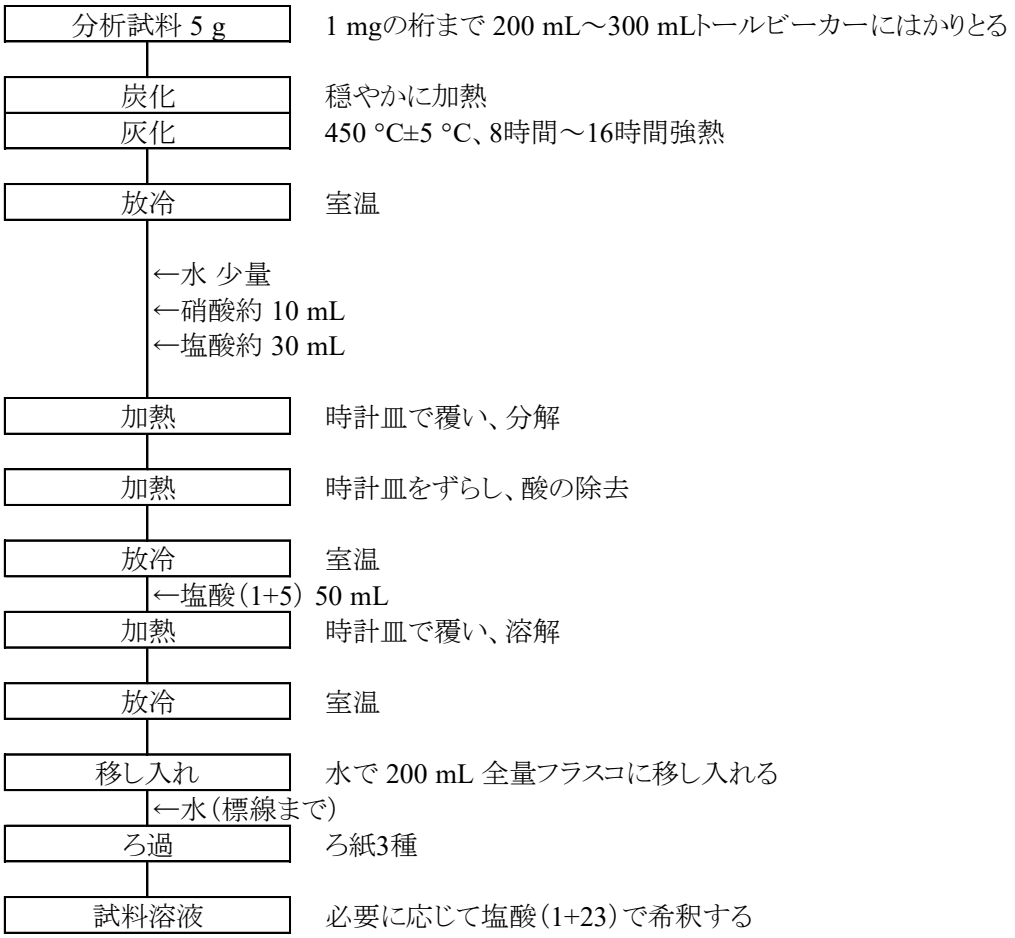


図1　肥料中の石灰全量試験法のフローシート(抽出操作)

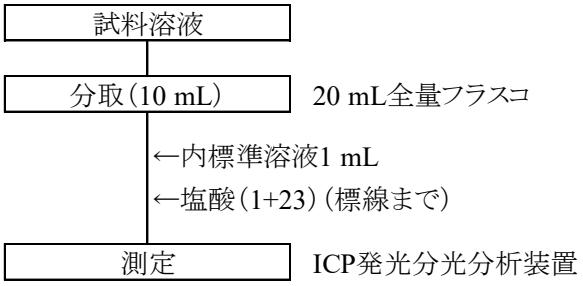


図2　肥料中の石灰全量試験法のフローシート(測定操作)

4.5.2 可溶性石灰

4.5.2.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法はアルカリ分を保証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 4.5.2.a-2017 又は S-Ca.a-1 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加え、煮沸して抽出し、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、カルシウムによる原子吸光を波長 422.7 nm で測定し、分析試料中の塩酸(1+23)可溶性石灰(可溶性石灰(S-CaO))を定量する。なお、この試験法の性能は**備考 6** 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) 干渉抑制剤溶液(2): 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(1)を 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加え、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。

c) カルシウム標準液(Ca 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 1000 μg/mL)。

d) カルシウム標準液(Ca 100 μg/mL)(1): カルシウム標準液(Ca 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。

e) 検量線用カルシウム標準液(Ca 1 μg/mL～40 μg/mL)(1): カルシウム標準液(Ca 1000 μg/mL)の 2.5 mL～20mL 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)、標線まで水を加えて検量線用カルシウム標準液(Ca 5 μg/mL～40 μg/mL)を調製する(4)。カルシウム標準液(Ca 100 μg/mL)の 5 mL、10 mL を 500 mL 全量フラスコにとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え(3)、標線まで水を加えて検量線用カルシウム標準液(Ca 1 μg/mL、2 μg/mL)を調製する(4)。

e) 検量線用空試験液(1): 干渉抑制剤溶液約 50 mL を 500 mL 全量フラスコにとり(3)、標線まで水を加える(4)。

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。

(4) 保存する場合は、カルシウムが溶出しにくい JIS R 3503 に規定するほうけい酸ガラス-1、テフロン等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (2)のカルシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 10000 μg/mL)を用いて検量線用カルシウム標準液を調製することもできる。

備考 2. (2)のカルシウム標準液(Ca)に換えて、次の方法で酸化カルシウム標準液(CaO)を調製することもできる。JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.785 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(1+3)20 mL を加えて溶かし、標線まで水を加え、酸化カルシウム標準液(CaO 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、酸化カルシウム(CaO)として 5 μg/mL～50 μg/mL の検量線用酸化カルシウム標準液(1)を調製する。なお、この検量線で得られた測定値

（CaO）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） **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**： カル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

b） **ホットプレート**： ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。

（**4**） **試験操作**

（**4.1**） **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 2 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） 塩酸（1+23）約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱し、約 5 分間煮沸する(5)。

c） 速やかに水浴中等で冷却した後、水で 250 mL～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（**5**） 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 3. 副産苦土肥料又はそれを含む肥料において、**d**）の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合は、**a**）の操作の「分析試料 2 g」を「分析試料 1 g～1.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

備考 4. **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 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

備考 5. （**4.1**）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。

（**4.2**） **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： 422.7 nm

b） **検量線の作成**

1） 検量線用カル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 422.7 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用カルシウム標準液及び検量線用空試験液のカル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（Ca として 0.1 mg～4 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） 検量線からカルシウム(Ca)量を求め、次の式によって分析試料中の可溶性石灰(S-CaO)を算出する。

分析試料中の可溶性石灰(S-CaO)(%(質量分率))
＝A×(56.08/40.08)
＝A×1.399

A: 分析試料中のカルシウム(Ca)(%(質量分率))

備考 6. 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、可溶性石灰(S-CaO)として 20 %(質量分率)及び 1 %(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.9 %及び 101.1 %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。

なお、この試験法の定量下限は、0.05 %(質量分率)程度と推定された。

表1　可溶性石灰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)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	s_R[6)] (%)[3)]	RSD_R[7)] (%)
消石灰	10(0)	65.95	0.70	1.1	2.22	3.4
熔成りん肥	10(0)	30.31	0.46	1.5	0.79	2.6
鉱さいけい酸質肥料	10(0)	29.49	0.38	1.3	0.88	3.0
配合肥料	9(1)	7.77	0.08	1.0	0.27	3.5
混合りん酸肥料	8(2)	0.823	0.04	4.6	0.05	6.6

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) 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: 石灰及びカルシウム試験法の性能調査 －フレーム原子吸光法－, 肥料研究報告, **6**, 183~192 (2013)

3) 顯谷久典, 加藤公栄: 石灰全量及び可溶性石灰の測定法の性能評価 －室間共同試験成績－, 肥料研究報告, **13**, 76~86 (2020)

(5) 可溶性石灰試験法フローシート　肥料中の可溶性石灰試験法のフローシートを次に示す。

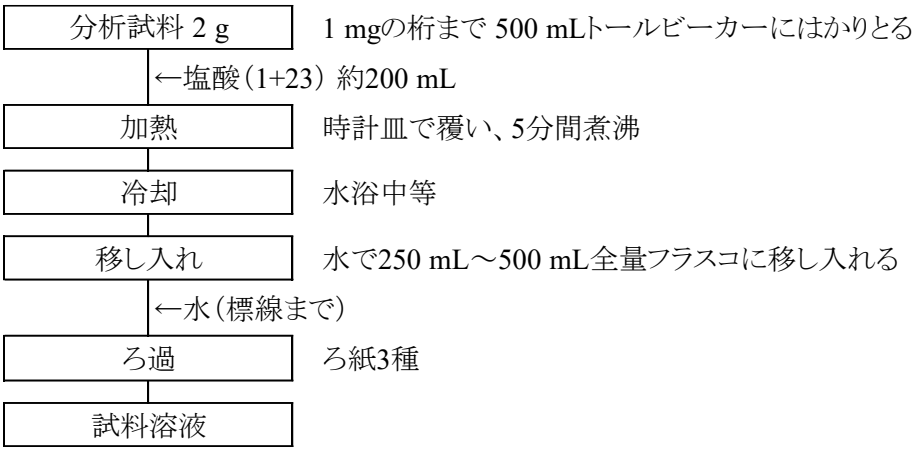


図1　肥料中の可溶性石灰試験法フローシート（抽出操作）

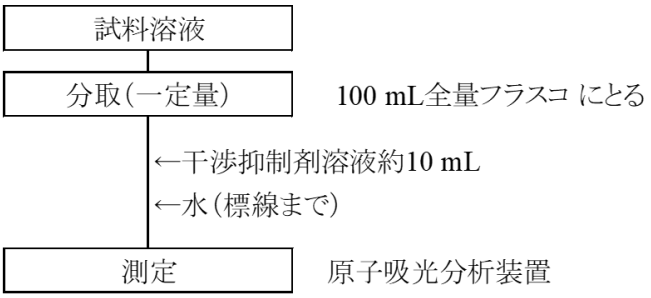


図2　肥料中の可溶性石灰試験法フローシート（測定操作）

4.5.3 く溶性石灰

4.5.3.a フレーム原子吸光法

(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 B であり、その記号は 4.5.3.a-2020 又は C-Ca.a-1 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、カルシウムによる原子吸光を波長 422.7 nm で測定し、分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性石灰(く溶性石灰(C-CaO))を定量する。なお、この試験法の性能は**備考 7** 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 152.1 g を 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加え、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) カルシウム標準液(Ca 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 1000 μg/mL)。

e) カルシウム標準液(Ca 100 μg/mL)(1): カルシウム標準液(Ca 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) 検量線用カルシウム標準液(Ca 1 μg/mL～5 μg/mL)(1): カルシウム標準液(Ca 100 μg /mL)の 5 mL～25 mL を 500 mL 全量フラスコに段階的にとり、くえん酸溶液 30 mL(2)及び干渉抑制剤約 50 mL を加え(3)、標線まで水を加える(4)。

g) 検量線用空試験液(1): くえん酸 30 mL(2)及び干渉抑制剤溶液約 50 mL を 500 mL 全量フラスコにとり(3)、標線まで水を加える(4)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 調製する容量の 6/100 容量のくえん酸溶液を加える。

(3) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

(4) 保存する場合は、カルシウムが溶出しにくい JIS R 3503 に規定するほうけい酸ガラス-1、テフロン等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (**2**)のカルシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 10000 μg/mL)を用いて検量線用カルシウム標準液を調製することもできる。

備考 2. (**2**)のカルシウム標準液(Ca)に換えて、次の方法で酸化カルシウム標準液(CaO)を調製することもできる。JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.785 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(1+3)20 mL を加えて溶かし、標線まで水を加え、酸化カルシウム標準液(CaO 1000 μg/mL)を調製する。これを全量フラスコに段階的にとり、くえん酸溶液(2)及び干渉抑制剤溶液を加え(3)、標線まで水を加え、酸化カルシウム(CaO)として 1 μg/mL～7 μg/mL の検量線用酸化カルシウム標準液(1)を調製する。なお、この検量線で得られた測定値(CaO)は、(**4.2**)**c**)**5**)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**: カル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(5)、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(**5**) 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(6)に入れる。

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

（**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：422.7 nm

b） **検量線の作成**

1） 検量線用カル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 422.7 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用カルシウム標準液及び検量線用空試験液のカル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（CaO として 0.1 mg～0.7 mg 相当量で、くえん酸溶液 6 mL 相当量以下）を 100 mL 全量フラスコにとる。

2） くえん酸溶液が 6 mL 相当量になるよう同溶液を加える。

3） 干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え(3)、標線まで水を加える。

4） **b**）**1**）と同様に操作して指示値を読み取る。

5） 検量線からカルシウム（Ca）量を求め、次の式によって分析試料中のく溶性石灰（C-CaO）を算出する。

分析試料中のく溶性石灰（C-CaO）（%（質量分率））
$= A \times (56.08/40.08)$
$= A \times 1.399$

A： 分析試料中のカルシウム（Ca）（%（質量分率））

備考 7. 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、く溶性石灰（C-CaO）として 30 %（質量分率）、1 %（質量分率）～15 %（質量分率）及び 0.2 %（質量分率）の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 99 %、101 %～98 %、96 %であった。

精度の評価のため、炭酸カルシウム及び指定配合肥料 1 銘柄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、0.2 %（質量分率）程度と推定された。

表1　く溶性石灰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] (%)[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] (%)
炭酸カルシウム	5	55.77	0.47	0.8	0.47	0.8
指定配合肥料	5	4.76	0.09	1.9	0.11	2.4

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2　く溶性石灰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] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (%)[3]	RSD_R[7] (%)
指定配合肥料	11(1)	3.14	0.07	2.3	0.09	2.7
汚泥発酵肥料	12(0)	5.82	0.07	2.4	0.14	2.4
化成肥料	12(0)	12.30	0.24	2.0	0.58	4.7
魚かす粉末	12(0)	15.60	0.25	1.6	0.51	3.2
石こう	12(0)	18.84	0.19	1.0	0.75	4.0
混合りん酸肥料	11(1)	31.89	0.40	1.3	0.60	1.9
鉱さいけい酸質肥料	11(1)	40.78	0.18	0.4	0.78	1.9

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） 五十嵐総一, 木村康晴：石灰及びカルシウム試験法の性能調査　－フレーム原子吸光法－, 肥料研究報告, **6**, 183~192 (2013)

2） 加藤まどか, 山西正将, 白井裕治:肥料中の石灰の測定法の開発, 肥料研究報告, **13**, 36~49(2020)

3） 松尾信吾, 八木啓二, 小堀拓也, 吉村英美：く溶性石灰の分析法の性能評価　－室間共同試験による妥当性確認－, 肥料研究報告, **14**, 70~78(2021)

(5) く溶性石灰試験法フローシート　肥料中のく溶性石灰試験法のフローシートを次に示す。

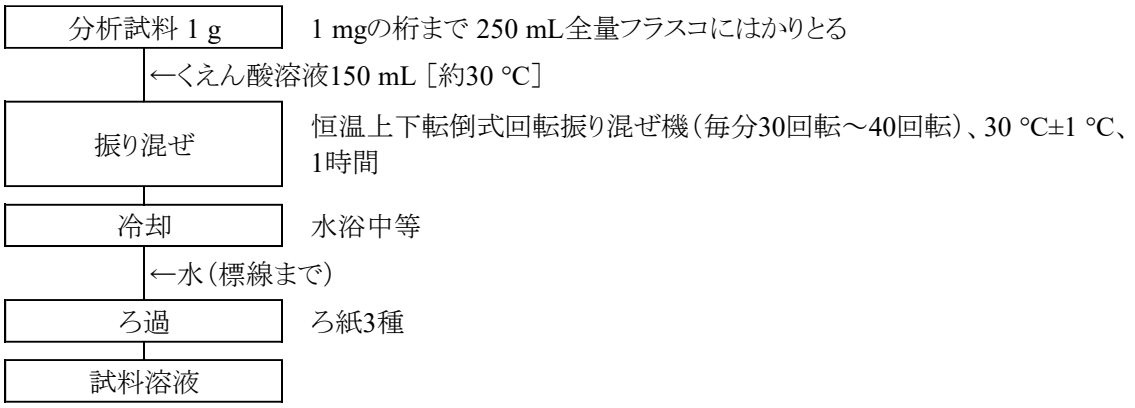


図1-1　肥料中のく溶性石灰試験法フローシート（抽出操作（4.1.1））

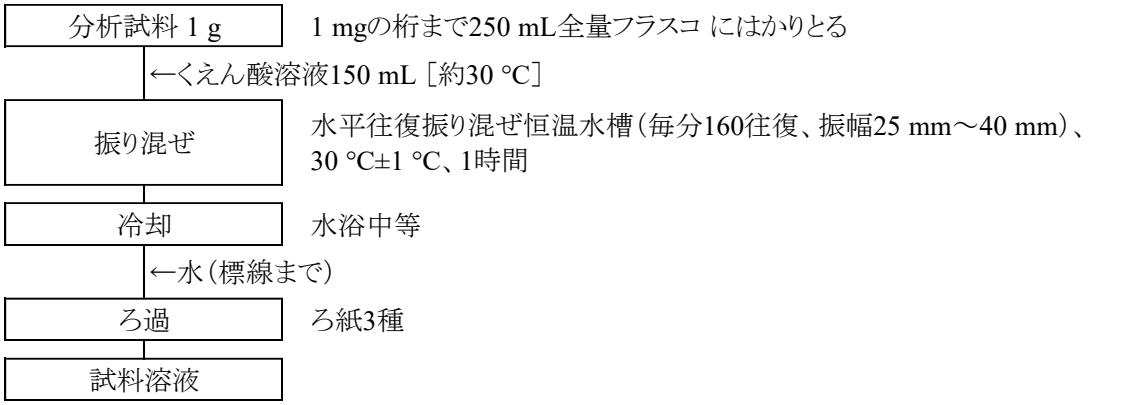


図1-2　肥料中のく溶性石灰試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

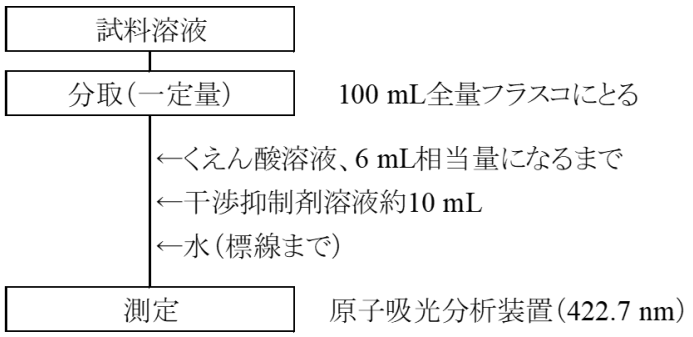


図2　肥料中のく溶性石灰試験法フローシート（測定操作）

4.5.3 く溶性石灰

4.5.3.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 4.5.3.b-2020 又は C-Ca.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、カルシウムを波長 393.366 nm で測定して分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性石灰(く溶性石灰(C-CaO))を求める。なお、この試験法の性能は**備考 9** 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) 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) カルシウム標準液(Ca 1000 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 1000 µg/mL)。

e) カルシウム標準液(Ca 100 µg/mL): カルシウム標準液(Ca 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) 検量線用カルシウム標準液(Ca 1 µg/mL～10 µg/mL)(1): カルシウム標準液(Ca 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) 検量線用カルシウム標準液(Ca 0.05 µg/mL～0.5 µg/mL)(1): 検量線用カルシウム標準液(Ca 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)**、**f)** 及び **g)** の操作で使用した塩酸(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**)のカルシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 10000 µg/mL)を用いて検量線用カルシウム標準液を調製することもできる。

備考 2. (**2**)のカルシウム標準液(Ca)に換えて、次の方法で酸化カルシウム標準液(CaO)を調製することもできる。JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.785 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(1+3)20 mL を加えて溶かし、標線まで水を加え、酸化カルシウム標準液(CaO 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、酸化カルシウム(CaO)として 0.1 µg/mL～20 µg/mL の検量線用酸化カルシウム標準液(1)を調製する。なお、この検量線で得られた測定値(CaO)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) 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） **ICP 発光分光分析装置**： JIS K0116 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

（**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. 石灰質肥料等において、（**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。

（**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： 393.366 nm

b） 検量線の作成

1） 検量線用カル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 393.366 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用カルシウム標準液及び検量線用空試験液のカル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（CaO 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） 検量線からカルシウム（Ca）量を求め、次の式により分析試料中のく溶性石灰（C-CaO）を算出する。

分析試料中のく溶性石灰（C-CaO）（%（質量分率））
＝A×（56.08/40.08）
＝A×1.399

A： 分析試料中のカルシウム（Ca）（%（質量分率））

備考 8. 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 9. 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、く溶性石灰（C-CaO）として 30 %（質量分率）、1 %（質量分率）～15 %（質量分率）及び 0.2 %（質量分率）の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 98 %、103 %～101 %、104 %であった。

精度の評価のため、炭酸カルシウム及び指定配合肥料 1 銘柄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、0.3 %（質量分率）程度と推定された。

表1　く溶性石灰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] (%)[3]	併行精度 s_r[4] (%)[3]	併行精度 RSD_r[5] (%)	併行精度 $s_{I(T)}$[6] (%)[3]	併行精度 $RSD_{I(T)}$[7] (%)
炭酸カルシウム	5	56.60	0.43	0.8	0.86	1.5
指定配合肥料	5	4.82	0.13	2.7	0.16	3.3

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） 青山恵介： ICP 発光分光分析（ICP-OES）法による液状肥料中の効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, **9**, 1~9 (2016)

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)
3） 加藤まどか, 山西正将, 白井裕治： 肥料中の石灰の測定法の開発, 肥料研究報告, **13**, 36~49 (2020)

(5) く溶性石灰試験法フローシート　肥料中のく溶性石灰試験法のフローシートを次に示す。

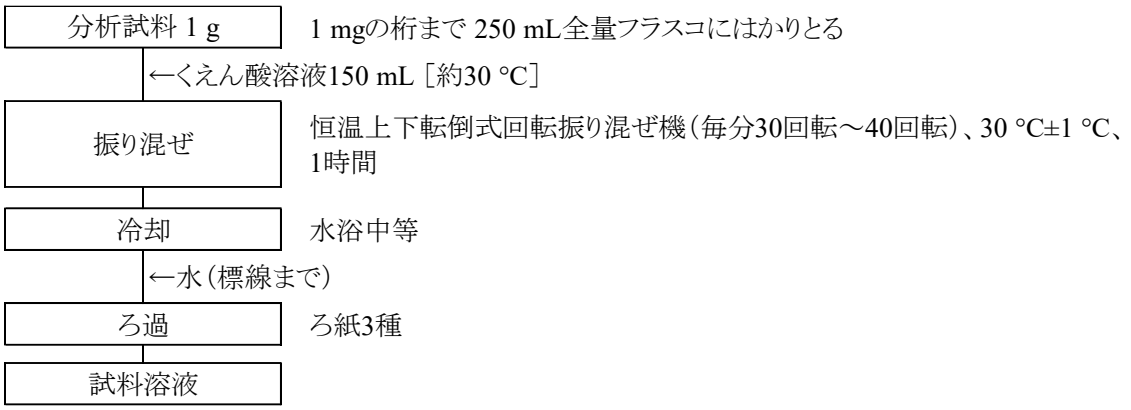


図1-1　肥料中のく溶性石灰試験法フローシート（抽出操作（4.1.1））

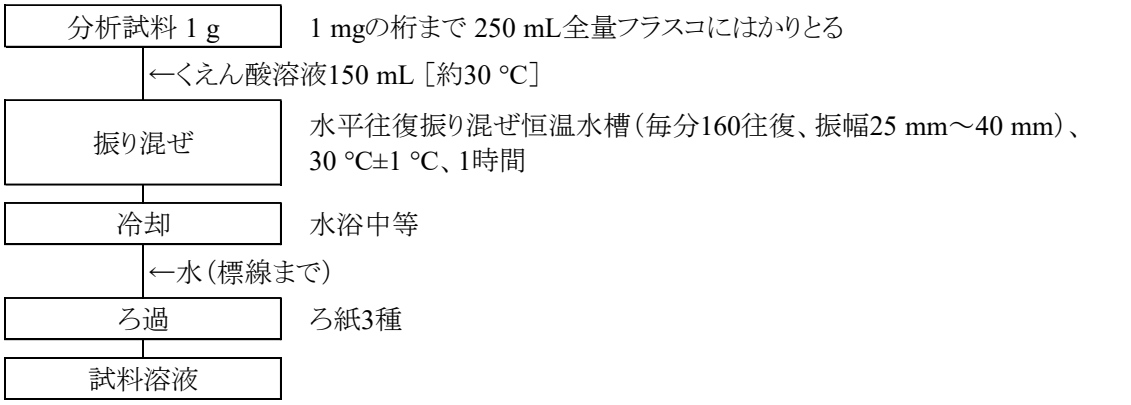


図1-2　肥料中のく溶性石灰試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

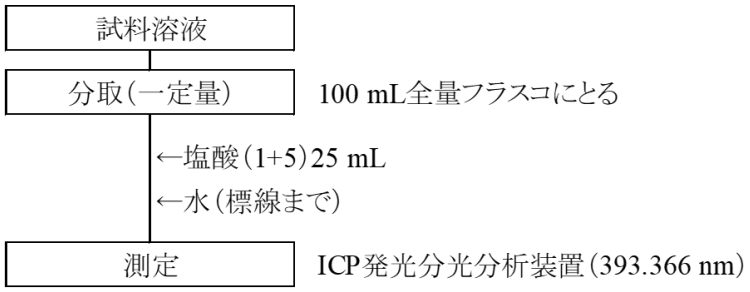


図2　肥料中のく溶性石灰試験法フローシート（測定操作）

4.5.4 水溶性石灰(カルシウム)

4.5.4.a フレーム原子吸光法

(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 B であり、その記号は 4.5.4.a-2026 又は W-Ca.a-3 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、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、カルシウムによる原子吸光を波長 422.7 nm で測定し、分析試料中の水溶性石灰(W-CaO)又は水溶性カルシウム(W-Ca)を定量する。なお、この試験法の性能は**備考 9** 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) 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、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。

c) カルシウム標準液(Ca 1000 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 1000 µg/mL)。

d) カルシウム標準液(Ca 100 µg/mL)(1): カルシウム標準液(Ca 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。

e) 検量線用カルシウム標準液(Ca 1 µg/mL～40 µg/mL)(1): カルシウム標準液(Ca 1000 µg/mL)の 2.5 mL～20 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)、標線まで水を加えて検量線用カルシウム標準液(Ca 5 µg/mL～40 µg/mL)を調製する(4)。カルシウム標準液(Ca 100 µg/mL)の 5 mL、10 mL を 500 mL 全量フラスコにとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え(3)、標線 まで水を加えて検量線用カルシウム標準液(Ca 1 µg/mL、2 µg/mL)を調製する(4)。

f) 検量線用空試験液(1): 干渉抑制剤溶液約 50 mL を 500 mL 全量フラスコにとり(3)、標線まで水を加える(4)。

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。

(4) 保存する場合は、カルシウムが溶出しにくい JIS R 3503 に規定するほうけい酸ガラス-1、テフロン等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (2)のカルシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 10000 µg/mL)を用いて検量線用カルシウム標準液を調製することもできる。

備考 2. (2)のカルシウム標準液(Ca)に換えて、次の方法で酸化カルシウム標準液(CaO)を調製することもできる。JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.785 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(1+3)20 mL を加えて溶かし、標線まで水を加え、酸化カルシウム標準液(CaO 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、酸化カルシウム(CaO)として 5 µg/mL～50 µg/mL の検量線用酸化カルシウム標準液を調製する。なお、この検量線で得られた測定値

（CaO）は、**備考 3** に示した換算を要しない。

備考 3. （**2**）のカルシウム標準液を使用して水溶性石灰（W-CaO）を算出する場合は、検量線用カルシウム標準液の濃度（Ca）又は（**4.2**）で得られた測定値（Ca）に換算係数（1.399）を乗じて分析試料中の水溶性石灰（W-CaO）を算出する。

備考 4. 備考 2 の酸化カルシウム標準液を使用して水溶性カルシウム（W-Ca）を算出する場合は、検量線用酸化カルシウム標準液の濃度（CaO）又は（**4.2**）で得られた測定値（CaO）に換算係数（0.7147）を乗じて分析試料中の水溶性カルシウム（W-Ca）を算出する。

（**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**： 500 mL 全量フラスコ又は 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） **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でバックグラウンド補正(5)機能を有するもの。

1） **光源部**： カルシウム中空陰極ランプ（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

注（**5**） 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。

（**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 1 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(6)。

備考 5. （**4.1.1.1**）**a**）の操作で、分析試料 0.5 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 6. （**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 0.5 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(6)。

注（**6**） 硫酸カルシウムが含まれる試料は、速やかにろ過する。

備考 7. （**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(7)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、更に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（**7**） 家庭園芸用肥料などでカルシウム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 8. （**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： 422.7 nm

b） **検量線の調製**

1） 検量線用カル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 422.7 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用カルシウム標準液及び検量線用空試験液のカルシウム濃度と指示値との検量線を調製する。

c） **試料の測定**

1） 試料溶液の一定量（Ca として 0.5 mg～4mg 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） 検量線からカルシウム（Ca）量を求め、分析試料中の水溶性石灰（W-CaO）又は水溶性カルシウム（W-Ca）を算出する。

備考 9. 真度の評価のため、調製試料等を用いて回収試験を実施した結果、水溶性石灰（W-CaO）として 1 %（質量分率）～30.11 %（質量分率）及び 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 98.0 %～100.4 %及び 98.1 %～101.1 %であった。

精度の評価のため、抽出操作（**4.1.1.1**）及び抽出操作（**4.1.1.2**）で硫酸カルシウム、硝酸石灰、化成肥料及び調製肥料を用いた日を変えての水溶性石灰（W-CaO）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、固形肥料で 0.08 %（質量分率）及び液状肥料で 0.04 %（質量分率）程

度と推定された。

表1 水溶性石灰の日を変えた試験成績の解析結果

抽出方法		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] (%)
上下転倒式回転振り混ぜ機	1 g-500 mL	硫酸カルシウム	5	28.08	0.06	0.2	0.28	1.0
		硝酸石灰	5	24.73	0.08	0.3	0.17	0.7
		化成肥料	5	12.43	0.02	0.2	0.07	0.6
		くえん酸カルシウム	5	0.86	0.02	2.8	0.03	3.4
	0.5 g-250 mL	硫酸カルシウム	5	28.28	0.15	0.5	0.33	1.1
		硝酸石灰	5	24.62	0.09	0.4	0.21	0.9
		化成肥料	5	12.32	0.03	0.2	0.04	0.3
		くえん酸カルシウム	5	0.87	0.03	3.1	0.03	3.8
往復垂直振り混ぜ機	1 g-500 mL	硫酸カルシウム	5	28.81	0.10	0.4	0.21	0.7
		硝酸石灰	5	25.00	0.04	0.1	0.10	0.4
		化成肥料	5	12.48	0.06	0.5	0.07	0.6
		くえん酸カルシウム	5	0.93	0.01	1.5	0.03	3.4
	0.5 g-250 mL	硫酸カルシウム	5	28.64	0.14	0.5	0.28	1.0
		硝酸石灰	5	24.83	0.19	0.8	0.38	1.5
		化成肥料	5	12.45	0.04	0.4	0.13	1.0
		くえん酸カルシウム	5	0.90	0.02	2.0	0.03	3.0

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2 水溶性カルシウ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] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (%)[3]	RSD_R[7] (%)
化成肥料A	10(1)	2.04	0.032	1.6	0.084	4.1
家庭園芸用複合肥料	9(2)	2.99	0.033	1.1	0.091	3.0
化成肥料B	11(0)	12.77	0.086	0.7	0.29	2.2
過りん酸石灰	11(0)	15.41	0.084	0.5	0.65	4.2
硫酸カルシウム	9(1)	29.25	0.27	0.9	0.71	2.4

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） 五十嵐総一, 木村康晴: 石灰及びカルシウム試験法の性能調査 －フレーム原子吸光法－, 肥料研究報告, **6**, 183~192 (2013)

2） 沼嵜佳奈子, 惠智正宏, 阿部 進: 固形肥料中の水溶性石灰の分析法の開発 －単一試験室による妥当性確認－, 肥料研究報告, **17**, 1~18 (2024)

3） 佐久間健太, 松尾信吾: 固形肥料中の水溶性石灰の分析法の開発 －室間共同試験による妥当性確認－, 肥料研究報告, **19**, 56~64 (2026)

(5) 水溶性石灰(カルシウム)試験法フローシート　水溶性石灰(カルシウム)試験法のフローシートを次に示す。

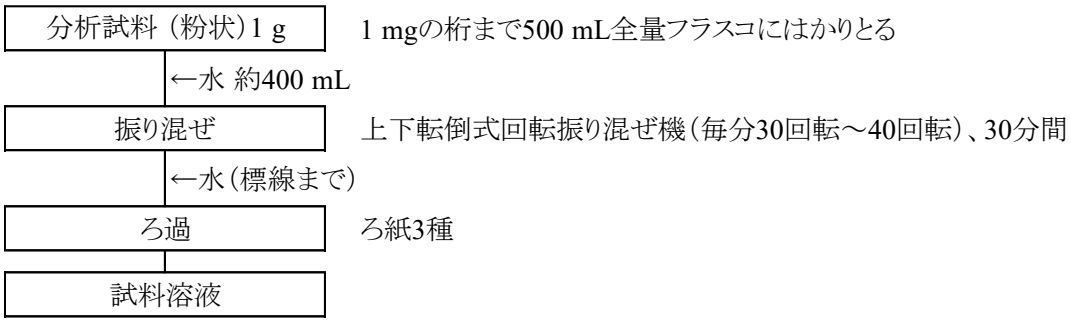


図1-1　肥料中の水溶性石灰(カルシウム)試験法フローシート (抽出操作(4.1.1.1))

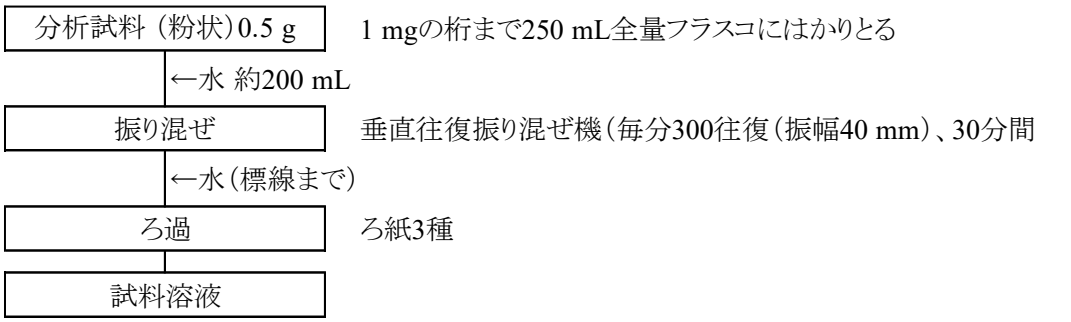


図1-2　肥料中の水溶性石灰(カルシウム)試験法フローシート (抽出操作(4.1.1.2))

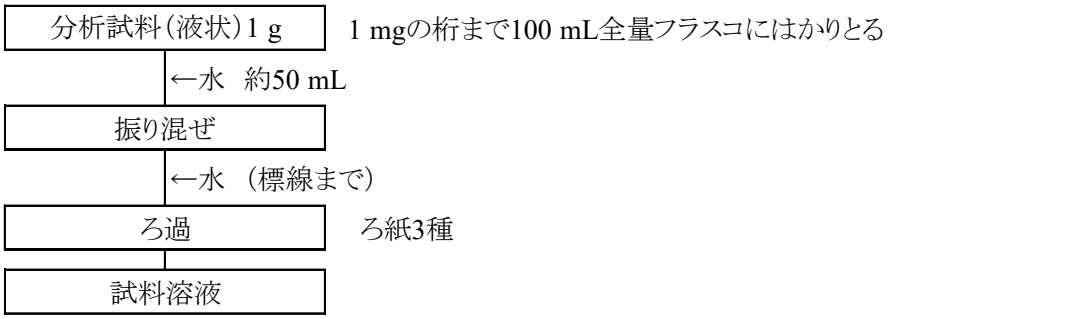


図1-3　液状肥料中の水溶性石灰(カルシウム)試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

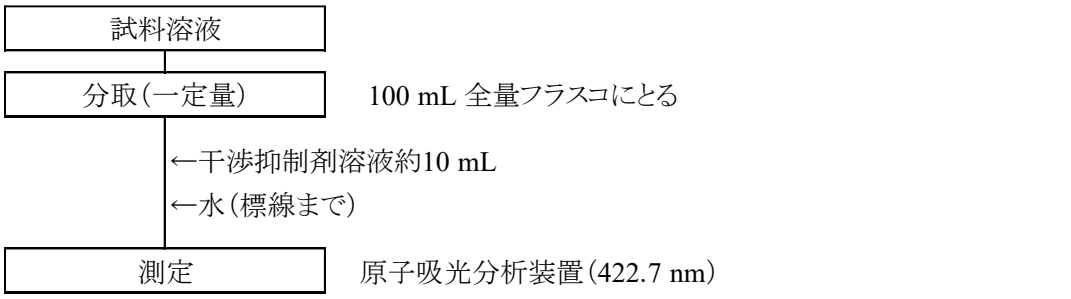


図2　肥料中の水溶性石灰(カルシウム)試験法フローシート (測定操作)

4.5.4 水溶性石灰

4.5.4.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は液状複合肥料、液体微量要素複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.5.3.b-2017 又は W-Ca.b-1 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、カルシウムを波長 393.366 nm 等で測定して水溶性カルシウム(W-Ca)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 6** 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) カルシウム標準液(Ca 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 1000 μg/mL)。

d) カルシウム標準液(Ca 100 μg/mL)(1): カルシウム標準液(Ca 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) 検量線用カルシウム標準液(Ca 1 μg/mL～20 μg/mL)(1): カルシウム標準液(Ca 100 μg/mL)の 1 mL～20 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) 検量線用カルシウム標準液(Ca 0.1 μg/mL～1 μg/mL)(1): 検量線用カルシウム標準液(Ca 10 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): **d)**、**e)**及び**f)**の操作で使用した塩酸(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**)のカルシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 10000 μg/mL)を用いて検量線用カルシウム標準液を調製することもできる。

備考 2. (**2**)のカルシウム標準液(Ca)に換えて、次の方法で酸化カルシウム標準液(CaO)を調製することもできる。JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.785 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(1+3)20 mL を加えて溶かし、標線まで水を加え、酸化カルシウム標準液(CaO 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、酸化カルシウム(CaO)として 0.20 μg/mL～25 μg/mL の検量線用酸化カルシウム標準液(1)を調製する。なお、この検量線で得られた測定値(CaO)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 K0116 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

(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[(2)]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、更に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(2) 家庭園芸用肥料などでカルシウム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 4. (**4.1**)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。

(4.2) 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: 393.366 nm 又は 317.933 nm[(3)]

b) 検量線の作成

1) 検量線用カル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) 検量線用カルシウム標準液及び検量線用空試験液のカル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(Ca として 0.01 mg～2 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) 検量線からカルシウム(Ca)量を求め、次の式により分析試料中の水溶性石灰(W-CaO)を算出する。

分析試料中の水溶性石灰(W-CaO)(%(質量分率))
$= A \times (56.08/40.08)$
$= A \times 1.399$

A: 分析試料中のカルシウム(Ca)(%(質量分率))

注(3) 317.933 nm を用いることもできる。ただし、393.366 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 5. 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 6. 真度の評価のため、液状肥料(12 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i: 0.095 %(質量分率)～10.93 %(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=0.005+0.978x であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。また、液状複合肥料 1 銘柄及び家庭園芸用

複合肥料 1 銘柄を用いて、添加回収試験を行った結果、0.01 %(質量分率)及び 0.1 %(質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 105.9 %及び 106.4 %であった。

精度の評価のため、液状複合肥料及び家庭園芸用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 0.0005 %(質量分率)程度と推定された。

表1　水溶性カルシウム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]	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] (%)
液状複合肥料	7	2.14	0.02	0.7	0.05	2.1
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.103	0.001	0.9	0.001	1.0

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2　水溶性カルシウ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

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] (%)
393.366	調製試料(液状)1	9(2)	0.248	0.003	1.3	0.012	4.9
	調製試料(液状)2	9(1)	1.74	0.02	1.2	0.04	2.0
	調製試料(液状)3	8(2)	1.02	0.01	0.9	0.02	2.4
	調製試料(液状)4	8(2)	0.0540	0.0007	1.3	0.0034	6.4
	調製試料(液状)5	8(2)	0.0508	0.0005	1.0	0.0014	2.8
317.933	調製試料(液状)1	10(2)	0.246	0.003	1.3	0.011	4.5
	調製試料(液状)2	10(1)	1.75	0.01	0.7	0.04	2.1
	調製試料(液状)3	10(1)	1.03	0.02	1.5	0.03	2.5
	調製試料(液状)4	9(2)	0.0553	0.0006	1.0	0.0047	8.6
	調製試料(液状)5	11(0)	0.0551	0.0010	1.9	0.0076	13.9

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効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, **9**, 1~9 (2016)

2) 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) 水溶性カルシウム試験法フローシート　液状肥料中の水溶性カルシウム試験法のフローシートを次に示す。

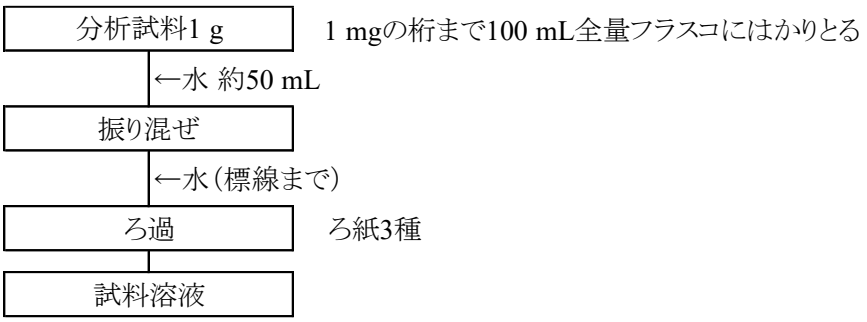


図1　肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート（抽出操作）

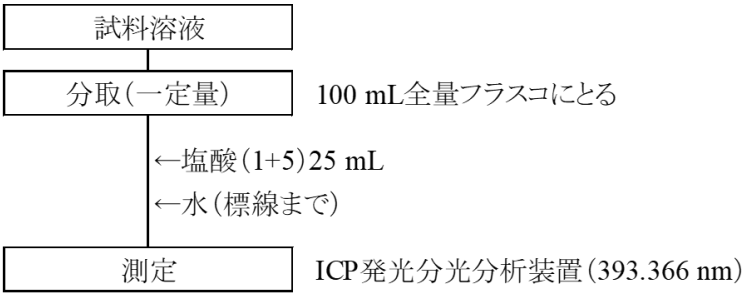


図2　肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート（測定操作）

4.5.5 アルカリ分

4.5.5.a エチレンジアミン四酢酸塩法

(1) 概要

この試験法はアルカリ分を保証する肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.5.4.a-2017 又は AL.a-1 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加え、煮沸して抽出し、2,2',2''-ニトリロトリエタノール及びシアン化カリウム溶液でマスキングし、0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液を加え、0.01 mol/L マグネシウム標準液でキレート滴定し、分析試料中のアルカリ分(AL)を求める。又は、マスキングした後、0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液でキレート滴定し、分析試料中のアルカリ分(AL)を求める。

(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) 水酸化ナトリウム: JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) アスコルビン酸: JIS K 9502 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) 2,2',2''-ニトリロトリエタノール: JIS K 8663 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

e) アセトン: JIS K 8034 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

f) アンモニア水: JIS K 8085 に規定する特級(NH_3 28 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

g) 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液: JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 3.72 g を水に溶かして 1000 mL とする。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の亜鉛を塩酸(1+3)、水、JIS K 8101 に規定するエタノール(99.5)、JIS K 8103 に規定するジエチルエーテルで順次洗い、直ちにデシケーター中に 2 kPa 以下で約 12 時間放置して乾燥した後、約 0.65 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、1000 mL 全量フラスコに入れ、塩酸約 10 mL を加えて溶かした後、標線まで水を加える。この液 25 mL を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、水約 15 mL 及び塩化アンモニウム緩衝液約 5 mL を加え、エリオクロムブラック T 溶液を指示薬として、0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液で溶液の色が青色になるまで滴定する。次の式によって 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクターを算出する。

0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクター(f_1)

$= W_1 \times (A/100) \times (1/65.38) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$

$= W_1 \times A \times (1/65.38) \times (0.25/V_3)$

W: 採取した亜鉛の質量(g)

A: 亜鉛の純度(%(質量分率))

V_1: 分取した亜鉛溶液の容量(25 mL)

V_2: 亜鉛溶液の定容量(1000 mL)

V_3: 滴定に要した 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の容量(mL)

C_1: 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の設定濃度(0.01 mol/L)

h) 0.01 mol/L マグネシウム標準液: JIS K 8875 に規定するマグネシウム 0.24 g を 1000 mL ビーカーにとり、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、水適量を加え、メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)を指示薬としてアンモニ

ア水（1+3）で溶液の色が黄色になるまで中和した後、水を加えて 1000 mL とする。

標定： 0.01 mol/L マグネシウム標準液 25 mL を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、水 15 mL 及び塩化アンモニウム緩衝液 5 mL を加え、エリオクロムブラック T 溶液を指示薬として、0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液で溶液の色が青色になるまで滴定する。次の式によって 0.01 mol/L マグネシウム標準液のファクターを算出する。

0.01 mol/L マグネシウム標準液のファクター（f_2）
$= (C_1 \times f_1 \times V_4) \times (1/V_5) \times (1/C_2)$
$= (f_1 \times V_4) \times (1/V_5)$

C_1： 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の設定濃度（0.01 mol/L）
C_2： 0.01 mol/L マグネシウム標準液の設定濃度（0.01 mol/L）
f_1： 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクター
V_4： 滴定に要した 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の容量（mL）
V_5： 分取した 0.01 mol/L マグネシウム標準液の容量（mL）

i） 塩化アンモニウム溶液： JIS K 8116 に規定する塩化アンモニウム 70 g 及びアンモニア水 570 mL を水に溶かして 1000 mL とする。

j） 2-アミノエタノール溶液： JIS K 8109 に規定する 2-アミノエタノール 150 mL に水 400 mL を加え、これに塩酸を徐々に加え、pH を 10.6 とする。

k） シアン化カリウム溶液： JIS K 8443 に規定するシアン化カリウム 100 g を水に溶かして 1000 mL とする。

l） エリオクロムブラック T 溶液： JIS K 8736 に規定するエリオクロムブラック T 0.5 g 及び JIS K 8201 に規定する塩化ヒドロキシルアンモニウム 4.5 g をメタノール－水（95+5）に溶かして 100 mL とする。

m） メチルレッド溶液（0.1 g/100 mL）： JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール（95）100 mL に溶かす。

n） メタノール： JIS K 8891 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

o） 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。

注（1） 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. （**2**）**g**）の 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム溶液を用いることもできる。

（3） 装置 装置は、次のとおりとする。

a） ホットプレート： ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。

（4） 試験操作

（4.1） 抽出 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 2 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） 塩酸（1+23）約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱し、約 5 分間煮沸する(2)。

c） 速やかに水浴中等で冷却した後、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる。

d） 速やかに標線まで水を加える(3)。

e） ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注（**2**） 分析試料がトールビーカーの底部に固結しないように注意する。

（**3**） マンガンを多量に含む場合は**備考 5** の操作を実施する。

備考 2. 副産苦土肥料等において、**d**）の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合は、**a**）の操作の「分析試料 2 g」を「分析試料 1 g～1.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

備考 3. **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 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

備考 4. （**4.1**）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。

備考 5. （**4.1**）**e**）のろ液の一定量を 200 mL トールビーカーにとり、指示薬としてメチルレッド溶液 1 滴を加え、溶液の色が紫みの赤色からうすい黄赤色になるまで JIS K 8085 に規定するアンモニア水（28 %（質量分率））を滴加する。ペルオキソ二硫酸アンモニウム水溶液（20 g/100 mL）20 mL を加えて煮沸する(4)。速やかに水で 100 mL～200 mL 全量フラスコに移し入れ、速やかに冷却した後、標線まで水を加える。ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注（**4**） マンガンの酸化物等の沈殿が生成する。

（**4.2**） **測定** 測定は、次のとおり行う。なお、滴定による測定操作の二例を次に示す。

（**4.2.1**） **測定（A）**： マグネシウム標準液（0.01 mol/L）で滴定する方法

a） 試料溶液の一定量（CaO+MgO として 5 mg～20 mg 相当量）を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとる。

b） 水適量を加え、指示薬としてメチルレッド溶液 1 滴を加え、溶液の色が黄色になるまで水酸化ナトリウム溶液（5 g/100 mL）を滴加して中和する。

c） アスコルビン酸 0.1 g、2,2',2"-ニトリロトリエタノール－水（1+3）1 mL～10 mL 及びシアン化カリウム溶液 1 mL～10 mL(5)を加える。

d） 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の一定量を加える(6)。

e） 塩化アンモニウム溶液又は 2-アミノエタノール溶液 20 mL を加える。

f） エリオクロムブラック T 溶液数滴を加え、0.01 mol/L マグネシウム標準液で溶液の色が赤色になるまで滴定する。

g） 次の式によって分析試料中のアルカリ分（AL）量を算出する。

分析試料中のアルカリ分（AL）（%（質量分率））

$$=((C_1\times f_1\times V_6/1000)-(C_2\times f_2\times V_7/1000))\times(56.08/W_2)\times(V_8/V_9)\times 100$$

$$=((f_1\times V_6)-(f_2\times V_7))\times(56.08/W_2)\times(V_8/V_9)\times(1/1000)$$

C_1： 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の設定濃度（0.01 mol/L）

C_2: 0.01 mol/L マグネシウム標準液の設定濃度(0.01 mol/L)
f_1: 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクター
f_2: 0.01 mol/L マグネシウム標準液のファクター
V_6: 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の添加容量(mL)
V_7: 滴定に要した 0.01 mol/L マグネシウム標準液の容量(mL)
V_8: (**4.1**)**d**)における試料溶液の定容量(mL)
V_9: (**4.2.1**)**a**)において滴定に供した試料溶液の分取量(mL)
W_2: 分析試料の質量(g)

注(**5**) マンガンが存在する場合は、「シアン化カリウム溶液 1 mL～10 mL」を「シアン化カリウム 1 g～5 g」に変える。

(**6**) CaO 1 mg につきエチレンジアミン四酢酸塩標準液(0.01 mol/L)1.8 mL を必要とするので、過剰量を添加する。

(**4.2.2**) **測定(B)**: エチレンジアミン四酢酸塩標準液(0.01 mol/L)で滴定する方法

a) 試料溶液の一定量(CaO+MgO として 5 mg～20 mg 相当量)を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとる。

b) 水適量及びくえん酸溶液 5 mL[7]を加え、指示薬としてメチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)1 滴を加え、溶液の色が黄色になるまで水酸化ナトリウム溶液(5 g/100 mL)を滴加して中和する。

c) アスコルビン酸 0.1 g、2,2',2''-ニトリロトリエタノール－水(1+3)1 mL～10 mL 及びシアン化カリウム溶液 1 mL～10 mL[5]を加える。

d) 塩化アンモニウム溶液又は 2-アミノエタノール溶液 20 mL を加える。

e) エリオクロムブラック T 溶液数滴を加え、直ちに 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液で溶液の色が青緑色になるまで滴定する。

f) 次の式によって分析試料中のアルカリ分(AL)量を算出する。

分析試料中のアルカリ分(AL)(%(質量分率))
$= (C_1 \times f_1 \times V_{10}/1000) \times (56.08/W_3) \times (V_{11}/V_{12}) \times 100$
$= (f_1 \times V_{10}) \times (56.08/W_3) \times (V_{11}/V_{12}) \times (1/1000)$

C_1: 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の設定濃度(0.01 mol/L)
f_1: 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクター
V_{10}: 滴定に要した 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の容量(mL)
V_{11}: (**4.1**)**d**)における試料溶液の定容量(mL)
V_{12}: (**4.2.2**)**a**)において滴定に供した試料溶液の分取量(mL)
W_3: 分析試料の質量(g)

注(**7**) 試料溶液にりん酸塩、けい酸塩等を含まない場合はくえん酸溶液を加えなくてもよい。

備考 6. シアン化カリウム及びそれを含む溶液は安全データシート(SDS)に従って十分に注意して作業すること。また、毒物及び劇物取締法等の関係法令を遵守すること。

毒物及び劇物取締法廃棄の基準(参考): 水酸化ナトリウムの水溶液を加えて pH 11 以上のアルカリ性にして、酸化剤(次亜塩素酸ナトリウム、さらし粉)の水溶液を加えて酸化分解処理する。CN 成分を分解した後、硫酸で中和し、多量の水で希釈してから廃棄する。CN 成分の分解にはアルカリ性で充分に時間をかける。

参考文献

1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.162~164, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) アルカリ分試験法フローシート 肥料中のアルカリ分試験法のフローシートを次に示す。

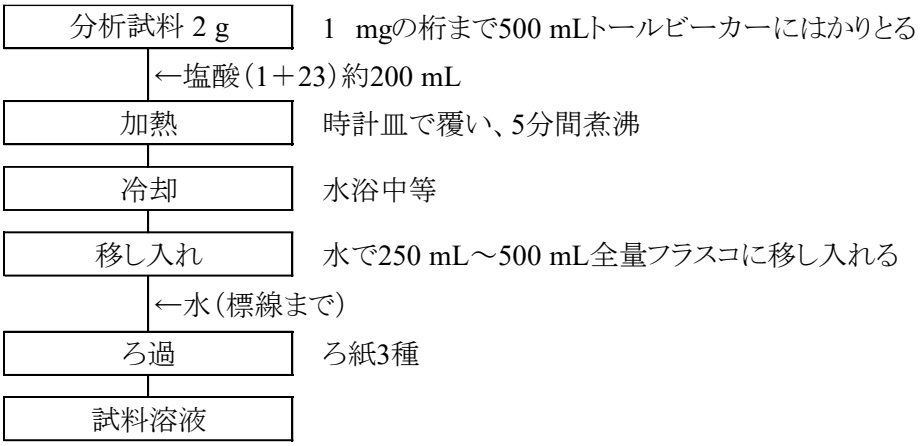


図1 肥料中のアルカリ分試験法フローシート (抽出操作)

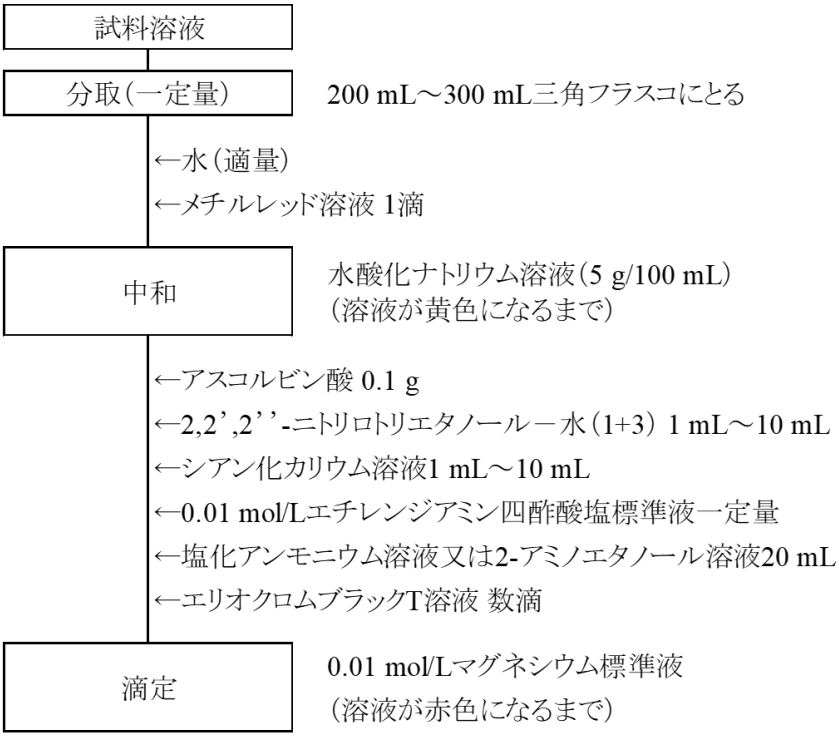


図2-1 肥料中のアルカリ分試験法フローシート (測定操作(4.2.1)(A))

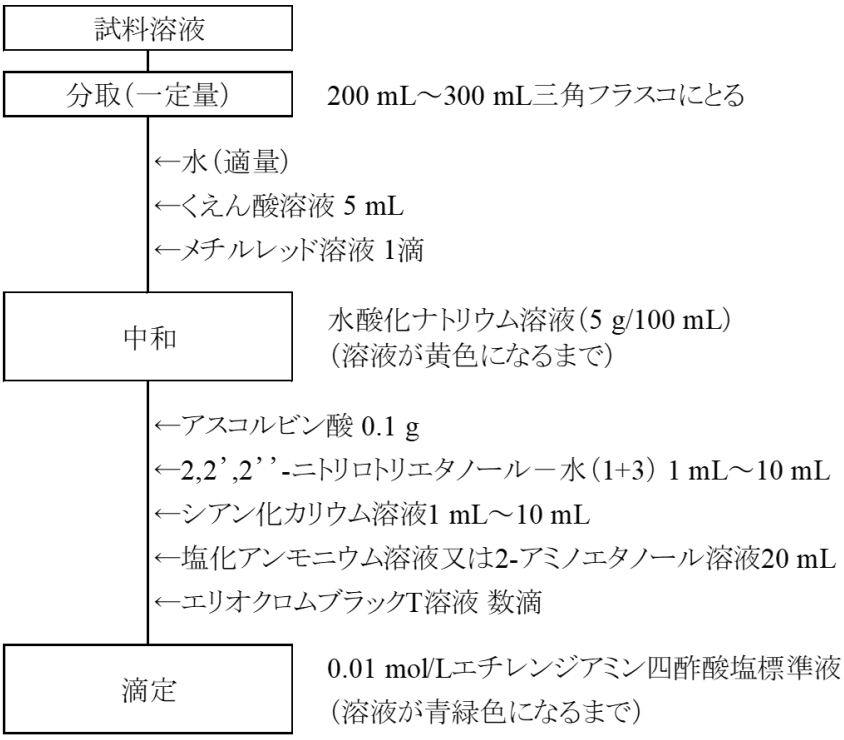


図2-2　肥料中のアルカリ分試験法フローシート （測定操作（4.2.2）(B)）

4.5.5 アルカリ分

4.5.5.b 可溶性石灰及び可溶性苦土による算出

(1) 概要

この試験法はアルカリ分(AL)を保証する肥料に適用することができる。この試験法の分類は Type A(Def-C)であり、その記号は 4.5.4.b-2017 又は AL.b-1 とする。

4.6.2 で求めた可溶性苦土(S-MgO)に係数(1.391)を乗じ、**4.5.2** で求めた可溶性石灰(S-CaO)に加えて分析試料中のアルカリ分(AL)を算出する。

(2) アルカリ分の計算

a) 次の式によって分析用試料中のアルカリ分(AL)を算出する。

分析用試料中のアルカリ分(AL)(%(質量分率))
＝(S-CaO)＋1.391×(S-MgO)

S-CaO: **4.5.2** で求めた分析試料中の可溶性石灰(%(質量分率))(1)
S-MgO: **4.6.2** で求めた分析試料中の可溶性苦土(%(質量分率))(1)

注(1) S-CaO 及び S-MgO は数値の丸めを実施しない生データを用いる。

4.6 苦土

4.6.1 苦土全量

4.6.1.a フレーム原子吸光法

(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 B であり、その記号は 4.6.1.a-2021 又は T-Mg.a-2 とする。

分析試料を灰化－塩酸煮沸又は王水分解で前処理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、分析試料中の苦土全量(T-MgO)を定量する。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 8** を参照すること。また、この試験法の性能は**備考 9** 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: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) 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。

e) 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)。

f) 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。

g) 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。

h) 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。

備考 3. (**4.1.2**)**h**)の操作で得られた試料溶液をカドミウム、ニッケル、クロム又は鉛の測定に供する場合、(**2**)

の塩酸及び硝酸は有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬を用いる。

(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。

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

b) 電気炉: 450 °C±5 °C 又は 550 °C±5 °C に調節できるもの。

c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °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 250 °C にできるようにしたもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 灰化ー塩酸煮沸

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(4)。

c) 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる(4)。

d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、塩酸約 10 mL を徐々に加え、更に水を加えて約 20 mL とする。

e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱し、約 5 分間煮沸する。

f) 放冷後、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる。

g) 標線まで水を加える。

h) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(4) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 550 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

備考 4. 有機物を含有しない肥料の場合には、(**4.1.1**)**b**)～**c**)の操作を実施しなくてもよい。

備考 5. (**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) 灰化ー王水分解

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(5)。

c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(5)。

d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(6)分解する。

f) 時計皿をずらし(7)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。

g) 放冷後、塩酸(1+5)25 mL～50 mL(8)を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h) 放冷後、水で 100 mL～200 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。

注(**5**) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(**6**) 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

(**7**) 時計皿を外してもかまわない。

(**8**) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、h)の操作で 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 6. 有機物を含有しない肥料の場合には、(**4.1.2**)**b**)～**c**)の操作を実施しなくてもよい。

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** 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苦土全量(T-MgO)を算出する。

分析試料中の苦土全量(T-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 8. 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 として 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 9. 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、苦土全量（T-MgO）として 5 %（質量分率）、1 %（質量分率）及び 0.2 %（質量分率）の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 102.4 %、101.7 %及び 103.0 %であった。

精度の評価のため、豚ぷん堆肥及び汚泥発酵肥料及び鶏ふん燃焼灰各 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、0.2 %（質量分率）程度と推定された。

表1　苦土全量の日を変えた試験[1)]成績の解析結果

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)] (%)
豚ぷん堆肥	5	3.14	0.03	1.1	0.05	1.5
汚泥発酵肥料	5	0.84	0.01	1.2	0.01	1.3
鶏ふん燃焼灰	5	3.99	0.03	0.8	0.03	0.8

1） 測定波長285.2 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2　苦土全量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	化成肥料	8 (2)	3.58	0.02	0.6	0.07	2.0
	家畜及び家きんのふん	10(0)	2.66	0.04	1.5	0.13	5.0
	たい肥	9(1)	1.63	0.02	1.4	0.10	6.2
	汚泥発酵肥料	8(2)	0.65	0.01	0.9	0.01	1.9
	バーク堆肥	10(0)	0.32	0.01	2.7	0.02	5.7
202.5	副産肥料	9(1)	3.95	0.02	0.6	0.06	1.4
	化成肥料1	10(0)	2.12	0.03	1.4	0.06	2.7
	堆肥（鶏ふん）	9(1)	1.45	0.01	0.7	0.02	1.7
	汚泥肥料	9(1)	1.06	0.01	0.6	0.02	1.9
	バーク堆肥	10(0)	0.48	0.02	3.5	0.02	4.4

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） 平田絵理香, 添田英雄, 吉村英美, 八木啓二: 堆肥及び汚泥肥料等に含まれる苦土全量の測定 －フレーム原子吸光法の適用－, 肥料研究報告, **11**, 29~38 (2018)

2） 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)
3） 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)

（**5**） **苦土全量試験法フローシート** 肥料中の苦土全量試験法のフローシートを次に示す。

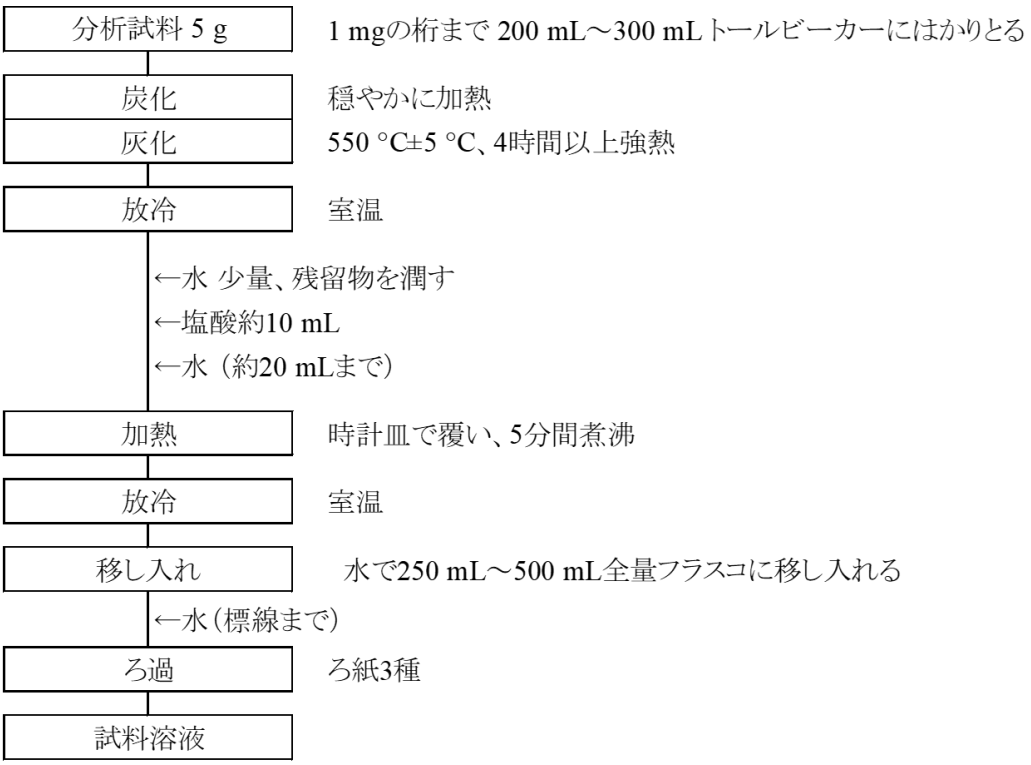


図1-1　肥料中の苦土全量試験法フローシート（灰化－塩酸煮沸操作（4.1.1））

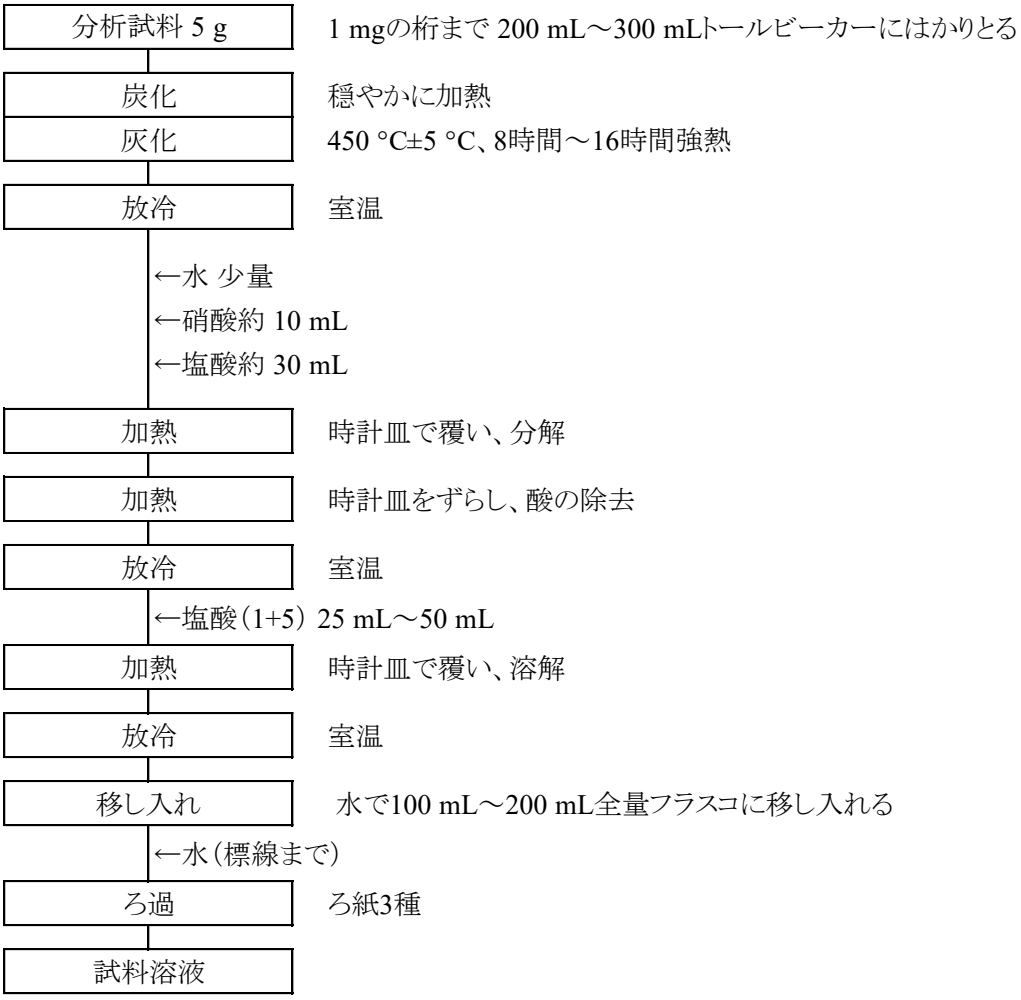


図1-2　苦土全量試験法フローシート（灰化－王水分解操作(4.1.2)）

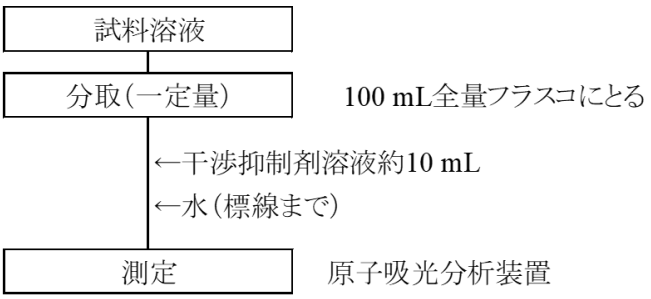


図2　苦土全量試験法フローシート（測定操作）

4.6.1 苦土全量

4.6.1.b ICP 発光分光分析法（内標準法）

（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. 6.1.b-2024 又は T-Mg.b-1 とする。

分析試料を灰化－王水分解で前処理し、ICP 発光分光分析装置（ICP-OES）に導入し、マグネシウム（279.553 nm）及び内標準（イッテルビウム（328.937 nm））のそれぞれの波長における指示値を測定し、内標準法を用いて分析試料中のマグネシウム濃度（Mg）を求め、苦土全量（T-MgO）を算出する。なお、この試験法の性能は**備考 7** 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 A4 の水。

b） 硝酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c） 塩酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d） イッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルなイッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）、又はこれと同等な高純度イッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）。

e） 内標準用イッテルビウム標準液（Yb 10 μg/mL）(1)： イッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）の 1 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸（1+5）25 mL を加え、標線まで水を加える。

f） 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）。

g） 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）を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで塩酸（1+23）を加える。

h） 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。

i） 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。

j） 検量線用空試験液(1)： **i**）の操作で使用した塩酸（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. イッテルビウム標準液（Yb 10 μg/mL）を調製する際に金標準液（Au 1000 μg/mL）1 mL を加えて混合した溶液（Yb 及び Au 各 10 μg/mL）を用いてもよい。

備考 2. マグネシウム標準液（Mg 100 μg/mL）に換えて、混合標準液（XSTC-22、Al、B、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Sb、Si、Ti、V 及び Zn を各 100 μg/mL 含有、SPEX 社製）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 3. （**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**）**3**）に示した換算を要しない。

備考 4. 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 K0116 に規定する ICP 発光分光分析装置。

b） **ガス**： 純度 99.5 %（体積分率）以上のアルゴンガス

（**4**） **試験操作**

（**4.1**） **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b） トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(2)。

c） 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(2)。

d） 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e） トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(3)分解する。

f） 時計皿をずらし(4)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。

g） 放冷後、塩酸（1+5）50 mL を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h） 放冷後、水で 200 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(5)。

注（**2**） 炭化及び灰化操作例： 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

（**3**） 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

（**4**） 時計皿を外してもかまわない。

（**5**） 試料溶液中のマグネシウム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、塩酸（1+23）を用いて希釈する。なお、ICP-OES の測定において、マトリックスの干渉が大きい場合は 10 倍以上希釈すること。

備考 5. 有機物を含有しない肥料の場合には、（**4.1**）**b**）～**c**）の操作を実施しなくてもよい。

備考 6. （**4.1**）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。

（**4.2**） **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。

観測方向： 横方向

Mg 分析線波長： 279.553 nm

Yb 分析線波長： 328.937 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 10 mL を 20 mL 全量フラスコにとり、内標準液 1

mL を加えた後標線まで塩酸(1+23)を加える。調製した溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し(5)、マグネシウムとイッテルビウムのそれぞれの分析線波長における指示値の比を読み取る。

2) マグネシウムの濃度と指示値の比で検量線を作成する。

c) **試料の測定**

1) **b**)**1**)と同様に操作して指示値の比を読み取る。

2) 検量線からマグネシウム濃度を求め、分析試料中のマグネシウム(Mg)を算出する。

3) 次の式によって苦土全量(T-MgO)を算出する。

分析試料中の苦土全量(T-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))

注(**5**) 検量線用マグネシウム標準液あるいは検量線用空試験液と内標準液とを一定の体積比(10:1 等)で混合して ICP-OES にオンラインで導入してもよい。

備考 7. 汚泥肥料(15 点)、化成肥料(3 点)、牛ふん堆肥(1 点)、発酵鶏糞(1 点)、魚かす(1 点)、かに殻(1 点)、過りん酸石灰(1 点)、鉱さいけい酸質肥料(1 点)、石灰窒素(1 点)、熔成りん肥(1 点)、ゼオライト(1 点)、バーミキュライト(1 点)、ベントナイト(1 点)、木炭(1 点)を用いて本法の分析値(y_i: 0.08 %(質量分率)～12.9 %(質量分率))とフレーム原子吸光法の分析値(x_i)を比較した結果、その相関係数(r)は 1.000 であった。

汚泥肥料及び化成肥料を用いた日を変えての繰り返し分析の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 に示す。また、この試験法の定量下限は 0.02 %(質量分率)程度と推定された。

なお、これらの結果は、試料溶液と内標準溶液を体積比 10:1 で混合し、ICP-OES の観測方向が横方向かつシーケンシャル形分光器を使用した場合のものである。

表1　苦土全量の日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数 T [1]	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] (%)
汚泥肥料	5	0.35	0.01	3.4	0.02	5.8
化成肥料	5	6.01	0.07	1.1	0.17	2.8

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) 青山恵介: ICP-OES を用いた肥料中の T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, Cd, Ni, Cr 及び Pb の分析法の開

発　－8 成分一斉分析法－, 肥料研究報告, **17**, 60～74 (2024)

（5） 苦土全量試験法フローシート 肥料中の苦土全量試験法のフローシートを次に示す。

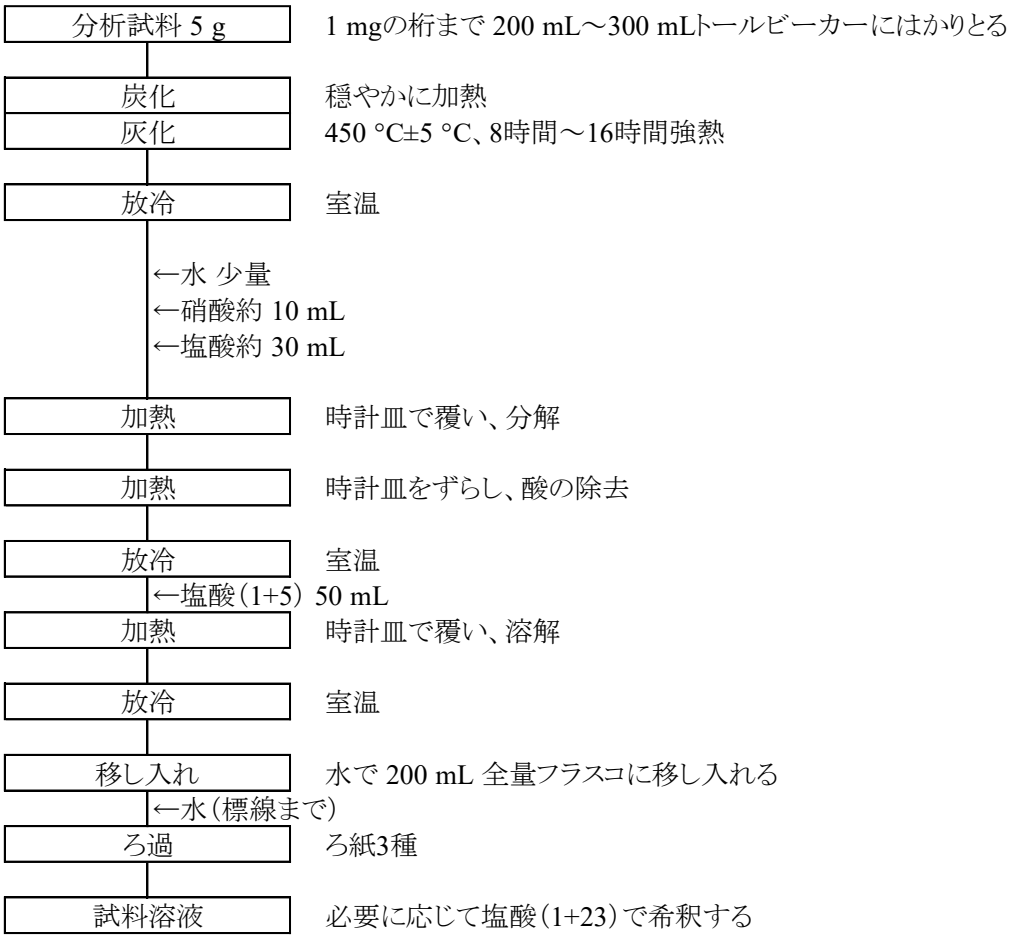


図1　肥料中の苦土全量試験法のフローシート（抽出操作）

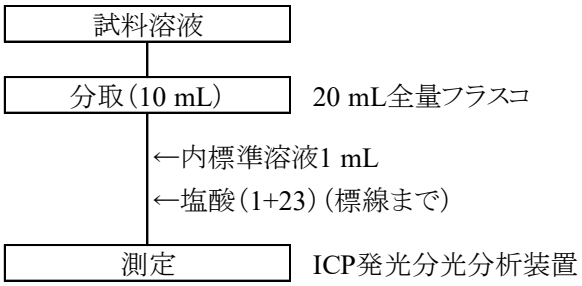


図2　肥料中の苦土全量試験法のフローシート（測定操作）

4.6.2 可溶性苦土

4.6.2.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は副産苦土肥料を含む肥料及びアルカリ分を保証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 4.6.2.a-2021 又は S-Mg.a-2 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加え、煮沸して抽出し、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、分析試料中の塩酸(1+23)可溶性苦土(可溶性苦土(S-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 6** を参照すること。また、この試験法の性能は**備考 7** 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) 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。

c) 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)。

d) 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。

e) 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。

f) 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) 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

b） **ホットプレート**：ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。

（4） **試験操作**

（4.1） **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 2 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） 塩酸（1+23）約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱し、約 5 分間煮沸する(4)。

c） 速やかに水浴中等で冷却した後、水で 250 mL～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（4） 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 3. 副産苦土肥料又はそれを含む肥料において、**d）**の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合は、**a）**の操作の「分析試料 2 g」を「分析試料 1 g～1.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

備考 4. **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 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

備考 5. **（4.1）**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。

（4.2） **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可溶性苦土（S-MgO）を算出する。

分析試料中の可溶性苦土（S-MgO）（%（質量分率））

$= A \times (40.31/24.31)$

$=A\times1.658$

A: 分析試料中のマグネシウム(Mg)(%(質量分率))

備考 6. 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 として 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 7. 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、可溶性苦土(S-MgO)として 15 %(質量分率)及び 1 %(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 101.7 %及び 99.5 %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。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.2 %(質量分率)及び液状肥料で 0.05 %(質量分率)程度と推定された。

表1　可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	消石灰	11(0)	29.42	0.20	0.7	1.11	3.8
	炭酸カルシウム肥料A	11(0)	22.07	0.28	1.3	1.19	5.4
	混合りん酸肥料A	10(1)	12.23	0.09	0.8	0.71	5.8
	鉱さいけい酸質肥料A	9(2)	7.30	0.05	0.7	0.21	2.8
	鉱さいけい酸質肥料B	10(1)	4.58	0.03	0.7	0.23	5.0
202.5	炭酸カルシウム肥料B	9(0)	17.59	0.12	0.7	0.22	1.3
	熔成りん肥	9(0)	12.99	0.14	1.1	0.16	1.3
	化成肥料	9(0)	9.48	0.11	1.2	0.15	1.5
	混合りん酸肥料B	9(0)	8.38	0.09	1.1	0.14	1.6
	鉱さいけい酸質肥料C	8(1)	6.89	0.03	0.4	0.11	1.6

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) 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) 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)

4） 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)

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

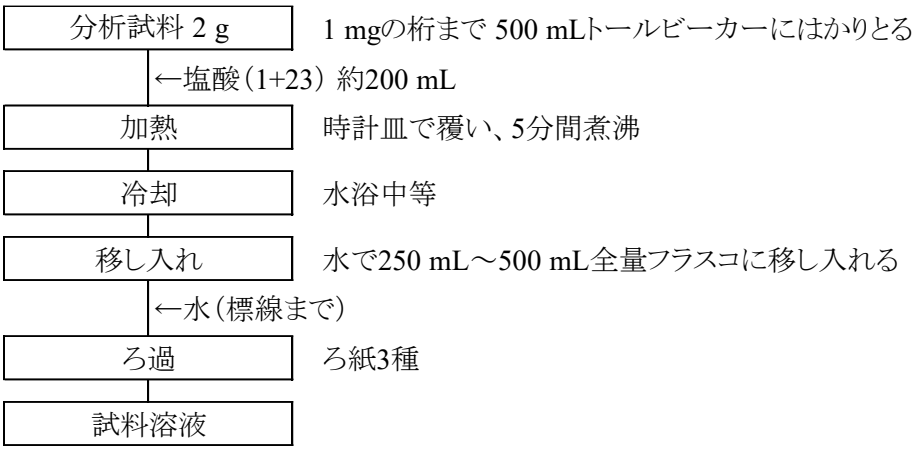


図1　肥料中の可溶性苦土試験法フローシート（抽出操作）

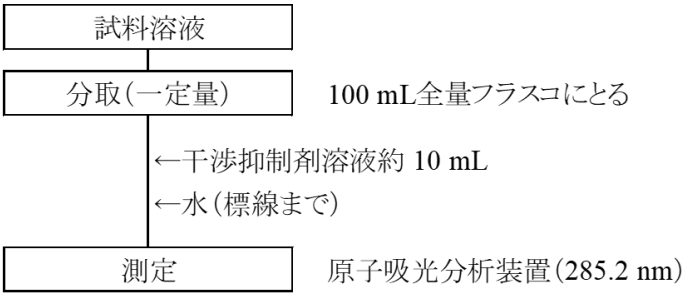


図2　肥料中の可溶性苦土全量試験法フローシート（測定操作）

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。

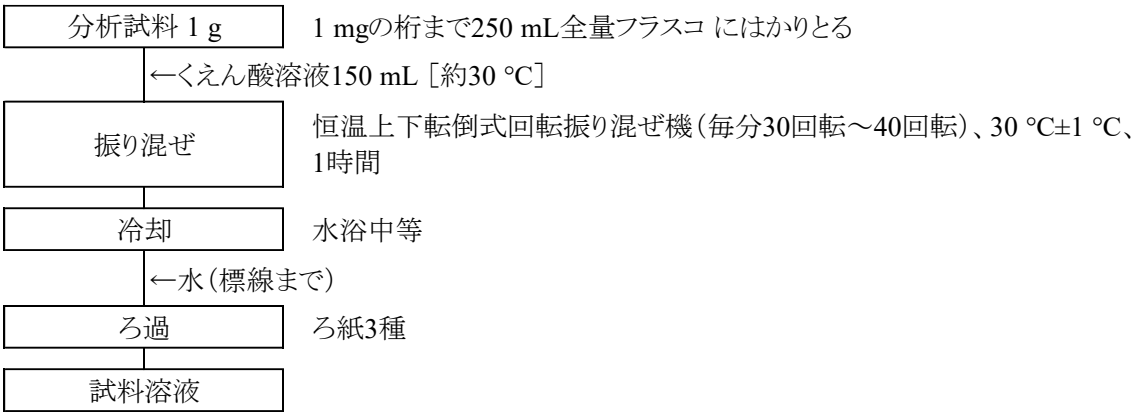


図1-1　肥料中のく溶性苦土試験法フローシート（抽出操作（4.1.1））

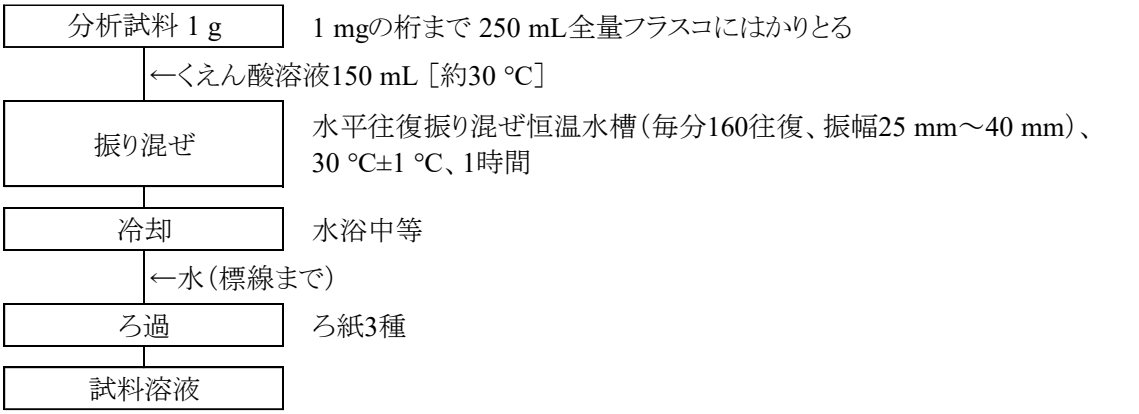


図1-2　肥料中のく溶性苦土試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

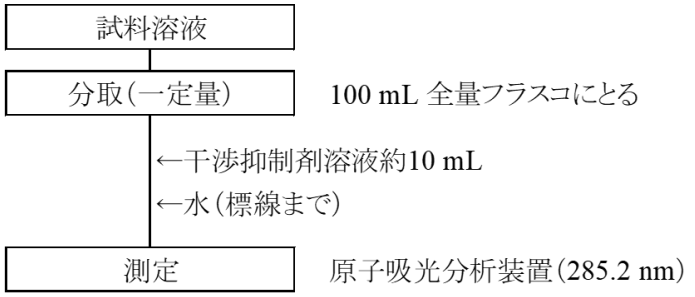


図2　肥料中のく溶性苦土試験法フローシート（測定操作）

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。

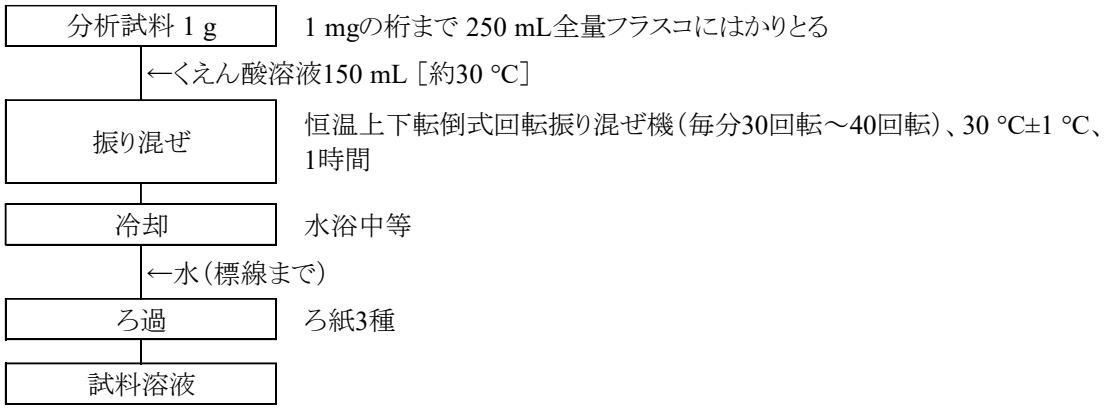


図1-1　肥料中のく溶性苦土試験法フローシート（抽出操作（4.1.1））

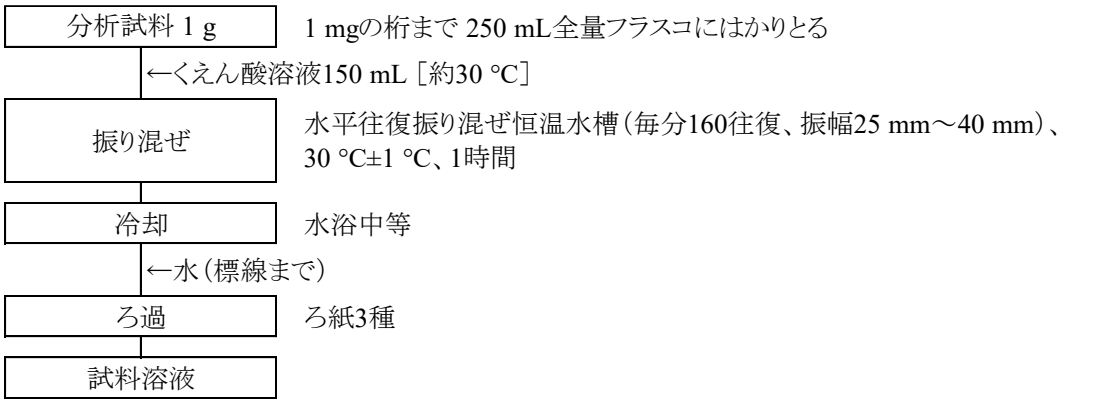


図1-2　肥料中のく溶性苦土試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

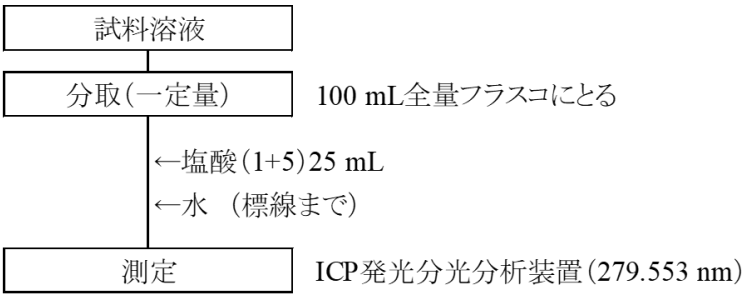


図2　肥料中のく溶性苦土試験法フローシート（測定操作）

4.6.4 水溶性苦土

4.6.4.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は硫酸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 4.6.4.a-2021 又は W-Mg.a-2 とする。

分析試料に水を加え、煮沸して抽出し、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、分析試料中の水溶性苦土(W-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 6** を参照すること。また、この試験法の性能は**備考 7** 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) 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。

c) 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)。

d) 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。

e) 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。

f) 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) 器具及び装置 器具及び装置は、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。

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

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） 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(4)。

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（4） 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 3. （**4.1.1**）の操作は、**4.6.4.b** の（**4.1.1**）と同様の操作である。

備考 4. **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(5)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（5） 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 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。

（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（MgO 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））

備考 6. 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 7. 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、水溶性苦土（W-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 100.4 %～100.9 %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。
なお、この試験法の定量下限は、0.07 %（質量分率）程度と推定された。

表1　水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	硫酸苦土肥料	8(2)	25.70	0.02	0.1	0.44	1.7
	混合微量要素肥料	10(0)	15.16	0.31	2.0	0.33	2.1
	混合りん酸肥料	9(1)	5.56	0.05	0.9	0.15	2.7
	加工苦土肥料	10(0)	3.46	0.05	1.5	0.10	3.0
	腐植酸苦土肥料	8(2)	2.38	0.03	1.3	0.04	1.5
202.5	硫酸加里苦土	10(0)	18.61	0.14	0.7	0.30	1.6
	混合苦土肥料	10(0)	11.98	0.08	0.6	0.33	2.8
	指定配合肥料A	9(1)	5.51	0.11	2.0	0.28	5.1
	化成肥料	10(0)	3.33	0.02	0.7	0.06	1.9
	指定配合肥料B	8(2)	2.19	0.03	1.6	0.09	4.3

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） 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） 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)

4） 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)

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

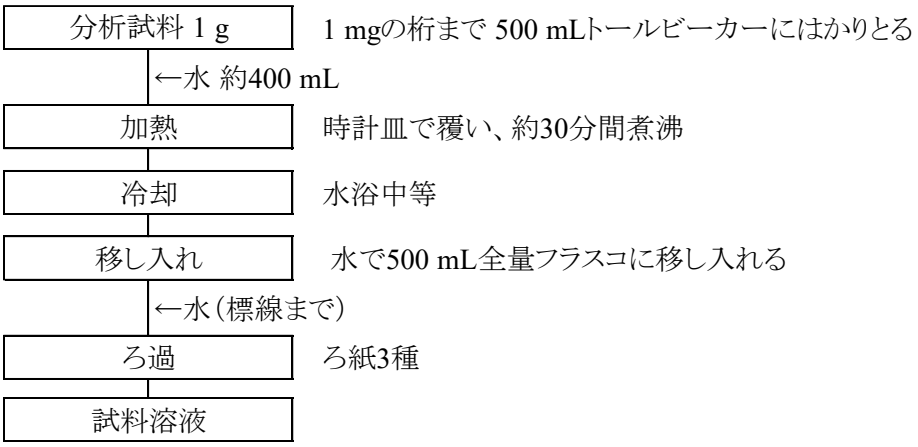


図1-1　肥料中の水溶性苦土試験法フローシート（抽出操作（4.1.1））

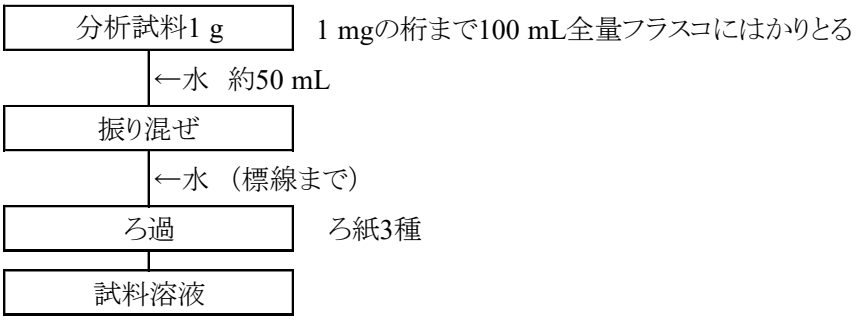


図1-2　肥料中の水溶性苦土試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

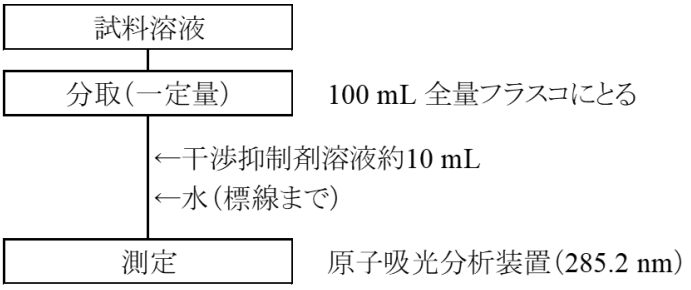


図2　肥料中の水溶性苦土試験法フローシート（測定操作）

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。

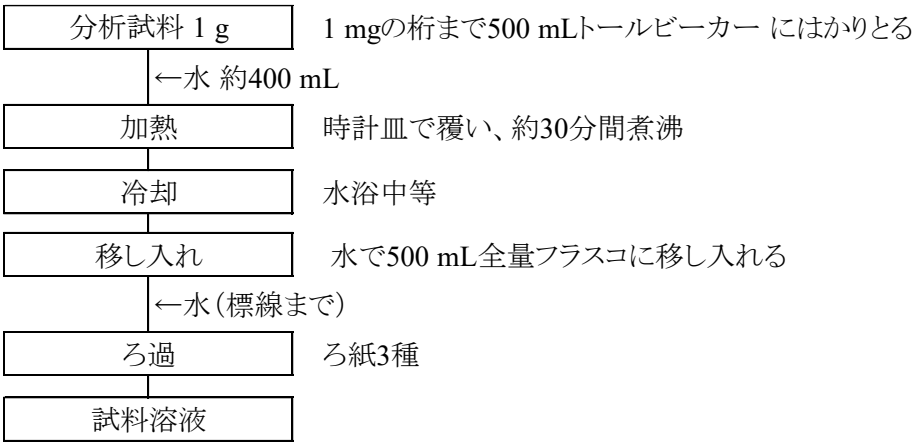


図1-1　肥料中の水溶性苦土試験法フローシート（抽出操作(4.1.1)）

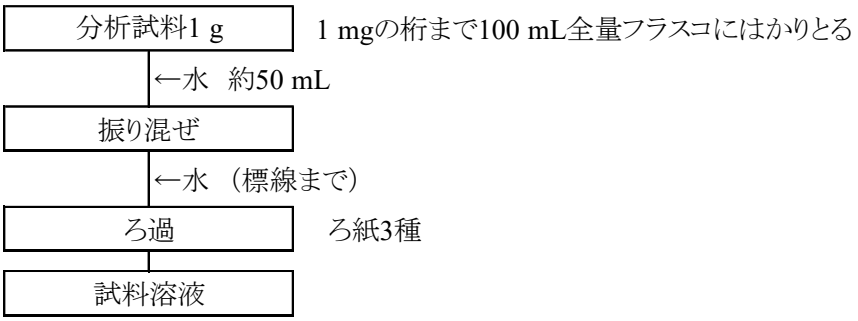


図1-2　肥料中の水溶性苦土試験法フローシート（抽出操作(4.1.2)）

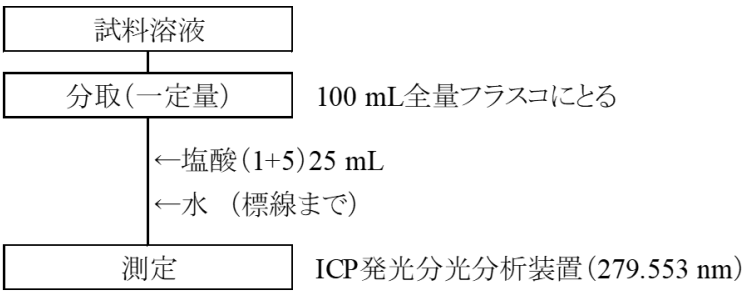


図2　肥料中の水溶性苦土試験法フローシート（測定操作）

4.7 マンガン

4.7.1 可溶性マンガン

4.7.1.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は炭酸マンガン肥料を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.7.1.a-2017 又は S-Mn.a-1 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加え、煮沸して抽出し、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、分析試料中の塩酸(1+23)可溶性マンガン(可溶性マンガン(S-MnO))を求める。なお、この試験法の性能は**備考 6** 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: 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) 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

b) ホットプレート: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料 2 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) 塩酸(1+23)約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱し、約 5 分間煮沸する(3)。

c) 速やかに水浴中等で冷却した後、水で 250 mL～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(3) 分析試料がトールビーカーの底部に固結しないように注意する。

備考 4. **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 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

備考 5. **(4.1)**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。

(4.2) 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: 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可溶性マンガン(S-MnO)を算出する。

分析試料中の可溶性マンガン(S-MnO)(%(質量分率))

$= A \times (70.94/54.94)$

$= A \times 1.291$

A: 分析試料中のマンガン(Mn)(%(質量分率))

備考 6. 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 7. 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、可溶性マンガン(S-MnO)として 5 %(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 100.5 %及び 101.3 %であった。

なお、この試験法の定量下限は、0.006 %(質量分率)程度と推定された。

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 ーフレーム原子吸光法ー, 肥料研究報告, **6**, 203~212 (2013)

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

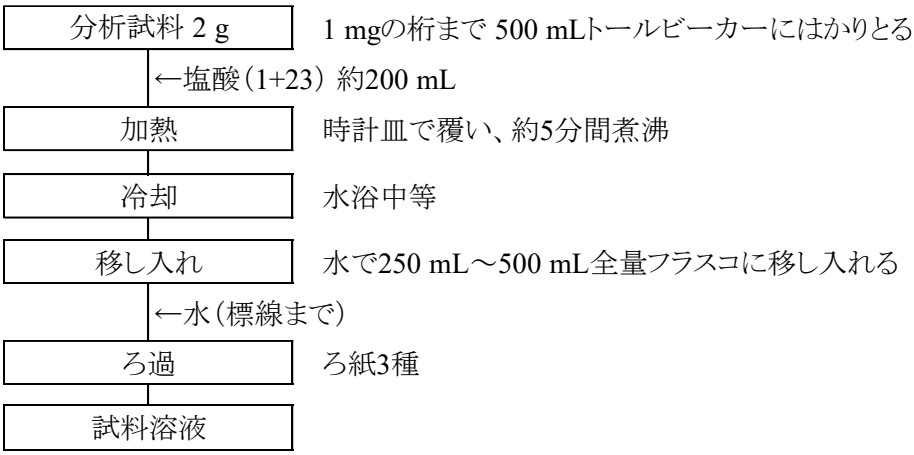


図1 肥料中の可溶性マンガン試験法フローシート (抽出操作)

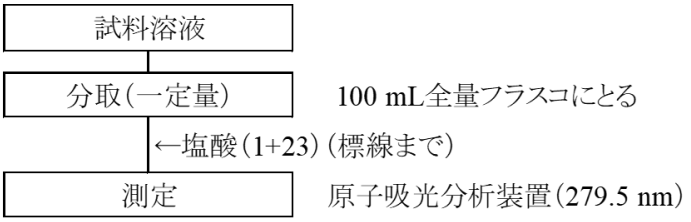


図2 肥料中の可溶性マンガン試験法フローシート (測定操作)

4.7.2 く溶性マンガン

4.7.2.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は鉱さいけい酸質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 4.7.2.a-2021 又は C-Mn.a-3 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、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、くえん酸溶液(20 g/L)可溶性マンガン(く溶性マンガン(C-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 8** を参照すること。また、この試験法の性能は**備考 9** 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) 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)。

d) 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。

e) 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)。

f) 検量線用空試験液: 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**)**e**)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 試料溶液の調製は次のとおり行う。

（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(3)、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（3） 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(4)に入れる。

b） 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え(3)、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（4） 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. 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。

（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：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。

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く溶性マンガン（C-MnO）を算出する。

分析試料中のく溶性マンガン（C-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 7. 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 8. 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 9. 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、く溶性マンガン（C-MnO）として 5 %（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 101.9 %及び 100.5 %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分析結果及び解析結果を表 1 に示す。また、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推定した結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.006 %（質量分率）程度と推定された。

表1　く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	鉱さいマンガン肥料1	10(2)	32.03	0.36	1.1	0.68	2.1
	熔成微量要素複合肥料	12(0)	22.17	0.20	0.9	0.73	3.3
	混合りん酸肥料	11(1)	1.83	0.02	1.1	0.06	3.2
	化成肥料1	10(2)	0.82	0.01	0.6	0.04	4.3
	化成肥料2	11(1)	0.28	0.004	1.4	0.02	7.4
403.1	鉱さいマンガン肥料2	9(0)	13.03	0.29	2.2	0.62	4.7
	混合微量要素肥料	9(0)	12.88	0.15	1.2	0.54	4.2
	鉱さいけい酸質肥料	8(1)	4.32	0.08	1.7	0.18	4.2
	化成肥料3	9(0)	1.46	0.04	2.6	0.08	5.1
	配合肥料	9(0)	0.39	0.01	2.0	0.02	3.9

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マンガン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	9(2)	0.403	0.005	1.2	0.005	1.3	0.010	2.4
FAMIC-A-13	10(0)	0.356	0.012	3.4	0.014	3.9	0.018	4.9

1） 測定波長279.5 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.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） 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)

4） 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)

5） 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)

6） 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) く溶性マンガン試験法フローシート　肥料中のく溶性マンガン試験法のフローシートを次に示す。

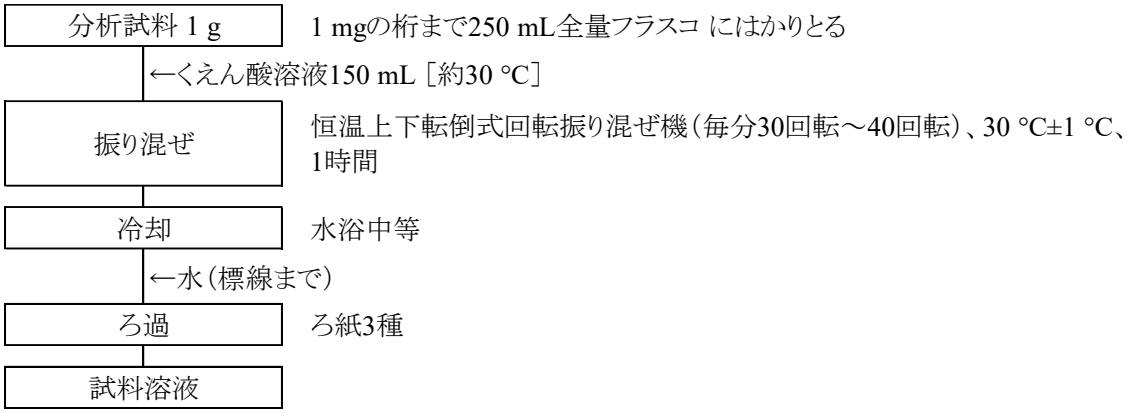


図1-1　肥料中のく溶性マンガン試験法フローシート（抽出操作（4.1.1））

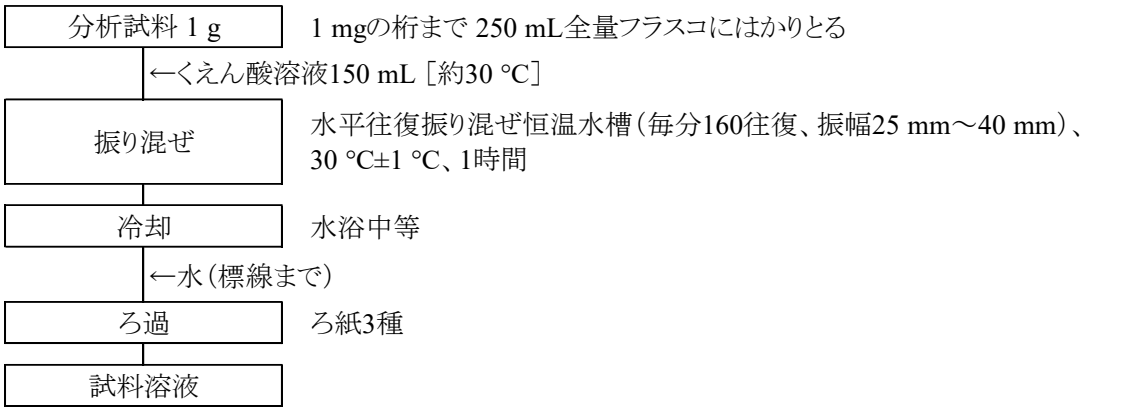


図1-2　肥料中のく溶性マンガン試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

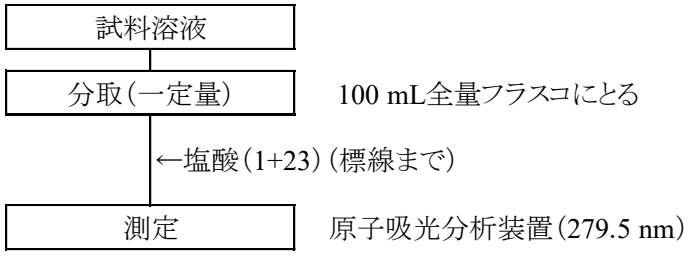


図2　肥料中のく溶性マンガン試験法フローシート（測定操作）

4.7.2 く溶性マンガン

4.7.2.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 4.7.2.b-2018 又は C-Mn.b-1 とする。

くえん酸溶液を分析試料に加えて抽出し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、マンガンを波長 257.610 nm で測定して分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性マンガン(く溶性マンガン(C-MnO))を求める。なお、この試験法の性能は**備考 8** 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)。

e) 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、標線まで塩酸(1+23)を加える。

f) 検量線用マンガン標準液(Mn 2 μg/mL～6 μg/mL)(1): マンガン標準液(Mn 100 μg/mL)の 2 mL～6 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) 検量線用マンガン標準液(Mn 0.1 μg/mL～2 μg/mL)(1): 検量線用マンガン標準液(Mn 5 μg/mL)の 2 mL～40 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)**の操作で使用した塩酸(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 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 0.1 μg/mL～8 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. 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. 分析試料が 250 mL 全量フラスコ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。

（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： 257.610 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誘導結合プラズマ中に噴霧し、波長 257.610 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 0.01 mg～0.6 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） 検量線からマンガン（Mn）量を求め、次の式により分析試料中のく溶性マンガン（C-MnO）を算出する。

分析試料中のく溶性マンガン（C-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 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、化成肥料（7 点）、混合りん酸肥料（2 点）、成形複合肥料（2 点）、配合肥料（4 点）及び有機化成肥料（1 点）を用いて ICP 発光分光分析法の測定値（y_i： 0.089 %（質量分率）～1.88 %（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 $y=0.0015+0.9988x$ 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、0.595 %（質量分率）～28.94 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率は 98.5 %～105.5 %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 0.01 %（質量分率）程度と推定された。

表1　く溶性マンガン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] (%)[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] (%)
化成肥料	7	0.54	0.01	2.3	0.02	3.1
配合肥料	7	0.089	0.002	1.9	0.002	2.4

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) く溶性マンガン試験法フローシート 肥料中のく溶性マンガン試験法のフローシートを次に示す。

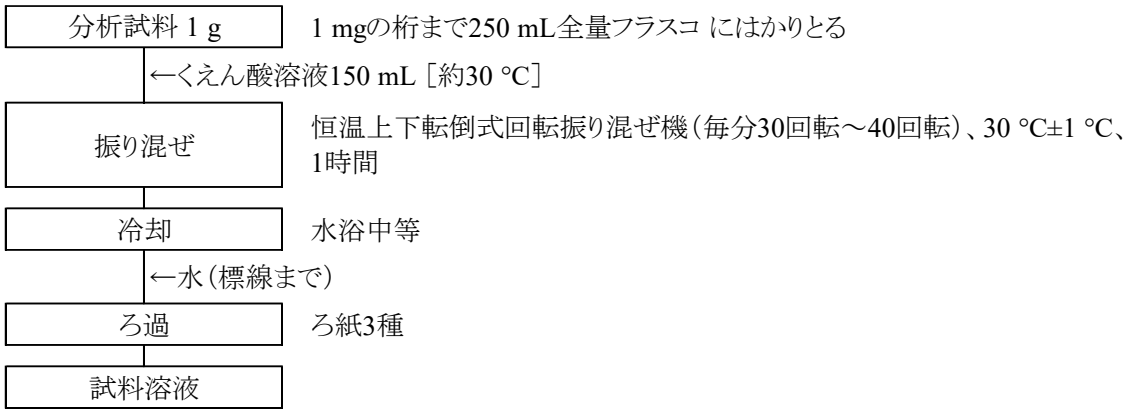


図1-1　肥料中のく溶性マンガン試験法フローシート（抽出操作（4.1.1））

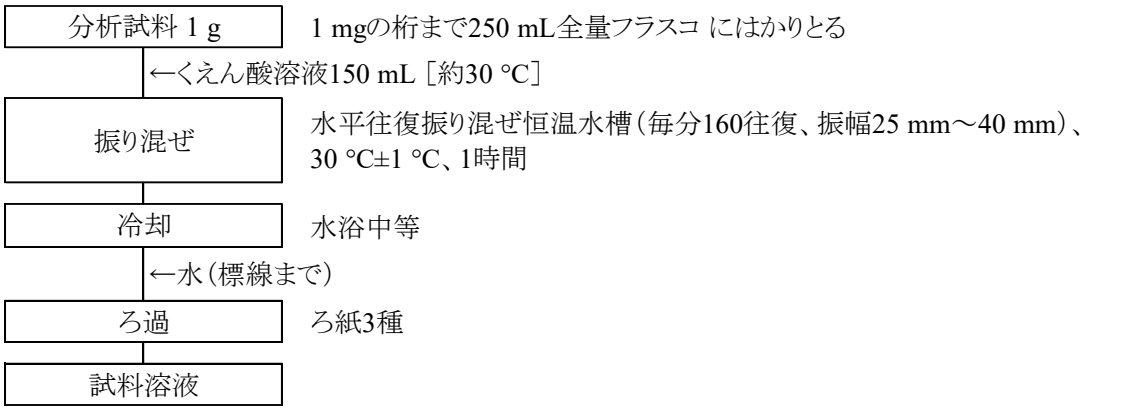


図1-2　肥料中のく溶性マンガン試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

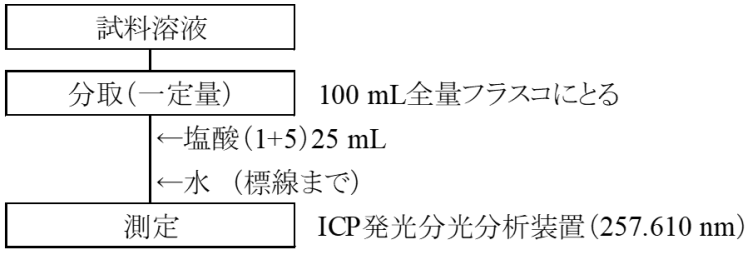


図2　肥料中のく溶性マンガン試験法フローシート（測定操作）

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。

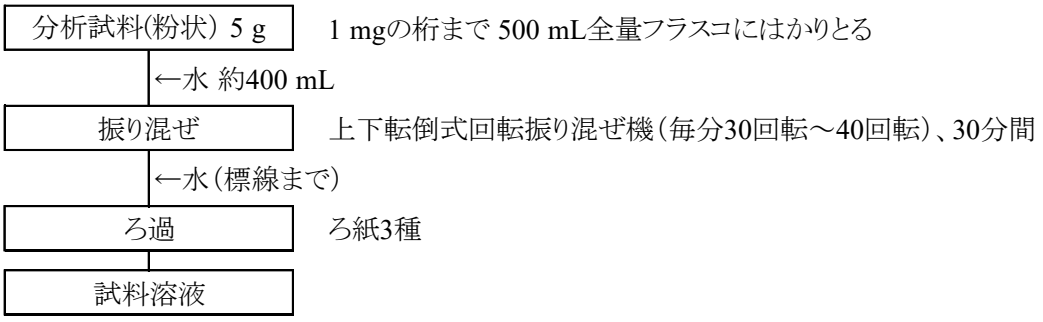


図1-1　肥料中の水溶性マンガン試験法フローシート（抽出操作（4.1.1.1））

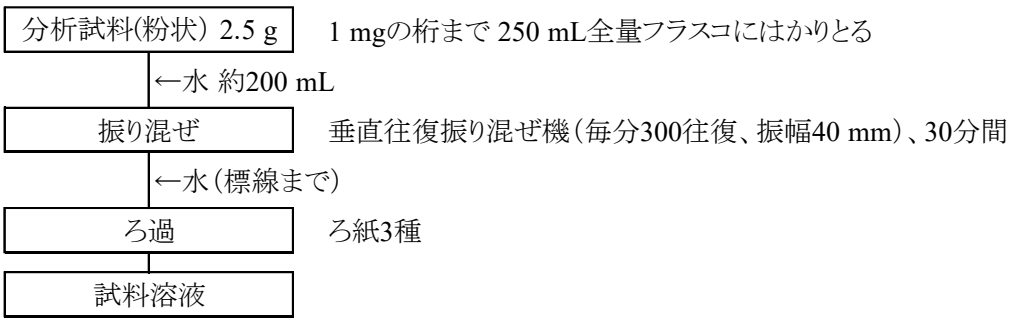


図1-2　肥料中の水溶性マンガン試験法フローシート（抽出操作（4.1.1.2））

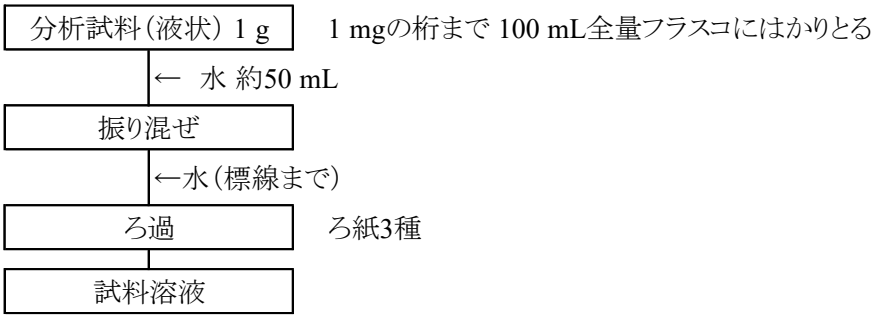


図1-3　肥料中の水溶性マンガン試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

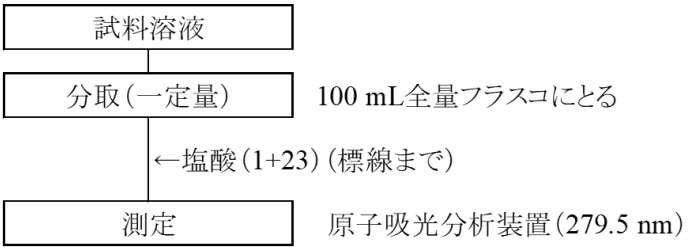


図2　肥料中の水溶性マンガン試験法フローシート（測定操作）

4.7.3 水溶性マンガン

4.7.3.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、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 4.7.3.b-2019 又は W-Mn.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、マンガンを波長 257.610 nm 等で測定し、分析試料中の水溶性マンガン(W-MnO)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 9** 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)。

d) 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、標線まで塩酸(1+23)を加える。

e) 検量線用マンガン標準液(Mn 2 μg/mL～6 μg/mL)(1): マンガン標準液(Mn 100 μg/mL)の 2 mL～6 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) 検量線用マンガン標準液(Mn 0.1 μg/mL～2 μg/mL)(1): 検量線用マンガン標準液(Mn 5 μg/mL)の 2 mL～40 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): **d)**、**e)**及び**f)**の操作で使用した塩酸(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 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 0.1 μg/mL～8 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. 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) 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) **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

(**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[(2)]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(**2**) 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** 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: 257.610 nm 又は 260.569 nm[(3)]

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誘導結合プラズマ中に噴霧し、波長 257.610 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 0.01 mg～0.6 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））

注（**3**） 260.569 nm を用いることもできる。ただし、257.610 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 8. 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 9. 真度の評価のため、粉状分析用肥料（14 点）を用いて ICP 発光分光分析法の測定値（y_i： 0.0145 %（質量分率）～0.260 %（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＝－0.0035＋0.972x であり、その相関係数（r）は 0.997 であった。液状肥料（12 点）を用いて測定値（y_i: 0.027 %（質量分率）～1.49 %（質量分率））及び測定値（x_i）を比較した結果、回帰式は y＝－0.0013＋1.025x であり、その相関係数（r）は 0.999 であった。また、調製肥料 6 点を用いて添加回収試験を実施した結果、0.0907 %（質量分率）～41.97 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率は 96.9 %～101.0 %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行った結果は、0.15 %（質量分率）～0.2 %（質量分率）及び 0.005 %（質量分率）の添加レベルで平均回収率が 96.3 %～96.5 %及び 107.0 %であった。

精度の評価のため、家庭園芸用複合肥料（固形）、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 0.005 %（質量分率）程度であり、液状肥料で 0.0002 %（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] (%)
家庭園芸用複合肥料(固形)	5	0.238	0.007	3.1	0.009	3.8
配合肥料	5	0.0649	0.0020	3.0	0.0043	6.7

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　水溶性マンガン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	0.15	0.001	0.5	0.002	1.0
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.017	0.0001	0.6	0.0003	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] (%)
257.610	調製試料(液状)1	10(2)	0.518	0.004	0.8	0.013	2.5
	調製試料(液状)2	10(2)	1.06	0.01	0.8	0.02	2.3
	調製試料(液状)3	10(1)	2.11	0.02	0.9	0.08	3.8
	調製試料(液状)4	10(2)	0.0518	0.0006	1.2	0.0027	5.2
	調製試料(液状)5	11(1)	0.0108	0.0001	1.0	0.0002	2.3
260.569	調製試料(液状)1	11(1)	0.518	0.004	0.8	0.015	2.9
	調製試料(液状)2	10(2)	1.06	0.01	0.9	0.02	2.2
	調製試料(液状)3	11(1)	2.13	0.03	1.2	0.08	3.8
	調製試料(液状)4	10(2)	0.0512	0.0006	1.2	0.0014	2.6
	調製試料(液状)5	11(1)	0.0108	0.0001	0.7	0.0003	2.5

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×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。

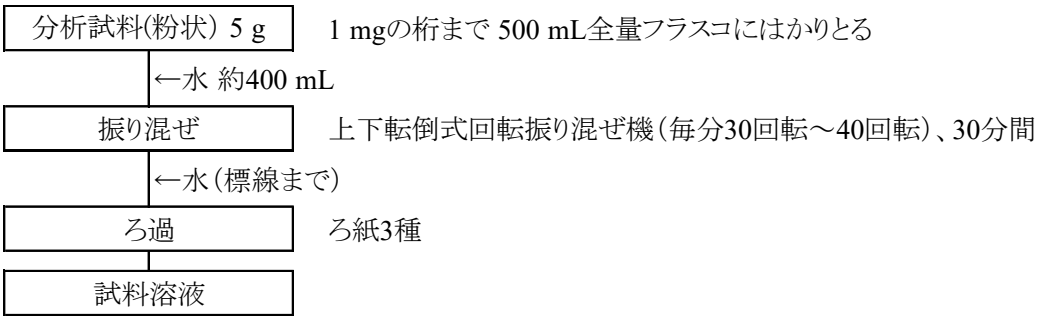


図1-1　肥料中の水溶性マンガン試験法フローシート (抽出操作(4.1.1.1))

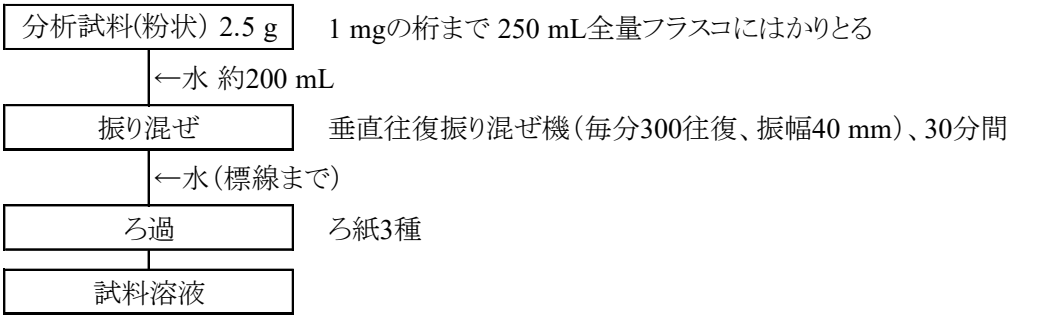


図1-2　肥料中の水溶性マンガン試験法フローシート (抽出操作(4.1.1.2))

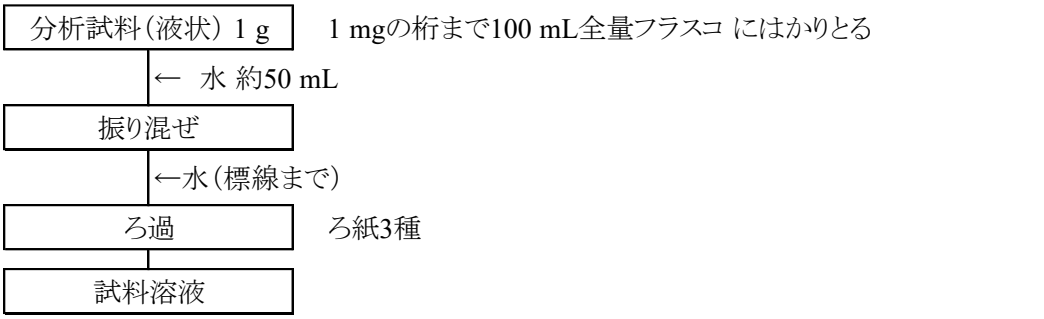


図1-3　肥料中の水溶性マンガン試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

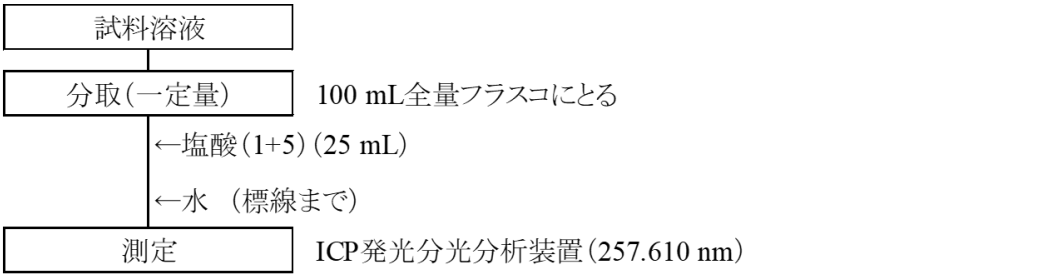


図2　肥料中の水溶性マンガン試験法フローシート (測定操作)

4.8 ほう素

4.8.1 く溶性ほう素

4.8.1.a アゾメチン H 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 B であり、その記号は 4.8.1.a-2019 又は C-B.a-3 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、共存する銅、鉄、その他塩類をエチレンジアミン四酢酸塩でマスキングし、アゾメチン H と反応して生ずるアゾメチン H ほう酸塩の吸光度を測定し、試料溶液の着色由来の吸光度を補正し、分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性ほう素(く溶性ほう素($C\text{-}B_2O_3$))を求める。なお、この試験法の性能は**備考 7** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 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。

b) エチレンジアミン四酢酸塩溶液(1): JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 37.2 g を水に溶かして 1000 mL とする。

c) 酢酸アンモニウム溶液(1): JIS K 8359 に規定する酢酸アンモニウム 250 g を水に溶かして 500 mL とし、硫酸(1+4)で pH を 5.2±0.1に調整する。

d) アゾメチン H 溶液: アゾメチン H 0.6 g 及び JIS K 9502 に規定する L(+)－アスコルビン酸 2 g に水を加え、35 °C～40 °C に加温して溶かし、冷却した後水を加えて 100 mL とする。

e) 三酸化二ほう素標準液(B_2O_3 2.5 mg/mL)(1): JIS K 8863 に規定するほう酸をデシケーター中に約 24 時間放置して乾燥した後、4.441 g ひょう量皿にとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

f) 三酸化二ほう素標準液(B_2O_3 0.1 mg/mL): 三酸化二ほう素標準液(B_2O_3 2.5 mg/mL)の一定量を水で正確に 25 倍に希釈する。

g) 三酸化二ほう素標準液(B_2O_3 0.01 mg/mL): 三酸化二ほう素標準液(B_2O_3 0.1 mg/mL)の一定量を水で正確に 10 倍に希釈する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (**2**)の三酸化二ほう素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなほう素標準液(B 1000 μg/mL 又は 10000 μg/mL)を用いて検量線用ほう素標準液を調製することもできる。この場合、検量線用ほう素標準液の濃度(B)又は(**4.3**)で得られた測定値(B)に換算係数(3.220)を乗じて分析試料中のく溶性ほう素($C\text{-}B_2O_3$)を算出する。

(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） **分光光度計**： JIS K 0115 に規定する分光光度計。

（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 2. （**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 3. （**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 4. 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。

（4.2） 発色 発色は、次のとおり行う。

a） 試料溶液の一定量（B_2O_3 として 0.01 mg～0.8 mg 相当量で、くえん酸溶液 15 mL 相当量以下）を 100 mL 全量フラスコにとる。

b） くえん酸溶液が 15 mL 相当量になるよう同溶液を加える。

c） エチレンジアミン四酢酸塩溶液 25 mL 及び酢酸アンモニウム溶液 10 mL を順次加える。

d） アゾメチン H 溶液 10 mL を加える。

e） 標線まで水を加えた後、約 2 時間放置し(4)、測定用試料溶液とする。

f） 別の 100 mL 全量フラスコを用いて **a)**～**c**）及び **e**）と同様の操作を行い、補正用試料溶液とする。

注（4） 溶液が濁っている場合は、**e**）の操作を行った後、遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離(5)又はろ紙 3 種でろ過する。

（**5**） 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

備考 5. ホルムアルデヒド加工尿素、多量のアルミニウム、銅、鉄、亜鉛、有機物等が共存して定量に影響がある場合は、試料溶液の一定量(B_2O_3として 0.1 mg～0.8 mg 相当量、溶液量 10 mL 以下)を 100 mL 分液漏斗にとり、塩酸(1+3)10 mL を加え、水を加えて約 20 mL とし、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール－4-メチル-2-ペンタノン(1+9)20 mL を加え、振り混ぜ機で約 1 分間振り混ぜる。静置後、下層(水相)を除去し、水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)20 mL を加え、振り混ぜ機で約 1 分間振り混ぜる。静置後、下層(水相)を 100 mL 全量フラスコに移し、フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)1 滴～2 滴を加え、溶液の色が無色になるまで塩酸(1+3)を加えて中和し、(**4.2**)**b**)の操作を実施する。

(**4.3**) **測定** 測定は、JIS K 0115 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分光光度計の操作方法による。

a) **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長: 415 nm

b) **検量線の作成**

1) 三酸化二ほう素標準液(B_2O_3 0.1 mg/mL)1 mL～8 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。

2) 三酸化二ほう素標準液(B_2O_3 0.01 mg/mL)1 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。

3) くえん酸溶液 15 mL を加え、(**4.2**)**c**)～**e**)と同様の操作を行って B_2O_3 0.01 mg/100 mL～0.8 mg/100 mL の検量線用三酸化二ほう素標準液とする。

4) 別の 100 mL 全量フラスコについて、**3**)と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。

5) 更に別の 100 mL 全量フラスコについて、くえん酸溶液 15 mL をとり、**4.2**)**c**)及び **e**)と同様の操作を行って対照用試験液とする。

6) 対照用試験液を対照として検量線用空試験液及び検量線用三酸化二ほう素標準液の波長 415 nm の吸光度を測定する。

7) 検量線用三酸化二ほう素標準液及び検量線用空試験液のほう素濃度と吸光度との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

1) (**4.2**)**e**)の測定用試料溶液及び(**4.2**)**f**)の補正用試料溶液について、**b**)**6**)と同様の操作を行って吸光度を測定する。

2) 測定用試料溶液の吸光度から補正用試料溶液の吸光度を差し引いた吸光度を用いて検量線から三酸化二ほう素(B_2O_3)量を求め、分析試料中のく溶性ほう素($C\text{-}B_2O_3$)を算出する。

備考 6. 品質管理分析の成績等から、試料溶液の着色が分析試料中のく溶性ほう素の分析値に影響を与えないことが予め判明している場合は、補正用試料溶液((**4.2**)**f**))を調製しなくてもよい。その場合、**4.3**)**c**)**2**)は「測定用試料溶液の吸光度を用いて検量線から三酸化二ほう素(B_2O_3)量を求め、分析試料中のく溶性ほう素($C\text{-}B_2O_3$)を算出する。」とする。

備考 7. 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、く溶性ほう素($C\text{-}B_2O_3$)として 10.22 %(質量分率)、1.02 %～5.11 %(質量分率)及び 0.20 %(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率は 99 %、97 %～99 %、106 %であった。

精度の評価のため、ほう酸塩肥料及び化成肥料各 1 銘柄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、0.01 %（質量分率）程度と推定された。

表1　く溶性ほう素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] (%)
ほう酸塩肥料	5	39.35	0.49	1.2	0.68	1.7
化成肥料	5	0.117	0.001	1.0	0.005	4.7

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2　く溶性ほう素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] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (%)[3]	RSD_R[7] (%)
熔成微量要素複合肥料	9(1)	11.26	0.19	1.7	0.46	4.1
混合微量要素複合肥料	10(0)	1.87	0.05	2.7	0.07	4.0
化成肥料A	10(0)	0.540	0.010	1.3	0.030	5.3
混合堆肥複合肥料	8(2)	0.320	0.010	2.7	0.010	4.4
化成肥料B	10(0)	0.120	0.010	5.7	0.010	6.5

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×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.184~187, 養賢堂, 東京 (1988)

2） 加藤公栄, 高橋佐貴子, 白井裕治: 吸光度分析による窒素, りん酸及びほう素試験法の妥当性確認 －検量線の評価－, 肥料研究報告, **2**, 137~144 (2009)

3） 清水 昭: ほう素試験法の性能調査 －アゾメチン H 法－, 肥料研究報告, **6**, 174~182 (2013)

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） 山西正将: 肥料中のほう素の測定方法の改良, 肥料研究報告, **12**, 10~27 (2019)

6） 青山恵介: く溶性ほう素及び水溶性ほう素の測定法の性能評価 －室間共同試験成績－, 肥料研究報告, **13**, 112~122 (2020)

(5) く溶性ほう素試験法フローシート 肥料中のく溶性ほう素試験法のフローシートを次に示す。

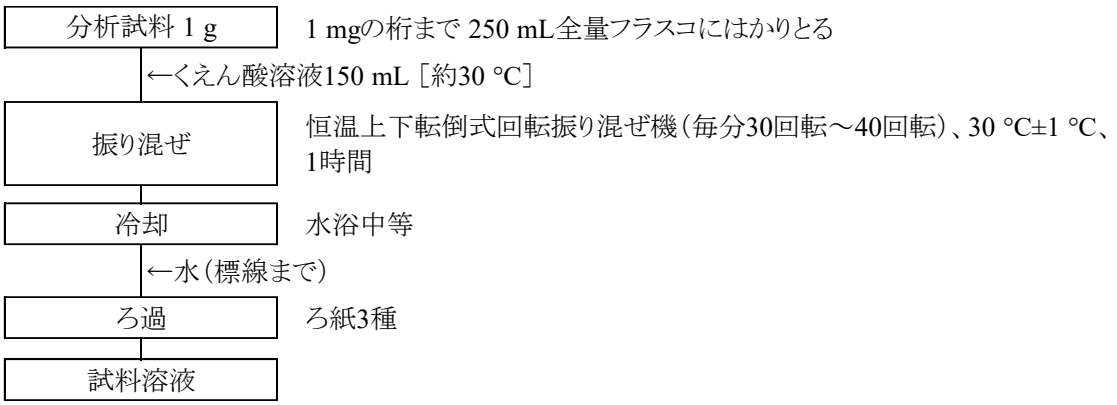


図1-1　肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート（抽出操作（4.1.1））

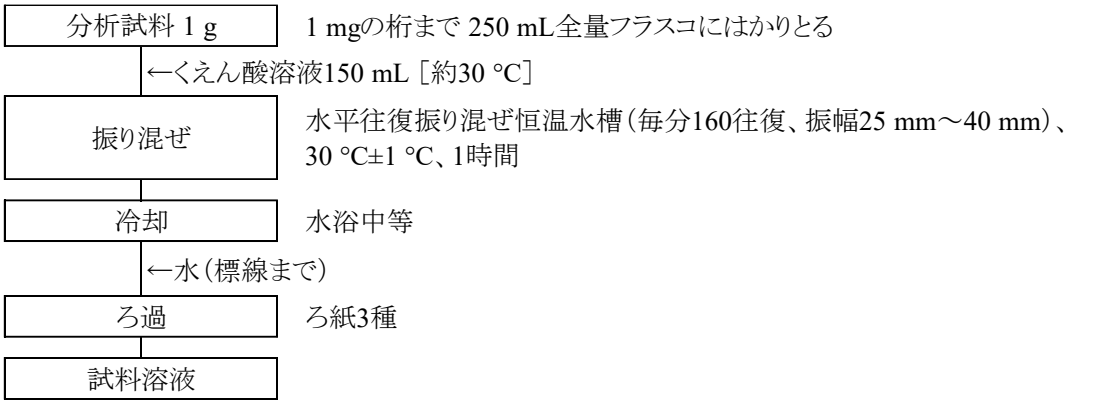


図1-2　肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

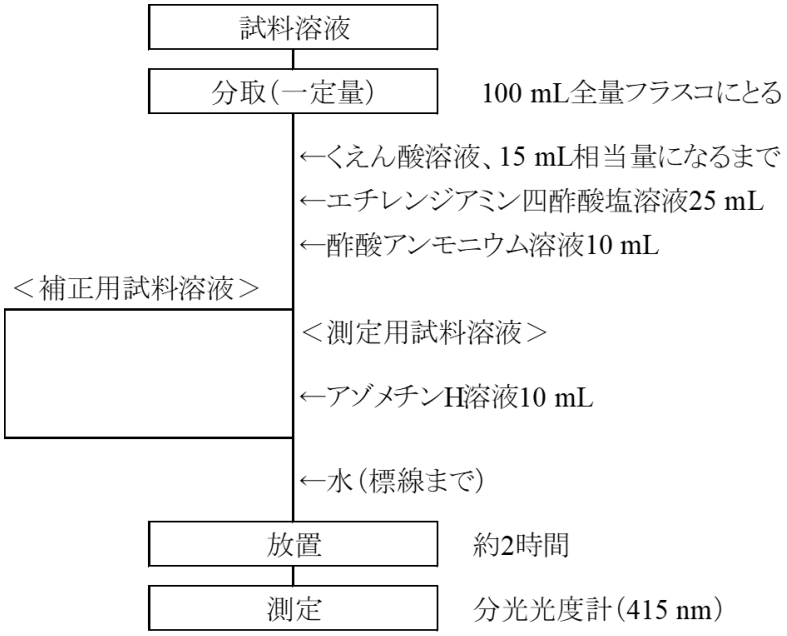


図2-1　肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート
（測定用試料溶液及び補正用試料溶液の調製及び測定操作）

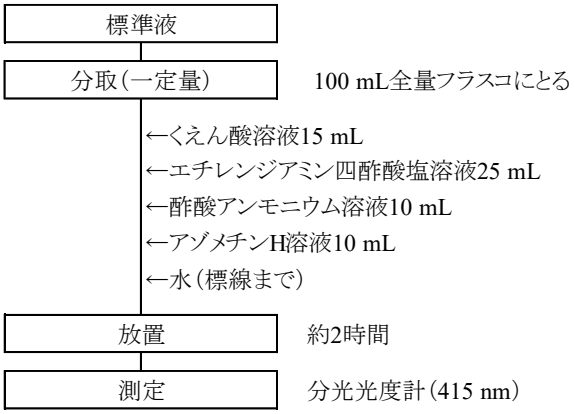


図2-2　肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート
（検量線用標準液の調製及び測定操作）

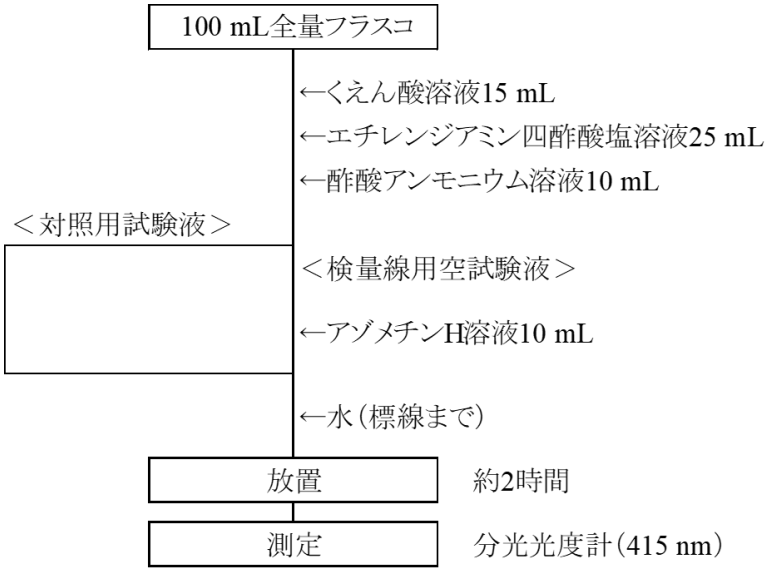


図2-3　肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート
（対照用試験液及び検量線用空試験液の調製及び測定操作）

参考　分析用試料中のく溶性ほう素含有量の算出例を次に示す。

a）対照用試験液を対照とした検量線用標準液及び検量線用空試験液の吸光度（例）を参考表 1-1 に示す。また、検量線を参考図 1 に示し、その回帰式の回帰係数を参考表 1-2 に示す。

b）分析試料の採取量、抽出液定容量、抽出液分取量及び測定用試料溶液定容量並びに対照用試験液を対照とした測定用試料溶液及び補正用試料溶液の吸光度（例）を参考表 2 に示す。

c）式(1)によって測定用試料溶液中の三酸化二ほう素（B_2O_3）量を求め（参考図 1 参照）、式(2)によって分析試料中のく溶性ほう素（$C\text{-}B_2O_3$）を算出する。

測定用試料溶液中の三酸化二ほう素（B_2O_3）量（C_1）

$=((A_s-A_b)-a)/b$

$=(A_c-a)/b$ ・・・・・ (1)

分析試料中のく溶性ほう素（C-B_2O_3）（C_2）

$=C_1\times(V_1/V_2)\times(1/W)\times(100/1000)$ ・・・・・ (2)

C_1: 測定用試料溶液 100 mL 中の三酸化二ほう素（B_2O_3）量（mg）

A_s: 対照用試験液（（**4.3**）**b**）**5**））を対照とした測定用試料溶液（（**4.2**）**e**））の吸光度

A_b: 対照用試験液（（**4.3**）**b**）**5**））を対照とした補正用試料溶液（（**4.2**）**f**））の吸光度

A_c: 補正吸光度

a: 検量線の回帰式の切片

b: 検量線の回帰式の傾き

C_2: 分析試料中のく溶性ほう素（C-B_2O_3）（%（質量分率））

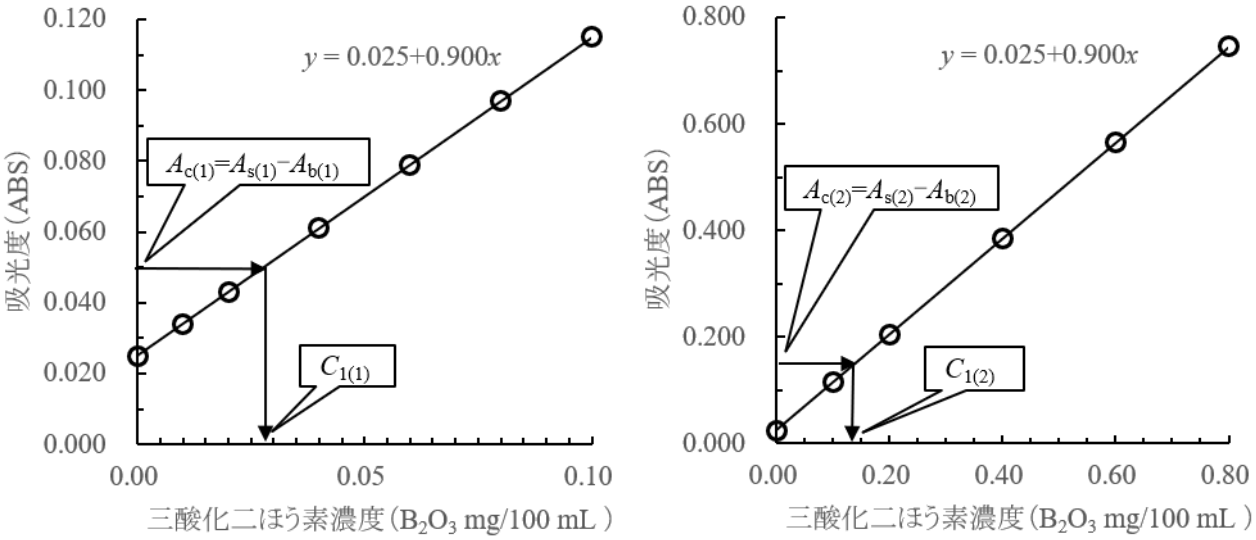
V_1: （**4.1.1**）**c**）又は（**4.1.2**）**c**）における試料溶液の定容量（mL）

V_2: （**4.2**）**a**）における試料溶液の分取量（mL）

W: 分析試料の質量（g）

参考表1-1　く溶性ほう素の検量線（例）

	低濃度用検量線		中・高濃度用検量線	
	三酸化二ほう素（B_2O_3）濃度（mg/100 mL）	吸光度 (ABS)	三酸化二ほう素（B_2O_3）濃度（mg/100 mL）	吸光度 (ABS)
検量線用空試験液	0	0.025	0.0	0.025
検量線用標準液	0.01	0.034	0.1	0.115
検量線用標準液	0.02	0.043	0.2	0.205
検量線用標準液	0.04	0.061	0.4	0.385
検量線用標準液	0.06	0.079	0.6	0.565
検量線用標準液	0.08	0.097	0.8	0.745
検量線用標準液	0.1	0.115		



1) 低濃度範囲
（B_2O_3 0 mg/100 mL～0.10 mg/100 mL）

2) 高濃度範囲
（B_2O_3 0 mg/100 mL～0.80 mg/100 mL）

参考図 1　く溶性ほう素（C-B_2O_3）の検量線（例）

参考表1-2　く溶性ほう素の検量線（例）の回帰式[1)]

	回帰係数（$y=a+bx$）	
	a	*b*
低濃度範囲	0.025	0.900
高濃度範囲	0.025	0.900

1）最小二乗法より算出した回帰式

参考表2　試料溶液の測定（例）及びく溶性ほう素の算出

	単位	配合肥料（1）	化成肥料（2）	ほう酸塩肥料
分析試料採取量（*W*）	g	1	1	1
抽出液定容量（V_1）	mL	250	250	250
抽出液分取量（V_2）[1)]	mL	25	10	0.25
測定用試料溶液等定容量（V_3）[1)]	mL	100	100	100
測定用試料溶液の吸光度（A_s）	ABS	0.055	0.170	0.400
補正用試料溶液の吸光度（A_b）	ABS	0.005	0.020	0.000
補正吸光度（$A_c=A_s-A_b$）	ABS	0.050	0.150	0.400
測定用試料溶液中の三酸化二ほう素濃度（C_1）[2)]	mg/100 mL	0.028	0.139	0.417
分析試料中のく溶性ほう素含有量（C_2）[3)]	%	0.03	0.35	41.7

1）ほう酸塩肥料は2段希釈する。 例：（5 mL→50 mL）（2.5 mL→100 mL）

2）表1-2の回帰係数（切片（*a*）及び傾き（*b*））を式1 に代入してC_1を算出する。

3）C_1、*W*、V_1及びV_2を式2 に代入してC_2を算出する。

4.8.1 く溶性ほう素

4.8.1.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 4.8.1.b-2018 又は C-B.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、ほう素を波長 249.773 nm で測定して分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性ほう素(く溶性ほう素($C\text{-}B_2O_3$))を求める。なお、この試験法の性能は**備考 9** 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) ほう素標準液(B 1000 μg/mL):国家計量標準にトレーサブルなほう素標準液(B 1000 μg/mL)。

e) ほう素標準液(B 100 μg/mL)(1): ほう素標準液(B 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(2)。

f) 検量線用ほう素標準液(B 2 μg/mL～5 μg/mL)(1): ほう素標準液(B 100 μg/mL)の 2 mL～5 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(2)。

g) 検量線用ほう素標準液(B 0.05 μg/mL～2 μg/mL)(1): 検量線用ほう素標準液(B 5 μg/mL)の 1 mL～40 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(2)。

h) 検量線用空試験液(1): **e)**～**g)**の操作で使用した塩酸(1+23)(2)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 保存する場合は、ほう素が溶出しにくい PTFE 等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (**2**)のほう素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなほう素標準液(B 10000 μg/mL)を用いて検量線用ほう素標準液を調製することもできる。

備考 2. (**2**)のほう素標準液(B)に換えて、次の方法で三酸化二ほう素標準液(B_2O_3)を調製することもできる。IS K 8863 に規定するほう酸をデシケーター中に約 24 時間放置して乾燥した後、4.441 g ひょう量皿にとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、三酸化二ほう素標準液(B_2O_3 2.5 mg/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、三酸化二ほう素(B_2O_3)として 0.2 μg/mL～16 μg/mL の検量線用三酸化二ほう素標準液(1)を調製する。なお、この検量線で得られた測定値(B_2O_3)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(3)、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（3） 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(4)に入れる。

b） 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え(3)、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（4） 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. 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。

（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： 249.773 nm

b） **検量線の作成**

1） 検量線用ほう素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 249.773 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用ほう素標準液及び検量線用空試験液のほう素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（B として 0.005 mg～0.5 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） 検量線からほう素量（B）を求め、次の式により分析試料中のく溶性ほう素（C-B_2O_3）を算出する。

分析試料中のく溶性ほう素（C-B_2O_3）（%（質量分率））
$= A \times (69.62/(2 \times 10.81))$
$= A \times 3.220$

A： 分析試料中のほう素（B）（%（質量分率））

備考 7. ほう素はメモリー効果が発生しやすいことから、分析ごとに ICP-OES の試料導入部を水で十分に洗浄すること。

備考 8. 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 9. 真度の評価のため化成肥料（7 点）、混合りん酸肥料（1 点）、成形複合肥料（2 点）、配合肥料（3 点）及び有機化成肥料（1 点）及びを用いて ICP 発光分光分析法の測定値（y_i： 0.073 %（質量分率）～0.51 %（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 $y = -0.0408 + 1.0456x$ であり、その相関係数（r）は 0.992 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、0.601 %（質量分率）～36.51 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率は 97.0 %～102.0 %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 0.01 %（質量分率）程度と推定された。

表1　く溶性ほう素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] (%)[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] (%)
化成肥料	7	0.38	0.01	1.9	0.01	3.1
配合肥料	7	0.076	0.003	4.2	0.006	7.5

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) く溶性ほう素試験法フローシート 肥料中のく溶性ほう素試験法のフローシートを次に示す。

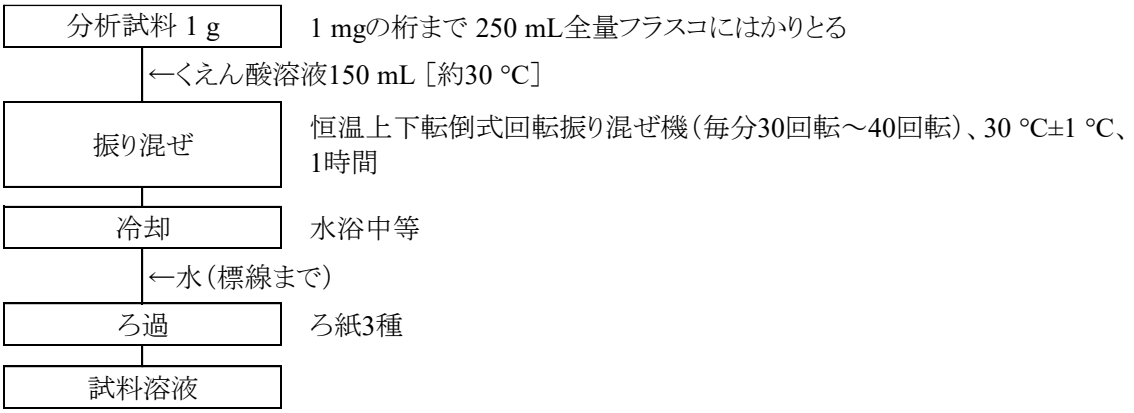


図1-1　肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート（抽出操作（4.1.1））

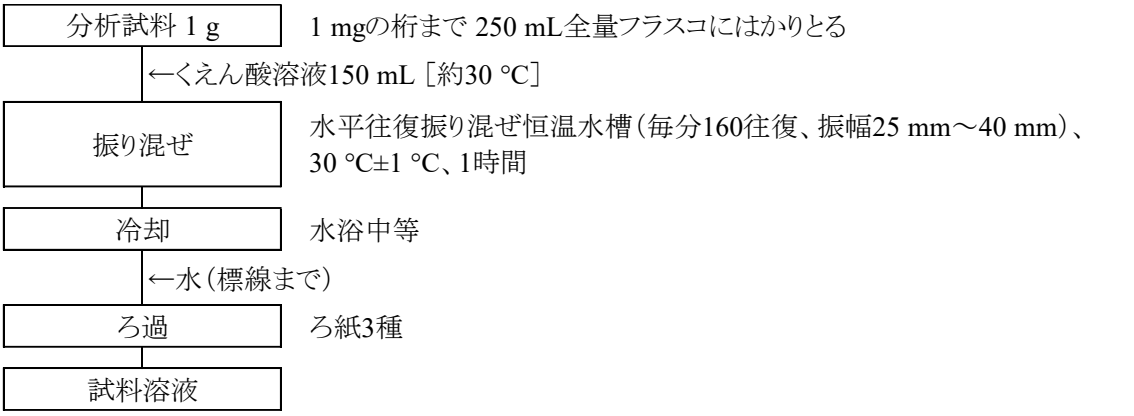


図1-2　肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

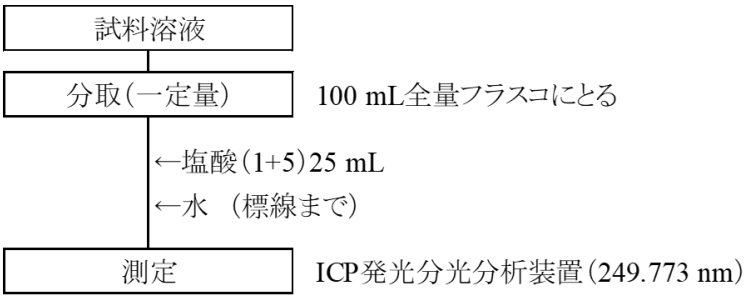


図2　肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート（測定操作）

4.8.2 水溶性ほう素

4.8.2.a アゾメチン H 法

(1) 概要

この試験法はほう酸塩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 4.8.2.a-2019 又は W-B.a-2 とする。

分析試料に水を加え、煮沸して抽出し、共存する銅、鉄、その他塩類をエチレンジアミン四酢酸塩でマスキングし、アゾメチン H と反応して生ずるアゾメチン H ほう酸塩の吸光度を測定し、試料溶液の着色由来の吸光度を補正し、水溶性ほう素(W-B_2O_3)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 9** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) エチレンジアミン四酢酸塩溶液(1): JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 37.2 g を水に溶かして 1000 mL とする。

b) 酢酸アンモニウム溶液(1): JIS K 8359 に規定する酢酸アンモニウム 250 g を水に溶かして 500 mL とし、硫酸(1+4)で pH を 5.2±0.1 に調整する。

c) アゾメチン H 溶液(1): アゾメチン H 0.6 g 及び JIS K 9502 に規定する L(+)−アスコルビン酸 2 g に水を加え、35 °C～40 °C に加温して溶かし、冷却した後水を加えて 100 mL とする。

d) 三酸化二ほう素標準液(B_2O_3 2.5 mg/mL)(1): JIS K 8863 に規定するほう酸をデシケーター中に約 24 時間放置して乾燥した後、4.441 g ひょう量皿にとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

e) 三酸化二ほう素標準液(B_2O_3 0.1 mg/mL): 三酸化二ほう素標準液(B_2O_3 2.5 mg/mL)の一定量を水で正確に 25 倍に希釈する。

f) 三酸化二ほう素標準液(B_2O_3 0.01 mg/mL): 三酸化二ほう素標準液(B_2O_3 0.1 mg/mL)の一定量を水で正確に 10 倍に希釈する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (**2**)の三酸化二ほう素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなほう素標準液(B 1000 μg/mL 又は 10000 μg/mL)を用いて検量線用ほう素標準液を調製することもできる。この場合、検量線用ほう素標準液の濃度(B)又は(**4.3**)で得られた測定値(B)に換算係数(3.220)を乗じて分析試料中の水溶性ほう素(W-B_2O_3)を算出する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) 分光光度計: JIS K 0115 に規定する分光光度計。

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 2.5 g(2)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) 水約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱して約 15 分間煮沸する。

c） 速やかに水浴中等で冷却した後、水で 250 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**） ほう酸塩肥料及びほう酸肥料などでほう酸含有量が高い場合は、分析試料の採取量を 1 g とする。

備考 2. （**4.1.1**）**a**）及び（**4.1.1**）**b**）の操作で 300 mL トールビーカーに代えて 250 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 250 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

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**） **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ほう素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 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。

（**4.2**） **発色** 発色は、次のとおり行う。

a） 試料溶液の一定量（B_2O_3 として 0.01 mg～0.8 mg 相当量）を 100 mL 全量フラスコにとる。

b） エチレンジアミン四酢酸塩溶液 25 mL 及び酢酸アンモニウム溶液 10 mL を順次加える。

c） アゾメチン H 溶液 10 mL を加える。

d） 標線まで水を加えた後、約 2 時間放置し[(4)]、測定用試料溶液とする。

e） 別の 100 mL 全量フラスコについて、**a)**～**b**）及び **d**）と同様の操作を行い、補正用試料溶液とする。

注（**4**） 溶液が濁っている場合は、**d**）の操作を行った後、遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離[(5)]又はろ紙 3 種でろ過する。

（**5**） 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

備考 5. ホルムアルデヒド加工尿素、多量のアルミニウム、銅、鉄、亜鉛、有機物等が共存して定量に影響がある場合は、試料溶液の一定量（B_2O_3 として 0.01 mg～0.8 mg 相当量、溶液量 10 mL 以下）を 100 mL 分液漏斗にとり、塩酸（1+3）10 mL を加え、水を加えて約 20 mL とし、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール－4-メチル-2-ペンタノン（1+9）20 mL を加え、振り混ぜ機で約 1 分間振り混ぜる。静置後、下層（水相）を除去し、水酸化ナトリウム溶液（20 g/L）20 mL を加え、振り混ぜ機で約 1 分間振り混ぜる。静置後、下層（水相）を 100 mL 全量フラスコに移し、フェノールフタレイン溶液（1 g/100 mL）1 滴～2 滴を加え、溶液の色が無色になるまで塩酸（1+3）を加えて中和し、（**4.2**）**b**）の操作を実施する。

備考 6. （**4.2**）**b**）の操作の前にくえん酸溶液 15 mL を加えて、く溶性ほう素と同時に測定することもできる。

（**4.3**） **測定** 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

a） **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長：415 nm

b） **検量線の作成**

1） 三酸化二ほう素標準液（B_2O_3 0.1 mg/mL）1 mL～8 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。

2） 三酸化二ほう素標準液（B_2O_3 0.01 mg/mL）1 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。

3） （**4.2**）**b**）～**d**）と同様の操作を行って B_2O_3 0.01 mg/100 mL～0.8 mg/100 mL の検量線用三酸化二ほう素標準液とする。

4） 別の 100 mL 全量フラスコについて、**3**）と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。

5） 更に別の 100 mL 全量フラスコについて、**4.2**）**b**）及び **d**）と同様の操作を行って対照用試験液とする。

6） 対照用試験液を対照として検量線用空試験液及び検量線用三酸化二ほう素標準液の波長 415 nm の吸光度を測定する。

7） 検量線用三酸化二ほう素標準液及び検量線用空試験液のほう素濃度と吸光度との検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） （**4.2**）**d**）の測定用試料溶液及び（**4.2**）**e**）の補正用試料溶液について、**b**）**6**）と同様の操作を行って吸光度を測定する。

2） 測定用試料溶液の吸光度から補正用試料溶液の吸光度を差し引いた吸光度を用いて検量線から三酸化二ほう素（B_2O_3）量を求め、分析試料中の水溶性ほう素（W-B_2O_3）を算出する。

備考 7. （**4.2**）**b**）、（**4.3**）**b**）**3**）、（**4.3**）**b**）**4**）及び（**4.3**）**b**）**5**）の操作の前にくえん酸溶液 15 mL を加えて、く溶性ほう素と同時に測定することもできる。

備考 8. 品質管理分析の成績等から、試料溶液の着色が分析試料中の水溶性ほう素の分析値に影響を与えないことが予め判明している場合は、補正用試料溶液（（**4.2**）**e**））を調製しなくてもよい。その場合、**4.3**）**c**）**2**）は「測定用試料溶液の吸光度を用いて検量線から三酸化二ほう素（B_2O_3）量を求め、分析試料中の水溶性ほう素（W-B_2O_3）を算出する。」とする。

備考 9. 真度の評価のため、粉状の調製試料を用いて回収試験を実施した結果、水溶性ほう素（W-B_2O_3）として 10.22 %（質量分率）、1.02 %～5.11 %（質量分率）及び 0.20 %（質量分率）の含有量レベルでの平均回収率は 99 %、101 %～103 %、102 %であった。液状試料を用いて回収試験を実施した結果、水溶性ほう素（W-B_2O_3）として 5 %（質量分率）、0.1 %（質量分率）及び 0.01 %（質量分率）の含有量レベルでの平均回収率は 102 %、99 %及び 93 %であった。

精度の評価のため、ほう酸肥料、化成肥料、家庭園芸用複合肥料及び液状複合肥料各 1 銘柄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、固形肥料で 0.01 %（質量分率）程度であり、液状肥料で 0.003 %（質量分率）程度と推定された。

表1-1　水溶性ほう素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] (%)
ほう酸肥料	5	56.25	0.43	0.8	0.43	0.8
化成肥料	5	0.29	0.00	0.7	0.00	0.8

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

表1-2　水溶性ほう素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] (%)
家庭園芸用複合肥料	5	4.096	0.03	0.6	0.10	2.4
液状複合肥料	5	0.018	0.00	1.9	0.00	2.4

脚注は表1-1参照

表2　水溶性ほう素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] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (%)[3]	RSD_R[7] (%)
混合微量要素複合肥料1	8(2)	11.69	0.15	1.3	0.51	4.3
混合微量要素複合肥料2	9(1)	1.82	0.08	4.4	0.10	5.6
化成肥料A	9(1)	0.520	0.007	1.4	0.021	4.0
化成肥料B	10(0)	0.324	0.008	2.4	0.024	7.5
混合堆肥複合肥料	10(0)	0.113	0.004	3.2	0.008	7.4

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) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.184~187, 養賢堂, 東京 (1988)

2) 加藤公栄, 高橋佐貴子, 白井裕治: 吸光度分析による窒素, りん酸及びほう素試験法の妥当性確認 －検量線の評価－, 肥料研究報告, **2**, 137~144 (2009)

3) 清水 昭: ほう素試験法の性能調査 －アゾメチン H 法－, 肥料研究報告, **6**, 174~182 (2013)

4) 山西正将: 肥料中のほう素の測定法の改良, 肥料研究報告, **12**, 10~27 (2019)

5) 青山恵介: く溶性ほう素及び水溶性ほう素の測定法の性能評価 －室間共同試験成績－, 肥料研究報告, **13**, 112~122 (2020)

(5) 水溶性ほう素試験法フローシート 肥料中の水溶性ほう素試験法のフローシートを次に示す。

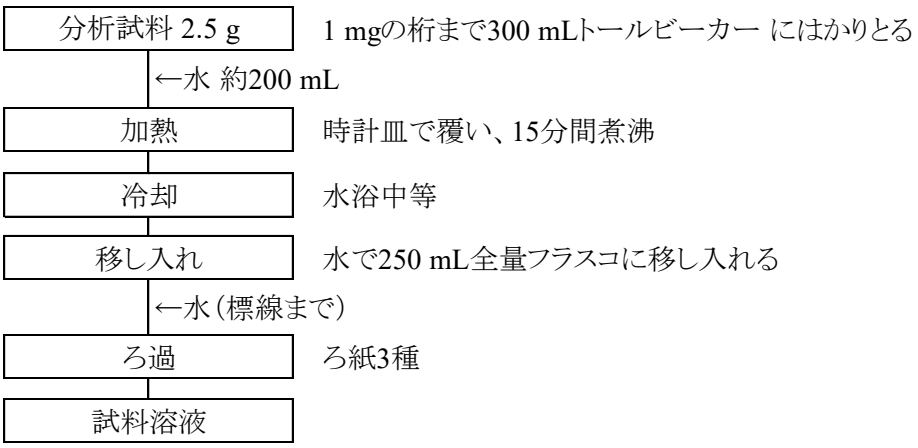


図1-1　肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート（抽出操作(4.1.1)）

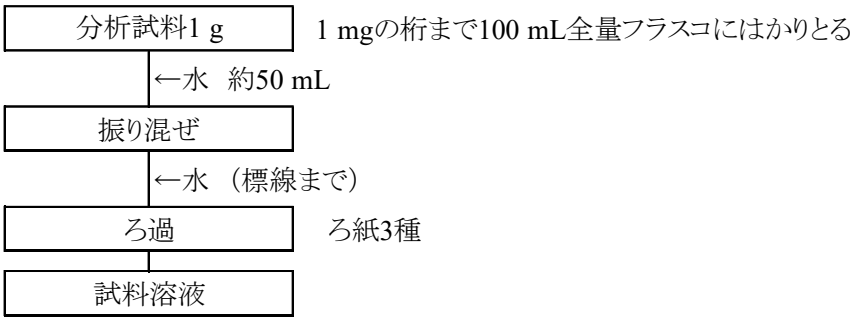


図1-2　肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート（抽出操作(4.1.2)）

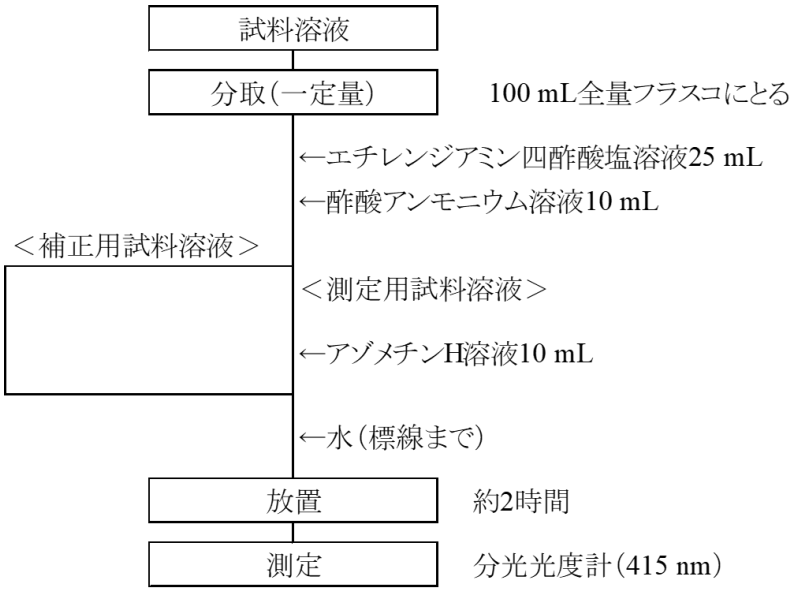


図2-1　肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート
（測定用試料溶液及び補正用試料溶液の調製及び測定操作）

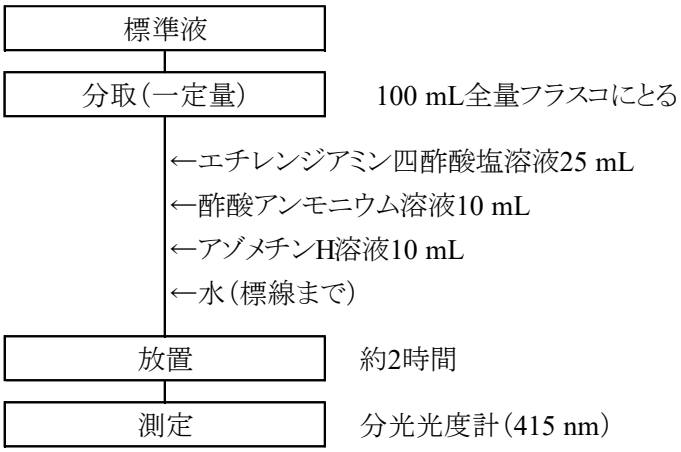


図2-2　肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート
（検量線用標準液の調製及び測定操作）

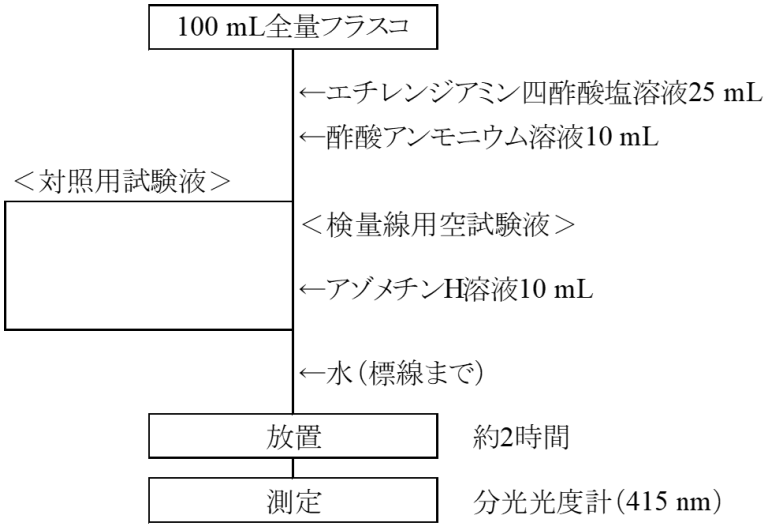


図2-3　肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート
（対照用試験液及び検量線用空試験液の調製及び測定操作）

参考　分析用試料中の水溶性ほう素含有量の算出例を次に示す。

a）対照用試験液を対照とした検量線用標準液及び検量線用空試験液の吸光度（例）を参考表 1-1 に示す。また、検量線を参考図 1 に示し、その回帰式の回帰係数を参考表 1-2 に示す。

b）分析試料の採取量、抽出液定容量、抽出液分取量及び測定用試料溶液定容量並びに対照用試験液を対照とした測定用試料溶液及び補正用試料溶液の吸光度（例）を参考表 2 に示す。

c）式(1)によって測定用試料溶液中の三酸化二ほう素（B_2O_3）量を求め（参考図 1 参照）、式(2)によって分析試料中の水溶性ほう素（W- B_2O_3）を算出する。

測定用試料溶液中の三酸化二ほう素（B_2O_3）量（C_1）

$=((A_s-A_b)-a)/b$

$=(A_c-a)/b$ ・・・・・ (1)

分析試料中の水溶性ほう素（W- B_2O_3）（C_2）

$=C_1\times(V_1/V_2)\times(1/W)\times(100/1000)$ ・・・・・ (2)

C_1: 測定用試料溶液 100 mL 中の三酸化二ほう素（B_2O_3）量（mg）

A_s: 対照用試験液（（**4.3**）**b**）**5**））を対照とした測定用試料溶液（（**4.2**）**d**））の吸光度

A_b: 対照用試験液（（**4.3**）**b**）**5**））を対照とした補正用試料溶液（（**4.2**）**e**））の吸光度

A_c: 補正吸光度

a: 検量線の回帰式の切片

b: 検量線の回帰式の傾き

C_2: 分析試料中の水溶性ほう素（W- B_2O_3）（%（質量分率））

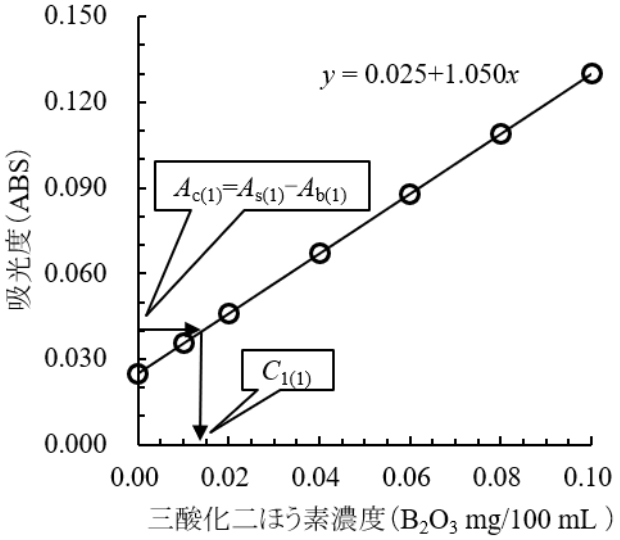
V_1: （**4.1.1**）**d**）又は（**4.1.2**）**c**）における試料溶液の定容量（mL）

V_2: （**4.2**）**a**）における試料溶液の分取量（mL）

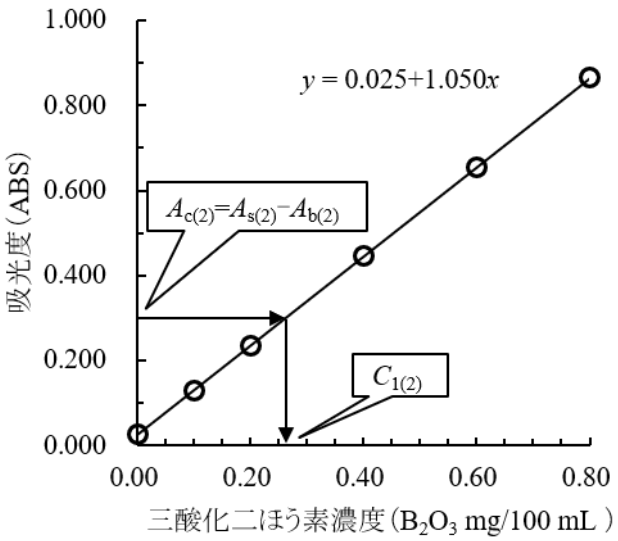
W: 分析試料の質量（g）

参考表1-1　水溶性ほう素の検量線（例）及び回帰式

試料名	低濃度用検量線		高濃度用検量線	
	三酸化二ほう素（B_2O_3）濃度（mg/100 mL）	吸光度 (ABS)	三酸化二ほう素（B_2O_3）濃度（mg/100 mL）	吸光度 (ABS)
検量線用空試験液	0	0.025	0.0	0.025
検量線用標準液	0.01	0.036	0.1	0.130
検量線用標準液	0.02	0.046	0.2	0.235
検量線用標準液	0.04	0.067	0.4	0.445
検量線用標準液	0.06	0.088	0.6	0.655
検量線用標準液	0.08	0.109	0.8	0.865
検量線用標準液	0.1	0.130		



1) 低濃度範囲
（B_2O_3　0 mg/100 mL～0.10 mg/100 mL）



2) 高濃度範囲
（B_2O_3　0 mg/100 mL～0.80 mg/100 mL）

参考図 1　水溶性ほう素（W-B_2O_3）の検量線（例）

参考表1-2　水溶性ほう素の検量線（例）の回帰式[1)]

	回帰係数（$y=a+bx$）	
	a	b
低濃度範囲	0.025	1.050
高濃度範囲	0.025	1.050

1）最小二乗法より算出した回帰式

参考表2　試料溶液の測定（例）及び水溶性ほう素の算出

	単位	液状複合肥料（1）	化成肥料（2）	ほう酸肥料
分析試料採取量（W）	g	1	2.5	2.5
抽出液定容量（V_1）	mL	100	250	250
抽出液分取量（V_2）[1)]	mL	25	5	0.05
測定用試料溶液等定容量（V_3）[1)]	mL	100	100	100
測定用試料溶液の吸光度（A_s）	ABS	0.045	0.320	0.315
補正用試料溶液の吸光度（A_b）	ABS	0.005	0.020	0.000
補正吸光度（$A_c=A_s-A_b$）	ABS	0.040	0.300	0.315
測定用試料溶液中の三酸化二ほう素濃度（C_1）[2)]	mg/100 mL	0.014	0.262	0.276
分析試料中の水溶性ほう素含有量（C_2）[3)]	%	0.006	0.52	55.2

1）ほう酸肥料は2段希釈する。 例：（2 mL→100 mL）（2.5 mL→100 mL）

2）表1-2の回帰係数（切片（a）及び傾き（b））を式1 に代入してC_1を算出する。

3）C_1、W、V_1及びV_2を式2 に代入してC_2を算出する。

4.8.2 水溶性ほう素

4.8.2.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 4.8.2.b-2019 又は W-B.b-2 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、ろ過した溶液をさらに希釈した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、ほう素を波長 249.773 nm 等で測定し、分析試料中の水溶性ほう素($W\text{-}B_2O_3$)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 9** 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) ほう素標準液(B 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなほう素標準液(B 1000 μg/mL)。

d) ほう素標準液(B 100 μg/mL)(1): ほう素標準液(B 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(2)。

e) 検量線用ほう素標準液(B 2 μg/mL～5 μg/mL)(1): ほう素標準液(B 100 μg/mL)の 2 mL～5 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(2)。

f) 検量線用ほう素標準液(B 0.05 μg/mL～2 μg/mL)(1): 検量線用ほう素標準液(B 5 μg/mL)の 1 mL～40 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(2)。

g) 検量線用空試験液(1): **d)**～**f)**の操作で使用した塩酸(1+23)(2)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 保存する場合は、ほう素が溶出しにくい PTFE 等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (**2**)のほう素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなほう素標準液(B 10000 μg/mL)を用いて検量線用ほう素標準液を調製することもできる。

備考 2. (**2**)のほう素標準液(B)に換えて、次の方法で三酸化二ほう素標準液(B_2O_3)を調製することもできる。IS K 8863 に規定するほう酸をデシケーター中に約 24 時間放置して乾燥した後、4.441 g ひょう量皿にとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、三酸化二ほう素標準液(B_2O_3 2.5 mg/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、三酸化二ほう素(B_2O_3)として 0.2 μg/mL～16 μg/mL の検量線用三酸化二ほう素標準液(1)を調製する。なお、この検量線で得られた測定値(B_2O_3)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 2.5 g[(3)]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) 水約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱して約 15 分間煮沸する。

c) 速やかに水浴中等で冷却した後、水で 250 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(3) ほう酸塩肥料及びほう酸肥料などでほう酸含有量が高い場合は、分析試料の採取量を 1 g とする。

備考 4. (**4.1.1**)**a**)の操作で 300 mL トールビーカーに代えて 250 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 250 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

備考 5. (**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) 液状分析用試料(簡易抽出)

a) 分析試料 1 g[(4)]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(4) 家庭園芸用肥料などでほう素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: 249.773 nm 又は 249.678 nm[(5)]

b) 検量線の作成

1) 検量線用ほう素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) 検量線用ほう素標準液及び検量線用空試験液のほう素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(B として 0.005 mg～0.5 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） 検量線からほう素量（B）を求め、次の式により分析試料中の水溶性ほう素（$W\text{-}B_2O_3$）を算出する。

分析試料中の水溶性ほう素（$W\text{-}B_2O_3$）（%（質量分率））
$=A\times(69.62/(2\times10.81))$
$=A\times3.220$

A： 分析試料中のほう素（B）（%（質量分率））

注（**5**） 249.678 nm を用いることもできる。ただし、249.773 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. ほう素はメモリー効果が発生しやすいことから、分析毎に ICP-OES の試料導入部を水で十分に洗浄すること。

備考 8. 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 9. 真度の評価のため、固形肥料（21 点）を用いて ICP 発光分光分析法の測定値（y_i： 0.0165 %（質量分率）～0.590 %（質量分率））及びアゾメチン H 法の測定値（x_i）を比較した結果、回帰式は $y=0.0002+0.993x$ であり、その相関係数（r）は 0.998 であった。液状肥料（12 点）を用いて ICP 発光分光分析法の測定値（y_i： 0.013 %（質量分率）～0.530 %（質量分率））及びアゾメチン H 法の測定値（x_i）を比較した結果、回帰式は $y=-0.0041+0.986x$ であり、その相関係数（r）は 0.999 であった。また、調製肥料 6 点を用いて添加回収試験を実施した結果、0.0912 %（質量分率）～56.30 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率は 97.4 %～101.2 %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行った結果は、0.15 %（質量分率）～0.2 %（質量分率）及び 0.01 %（質量分率）の添加レベルで平均回収率が 95.5 %～99.4 %及び 96.5 %であった。

精度の評価のため、化成肥料、配合肥料、液状複合肥料及び家庭園芸用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 0.005 %（質量分率）程度であり、液状肥料で 0.0005 %（質量分率）程度と推定された。

表1-1　水溶性ほう素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]	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] (%)
化成肥料	5	0.365	0.008	2.3	0.016	4.3
配合肥料	5	0.0456	0.0019	4.1	0.0028	6.1

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　水溶性ほう素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]	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] (%)
液状複合肥料	7	0.166	0.001	0.7	0.002	1.2
家庭園芸用複合肥料（液状）	7	0.0134	0.0001	1.0	0.0001	1.0

脚注は表1-1参照

表2　水溶性ほう素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] (%)
249.773	調製試料（液状）1	11(1)	0.515	0.004	0.8	0.008	1.5
	調製試料（液状）2	12(0)	1.03	0.02	1.7	0.02	2.2
	調製試料（液状）3	11(1)	2.06	0.02	0.9	0.03	1.6
	調製試料（液状）4	10(2)	0.0515	0.0008	1.6	0.0010	2.0
	調製試料（液状）5	12(0)	0.0121	0.0004	3.5	0.0007	6.1
249.678	調製試料（液状）1	11(1)	0.515	0.005	0.9	0.007	1.3
	調製試料（液状）2	11(1)	1.03	0.02	1.7	0.01	1.4
	調製試料（液状）3	12(0)	2.07	0.05	2.2	0.07	3.2
	調製試料（液状）4	10(2)	0.0513	0.0008	1.5	0.0011	2.1
	調製試料（液状）5	11(1)	0.0118	0.0003	2.7	0.0006	4.9

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**） **水溶性ほう素試験法フローシート**　肥料中の水溶性ほう素試験法のフローシートを次に示す。

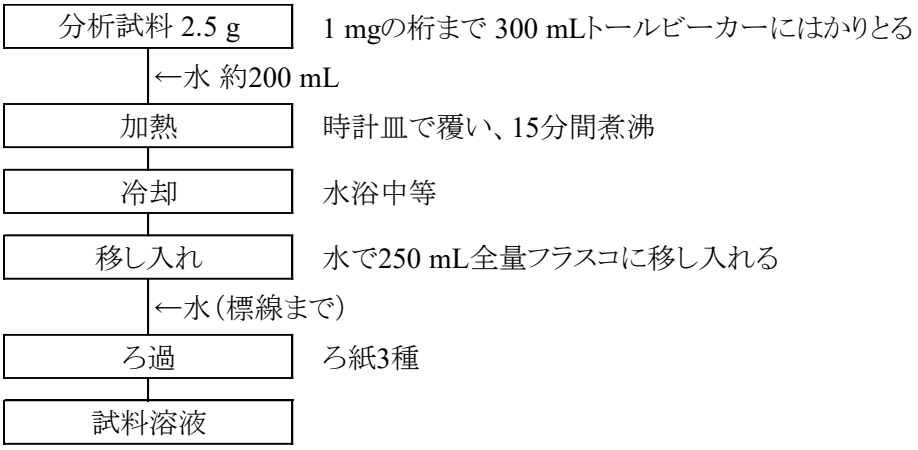


図1-1　肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート（抽出操作（4.1.1））

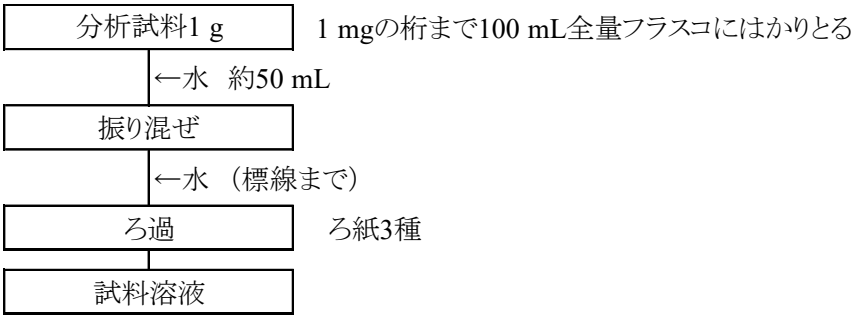


図1-2　肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

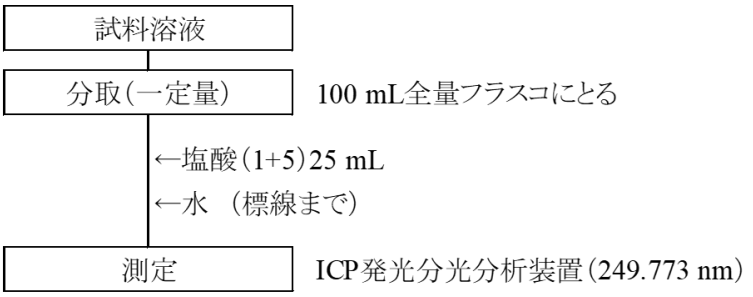


図2　肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート（測定操作）

4.9 亜鉛

4.9.1 亜鉛全量

4.9.1.a フレーム原子吸光法

(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 C であり、その記号は 4.9.1.a-2017 又は T-Zn.a-1 とする。

分析試料を灰化－塩酸煮沸又は灰化－王水分解で前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、亜鉛による原子吸光を波長 213.9 nm で測定して亜鉛全量(T-Zn)を定量する。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: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級(HNO_3 60 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

d) 亜鉛標準液(Zn 100 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 100 μg/mL)。

e) 検量線用亜鉛標準液(Zn 0.5 μg/mL～5 μg/mL)(1): 亜鉛標準液(Zn 100 μg/mL)の 2.5 mL～25 mL を 500 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) 検量線用空試験液(1): **e)**の操作で使用した塩酸(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**)の亜鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL)を用いて検量線用亜鉛標準液を調製することもできる。

備考 2. (**4.1.2**)**h**)の操作で得られた試料溶液をカドミウム、ニッケル、クロム又は鉛の測定に供する場合、(**2**)の塩酸及び硝酸は有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬を用いる。

(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(2)機能を有するもの。

1) 光源部: 亜鉛中空陰極ランプ(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) 電気炉: 450 °C±5 °C 又は 550 °C±5 °C に調節できるもの。

c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °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 250 °C にできるようにしたもの。

注(2) 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。

(4.1.1) 灰化－塩酸煮沸

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(3)。

c) 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる(3)。

d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、塩酸約 10 mL を徐々に加え、更に水を加えて 20 mL とする。

e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱し、約 5 分間煮沸する。

f) 冷却した後、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる。

g) 標線まで水を加える。

h) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(3) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 550 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

備考 3. 有機物を含有しない肥料の場合には、(**4.1.1**)**b**)～**c**)の操作を実施しなくてもよい。

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) 灰化－王水分解

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(4)。

c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(4)。

d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(5)分解する。

f) 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乾固近くまで濃縮する。

g) 放冷後、塩酸(1+5)25 mL～50 mL(7)を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h) 放冷後、水で 100 mL～200 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。

注(4) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(**5**) 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

(**6**) 時計皿を外してもかまわない。

(**7**) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、**h**)の操作で 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 5. 有機物を含有しない肥料の場合には、(**4.1.2**)**b**)～**c**)の操作を実施しなくてもよい。

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** 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: 213.9 nm

b) **検量線の作成**

1) 検量線用亜鉛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 213.9 nm の指示値を読み取る。

2) 検量線用亜鉛標準液及び検量線用空試験液の亜鉛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(8)を **b**)**1**)と同様に操作して指示値を読み取る。

2) 検量線から亜鉛量を求め、分析試料中の亜鉛全量(T-Zn)を算出する。

注(**8**) 試料溶液中の亜鉛濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、一定量を塩酸(1+23)で希釈する。

備考 7. 空試験溶液を **c**)**1**)と同様に操作し、空試験溶液中の亜鉛量を求め、分析試料中の亜鉛濃度を補正してもよい。

備考 8. 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、亜鉛全量(T-Zn)として 1.2 %(質量分率)及び 90 mg/kg の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 99.5 % 及び 97.8 %であった。

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 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 5 mg/kg 程度と推定された。

表1 肥料認証標準物質の亜鉛全量の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準物質の名称	試験室数[1)]	平均値[2)] mg/kg	s_r[3)] mg/kg	RSD_r[4)] (%)	$s_{I(T)}$[5)] mg/kg	$RSD_{I(T)}$[6)] (%)	s_R[7)] mg/kg	RSD_R[8)] (%)
FAMIC-C-12	12(0)	992	14.7	1.5	17	1.7	32	3.3

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×試験日数(2)×併行試験数(3))
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
7) 室間再現標準偏差
8) 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.193~194, 養賢堂, 東京 (1988)

2) 加藤公栄, 義本将之, 白井裕治: 汚泥肥料, たい肥及び有機質肥料中の主要な成分等の試験法の系統化, 肥料研究報告, **3**, 107~116 (2010)

3) 阿部 進, 須永善行: 亜鉛試験法の性能調査 ーフレーム原子吸光法ー, 肥料研究報告, **6**, 156~164

(2013)

（**5**） **亜鉛全量試験法フローシート** 肥料中の亜鉛全量試験法のフローシートを次に示す。

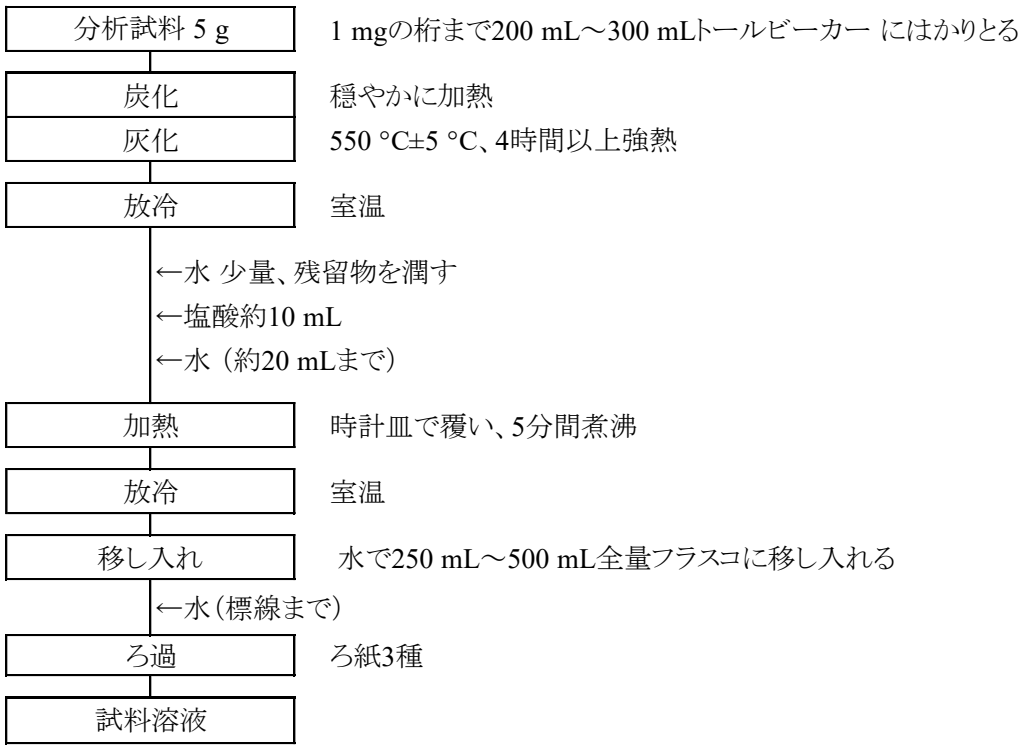


図1-1　肥料中の亜鉛全量試験法フローシート（灰化－塩酸煮沸操作（4.1.1））

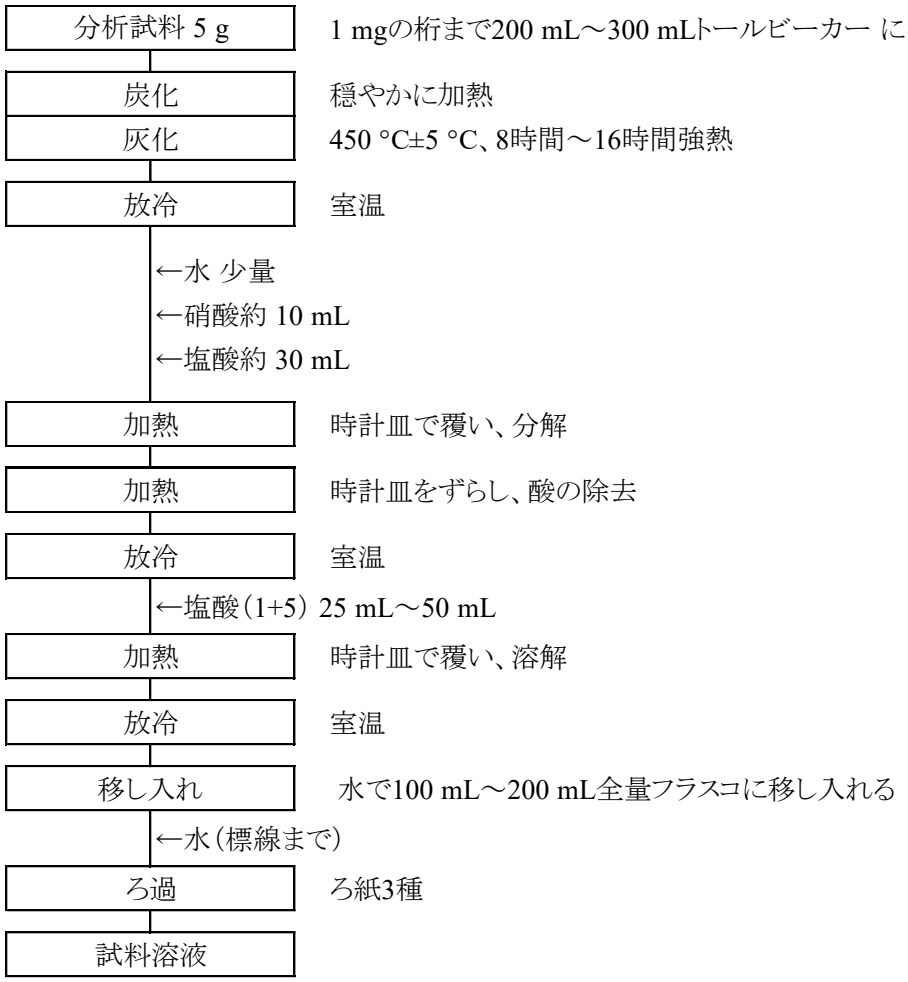


図1-2　肥料中の亜鉛全量試験法フローシート（灰化－王水分解操作（4.1.2））

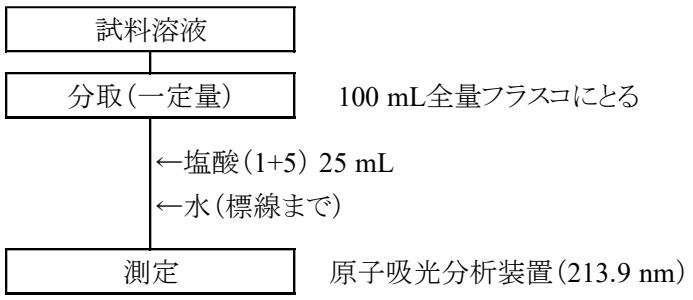


図2　肥料中の亜鉛全量試験法フローシート（測定操作）

4.9.1 亜鉛全量

4.9.1.b ICP 発光分光分析法（標準添加法）

（1） 概要

この試験法は汚泥肥料等に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.9.1.b-2017 又は T-Zn.b-1 とする。

分析試料を灰化－王水分解で前処理した後、ICP 発光分光分析装置（ICP-OES）に導入し、亜鉛による発光を波長 206.191 nm で測定し、分析試料中の亜鉛全量（T-Zn）を求める。なお、この試験法の性能は**備考 7** 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） 硝酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c） 塩酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d） 亜鉛標準液（Zn 100 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液（Zn 100 μg/mL）。

e） 亜鉛標準液（Zn 25 μg/mL）(1)： 亜鉛標準液（100 μg/mL）一定量を塩酸（1+23）で希釈し、亜鉛標準液（Zn 25 μg/mL）を調製する。

注（1） 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. （2）の亜鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液（Zn 1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL）を用いて検量線用亜鉛標準液を調製することもできる。

備考 2. 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） 電気炉： 450 °C±5 °C に調節できるもの。

c） ホットプレート又は砂浴： ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

（4） 試験操作

（4.1） 抽出 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b） トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(2)。

c） 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(2)。

d） 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e） トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(3)分解する。

f） 時計皿をずらし(4)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。

g） 放冷後、塩酸（1+5）25 mL～50 mL[5]を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h） 放冷後、水で 100 mL～200 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。

i） 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b**）～**h**）の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注（**2**） 炭化及び灰化操作例： 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

（**3**） 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

（**4**） 時計皿を外してもかまわない。

（**5**） 試料溶液の塩酸濃度が塩酸（1+23）となるように塩酸（1+5）を加える。例えば、**h**）の操作で 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸（1+5）約 25 mL を加えることとなる。

備考 3. 有機物を含有しない肥料の場合には、（**4.1**）**b**）～**c**）の操作を実施しなくてもよい。

備考 4. （**4.1**）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。

（**4.2**） **測定** 測定（標準添加法）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： 206.191 nm

b） **検量線の作成及び試料の測定**

1） 試料溶液 5 mL をそれぞれ 3 個の 10 mL 全量フラスコにとる。

2） 亜鉛標準液（25 μg/mL）2 mL 及び 4 mL を **1**）の全量フラスコに加え、更に塩酸（1+23）を標線まで加えて標準添加法の試料溶液とする。

3） **1**）の残りの全量フラスコに、塩酸（1+23）を標線まで加えて標準液無添加の試料溶液とする。

4） 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液を誘導プラズマ中に噴霧し、波長 206.191 nm の指示値を読み取る。

5） 空試験溶液 5 mL を 10 mL 全量フラスコにとり、**3**）～**4**）と同様に操作して指示値を読み取り、各試料溶液で得たの指示値を補正する。

6） 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液について、添加した亜鉛濃度と補正した指示値との検量線を作成する。

7） 検量線の切片から亜鉛量を求め、分析試料中の亜鉛全量（T-Zn）を算出する。

備考 5. 空試験溶液を **b**）**1**）～**b**）**4**）及び **b**）**6**）～**b**）**7**）と同様に操作し、空試験溶液中の亜鉛量を求め、分析試料中の亜鉛全量（T-Zn）を補正してもよい。

備考 6. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、国家計量標準にトレーサブルな銅標準液（Cu 100 μg/mL、1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL）、亜鉛標準液（Zn 100 μg/mL、1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL）、カドミウム標準液（Cd 100 μg/mL、1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL）、ニッケル標準液（Ni 100 μg/mL、1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL）、クロム標準液（Cr 100 μg/mL、1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL）

及び鉛標準液（Pb 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL）の一定量を全量フラスコに入れて混合し、酸濃度として 0.5 mol/L となるように塩酸（1+5）を加え、更に標線まで水を加えて一次混合標準液を調製する。一次混合標準液の一定量を全量フラスコにとり、標線まで塩酸（1+23）を加え、表 1 の濃度範囲の添加用混合標準液を調製する。ただし、各元素の測定波長は表 1 による。

また、添加用混合標準液の添加量と試料溶液中の各元素の添加濃度を表に示す。

表1　添加用混合標準液の調製濃度、試料溶液中の各元素の添加濃度及び測定波長

試験項目名	添加用混合標準液濃度 (µg/mL)	試料溶液中の元素添加濃度 (µg/mL) 添加量[1)] 0 mL	添加量[1)] 2 mL	添加量[1)] 4 mL	測定波長 (nm)
亜鉛全量	Zn 25	0	5	10	206.191
銅全量	Cu 25	0	5	10	324.754
カドミウム	Cd 0.25	0	0.05	0.1	228.802
ニッケル	Ni 2.5	0	0.5	1	231.604
クロム	Cr 2.5	0	0.5	1	205.552
鉛	Pb 2.5	0	0.5	1	220.351

1）添加用混合標準液の添加量

備考 7. 真度の評価のため、汚泥肥料（49 点）を用いて ICP 発光分光分析法の測定値（x_i：65.0 mg/kg～3310 mg/kg）及びフレーム原子吸光法の測定値（y_i）を比較した結果、回帰式はy＝－47.6＋1.080xであり、その相関係数（r）は 0.995 であった。下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、混合汚泥肥料、焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料各 1 点について、3 点併行で測定して得られた併行精度は、相対標準偏差で 0.1 %～2.3 %である。

なお、この試験法の定量下限は 8 mg/kg 程度と推定された。

参考文献

1） 惠智正宏, 井上智江, 田淵 恵, 野村哲也：汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 銅及び亜鉛の同時測定 －ICP 発光分光分析装置の適用－, 肥料研究報告, **4**, 30~35 (2011)

(5) 亜鉛全量試験法フローシート 肥料中の亜鉛全量試験法のフローシートを次に示す。

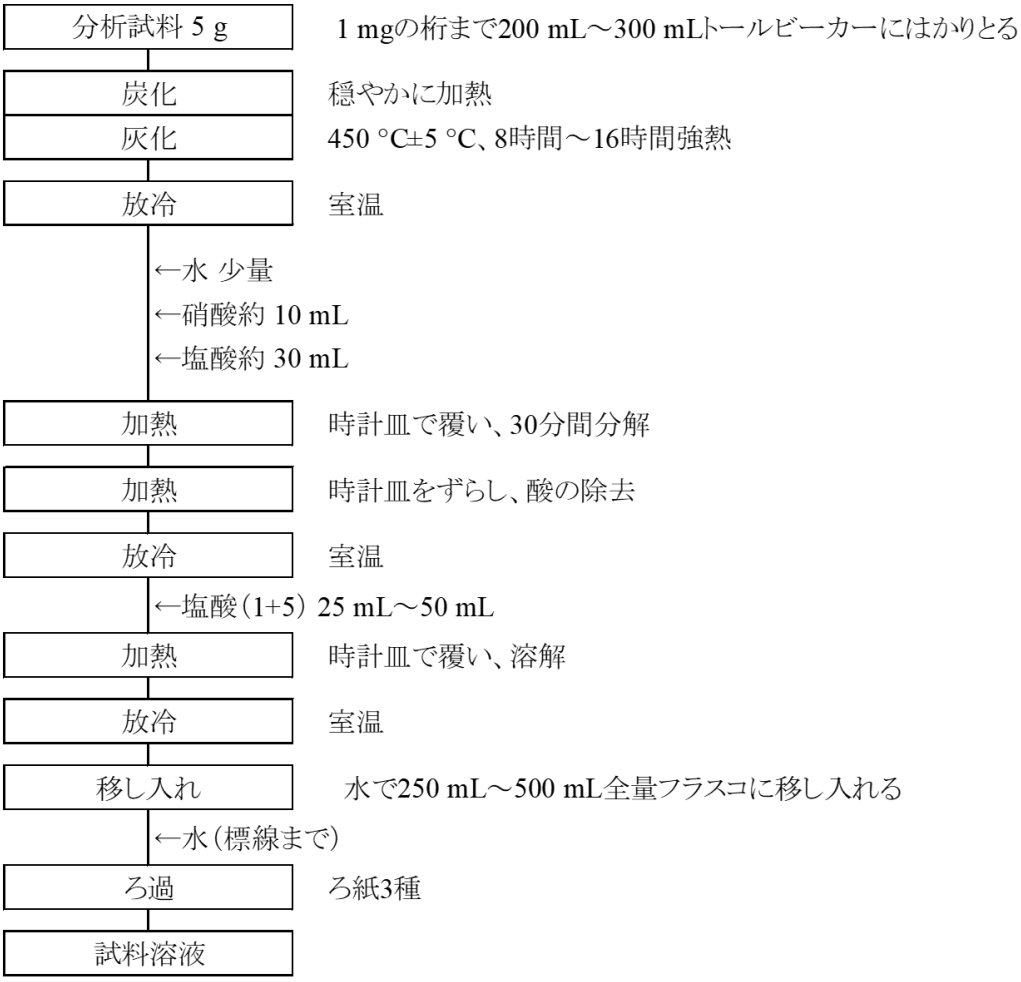


図1　肥料中の亜鉛全量試験法フローシート（抽出操作）

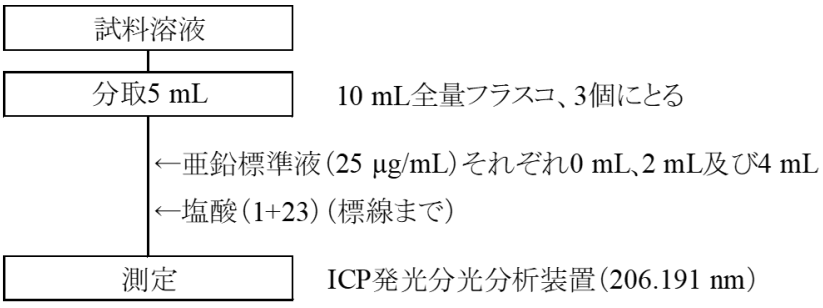


図2　肥料中の亜鉛全量試験法フローシート（測定操作）

4.9.1 亜鉛全量

4.9.1.c ICP 発光分光分析法（内標準法）

（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 4.9.1.c-2024 又は T-Zn.c-1 とする。

分析試料を灰化－王水分解で前処理し、ICP 発光分光分析装置（ICP-OES）に導入し、亜鉛（213.856 nm）及び内標準（金（242.795 nm））のそれぞれの波長における指示値を測定し、内標準法を用いて分析試料中の亜鉛濃度（Zn）を求める。なお、この試験法の性能は**備考 6** 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 A4 の水。

b） 硝酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c） 塩酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d） 金標準液（Au 1000 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルな金標準液（Au 1000 μg/mL）、又はこれと同等な高純度金標準液（Au 1000 μg/mL）。

e） 内標準用金標準液（Au 10 μg/mL）(1)： 金標準液（Au 1000 μg/mL）の 1 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸（1+5）25 mL を加え、標線まで水を加える。

f） 亜鉛標準液（Zn 1000 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液（Zn 1000 μg/mL）。

g） 亜鉛標準液（Zn 100 μg/mL）(1)： 亜鉛標準液（Zn 1000 μg/mL）を水で希釈し、亜鉛標準液（Zn 100 μg/mL）を調製する。

h） 検量線用亜鉛標準液（Zn 1 μg/mL～10 μg/mL）(1)**：** 亜鉛標準液（Zn 100 μg/mL）の 1 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、塩酸（1+5）25 mL を加え、標線まで水を加える。

i） 検量線用亜鉛標準液（Zn 0.05 μg/mL～0.5 μg/mL）(1)**：** 亜鉛標準液（Zn 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。

j） 検量線用空試験液(1)**：** **i**）の操作で使用した塩酸（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. 金標準液（Au 10 μg/mL）を調製する際にイッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）1 mL を加えて混合した溶液（Au 及び Yb 各 10 μg/mL）を用いてもよい。

備考 2. 亜鉛標準液（Zn 100 μg/mL）に換えて、混合標準液（XSTC-22、Al、B、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Sb、Si、Ti、V 及び Zn を各 100 μg/mL 含有、SPEX 社製）を用いて検量線用亜鉛標準液を調製することもできる。

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 ICP 発光分光分析装置。

b） ガス： 純度 99.5 %（体積分率）以上のアルゴンガス

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(2)。

c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(2)。

d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(3)分解する。

f) 時計皿をずらし(4)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。

g) 放冷後、塩酸(1+5)50 mL を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h) 放冷後、水で 200 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(5)。

注(2) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(3) 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

(4) 時計皿を外してもかまわない。

(5) 試料溶液中の亜鉛濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、塩酸(1+23)を用いて希釈する。なお、ICP-OES の測定において、マトリックスの干渉が大きい場合は 10 倍以上希釈すること。

備考 4. 有機物を含有しない肥料の場合には、(**4.1**)**b)**～**c)**の操作を実施しなくてもよい。

備考 5. (**4.1**)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。

(4.2) 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。

観測方向: 横方向

Zn 分析線波長: 213.856 nm

Au 分析線波長: 242.795 nm

b) 検量線の作成

1) 検量線用亜鉛標準液及び検量線用空試験液 10 mL を 20 mL 全量フラスコにとり、内標準液 1 mL を加えた後標線まで塩酸(1+23)を加える。調製した溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し(5)、亜鉛と金のそれぞれの分析線波長における指示値の比を読み取る。

2) 亜鉛の濃度と指示値の比で検量線を作成する。

c) 試料の測定

1) **b)1)**と同様に操作して指示値の比を読み取る。

2) 検量線から亜鉛濃度を求め、分析試料中の亜鉛濃度(Zn)を算出する。

注(5) 検量線用亜鉛標準液あるいは検量線用空試験液と内標準液とを一定の体積比(10:1 等)で混合して ICP-OES にオンラインで導入してもよい。

備考 6. 汚泥肥料(15 点)、化成肥料(4 点)、牛ふん堆肥(1 点)、発酵鶏糞(1 点)、魚かす(1 点)、かに殻(1 点)、過りん酸石灰(1 点)、鉱さいけい酸質肥料(1 点)、熔成りん肥(1 点)、ゼオライト(1 点)、バーミキュライト(1 点)、ベントナイト(1 点)、木炭(1 点)を用いて本法の分析値(y_i: 19.1 mg/kg～1588 mg/kg)とフレーム原子吸光法の分析値(x_i)を比較した結果、その相関係数(r)は 0.998 であった。

汚泥肥料及び化成肥料を用いた日を変えての繰り返し分析の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 に示す。また、この試験法の定量下限は 12 mg/kg 程度と推定された。

なお, これらの結果は、試料溶液と内標準溶液を体積比 10:1 で混合し、ICP-OES の観測方向が横方向かつシーケンシャル形分光器を使用した場合のものである。

表1　亜鉛全量の日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数 T[1]	平均値[2] (mg/kg)	併行精度		中間精度	
			s_r[3] (mg/kg)	RSD_r[4] (%)	$s_{I(T)}$[5] (mg/kg)	$RSD_{I(T)}$[6] (%)
汚泥肥料	5	1687	51	3.0	55	3.2
化成肥料	5	36.0	1.2	3.4	5.3	14.6

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) 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

参考文献

1) 青山恵介: ICP-OES を用いた肥料中の T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, Cd, Ni, Cr 及び Pb の分析法の開発 －8 成分一斉分析法－, 肥料研究報告, **17**, 60～74 (2024)

(5) 亜鉛全量試験法フローシート 肥料中の亜鉛全量試験法のフローシートを次に示す。

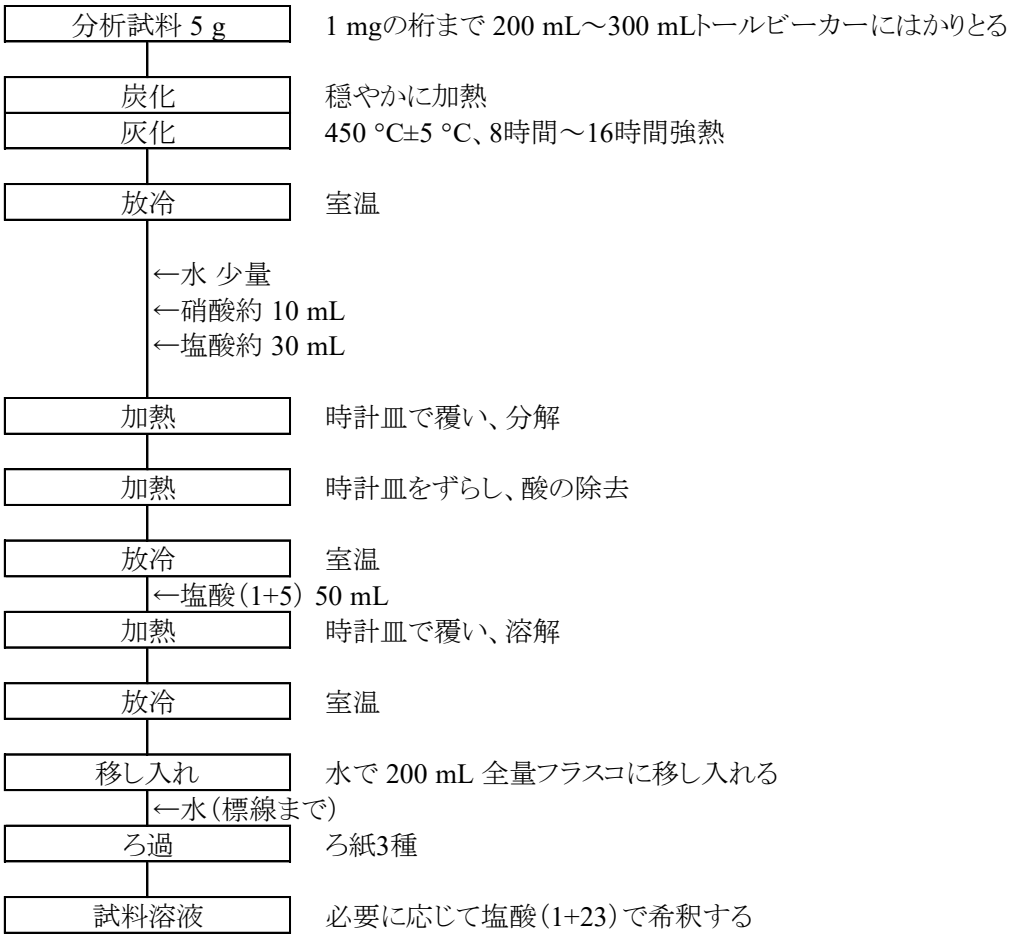


図1　肥料中の亜鉛全量試験法のフローシート(抽出操作)

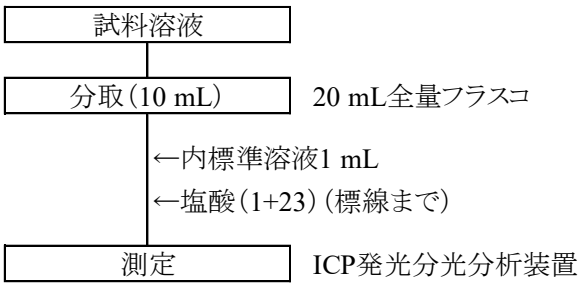


図2　肥料中の亜鉛全量試験法のフローシート(測定操作)

4.9.2 水溶性亜鉛

4.9.2.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は効果発現促進材として亜鉛量を表示する肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.9.2.a-2017 又は W-Zn.a-1 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、亜鉛による原子吸光を波長 213.9 nm で測定し、分析試料中の水溶性亜鉛(W-Zn)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5** 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: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 亜鉛標準液(Zn 100 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 100 μg/mL)。

d) 検量線用亜鉛標準液(Zn 0.5 μg/mL～5 μg/mL)(1): 亜鉛標準液(Zn 100 μg/mL)の 2.5 mL～25 mL を 500 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。

e) 検量線用空試験液(1): **d)**の操作で使用した塩酸(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)の亜鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL)を用いて検量線用亜鉛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) 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。

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でバックグラウンド補正(2)機能を有するもの。

1) 光源部: 亜鉛中空陰極ランプ(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

注(2) 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。

(4.1.1) 粉状分析用試料

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 2. （**4.1.1**）**a**）の操作で、分析試料 2.5 g をはかりとり、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 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**） **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亜鉛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 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。

（**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： 213.9 nm

b） **検量線の作成**

1） 検量線用亜鉛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 213.9 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用亜鉛標準液及び検量線用空試験液の亜鉛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（Zn として 0.05 mg～0.5 mg 相当量）を 100 mL 全量フラスコにとる。

2） 塩酸（1+5）約 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） 検量線から亜鉛量を求め、分析試料中の水溶性亜鉛（W-Zn）を算出する。

備考 5. 真度の評価のため、調製試料（固形）を用いて回収試験を実施した結果、水溶性亜鉛（W-Zn）として 10 %（質量分率）、2 %（質量分率）及び 0.01 %（質量分率）の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 101.6 %、101.9 %及び 98.9 %であった。また、調製試料（液状）を用いて回収試験を実施した結果、水溶性亜鉛（W-Zn）として 1 %（質量分率）、0.05 %（質量分率）及び 20 mg/kg の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 99.6 %、100.4 %及び 100.6 % であった。

液状肥料の抽出の精度の評価のため、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、固形肥料で 10 mg/kg 及び液状肥料で 0.9 mg/kg 程度と推定された。

表1　水溶性亜鉛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]	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] (%)
液状複合肥料	7	0.059	0.0004	0.7	0.001	1.0
液体微量要素複合肥料	7	0.031	0.0001	0.4	0.0002	0.7

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) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.192~194, 養賢堂, 東京 (1988)

2) 阿部 進, 須永善行: 亜鉛試験法の性能調査 ーフレーム原子吸光法ー, 肥料研究報告, **6**, 156~164 (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)

(**5**) **水溶性亜鉛試験法フローシート** 肥料中の水溶性亜鉛試験法のフローシートを次に示す。

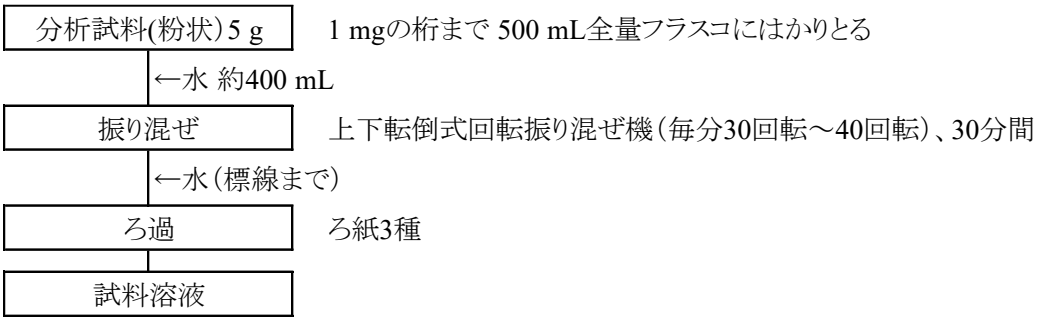


図1-1　肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

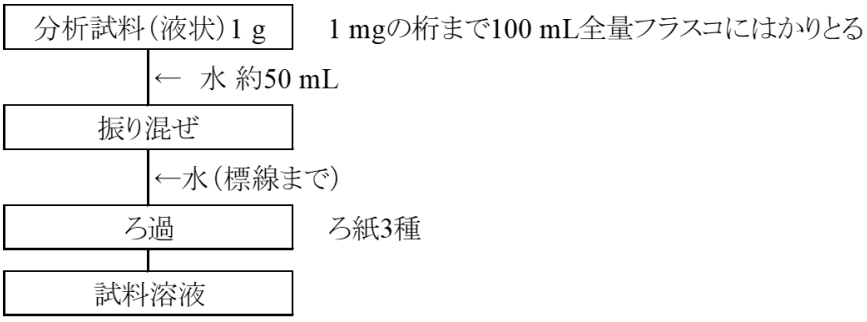


図1-2　肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

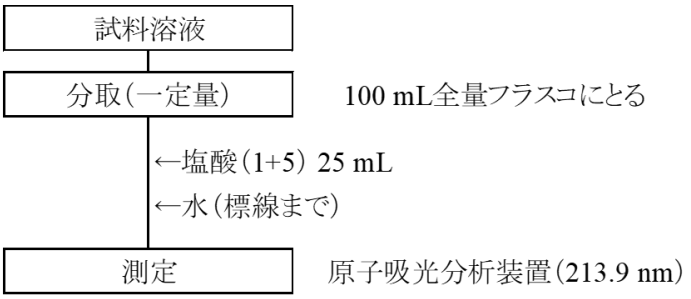


図2　肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート（測定操作）

4.9.2 水溶性亜鉛

4.9.2.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は液状複合肥料、液体微量要素複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.9.2.b-2017 又は W-Zn.b-1 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、亜鉛を波長 213.856 nm 等で測定して水溶性亜鉛(W-Zn)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5** 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) 亜鉛標準液(Zn 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 1000 μg/mL)。

d) 亜鉛標準液(Zn 100 μg/mL)(1): 亜鉛標準液(Zn 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) 検量線用亜鉛標準液(Zn 1 μg/mL～20 μg/mL)(1): 亜鉛標準液(Zn 100 μg/mL)の 1 mL～20 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) 検量線用亜鉛標準液(Zn 0.1 μg/mL～1 μg/mL)(1): 検量線用亜鉛標準液(Zn 10 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): **d)**、**e)**及び **f)**の操作で使用した塩酸(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)の亜鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 10000 μg/mL)を用いて検量線用亜鉛標準液を調製することもできる。

備考 2. 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

(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(2)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、更に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(2) 家庭園芸用肥料などで亜鉛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 3. (**4.1**)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。

(**4.2**) **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: 213.856 nm 又は 206.200 nm(3)

b) **検量線の作成**

1) 検量線用亜鉛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) 検量線用亜鉛標準液及び検量線用空試験液の亜鉛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(Zn として 0.01 mg～2 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) 検量線から亜鉛量を求め、分析試料中の水溶性亜鉛(W-Zn)を算出する。

注(**3**) 206.200 nm を用いることもできる。ただし、213.856 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 4. 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 5. 真度の評価のため、液状肥料(12 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i: 0.0109 %(質量分率)～0.0827 %(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=−0.0007+0.984x であり、その相関係数(r)は 0.998 であった。また、液状複合肥料 1 銘柄及び家庭園芸用複合肥料 1 銘柄を用いて、添加回収試験を行った結果、0.01 %(質量分率)及び 0.1 %(質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 91.6 %及び 95.9 %であった。

精度の評価のため、液状複合肥料及び家庭園芸用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 0.0005 %(質量分率)程度と推定された。

表1　水溶性亜鉛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	0.0677	0.0004	0.6	0.0005	0.7
家庭園芸用複合肥料（液状）	7	0.0107	0.0003	2.3	0.0004	4.2

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2　水溶性亜鉛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] (%)
213.856	調製試料（液状）1	12(0)	1.07	0.01	1.3	0.03	2.8
	調製試料（液状）2	12(0)	2.14	0.02	0.8	0.06	2.9
	調製試料（液状）3	11(1)	0.525	0.002	0.4	0.011	2.0
	調製試料（液状）4	10(2)	0.106	0.0005	0.5	0.003	2.5
	調製試料（液状）5	11(1)	0.0522	0.0005	1.0	0.0012	2.3
206.200	調製試料（液状）1	12(0)	1.07	0.02	1.5	0.04	3.6
	調製試料（液状）2	12(0)	2.14	0.02	0.9	0.07	3.1
	調製試料（液状）3	10(2)	0.530	0.002	0.4	0.011	2.1
	調製試料（液状）4	10(2)	0.105	0.0004	0.3	0.003	2.8
	調製試料（液状）5	11(1)	0.0517	0.0005	1.1	0.0014	2.7

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効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, **9**, 1~9 (2016)

2） 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) 水溶性亜鉛試験法フローシート 液状肥料中の水溶性亜鉛試験法のフローシートを次に示す。

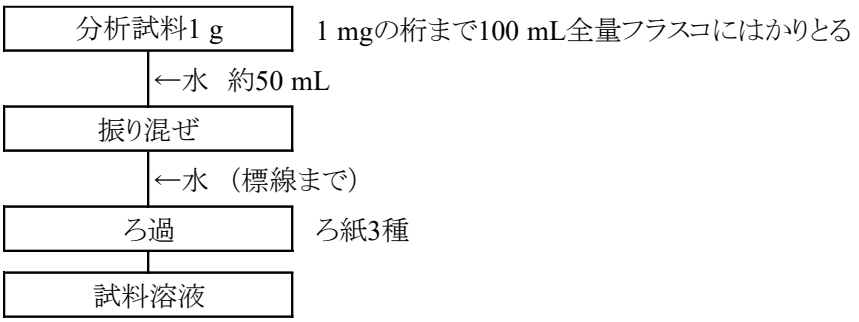


図1 液状肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート (抽出操作)

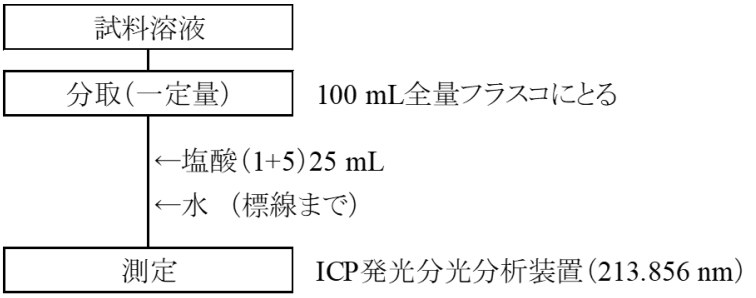


図2 液状肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート (測定操作)

4.10 銅

4.10.1 銅全量

4.10.1.a フレーム原子吸光法

(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 C であり、その記号は 4.10.1.a-2017 又は T-Cu.a-1 とする。

分析試料を灰化－塩酸煮沸又は灰化－王水分解で前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、銅による原子吸光を波長 324.8 nm で測定し、分析試料中の銅全量(T-Cu)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: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級(HNO_3 60 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

d) 銅標準液(Cu 100 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 100 µg/mL)。

e) 検量線用銅標準液(Cu 0.5 µg/mL～5 µg/mL)(1): 銅標準液(Cu 100 µg/mL)の 2.5 mL～25 mL を 500 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) 検量線用空試験液(1): **e)**の操作で使用した塩酸(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**)の銅標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用銅標準液を調製することもできる。

備考 2. (**4.1.2**)**h**)の操作で得られた試料溶液をカドミウム、ニッケル、クロム又は鉛の測定に供する場合、(**2**)の塩酸及び硝酸は有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬を用いる。

(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(2)機能を有するもの。

1) 光源部: 銅中空陰極ランプ(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) 電気炉: 450 °C±5 °C 又は 550 °C±5 °C に調節できるもの。

c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °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 250 °C にできるようにしたもの。

注(2) 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。

(4.1.1) 灰化－塩酸煮沸

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(3)。

c) 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる(3)。

d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、塩酸約 10 mL を徐々に加え、更に水を加えて 20 mL とする。

e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱し、約 5 分間煮沸する。

f) 冷却した後、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる。

g) 標線まで水を加える。

h) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(3) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 550 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

備考 3. 有機物を含有しない肥料の場合には、(**4.1.1**)**b)**～**c)**の操作を実施しなくてもよい。

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) 灰化－王水分解

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(4)。

c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(4)。

d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(5)分解する。

f) 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乾固近くまで濃縮する。

g) 放冷後、塩酸(1+5)25 mL～50 mL(7)を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h) 放冷後、水で 100 mL～200 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。

注(4) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(5) 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

(6) 時計皿を外してもかまわない。

(7) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、**h)**の操作で 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 5. 有機物を含有しない肥料の場合には、(**4.1.2**)**b)**～**c)**の操作を実施しなくてもよい。

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 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: 324.8 nm

b) **検量線の作成**

1) 検量線用銅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 324.8 nm の指示値を読み取る。

2) 検量線用銅標準液及び検量線用空試験液の銅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[(8)]を **b**)**1**)と同様に操作して指示値を読み取る。

2) 検量線から銅量を求め、分析試料中の銅全量(T-Cu)を算出する。

注(**8**) 試料溶液中の銅濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、一定量を塩酸(1+23)で希釈する。

備考 7. 空試験溶液を **c**)**1**)と同様に操作し、空試験溶液中の銅量を求め、分析試料中の銅濃度を補正してもよい。

備考 8. 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、銅全量(T-Cu)として 0.15 %(質量分率)及び 0.03 %(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.4 %及び 99.6 %であった。

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 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、4 mg/kg 程度と推定された。

表1 肥料認証標準物質の銅全量の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準物質の名称	試験室数[1)]	平均値[2)] mg/kg	s_r[3)] mg/kg	RSD_r[4)] (%)	$s_{I(T)}$[5)] mg/kg	$RSD_{I(T)}$[6)] (%)	s_R[7)] mg/kg	RSD_R[8)] (%)
FAMIC-C-12	11(1)	583	9.6	1.6	11	1.9	22	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×試験日数(2)×併行試験数(3))
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
7) 室間再現標準偏差
8) 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.254~255, 養賢堂, 東京 (1988)

2) 加藤公栄, 義本将之, 白井裕治: 汚泥肥料, たい肥及び有機質肥料中の主要な成分等の試験法の系統化, 肥料研究報告, **3**, 107~116 (2010)

3) 阿部 進, 須永善行: 銅試験法の性能調査 ーフレーム原子吸光法ー, 肥料研究報告, **6**, 165~173 (2013)

(5) 銅全量試験法フローシート 肥料中の銅全量試験法のフローシートを次に示す。

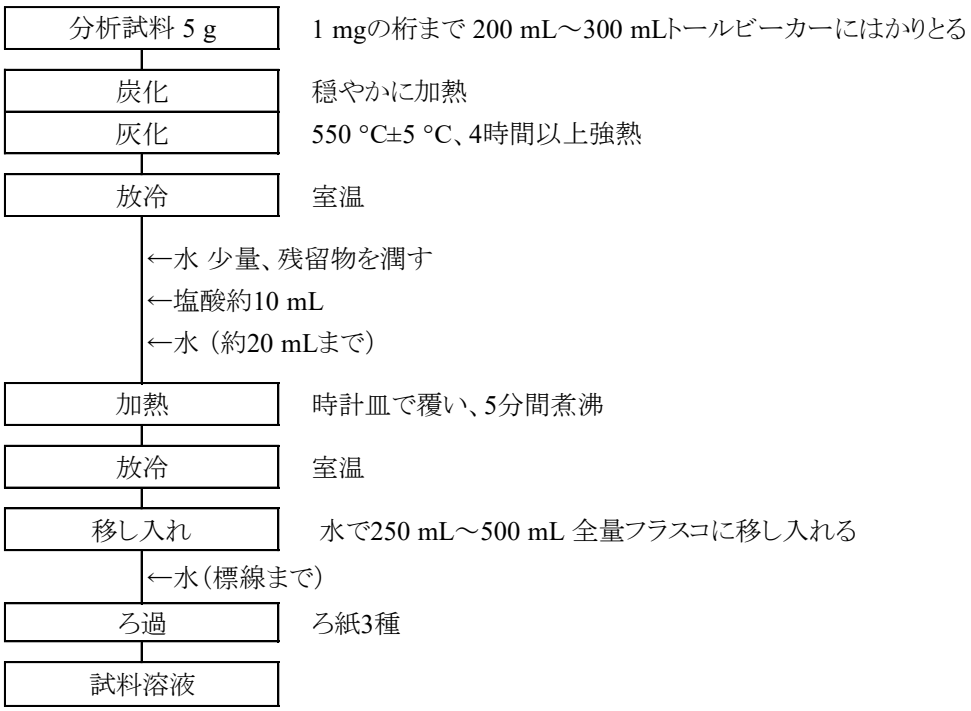


図1-1　肥料中の銅全量試験法フローシート（灰化－塩酸煮沸操作(4.1.1)）

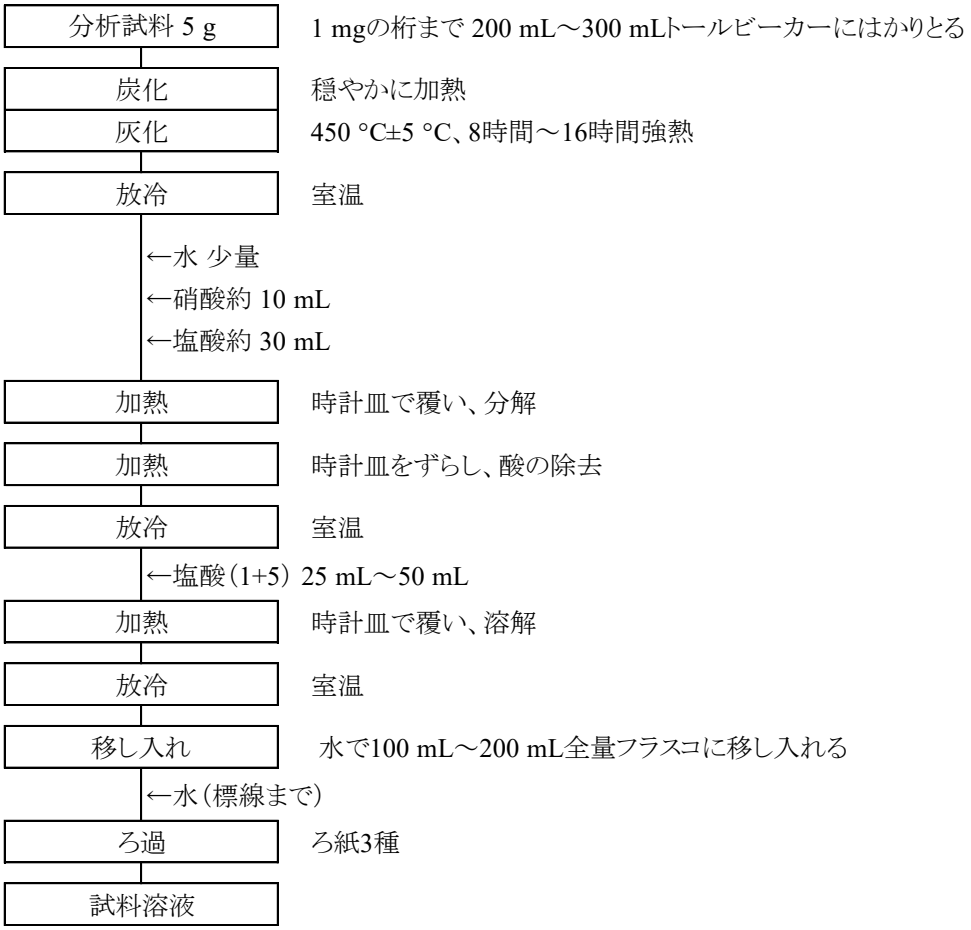


図1-2　肥料中の銅全量試験法フローシート（灰化－王水分解操作（4.1.2））

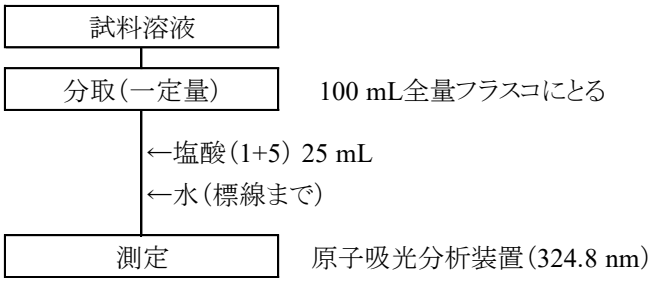


図2　肥料中の銅全量試験法フローシート（測定操作）

4.10.1 銅全量

4.10.1.b ICP 発光分光分析法（標準添加法）

（1） 概要

この試験法は汚泥肥料等に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.10.1.b-2017 又は T-Cu.b-1 とする。

分析試料を灰化－王水分解で前処理した後、ICP 発光分光分析装置（ICP-OES）に導入し、銅による発光を波長 324.754 nm で測定し、分析試料中の銅全量（T-Cu）を求める。なお、この試験法の性能は**備考 7** 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） 硝酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c） 塩酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d） 銅標準液（Cu 100 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液（Cu 100 μg/mL）。

e） 銅標準液（Cu 25 μg/mL）(1)： 銅標準液（Cu 100 μg/mL）一定量を塩酸（1+23）で希釈し、銅標準液（Cu 25 μg/mL）を調製する。

注（1） 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. （2）の銅標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな銅標準液（Cu 1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL）を用いて検量線用銅標準液を調製することもできる。

備考 2. 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） 電気炉： 450 °C±5 °C に調節できるもの。

c） ホットプレート又は砂浴： ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

（4） 試験操作

（4.1） 抽出 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b） トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(2)。

c） 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(2)。

d） 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e） トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(3)分解する。

f） 時計皿をずらし(4)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。

g） 放冷後、塩酸（1+5）25 mL～50 mL(5)を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して

溶かす。

h） 放冷後、水で 100 mL～200 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。

i） 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b**）～**h**）の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注（**2**） 炭化及び灰化操作例： 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

（**3**） 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

（**4**） 時計皿を外してもかまわない。

（**5**） 試料溶液の塩酸濃度が塩酸（1+23）となるように塩酸（1+5）を加える。例えば、**h**）の操作で 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸（1+5）約 25 mL を加えることとなる。

備考 3. 有機物を含有しない肥料の場合には、（**4.1**）**b**）～**c**）の操作を実施しなくてもよい。

備考 4. （**4.1**）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。

（**4.2**） **測定** 測定（標準添加法）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： 324.754 nm

b） **検量線の作成及び試料の測定**

1） 試料溶液 5 mL をそれぞれ 3 個の 10 mL 全量フラスコにとる。

2） 銅標準液（25 μg/mL）2 mL 及び 4 mL を **1**）の全量フラスコに加え、更に塩酸（1+23）を標線まで加えて標準添加法の試料溶液とする。

3） **1**）の残りの全量フラスコに、塩酸（1+23）を標線まで加えて標準液無添加の試料溶液とする。

4） 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液を誘導プラズマ中に噴霧し、波長 324.754 nm の指示値を読み取る。

5） 空試験溶液 5 mL を 10 mL 全量フラスコにとり、**3**）～**4**）と同様に操作して指示値を読み取り、各試料溶液で得たの指示値を補正する。

6） 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液について、添加した銅濃度と補正した指示値との検量線を作成する。

7） 検量線の切片から銅量を求め、分析試料中の銅全量（T-Cu）を算出する。

備考 5. 空試験溶液を **b**）**1**）～**b**）**4**）及び **b**）**6**）～**b**）**7**）と同様に操作し、空試験溶液中の銅量を求め、分析試料中の銅全量（T-Cu）を補正してもよい。

備考 6. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、**4.9.1.b 備考 6** を参照のこと。

備考 7. 真度の評価のため、汚泥肥料（49 点）を用いて ICP 発光分光分析法の測定値（x_i： 12.0 mg/kg～1400 mg/kg）及びフレーム原子吸光法の測定値（y_i）を比較した結果、回帰式は $y = -5.5 + 1.062x$ であり、その相関係数（r）は 0.997 であった。下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、混合汚泥肥料、焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料各 1 点について、3 点併行で測定して得られた併行精度は、相対標準偏差

で 0.6 %～1.8 %である。

なお、この試験法の定量下限は 3 mg/kg 程度と推定された。

参考文献

1） 惠智正宏, 井上智江, 田淵 恵, 野村哲也： 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 銅及び亜鉛の同時測定 －ICP 発光分光分析装置の適用－, 肥料研究報告, **4**, 30~35 (2011)

（**5**） **銅全量試験法フローシート** 肥料中の銅全量試験法のフローシートを次に示す。

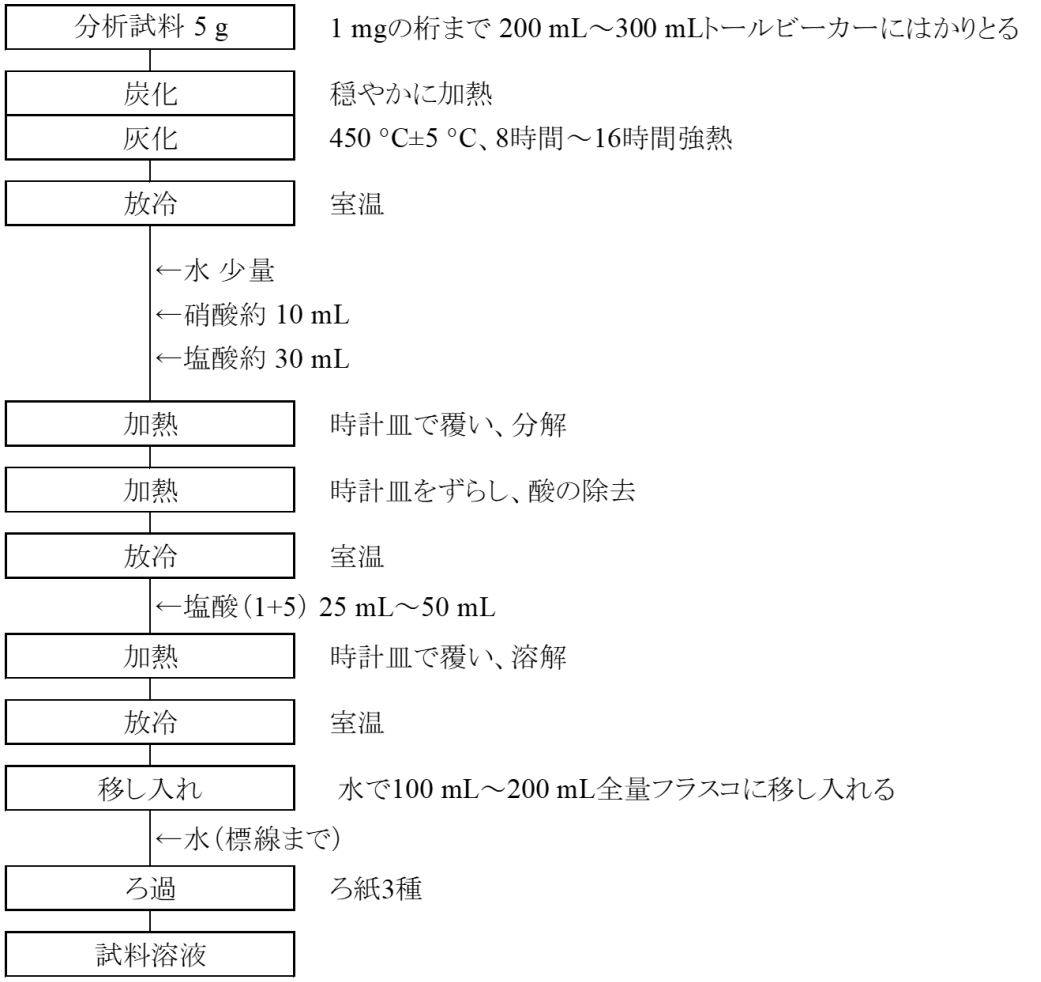


図1　肥料中の銅全量試験法フローシート（抽出操作）

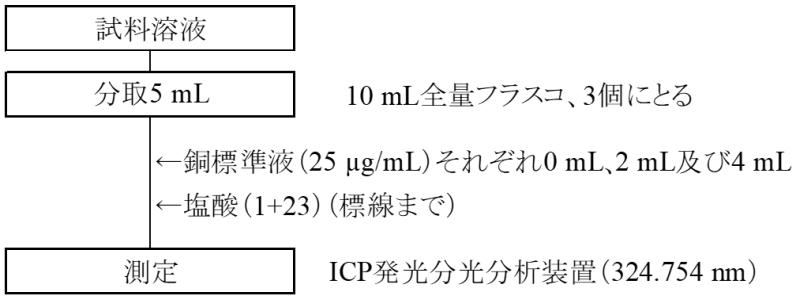


図2　肥料中の銅全量試験法フローシート（測定操作）

4.10.1 銅全量

4.10.1.c ICP 発光分光分析法（内標準法）

（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 4.10.1.c-2024 又は T-Cu.c-1 とする。

分析試料を灰化－王水分解で前処理し、ICP 発光分光分析装置（ICP-OES）に導入し、銅（324.754 nm）及び内標準（金（242.795 nm））のそれぞれの波長における指示値を測定し、内標準法を用いて分析試料中の銅濃度（Cu）を求める。なお、この試験法の性能は**備考 6** 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 A4 の水。

b） 硝酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c） 塩酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d） 金標準液（Au 1000 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルな金標準液（Au 1000 μg/mL）、又はこれと同等な高純度金標準液（Au 1000 μg/mL）。

e） 内標準用金標準液（Au 10 μg/mL）(1)： 金標準液（Au 1000 μg/mL）の 1 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸（1+5）25 mL を加え、標線まで水を加える。

f） 銅標準液（Cu 1000 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液（Cu 1000 μg/mL）。

g） 銅標準液（Cu 100 μg/mL）(1)： 銅標準液（Cu 1000 μg/mL）を水で希釈し、銅標準液（Cu 100 μg/mL）を調製する。

h） 検量線用銅標準液（Cu 1 μg/mL～10 μg/mL）(1)**：** 銅標準液（Cu 100 μg/mL）の 1 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、塩酸（1+5）25 mL を加え、標線まで水を加える。

i） 検量線用銅標準液（Cu 0.05 μg/mL～0.5 μg/mL）(1)**：** 銅標準液（Cu 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。

j） 検量線用空試験液(1)**：** **i**）の操作で使用した塩酸（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. 金標準液（10 μg/mL）を調製する際にイッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）1 mL を加えて混合した溶液（Au 及び Yb 各 10 μg/mL）を用いてもよい。

備考 2. 銅標準液（Cu 100 μg/mL）に換えて、混合標準液（XSTC-22、Al、B、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Sb、Si、Ti、V 及び Zn を各 100 μg/mL 含有、SPEX 社製）を用いて検量線用銅標準液を調製することもできる。

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 ICP 発光分光分析装置。

b） ガス： 純度 99.5 %（体積分率）以上のアルゴンガス

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(2)。

c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(2)。

d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(3)分解する。

f) 時計皿をずらし(4)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。

g) 放冷後、塩酸(1+5)50 mL を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h) 放冷後、水で 200 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(5)。

注(2) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(3) 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

(4) 時計皿を外してもかまわない。

(5) 試料溶液中の銅濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、塩酸(1+23)を用いて希釈する。なお、ICP-OES の測定において、マトリックスの干渉が大きい場合は 10 倍以上希釈すること。

備考 4. 有機物を含有しない肥料の場合には、(**4.1**)**b**)～**c**)の操作を実施しなくてもよい。

備考 5. (**4.1**)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。

(4.2) 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。

観測方向: 横方向

Cu 分析線波長: 324.754 nm

Au 分析線波長: 242.795 nm

b) 検量線の作成

1) 検量線用銅標準液及び検量線用空試験液 10 mL を 20 mL 全量フラスコにとり、内標準液 1 mL を加えた後標線まで塩酸(1+23)を加える。調製した溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し(6)、銅と金のそれぞれの分析線波長における指示値の比を読み取る。

2) 銅の濃度と指示値の比で検量線を作成する。

c) 試料の測定

1) **b**)**1**)と同様に操作して指示値の比を読み取る。

2) 検量線から銅濃度を求め、分析試料中の銅濃度(Cu)を算出する。

注(6) 検量線用銅標準液あるいは検量線用空試験液と内標準液とを一定の体積比(10:1 等)で混合して ICP-OES にオンラインで導入してもよい。

備考 6. 汚泥肥料(15 点)、化成肥料(4 点)、牛ふん堆肥(1 点)、発酵鶏糞(1 点)、魚かす(1 点)、かに殻(1 点)、過りん酸石灰(1 点)、鉱さいけい酸質肥料(1 点)、熔成りん肥(1 点)、けいそう土焼成粒(1 点)、バーミキュライト(1 点)、ベントナイト(1 点)、木炭(1 点)を用いて本法の分析値(y_i: 5.8 mg/kg～1177 mg/kg)とフレーム原子吸光法の分析値(x_i)を比較した結果、その相関係数(r)は 0.999 であった。

汚泥肥料及び化成肥料を用いた日を変えての繰り返し分析の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 に示す。また、この試験法の定量下限は 5 mg/kg 程度と推定された。

なお、これらの結果は、試料溶液と内標準溶液を体積比 10:1 で混合し、ICP-OES の観測方向が横方向かつシーケンシャル形分光器を使用した場合のものである。

表1　銅全量の日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数 T[1]	平均値[2] (mg/kg)	併行精度		中間精度	
			s_r[3] (mg/kg)	RSD_r[4] (%)	$s_{I(T)}$[5] (mg/kg)	$RSD_{I(T)}$[6] (%)
汚泥肥料	5	732	23	3.2	30	4.1
化成肥料	5	6.23	0.21	3.3	0.48	7.7

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

参考文献

1) 青山恵介: ICP-OES を用いた肥料中の T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, Cd, Ni, Cr 及び Pb の分析法の開発 －8 成分一斉分析法－, 肥料研究報告, **17**, 60～74 (2024)

（5） 銅全量試験法フローシート 肥料中の銅全量試験法のフローシートを次に示す。

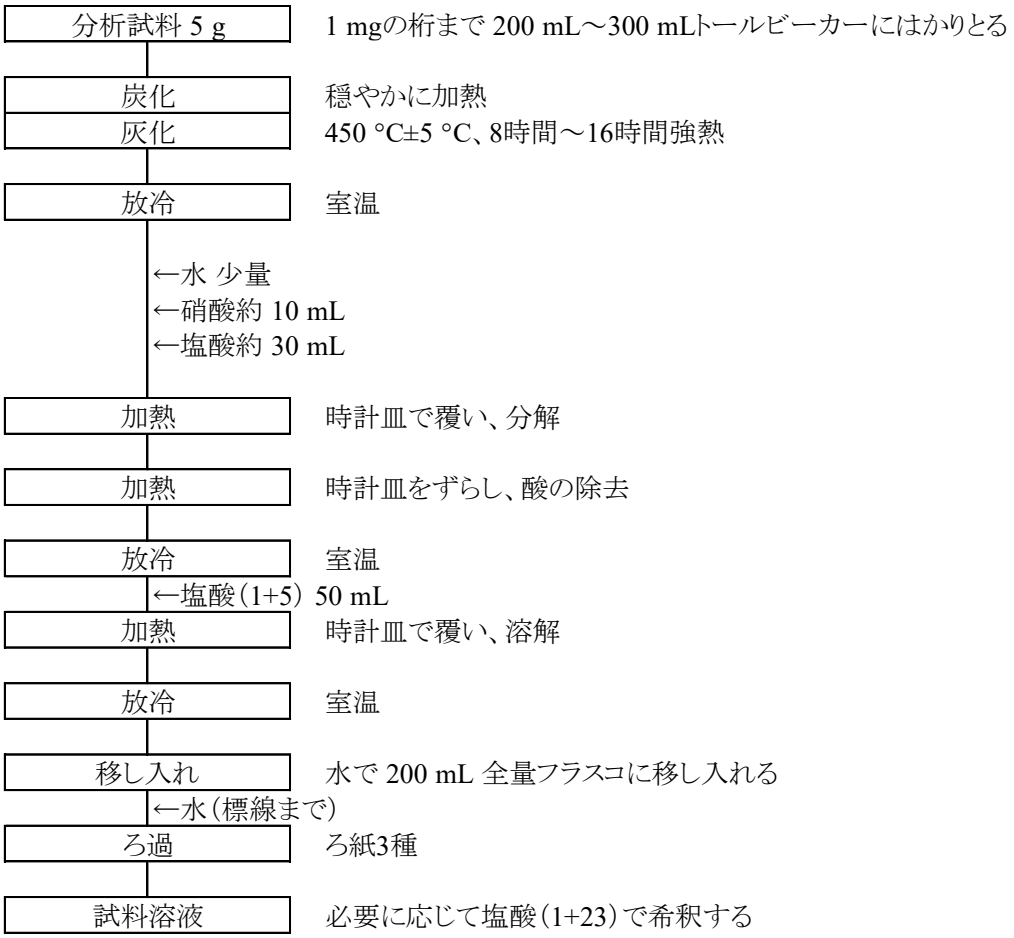


図1　肥料中の銅全量試験法のフローシート（抽出操作）

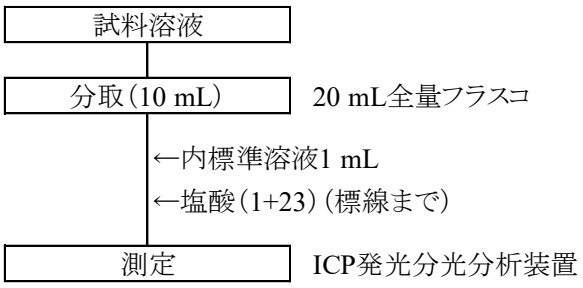


図2　肥料中の銅全量試験法のフローシート（測定操作）

4.10.2 水溶性銅

4.10.2.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は効果発現促進材として銅量を表示する肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.10.2.a-2017 又は W-Cu.a-1 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、銅による原子吸光を波長 324.8 nm で測定し、分析試料中の水溶性銅(W-Cu)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5** 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: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 銅標準液(Cu 100 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 100 μg/mL)。

d) 検量線用銅標準液(Cu 0.5 μg/mL～5 μg/mL)(1): 銅標準液(Cu 100 μg/mL)の 2.5 mL～25 mL を 500 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。

e) 検量線用空試験液(1): **d)**の操作で使用した塩酸(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**)の銅標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL)を用いて検量線用銅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) 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。

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でバックグラウンド補正(2)機能を有するもの。

1) 光源部: 銅中空陰極ランプ(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

注(2) 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。

(4.1.1) 粉状分析用試料

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 2. （**4.1.1**）**a**）の操作で、分析試料 2.5 g をはかりとり、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 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**） **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銅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 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。

（**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：324.8 nm

b） **検量線の作成**

1） 検量線用銅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 324.8 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用銅標準液及び検量線用空試験液の銅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（Cu として 0.05 mg～0.5 mg 相当量）を 100 mL 全量フラスコにとる。

2） 塩酸（1+5）約 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） 検量線から銅量を求め、分析試料中の水溶性銅（W-Cu）を算出する。

備考 5. 真度の評価のため、調製試料（固形）を用いて回収試験を実施した結果、水溶性銅（W-Cu）として 10 %（質量分率）、1 %（質量分率）及び 0.03 %（質量分率）の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.7 %、99.4 %及び 102.6 %であった。また、調製試料（液状）を用いて回収試験を実施した結果、水溶性銅として 1 %（質量分率）、0.05 %（質量分率）、20 mg/kg の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 98.8 %、99.3 %及び 101.4 %であった。

液状肥料の抽出の精度の評価のため、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、固形肥料で 10 mg/kg 及び液状肥料で 3 mg/kg 程度と推定された。

表1　水溶性銅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]	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] (%)
液状複合肥料	7	0.0540	0.0003	0.6	0.0007	1.3
液体微量要素複合肥料	7	0.0172	0.0001	0.7	0.0003	1.5

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） 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.254~255, 養賢堂, 東京 (1988)

2） 阿部 進, 須永善行: 銅試験法の性能調査 －フレーム原子吸光法－, 肥料研究報告, **6**, 165~173 (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)

（**5**） **水溶性銅試験法フローシート**　肥料中の水溶性銅試験法のフローシートを次に示す。

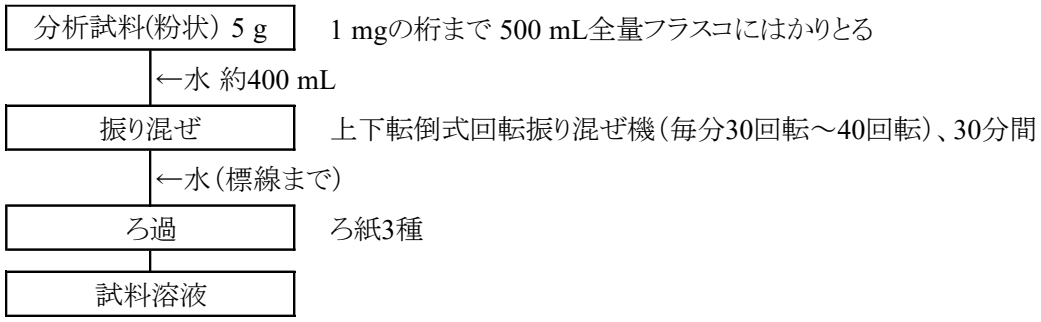


図1-1　肥料中の水溶性銅試験法フローシート（抽出操作（4.1.1））

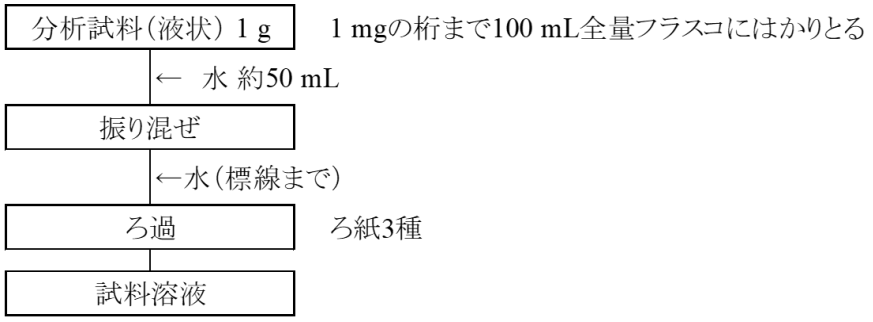


図1-2　肥料中の水溶性銅試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

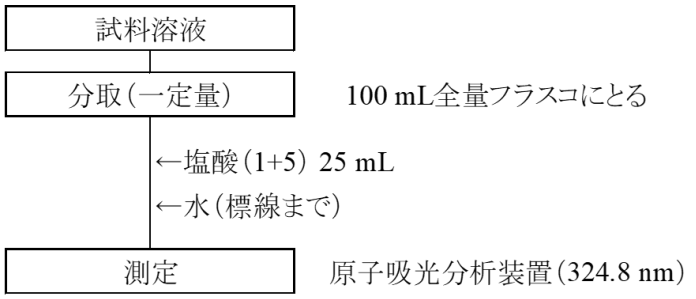


図2　肥料中の水溶性銅試験法フローシート（測定操作）

4.10.2 水溶性銅

4.10.2.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は液状複合肥料、液体微量要素複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.10.2.b -2017 又は W-Cu.b-1 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、銅を波長 327.396 nm 等で測定して水溶性銅(W-Cu)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5** 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) 銅標準液(Cu 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 1000 μg/mL)。

d) 銅標準液(Cu 100 μg/mL)(1): 銅標準液(Cu 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) 検量線用銅標準液(Cu 1 μg/mL～20 μg/mL)(1): 銅標準液(Cu 100 μg/mL)の 1 mL～20 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) 検量線用銅標準液(Cu 0.1 μg/mL～1 μg/mL)(1): 検量線用銅標準液(Cu 10 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): **d)**、**e)**及び **f)**の操作で使用した塩酸(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**)の銅標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 10000 μg/mL)を用いて検量線用銅標準液を調製することもできる。

備考 2. 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

(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(2)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、更に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(2) 家庭園芸用肥料などで銅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 3. （**4.1**）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。

（**4.2**） **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：327.396 nm、224.700 nm 又は 324.754 nm(3)

b） **検量線の作成**

1） 検量線用銅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） 検量線用銅標準液及び検量線用空試験液の銅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（Cu として 0.01 mg～2 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） 検量線から銅量を求め、分析試料中の水溶性銅（W-Cu）を算出する。

注（**3**） 224.700 nm 又は 324.754 nm を用いることもできる。ただし、327.396 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 4. 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 5. 真度の評価のため、液状肥料（12 点）を用いて ICP 発光分光分析法の測定値（y_i: 0.009 82 %（質量分率）～0.0819 %（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 $y = -0.0006+0.966x$ であり、その相関係数（r）は 0.999 であった。また、液状複合肥料 1 銘柄及び家庭園芸用複合肥料 1 銘柄を用いて、添加回収試験を行った結果、0.01 %（質量分率）及び 0.1 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 93.5 %及び 95.3 %であった。

精度の評価のため、液状複合肥料及び家庭園芸用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 0.0005 %（質量分率）程度と推定された。

表1　水溶性銅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	0.0643	0.0006	0.9	0.0011	1.7
家庭園芸用複合肥料（液状）	7	0.00976	0.00006	0.6	0.00033	3.4

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2　水溶性銅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] (%)
327.396	調製試料（液状）1	12(0)	2.14	0.03	1.2	0.06	2.6
	調製試料（液状）2	11(1)	0.533	0.006	1.1	0.010	1.8
	調製試料（液状）3	11(1)	1.09	0.007	0.6	0.02	1.6
	調製試料（液状）4	11(1)	0.113	0.0005	0.4	0.005	4.1
	調製試料（液状）5	11(1)	0.0530	0.0005	1.0	0.0010	1.9
224.700	調製試料（液状）1	10(2)	2.12	0.01	0.7	0.03	1.2
	調製試料（液状）2	10(2)	0.535	0.005	1.0	0.008	1.4
	調製試料（液状）3	10(2)	1.09	0.006	0.6	0.01	1.0
	調製試料（液状）4	10(2)	0.111	0.0005	0.4	0.002	1.5
	調製試料（液状）5	10(2)	0.0527	0.0006	1.1	0.0008	1.5
324.754	調製試料（液状）1	12(0)	2.14	0.03	1.2	0.05	2.4
	調製試料（液状）2	11(1)	0.534	0.005	0.8	0.011	2.0
	調製試料（液状）3	11(1)	1.09	0.007	0.7	0.02	1.7
	調製試料（液状）4	11(1)	0.111	0.0011	1.0	0.002	1.8
	調製試料（液状）5	11(1)	0.0532	0.0004	0.8	0.0009	1.8

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

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効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, **9**, 1~9 (2016)

2） 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） 水溶性銅試験法フローシート 液状肥料中の水溶性銅試験法のフローシートを次に示す。

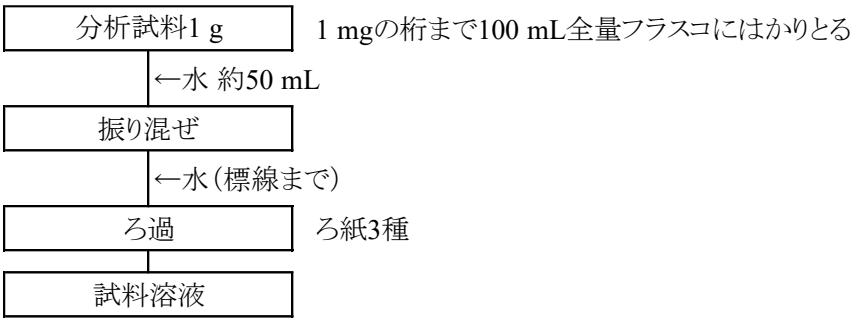


図1　液状肥料中の水溶性銅試験法フローシート（抽出操作）

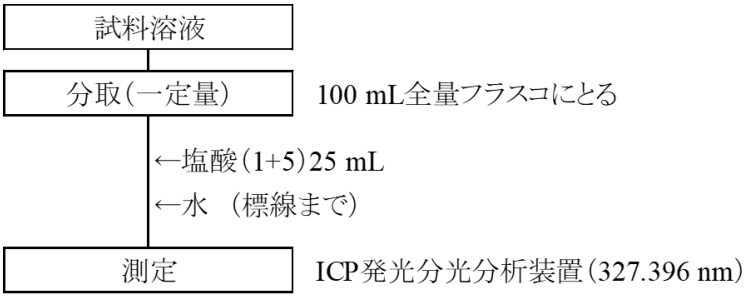


図2　液状肥料中の水溶性銅試験法フローシート（測定操作）

4.11 有機炭素及び炭素窒素比

4.11.1 有機炭素

4.11.1.a 二クロム酸酸化法

(1) 概要

この試験法は汚泥肥料、堆肥等に適用する。この試験法の分類は Type C であり、その記号は 4.11.1.a-2017 又は O-C.a-1 とする。

分析試料に二クロム酸カリウムー硫酸溶液を加えて加熱し、有機炭素を二クロム酸カリウムで酸化する。酸化還元滴定によって消費されなかった二クロム酸カリウムを測定し、分析試料中の有機炭素(O-C)を求める。この試験法は、チューリン法とも呼ばれている。なお、この試験法の性能は**備考 2** 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) 硫酸: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液(1): JIS K 8979 に規定する硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物 80 g を 2000 mL ビーカーにはかりとり、硫酸(1+50)1000 mL を加えて溶かす。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の二クロム酸カリウムをめのう乳鉢で粉末にし、150 °C±2 °C で 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、約 1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加えて二クロム酸カリウム標準液とする(1)。0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の使用日ごとに、二クロム酸カリウム標準液 10 mL を 100 mL 三角フラスコにとり、硫酸(1+2)約 5 mL を加え、以下、(**4.2**)**b**)～**c**)の操作を実施し、次の式によって 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液のファクターを算出する。

0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液のファクター(f)

$$= W_1 \times (A/100) \times (6/294.20) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3)/C$$

$$= (W_1 \times A/V_3) \times (30/294.20)$$

W_1: 採取した二クロム酸カリウムの質量(g)

A: 二クロム酸カリウムの純度(%(質量分率))

V_1: 分取した二クロム酸カリウム溶液の容量(10 mL)

V_2: 二クロム酸カリウム溶液の定容量(100 mL)

V_3: 滴定に要した 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の容量(mL)

C: 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の設定濃度(0.2 mol/L)

d) 二クロム酸カリウムー硫酸溶液(1): JIS K 8517 に規定する二クロム酸カリウム 40 g を 3000 mL ビーカーにはかりとる。水 1000 mL を加えて溶かし、更に冷却しながら硫酸 1000 mL を徐々に混合しながら加える。

e) N-フェニルアントラニル酸溶液: 純度 98 %(質量分率)以上の N-フェニルアントラニル酸 0.2 g 及び JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.2 g を少量の水で溶かし、水で 100 mL とする。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(**3**) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) **ホットプレート**: 表面温度 250 °C まで調節できるもの。

b) **試料分解フラスコ**[(2)]: 100 mL ほうけい酸ガラス製全量フラスコ(全高 180 mm、口径 13 mm)

注(**2**) 分解に使用する全量フラスコは試料分解フラスコとして区別し、他の用途に用いないようにする。

(**4**) **試験操作**

(**4.1**) **二クロム酸酸化** 酸化は、次のとおり行う。

a) 分析試料 0.05 g を 0.1 mg の桁まではかりとり[(3)]、試料分解フラスコに入れる。

b) 二クロム酸カリウム−硫酸溶液 25 mL を加える。

c) 200 °C のホットプレート上で有機物が完全に分解するまで加熱する[(4)]。

d) 速やかに水浴中等で冷却した後、水を加えて 100 mL に定容し、試料溶液とする。

e) 空試験として、別の試料分解フラスコを用いて **b**)〜**d**)の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(**3**) 有機炭素(O-C)として 28 mg 程度まで。

(**4**) 沸騰してから、1 時間以上加熱する。

備考 1. 分析試料は、**2.3.3 粉砕**の(**3.1**)の操作において目開き 500 μm のふるいを全量通過するまで粉砕機で粉砕して調製した分析用試料又は **2.3.3 粉砕**の**備考 1** により調製した分析用試料から採取する。

(**4.2**) **測定** 測定は、次のとおり行う。

a) 試料溶液の 20 mL を 100 mL 三角フラスコにとる。

b) 二クロム酸イオンの褐色が試料溶液からほぼ消失するまで 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液を滴加する。

c) N-フェニルアントラニル酸溶液約 0.25 mL を加え[(5)]、溶液の色が暗赤紫色から青緑色になるまで 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液で滴定する。

d) 空試験溶液 20 mL を 100 mL 三角フラスコに入れ、**b**)〜**c**)の操作を実施し、滴定する。

e) 次の式によって分析試料中の有機炭素(O-C)を算出する。

分析試料中の有機炭素(%(質量分率))

$= (V_4 - V_5) \times C \times f \times (12.01/4) / W_2 \times (100/1000) \times (V_6 / V_7)$

$= (V_4 - V_5) \times f \times (12.01/40) / W_2$

V_4: 空試験溶液の滴定に要した 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の容量(mL)

V_5: 試料溶液の滴定に要した 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の容量(mL)

C: 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の設定濃度(0.2 mol/L)

f: 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液のファクター

V_6: (**4.1**)**d**)における試料溶液及び空試験溶液の定容量(100 mL)

V_7: (**4.2**)**a**)及び(**4.2**)**d**)において滴定に供した試料溶液及び空試験溶液の分取量(20 mL)

W_2: 分析試料の質量(g)

注(5) 1 mL～2 mL 駒込ピペットで 5 滴程度。試料溶液と空試験溶液は同じ量を加える。

備考 2. 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 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 1.5 %(質量分率)程度と推定された。

表1　肥料認証標準物質の有機炭素の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準物質の名称	試験室数[1)]	平均値[2)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	$s_{I(T)}$[6)] (%)[3)]	$RSD_{I(T)}$[7)] (%)	s_R[8)] (%)[3)]	RSD_R[9)] (%)
FAMIC-C-12	12(0)	20.2	0.4	2.0	0.5	2.3	0.6	3.1

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×試験日数(2)×併行試験数(3))
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
8) 室間再現標準偏差
9) 室間再現相対標準偏差

参考文献

1) 白井裕治, 関根優子, 廣井利明: 汚泥肥料及びたい肥中の有機炭素試験法の妥当性確認, 肥料研究報告, **3**, 117~122 (2010)

(5) 有機炭素試験法フローシート 汚泥肥料、堆肥等中の有機炭素試験法のフローシートを次に示す。

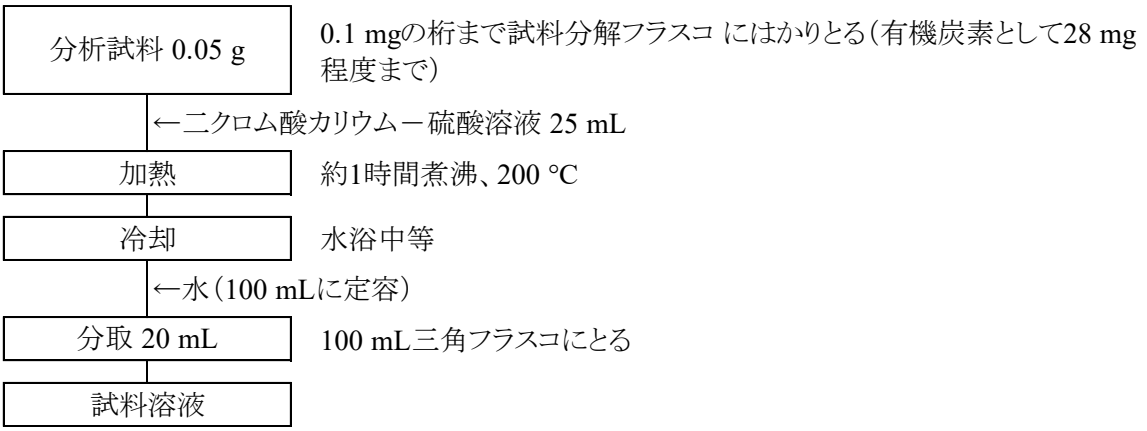


図1　汚泥肥料、堆肥等中の有機炭素試験法フローシート (二クロム酸酸化操作)

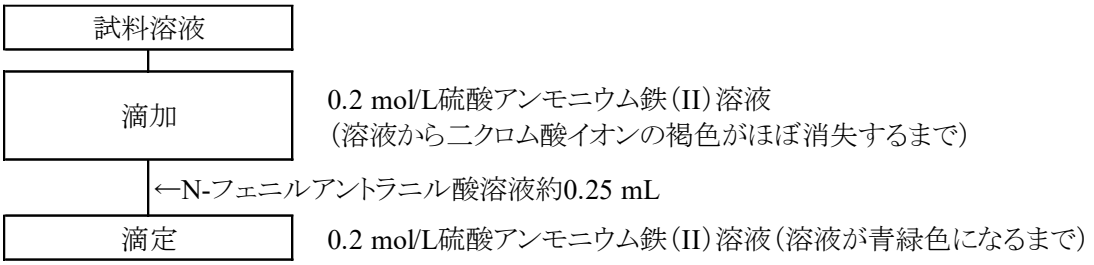


図2　汚泥肥料、堆肥等中の有機炭素試験法フローシート（測定操作）

4.11.1 有機炭素

4.11.1.b 燃焼法

(1) 概要

この試験法は堆肥及び汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.11.1.b-2017 又は O-C.b-1 とする。

分析試料に塩酸(1+3)を滴加し無機炭素を二酸化炭素として揮発させた後、燃焼法全窒素全炭素測定装置を用いて炭素化合物を熱分解し、発生した二酸化炭素ガスを熱伝導度検出器で測定し、分析試料中の有機炭素(O-C)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 4** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 海砂: 粒径 425 μm～850 μm のもの。

b) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

備考 1. 海砂(粒径 425 μm～850 μm)は富士フイルム和光純薬及び米山薬品工業より市販されている。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) 燃焼法全窒素全炭素測定装置: 燃焼法(改良デュマ法)の原理に基づいて構成された全窒素全炭素測定装置。

1) 燃焼法全窒素全炭素測定装置[1]を作動し、安定した指示値が得られるように調整する。

① 燃焼ガス: 純度 99.99 %(体積分率)以上の酸素

② キャリヤーガス: 純度 99.99 %(体積分率)以上の機器メーカーが推奨するガス(例としてヘリウム、アルゴン等)

b) ホットプレート: 表面温度 250 °C まで調節できるもの。

c) 乾燥器: 105 °C±2 °C に調節できるもの。

注(1) 装置のプログラム及びパラメーターの設定は、使用する燃焼法全窒素全炭素測定装置の仕様及び操作方法による。

(4) 試験操作 測定は、次のとおり行う。ただし、予め分析試料を用いて **4.11.1.a** に従って求めた有機炭素の測定値との差がないことを確認する。

(4.1) 塩酸処理

a) 分析試料 0.05 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、燃焼用容器に入れる。

b) 分析試料を海砂 0.2 g 程度で覆い、数滴の水を滴加して分析試料を潤す。

c) 塩酸(1+3)0.5 mL～0.7 mL を少しずつ滴加[2]した後、水 0.3 mL 程度を滴加する[3][4]。

d) 燃焼用容器を 100 °C のホットプレート上で 90 分間加熱し、乾固させる。

e) 燃焼用容器を 105 °C±2 °C の乾燥器に入れ、30 分間加熱乾燥する[5]。

f) 加熱後、放冷して測定用試料とする。

注(2) 塩酸(1+3)添加量は目安であり、分析試料全体に塩酸を接触させればよい。発泡する場合は少時静

置する。

(**3**) 容器の大きさにより水を加えなくてもよい場合がある。

(**4**) 燃焼用容器を静かに揺すって分析試料を完全に塩酸と接触させる。

(**5**) 塩酸を完全に除去する。

備考 2. 分析試料は、**2.3.3 粉砕**の(**3.1**)の操作において目開き 500 μm のふるいを全量通過するまで粉砕機で粉砕して調製した分析用試料又は **2.3.3 粉砕**の**備考 1** により調製した分析用試料から採取する。

備考 3. d)の操作において、試験紙等で塩化水素の揮発が認められない等の塩酸が完全に除去されたことを確認できた場合は、**e**)の操作を省略することができる。

(**4.2**) **測定** 具体的な測定操作は、測定に使用する燃焼法全窒素全炭素燃焼装置の操作方法による。

a) **燃焼法全窒素全炭素測定装置の測定条件** 燃焼法全窒素全炭素測定装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

燃焼温度: 870 °C 以上

b) **検量線の作成**

1) 燃焼法全窒素全炭素測定装置を作動[1]し、安定した指示値が得られるように調整する。

2) 検量線用標準品[6]の一定量を 0.1 mg の桁まで燃焼用容器にはかりとる。

3) 燃焼用容器を燃焼法全窒素全炭素測定装置に挿入し、指示値を読み取る。

4) 別の空試験用の燃焼用容器について、**3**)の操作を行い、指示値を読み取る。

5) 検量線用標準品及び検量線用空試験の炭素量と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

1) 測定用試料の入った燃焼用容器を燃焼法全窒素全炭素測定装置に挿入し、指示値を読み取る。

2) 検量線から炭素量を求め、分析試料中の有機炭素量を算出する。

注(**6**) 検量線用標準品: 使用する燃焼法全窒素全炭素測定装置で推奨する純度の試薬(例: DL-アスパラギン酸(純度 99 %(質量分率)以上)、EDTA(純度 99 %(質量分率)以上)、馬尿酸(純度 98 %(質量分率)以上))

備考 4. 真度の評価のため、汚泥肥料及び堆肥(合計 25 点)を用いて燃焼法の測定値(y_i: 0.21 %(質量分率)～45.40 %(質量分率))及び二クロム酸酸化法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = 0.004 + 1.009x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。

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 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.05 %(質量分率)程度と推定された。

表1 有機炭素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] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (%)[3]	RSD_R[7] (%)
し尿汚泥肥料	8(1)	34.96	0.07	0.2	0.62	1.8
工業汚泥肥料	8(1)	15.13	0.20	1.3	0.42	2.8
焼成汚泥肥料	9(0)	9.45	0.17	1.8	0.38	4.0
汚泥発酵肥料	9(0)	38.20	0.27	0.7	0.73	1.9
堆肥	9(0)	20.50	0.76	3.7	0.94	4.6

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) 矢野愛子, 秋元里乃, 白井裕治: 燃焼法による汚泥肥料及び堆肥中の有機炭素の測定, 肥料研究報告, **6**, 9～19 (2013)

2) 矢野愛子, 白井裕治: 燃焼法による汚泥肥料及び堆肥中の有機炭素の測定 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **7**, 22～27 (2014)

(**5**) **有機炭素試験法フローシート** 堆肥及び汚泥肥料中の有機炭素試験法のフローシートを次に示す。

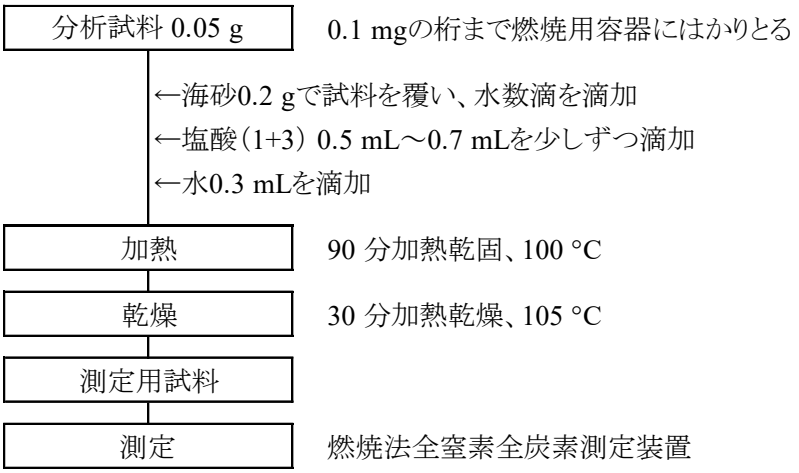
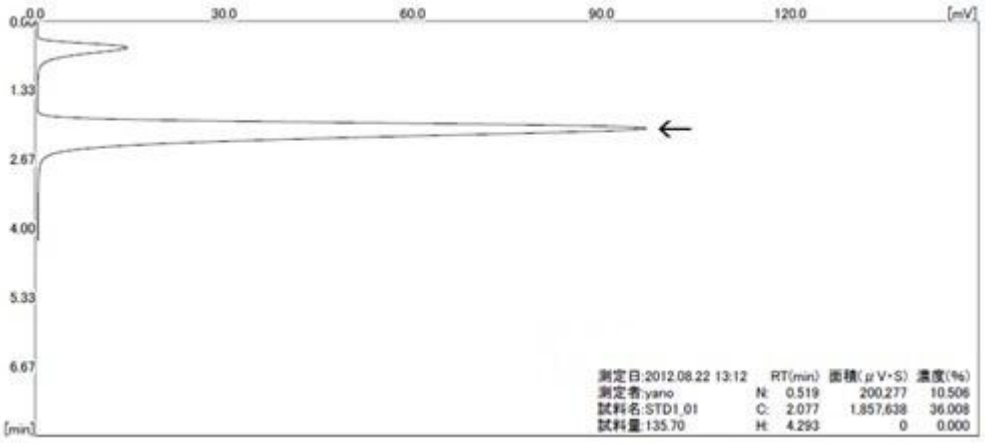
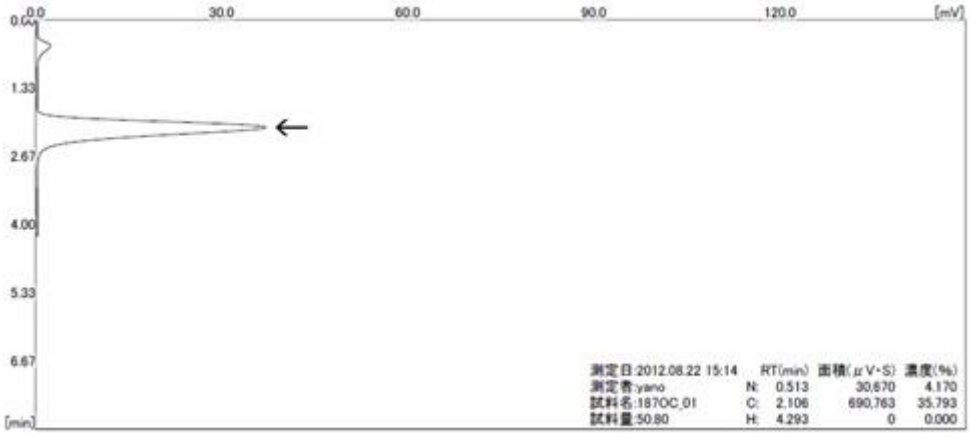


図 燃焼法による有機炭素試験法フローシート

参考 検量線用標準品及び分析試料のクロマトグラムを次に示す。



1） 検量線用標準品（DL-アスパラギン酸）中の炭素全量



2） 分析試料（汚泥肥料）中の有機炭素量

参考図 炭素量のクロマトグラム例

燃焼法全窒素全炭素測定装置の測定条件

燃焼ガス： 高純度酸素、純度 99.999 95 %（体積分率）以上、流量 200 mL/min

キャリヤーガス： 高純度ヘリウム、純度 99.9999 %（体積分率）以上、流量 80 mL/min

分離カラム： シリカゲル系ステンレスカラム（長さ 1 m）

検出部： 熱伝導度検出器（TCD）

測定サイクル： パージ時間 60 秒、循環燃焼時間 300 秒、計測時間 270 秒

検出器電流値：160 mA

温度条件： 反応炉温度： 870 °C

還元炉温度： 600 °C

カラム槽温度： 70 °C

検出器温度： 100 °C

4.11.2 炭素窒素比

4.11.2.a 有機炭素及び窒素全量による算出

(1) 概要

この試験法は堆肥及び汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type A（Def-C）であり、その記号は 4.11.2.a-2017 又は C/N.a-1 とする。

4.11.1 で求めた有機炭素量を **4.11.1** で求めた窒素全量で除して炭素窒素比（CN 比）を算出する。

(2) 炭素窒素比の計算

a) 次の式によって分析用試料中の炭素窒素比（CN 比）を算出する。

分析用試料中の炭素窒素比
＝O-C/T-N

O-C： **4.11.1** で求めた分析試料中の有機炭素量（%（質量分率））(1)
T-N： **4.11.1** で求めた分析試料中の窒素全量（%（質量分率））(1)

注(1) O-C 及び T-N は数値の丸めを実施しない生データを用いる。

4.12 硫黄

4.12.1 硫黄分全量

4.12.1.a 過マンガン酸カリウム法

(1) 概要

この試験法は硫黄及びその化合物のうち硫酸第一鉄(硫酸鉄(II)($FeSO_4$))を主体とする肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.12.1.a-2017 又は T-S.a-1 とする。

分析試料を水及び希硫酸に溶かし、りん酸を加えた後、硫酸鉄(II)($FeSO_4$)を過マンガン酸カリウム溶液で酸化還元滴定し、分析試料中の硫黄分全量(T-SO_3)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 1** 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) 硫酸: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) りん酸: JIS K 9005 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液: JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム 3.16 g を水約 800 mL に溶かして煮沸し、水を加えて 1000 mL とし 1 日間～2 日間放置する。更に、漏斗型ガラスろ過器(G4)でろ過して着色瓶に貯蔵する。又は市販の同等の品質の試薬(容量分析用)。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のしゅう酸ナトリウムを 200 °C で 1 時間乾燥させデシケーター中で放冷した後、約 0.3 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。煮沸してから 25 °C～30 °C に冷却した硫酸(1+20)約 250 mL を加えて溶かす。これに 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液約 40 mL をゆっくりかき混ぜながら約 1 分間かけて加える。過マンガン酸カリウム溶液の紅色が消えてから 55 °C～60 °C に加温する。温度を保ちながら 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液で滴定を行い、溶液の色が薄い紅色となるまで滴定する(1)。次の式によって 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液のファクターを算出する。

0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液のファクター(f)

$$= W_1 \times (A/100) \times ((2/5)/134.00) \times ((1000/V_1)/C)$$

$$= W_1 \times (A/V_1) \times 1.493$$

W_1: 採取したしゅう酸ナトリウムの質量(g)

A: 採取したしゅう酸ナトリウムの純度(%(質量分率))

V_1: 滴定に要した 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の容量(mL)

C: 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液

注(1) 終点は、溶液の色が着色して 30 秒間保つ点とする。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) マグネチックスターラー

(4) 試験操作

(4.1) 測定 測定は、次のとおり行う。

a） 分析試料 0.5 g～1 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、200 mL トールビーカーに入れる。

b） 水約 50 mL 及び硫酸（1+5）約 15 mL を加え、マグネチックスターラーでかき混ぜて溶かす。

c） 直ちにりん酸約 1 mL を加えた後、溶液の色が薄い紅色となるまで 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液で滴定する(2)。

d） 空試験として、別の 200 mL トールビーカーを用いて **b**）～**c**）の操作を実施し、滴定する(2)。

e） 次の式によって分析試料中の硫黄分全量（T-SO_3）を算出する。

$$\text{硫黄分全量（\%（質量分率））} = (5\times0.02\times f\times(V_2-V_3)/1000\times80.07)/W_2\times100$$
$$= (f\times(V_2-V_3))/W_2\times0.8007$$

W_2: 採取した分析試料の質量（g）

V_2: 滴定に要した 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の容量（mL）

V_3: 空試験の滴定に要した 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の容量（mL）

f : 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液のファクター

注（2） 褐色ビュレットを用いて滴定する。

備考 1. 試薬（硫酸第一鉄七水和物）を用いて回収試験を実施した結果、硫黄分全量（T-SO_3）として 29.1 %（質量分率）で、理論値に対する回収率は 101.0 %であった。

なお、この試験法の定量下限は、0.04 %（質量分率）程度と推定された。

参考文献

1） 杉村 靖, 井塚進次郎: 硫黄化合物肥料中の硫黄分全量測定, 肥料研究報告, **3**, 25~29 (2010)

2） JIS K 8978: 硫酸鉄（II）七水和物（試薬） (2008)

（**5**） **硫黄分全量試験法フローシート** 硫酸第一鉄を主体とする肥料中の硫黄分全量試験法のフローシートを次に示す。

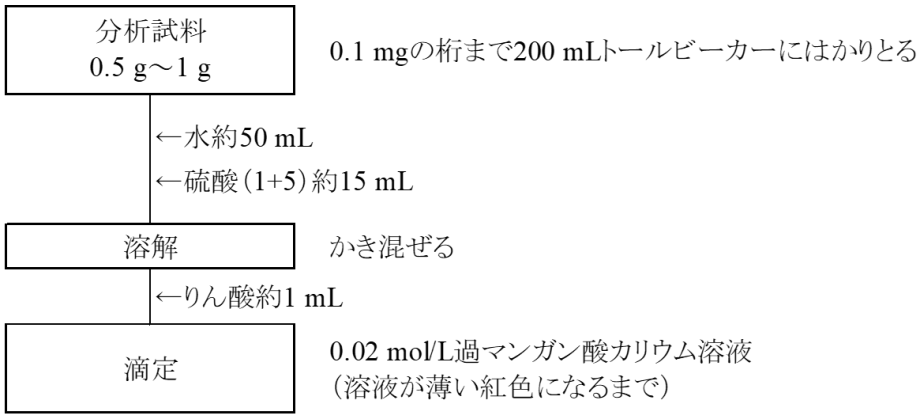


図　硫黄分全量試験法フローシート（原料：硫酸第一鉄）

4.12.1 硫黄分全量

4.12.1.b 塩化バリウム重量法

(1) 概要

この試験法は硫黄及びその化合物のうち硫黄又は硫酸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 4.12.1.b-2017 又は T-S.b-1 とする。

分析試料を水酸化カリウム・エタノール溶液に溶かし、更に過酸化水素を加えて酸化し、塩化バリウムと反応して生ずる硫酸バリウム($BaSO_4$)の質量を測定し、分析試料中の硫黄分全量($T\text{-}SO_3$)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 1** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 水酸化カリウム・エタノール溶液: JIS K 8574 に規定する水酸化カリウム 10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)50 mL に溶かし、さらに水 50 mL を加える。

b) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級(30 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

c) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級(HNO_3 60 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

e) 塩化バリウム溶液(1): JIS K 8155 に規定する塩化バリウム二水和物 100 g を水に溶かして 1000 mL とする。

f) 硝酸銀溶液(2 g/100 mL): JIS K 8550 に規定する硝酸銀 2 g を水に溶かして 100 mL とする。

g) フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL): JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) ホットプレート: 表面温度 250 °C まで調節できるもの。

b) 水浴: 80 °C～90 °C に調節できるもの。

c) るつぼ: 磁器るつぼ又は白金るつぼを予め 800 °C の電気炉で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 0.1 mg の桁まで測定しておく。

d) 乾燥器: 110 °C～120 °C に調節できるもの。

e) 電気炉: 800 °C±5 °C に調節できるもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う(2)。

a) 分析試料 1 g～5 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、200 mL トールビーカーに入れる。

b) 水酸化カリウム・エタノール溶液約 50 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱して煮沸する(3)。

c) 放冷した後、水で 250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

d) ろ紙 3 種でろ過し(4)、試料溶液とする。

注(2) 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している場合は、抽出を省略する。

(3) 硫黄分が溶解するまで。材料等が溶解しない場合は、約 5 分間。

（**4**） 全て溶解している場合は、**d**）の操作を省略する。

（**4.2**） **測定** 測定は、次のとおり行う。

a） 試料溶液の一定量（SO_3として 30 mg～170 mg 程度）を 300 mL トールビーカーにとる(5)。

b） 水約 50 mL 及び過酸化水素約 5 mL を加え、80 °C～90 °C の水浴上で時々かき混ぜながら約 1 時間加熱する(6)。

c） 放冷後、フェノールフタレイン溶液（1 g/100 mL）を 1 滴～2 滴を加え(7)、溶液の色が消失するまで塩酸（2+1）を加える(8)。

d） 更に塩酸（2+1）約 1 mL を加え、水を加えて約 100 mL とし、ホットプレート上で加熱し、約 5 分間煮沸する。

e） 直ちに、80 °C～90 °C の水浴上で熱塩化バリウム溶液(9)約 6 mL を混ぜながら加える(10)。

f） 数分放置した(11)後、熱塩化バリウム溶液を数滴加え、新たな硫酸バリウムの沈殿が生じないことを確認する。

g） 更に、熱塩化バリウム溶液（100 g/L）約 2 mL をかき混ぜながら加える(12)。

h） 80 °C～90 °C の水浴上で約 2 時間加熱した後、水浴の熱源を止め、4 時間以上かけて放冷する(6)。

i） ろ紙（5 種 C）でろ過し、容器を水で洗浄して沈殿を全てろ紙上に移し入れる。

j） 沈殿及びろ紙を（5 種 C）水で数回洗浄する(13)。

k） 沈殿をろ紙ごとるつぼに入れる。

l） るつぼを乾燥器に入れ、110 °C～120 °C で 1 時間乾燥する。

m） 放冷後、るつぼを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(14)。

n） 800 °C±5 °C で 2 時間強熱する(14)。

o） 強熱後(15)、るつぼをデシケーターに移して放冷する(16)。

p） るつぼの質量を 0.1 mg の桁まで測定する。

q） 次の式によって分析試料中の硫黄分全量（T-SO_3）を算出する。

$$\text{硫黄分全量（\%（質量分率））} = (A \times 0.3431)/(W \times V_2/V_1) \times 100$$

$$= 34.31 \times A \times V_1/(W \times V_2)$$

A： **p**）における沈殿の質量(g)

W： 分析試料の質量(g)

V_1： 試料溶液の定容量（mL）

V_2： 試料溶液の分取量（mL）

注（**5**） 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している分析試料の場合は、分析試料 1 g～5 g を 0.1 mg の桁まではかりとる。

（**6**） 操作終了後に中断することができる。

（**7**） 中和は pH 計を用いてもよい。

（**8**） 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している分析試料の場合は、**c**）の操作を省略する。

（**9**） 水浴上で 70 °C～80 °C に加温しておいたもの。

（**10**） 1 滴ずつ滴加する。

（**11**） 沈殿が沈降するまで。

（**12**） 塩化バリウム溶液をわずかに過剰に添加して、硫酸バリウムの溶解度を減少させる。

（**13**） 沈殿物の洗浄は、洗液約 20 mL に硝酸（1+2）約 5 mL 及び硝酸銀溶液（2 g/100 mL）約 1 mL を加えたときに白濁しなくなるまで行う。

（**14**） 炭化及び灰化操作例： 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 800 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

（**15**） るつぼの破損を防止するため、電気炉温度が 200 °C 以下になるまで電気炉中で緩やかに放冷するとよい。

（**16**） デシケーター内での放冷の時間は一定とする。磁器るつぼの場合は、45 分間～60 分間程度。

備考 1. 材料を含まない硫黄単体の肥料（2 点）を用いて試験した結果、硫黄分全量（T-SO_3）の定量値は理論値に対して 99.9 %～100.1 %であった。

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 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.4 %（質量分率）程度と推定された。

表1 塩化バリウム重量法による硫黄分全量の共同試験の解析結果（硫黄（S）として解析）

試料	試験室数[1)]	平均値[2)] (%)[8)]	平均値[3)] (%)[8)]	s_r[4)] (%)[8)]	RSD_r[5)] (%)	s_R[6)] (%)[8)]	RSD_R[7)] (%)
硫黄資材 a	8(2)	8.32	3.33	0.02	0.7	0.05	1.4
硫黄資材 b	10(0)	12.71	5.09	0.03	0.6	0.14	2.8
硫黄資材 c	9(1)	247.6	99.17	0.24	0.2	1.39	1.4
硫黄資材 d	8(2)	245.6	98.37	0.18	0.2	0.30	0.3
硫酸資材 e	8(2)	1.41	0.564	0.002	0.4	0.003	0.6
硫酸資材 f	9(1)	2.89	1.157	0.001	0.1	0.010	0.9

1） 有効試験室数（外れ値を報告した試験室数）

2） 三酸化硫黄（SO_3）としての総平均値（n=有効試験室数×繰り返し数（2））

3） 注記 2）の総平均値を2.4969で除した硫黄（S）としての総平均値

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

8） 質量分率

参考文献

1） JIS K 8088： 硫黄（試薬） (2010)

2） JIS M 8217： 鉄鉱石－硫黄定量方法 (1994)

3） 関東化学株式会社編： 試薬に学ぶ化学分析技術 現場で役立つ基礎技術と知識, p.112～120 (2009)

4） 杉村 靖： 硫黄及び硫黄化合物を含む肥料中の硫黄分全量測定 －重量法の適用－, 肥料研究報告, **4**, 9~15 (2011)

5） 阿部 進, 鈴木知華, 白井裕治： 硫黄分全量試験法 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **7**, 28~35 (2014)

（5） 硫黄分全量試験法フローシート 硫黄及び硫酸を主体とする肥料中の硫黄分全量試験法のフローシートを次に示す。

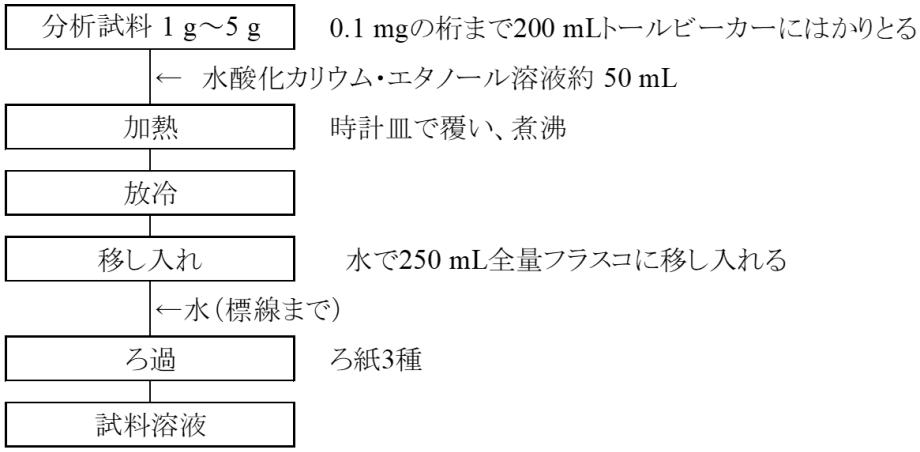


図1　肥料中の硫黄分全量試験法フローシート（抽出操作）

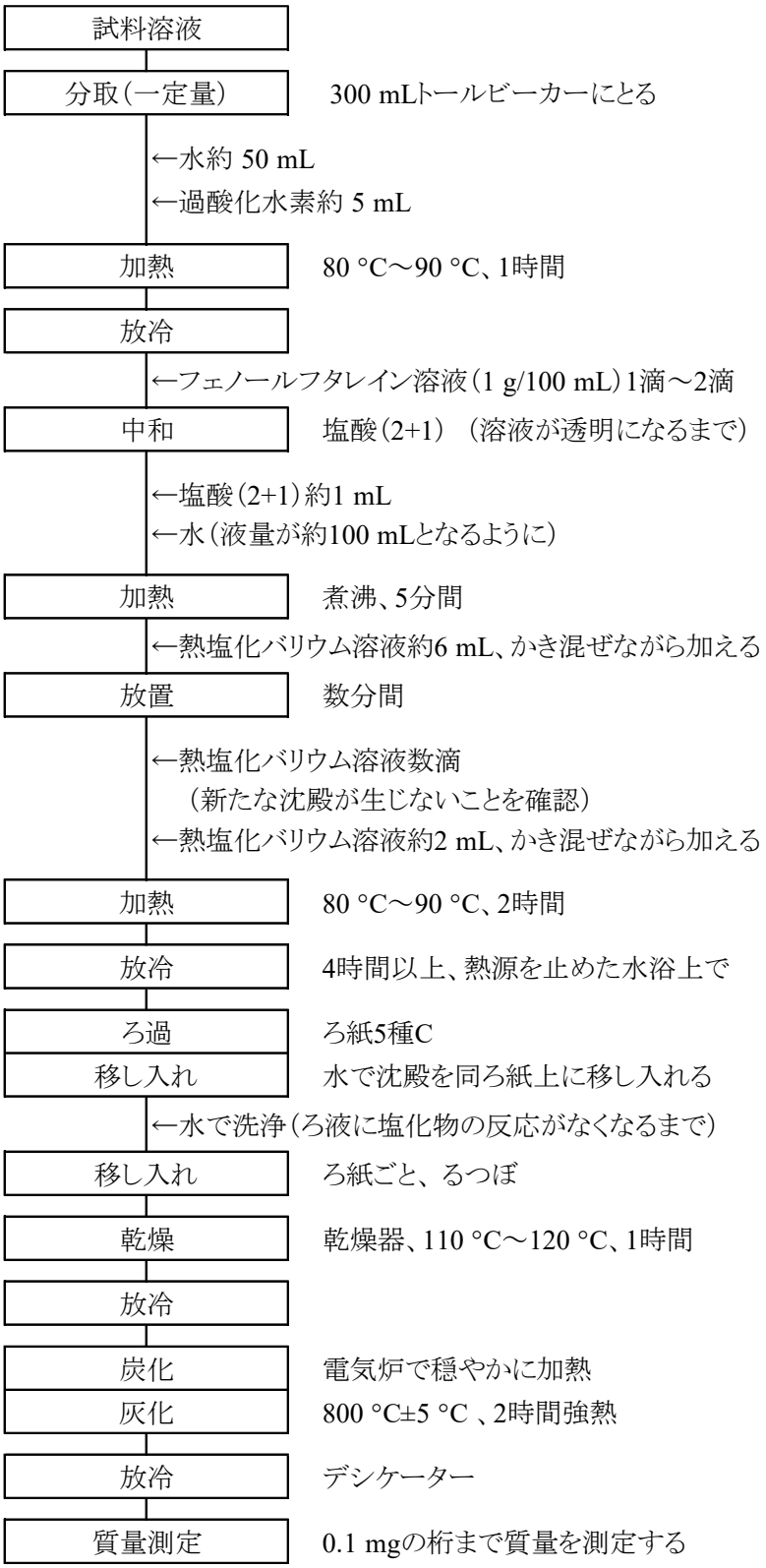


図2　肥料中の硫黄分全量試験法フローシート（測定操作）

4.12.1 硫黄分全量

4.12.1.c 透過光測定法

(1) 概要

この試験法は硫黄及びその化合物のうち硫黄又は硫酸を主体とする肥料に適用する。この試験法の分類はType D であり、その記号は 4.12.1.c-2017 又は T-S.c-1 とする。

分析試料を水酸化カリウム・エタノール溶液に溶かしさらに過酸化水素を加え酸化し、塩化バリウムと反応して生じる硫酸バリウム($BaSO_4$)の懸濁液の透過光の強度を吸光度として測定し、分析試料中の硫黄分全量(T-SO_3)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 2** に示す。

(2) 試薬等 試薬は、次による。

a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。

b) 水酸化カリウム・エタノール溶液: JIS K 8574 に規定する水酸化カリウム 10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)50 mL に溶かし、さらに水 50 mL を加える。

c) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級(H_2O_2 30 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

d) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

e) グリセリン－エタノール溶液(1+1): JIS K 8295 に規定するグリセリン 250 mL に JIS K 8102 に規定するエタノール(95)250 mL を加える。

f) 塩化ナトリウム溶液(1): JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム 240 g を JIS K 8180 に規定する塩酸 20 mL を含む水に溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。

g) 塩化バリウム: JIS K 8155 に規定する塩化バリウム二水和物をふるい分け、粒子径 500 μm～710 μm の間に入る大きさのもの。

h) 硫酸塩標準液(SO_3 2000 μg/mL)(1): JIS K 8962 に規定する硫酸カリウムを予め 800 °C で恒量となるまで加熱し、デシケーター中で放冷した後、4.3531 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

i) 硫酸塩標準液(SO_3 20 μg/mL～100 μg/mL): 硫酸塩標準液(SO_3 2000 μg/mL)2 mL～10 mL を 200 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで水を加える。

j) フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL): JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) ホットプレート: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。

b) 水浴: 30 °C±2 °C、80 °C～90 °C に調節できるもの。

c) マグネチックスターラー

d) 分光光度計: JIS K 0115 に規定する分光光度計。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う(2)。

a) 分析試料 1 g～2 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、200 mL トールビーカーに入れる。

b） 水酸化カリウム・エタノール溶液約 50 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱して煮沸する(3)。

c） 放冷後、水で 250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

d） ろ紙 3 種でろ過し(4)、抽出液とする。

注（**2**） 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している場合は、抽出を省略する。

（**3**） 硫黄分が溶解するまで。材料等が溶解しない場合は、約 5 分間。

（**4**） 全て溶解している場合は、**d**）の操作を省略する。

（**4.2**） **酸化** 酸化は、次のとおり行う。

a） 抽出液の一定量（SO_3 として 5 mg～200 mg の量）を 300 mL トールビーカーにとる(5)。

b） 水約 50 mL 及び過酸化水素約 5 mL を加え、80 °C～90 °C の水浴上で時々かき混ぜながら約 1 時間加熱する(6)。

c） 放冷後、フェノールフタレイン溶液（1 g/100 mL）を 1 滴～2 滴を加え(7)、溶液の色が消失するまで塩酸（2+1）を加える(8)。

d） 放冷後、200 mL 全量フラスコに水で移し入れ、標線まで水を加える。

e） 0.3 μm のガラスろ紙でろ過する。

注（**5**） 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している分析試料の場合は、分析試料 1 g～5 g を 0.1 mg の桁まではかりとる。

（**6**） 操作終了後に中断することができる。

（**7**） 中和は pH 計を用いてもよい。

（**8**） 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している分析試料の場合は、**c**）の操作を省略する。

（**4.3**） **沈殿生成** 沈殿生成は、次のとおり行う。

a） ろ液 50 mL を 100 mL ネジ口三角フラスコにとる。

b） ネジ口三角フラスコにグリセリン・エタノール溶液（1+1）約 10 mL 及び塩化ナトリウム溶液約 5 mL を加える。

c） 30 °C±2 °C の水浴上で加温する。

d） 加温後、塩化バリウム 0.30 g を加え、マグネチックスターラーで約 2 分間かき混ぜる。

e） 30 °C±2 °C の水浴上で約 4 分間加温する。

f） 加温後、マグネチックスターラーで約 3 分間かき混ぜて試料溶液とする。

g） 空試験として、別の 100 mL ネジ口三角フラスコを用いて **a**）～**c**）及び **f**）の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

（**4.4**） **測定** 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

a） **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長： 450 nm

b） **検量線の作成**

1） 硫酸塩標準液（SO_3 20 μg/mL～100 μg/mL）50 mL をそれぞれ 100 mL ネジ口三角フラスコにとり、（**4.3**）**b**）～**f**）の操作を行って SO_3 1 mg/65 mL～5 mg/65 mL の検量線用硫酸塩標準液とする。

2） 別の 100 mL ネジ口三角フラスコに水 50 mL をとり、**1**）と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。

3） 検量線用空試験液を対照として検量線用硫酸塩標準液の波長 450 nm の吸光度を測定する[9][10]。

4） 検量線用硫酸塩標準液の硫酸塩濃度と吸光度との検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） 試料溶液について、**b**）**3**）と同様の操作を行って吸光度を測定する。

2） 空試験溶液を **1**）と同様に操作して吸光度を読み取り、試料溶液について得た吸光度を補正する。

3） 検量線から硫酸塩（SO_3）量を求め、分析試料中の硫黄分全量（T-SO_3）を算出する。

注（**9**） 硫酸バリウムは沈殿しやすいため、かき混ぜ後直ちに測定する。

（**10**） 自動試料導入装置を付属しているものがよい。

備考 1. 直線性を有する検量線の範囲は SO_3 1 mg/65 mL～5 mg/65 mL であり、原点付近を通過しない。

備考 2. 材料を含まない硫黄単体の肥料（2 点）を用いて試験した結果、硫黄分全量（T-SO_3）の定量値は理論値に対して 98.4 %～99.4 %であった。

なお、この試験法の定量下限は、1 %（質量分率）程度と推定された。

参考文献

1） JIS K 8001：試薬試験方法通則 (2009)

2） JIS K 8088：硫黄（試薬） (2010)

3） 日本下水道協会：下水汚泥分析方法 -2007 年版-, p132~134, 東京 (2007)

4） 関東化学株式会社編：試薬に学ぶ化学分析技術 現場で役立つ基礎技術と知識, p131~135 (2009)

5） 杉村 靖：硫黄及び硫黄化合物を含む肥料中の硫黄分全量測定 －透過光測定法の適用－, 肥料研究報告, **6**, 20~26 (2013)

（**5**） **硫黄分全量試験法フローシート** 硫黄及び硫酸を主体とする肥料中の硫黄分全量試験法のフローシートを次に示す。

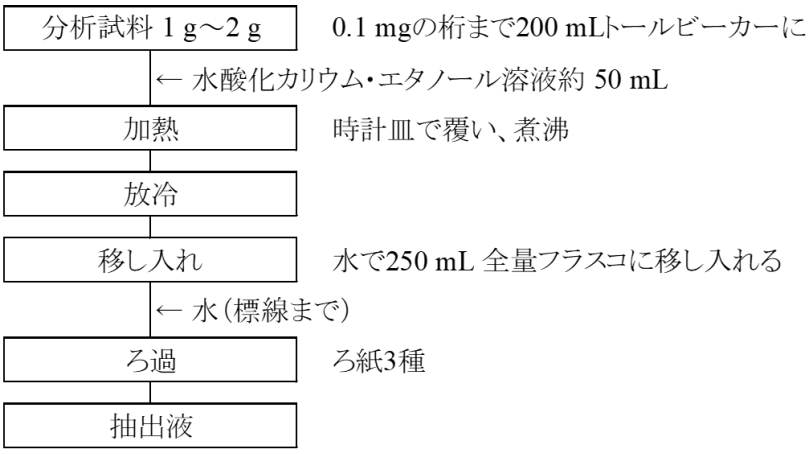


図1　肥料中の硫黄分全量試験法フローシート（抽出操作）

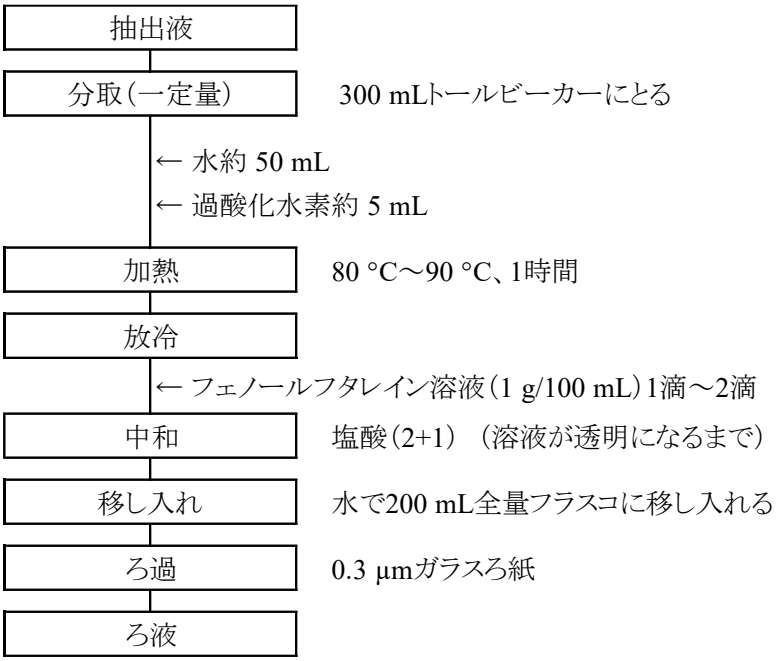


図2　肥料中の硫黄分全量試験法フローシート（酸化操作）

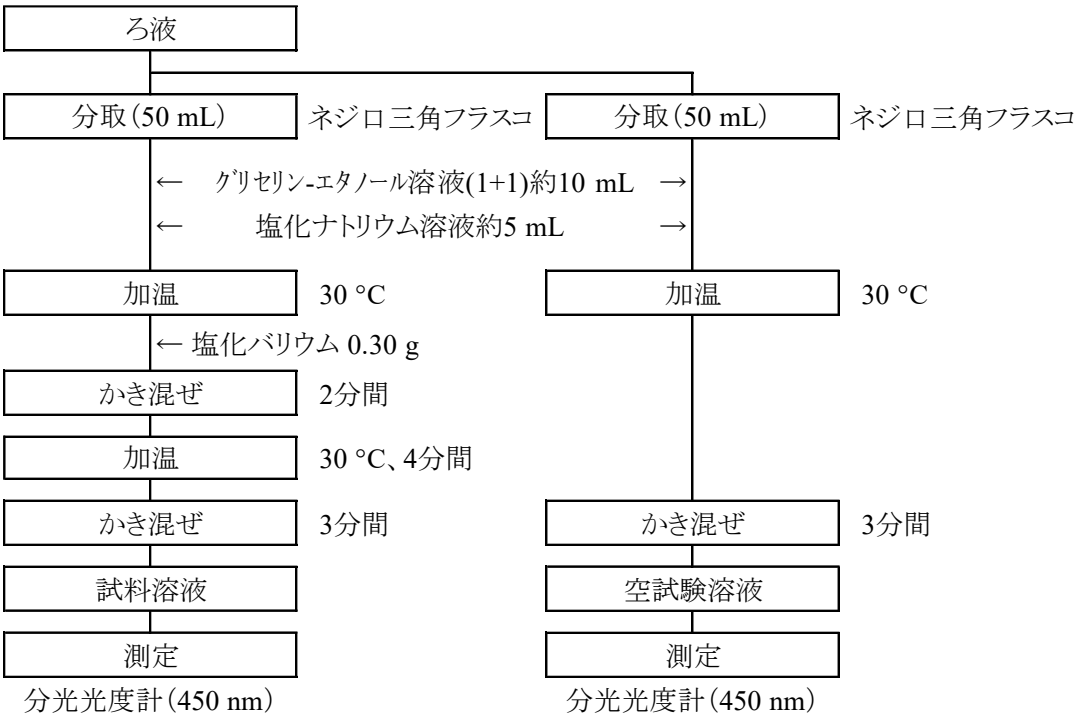


図3　肥料中の硫黄分全量試験法フローシート（沈殿生成及び測定操作）

4.12.2 可溶性硫黄

4.12.2.a イオンクロマトグラフ法

(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 B であり、その記号は 4.12.2.a-2021 又は S-S.a-2 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加えて硫酸イオンを抽出し、イオンクロマトグラフ(IC)に導入し、イオン交換カラムで分離した後、電気伝導度検出器で測定し、分析試料中の硫酸イオン(SO_4^{2-})を求め、塩酸(1+23)可溶性硫黄(可溶性硫黄(S-S))を算出する。なお、この試験法の性能は**備考 6** に示す。また、使用するカラムや測定条件及び IC クロマトグラムの一例を附属書 D1 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 A4 の水。

b) 炭酸ナトリウム: JIS K 8625 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 炭酸水素ナトリウム: JIS K 8622 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) 溶離液(1): 使用するカラムに対応した組成の溶離液を調製する。イオンクロマトグラフの溶離液に使用する場合は、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過する。

e) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

f) 硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 1000 μg/mL)。

g) 硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 50 μg/mL)(1): 硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 1000 μg/mL)の一定量を全量フラスコにとり、標線まで水を加える。

h) 検量線用硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 2 μg/mL～5 μg/mL)(1): 硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 50 μg/mL)4 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで水を加える。

i) 検量線用硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 0.2 μg/mL～1 μg/mL)(1): 検量線用硫酸イオン標準液(SO_4^{2-} 5 μg/mL)4 mL～20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、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。

備考 1. 溶離液には、炭酸塩緩衝液と水酸化物系溶液がある。炭酸ナトリウム 0.191 g 及び炭酸水素ナトリウム 0.143 g を水に溶かして 1000 mL 全量フラスコで調製した炭酸塩緩衝液は約 pH 10 となり、この炭酸塩緩衝液 1000 mL 中には炭酸ナトリウム 1.8 mmol 及び炭酸水素ナトリウム 1.7 mmol を含む。

また、溶離液自動調製システムを用いて溶離液を調製する方法もあり、使用する原液は EGC-KOH 等の名称で市販されている。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 垂直往復振り混ぜ機: 200 mL 共栓三角フラスコを毎分 300 往復(振幅 40 mm)で垂直往復振り混ぜできるもの。

b) 遠心分離機: 1700×g で遠心分離可能なもの。

c) イオンクロマトグラフ: JIS K 0127 に規定するイオンクロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1) カラム: 内径 4.0 mm 以上、長さ 7.5 mm 以上、粒径 3.5 μm 以上に第 4 級アンモニウム基、第 4 級アル

キルアミン類又は第 4 級アルカノールアミン類を結合したポリマー系粒子を充填したもの[3]。

2）カラム槽

3）サプレッサー: 陽イオン交換膜又は樹脂を用いたものであること。

4）検出部: 電気伝導度検出器。

d）メンブレンフィルター: 孔径 0.45 μm 以下、親水性 PTFE 製

備考 2. 炭酸塩緩衝液を溶離液とするカラムは Shodex IC SI-90 4E、TSKgel SuperIC-Anion HS、PCI-205、IonPac AS22、Shim-pack IC-SA2 等の名称で、水酸化物系溶液を溶離液とするカラムは IonPac AS20 等の名称で市販されている。

（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、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b） 塩酸（1+23）100 mL を加え、垂直往復振り混ぜ機を用いて毎分 300 往復（振幅 40 mm）で約 10 分間振り混ぜる。

c） 静置後、上澄み液を 50 mL 共栓遠心沈殿管に 50 mL 程度とる[2]。

d） 遠心力約 1700×*g* で約 10 分間遠心分離し[3]、上澄み液を抽出液とする。

e） 抽出液の一定量をとり、溶離液又は水で 100 倍に希釈する[4][5]。

f） メンブレンフィルター（孔径 0.45 μm 以下）でろ過し、試料溶液とする。

注（2） ポリプロピレン製等の容器で測定に影響しないものを用いてもよい。

（3） ローター半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

（4） 検量線を越える場合には 100 倍以上で希釈する。

（5） 予め試料溶液がカラムの適用 pH 範囲内であることを確認すること。

備考 3. 溶離液に炭酸塩緩衝液を用いるカラムでは、適用 pH 範囲が限定されていることから、（**4.1**）**e**）の操作では溶離液を用いて希釈した方がよい。

備考 4. （**4.1**）**f**）の操作に代えて、希釈液を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管[4]に 1.5 mL 程度とり、遠心力 8000×*g* ～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し、上澄み液を試料溶液としてもよい。

（4.2）測定 測定は、サプレッサー法を用い JIS K 0127 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用するイオンクロマトグラフの操作方法による。

a）イオンクロマトグラフの測定条件: 測定条件の一例を附属書 D1 の表 1 に示す。実際の測定条件は使用する機器やカラム等に合わせて附属書 D1 を参考に以下の項目を設定する。

1）カラム: 第 4 級アンモニウム基、第 4 級アルキルアミン類又は第 4 級アルカノールアミン類を結合したポリマー系粒子を充填したイオン交換カラム

2）カラム槽温度: 25 °C～40 °C

3）溶離液: 炭酸塩緩衝液又は水酸化物系溶液

4）流量: 0.8 mL/min～1.5 mL/min

5）検出器：電気伝導度検出器

備考 5. カラム槽温度、溶離液、流量及び注入量等は使用するカラムの性能に合わせて設定する。

b）検量線の作成

1） 各検量線用標準液 20 μL(6)をイオンクロマトグラフに注入し、電気伝導度のクロマトグラムを記録し、ピーク面積又はピーク高さを求める。

2） 各検量線用標準液の濃度と電気伝導度のピーク面積又はピーク高さとの検量線を作成する(7)。
検量線の作成は、試料の測定時に行う。

注（6） 注入量は使用するカラムに応じて変更する。

（7） 腐植酸加里肥料及びこれを含む肥料については測定条件によってピーク形状が変形している場合があるため、ピーク高さで算出すること。

c）試料の測定

1） 試料溶液 20 μL を **b）1）**と同様に操作する。

2） ピーク面積又はピーク高さから検量線より硫酸イオン濃度を求め、分析試料中の硫酸イオン（SO_4^{2-}）を算出する(7)。

3） 次の式によって可溶性硫黄（S-S）を算出する。

分析試料中の可溶性硫黄（S-S）（%（質量分率））
$= A \times (MW_1/MW_2)$
$= A \times 0.3338$

A：分析試料中の硫酸イオン（SO_4^{2-}）（%（質量分率））
MW_1：硫黄の原子量（32.07）
MW_2：硫酸イオンの分子量（96.07）

備考 6. 真度評価のため、硫酸アンモニア（1 点）、硫酸グアニル尿素（1 点）、過りん酸石灰（1 点）、重過りん酸石灰（1 点）、硫酸加里（1 点）、化成肥料（1 点）、硫酸苦土肥料（2 点）、腐植酸苦土肥料（1 点）、混合苦土肥料（1 点）、硫酸マンガン肥料（1 点）、指定配合肥料（1 点）、石こう（1 点）、10 %調製試料（1 点）を用いて塩酸（1+23）で抽出した本法（6.10.1.a-2021）による分析値（y_i：3.90 %（質量分率）～73.09%（質量分率））及び肥料等試験法（2020）の 6.10.1.a イオンクロマトグラフ法（6.10.1.a-2020）による分析値（x_i）を比較した結果、回帰式は y=1.001x+0.423 であり、その相関係数（r）は 0.999 であった。

硫酸加里及び重過りん酸石灰を用いた反復実験で得た分析値について、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 に示す。また、室間再現精度を推定するために国際的に標準とされる共同試験を実施して得られた分析値を用いて統計解析した結果を表 2 に示す。

また、この試験法の定量下限は硫酸イオン（SO_4^{2-}）として 0.2 %（質量分率）程度と推定された。

なお、この試験法の妥当性評価は硫酸イオン（SO_4^{2-}）による評価である。

表1　可溶性硫黄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] (%)[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] (%)
硫酸加里	5	56.69	0.66	1.16	0.97	1.71
重過りん酸石灰	5	3.74	0.03	0.76	0.05	1.33

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2　室間共同試験の結果から推定した併行精度及び室間再現精度

試料名	試験室数[1]	平均値[2] (%)[3]	併行精度 s_r[4] (%)[3]	併行精度 RSD_r[5] (%)	室間再現精度 s_R[6] (%)[3]	室間再現精度 RSD_R[7] (%)
硫酸アンモニア	9(1)	71.77	2.14	3.0	2.81	3.9
石こう	9(1)	48.80	0.61	1.3	1.35	2.8
化成肥料1	10(0)	32.96	0.49	1.5	1.89	5.7
化成肥料2	9(1)	15.99	0.38	2.4	1.34	8.4
重過りん酸石灰	9(1)	3.64	0.05	1.4	0.35	9.7
化成肥料3	10(0)	1.90	0.07	3.8	0.27	14.3

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） 坂井田里子, 小塚健志, 白井裕治： イオンクロマトグラフィーによる硫酸イオンの測定法の開発, 肥料研究報告, **13**, 50~64 (2020)

2） 平田絵理香： イオンクロマトグラフィーによる硫酸イオン分析における抽出方法の改良, 肥料研究報告, **14**, 79~86 (2021)

3） 平田絵理香, 野崎友春, 白井裕治： 硫酸イオンの分析法の性能評価　－室間共同試験による妥当性確認－, 肥料研究報告, **14**, 87~98 (2021)

(5) 可溶性硫黄試験法フローシート 肥料中の可溶性硫黄試験法のフローシートを次に示す。

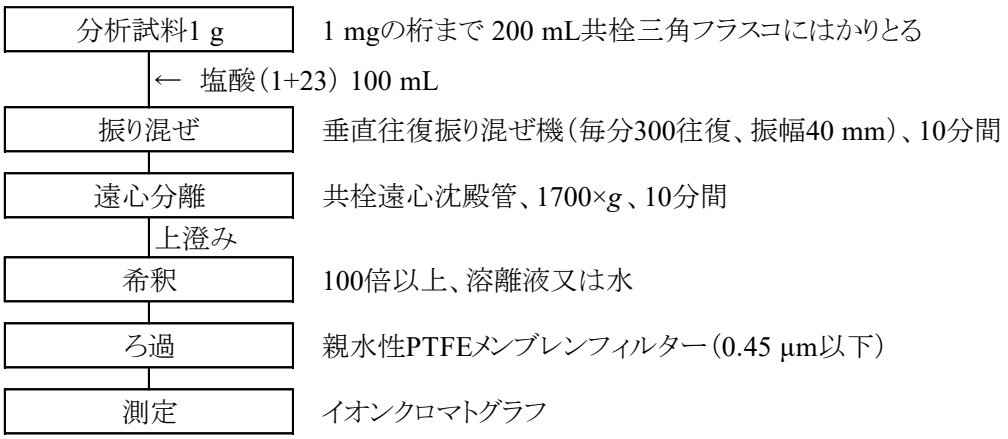


図　肥料中の可溶性硫黄試験法フローシート

4.13 鉄

4.13.1 鉄全量

4.13.1.a フレーム原子吸光法

(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 B であり、その記号は 4.13.1.a-2024 又は T-Fe.a-1 とする。

分析試料を灰化－王水分解で前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、鉄による原子吸光を波長 248.3 nm で測定し、分析試料中の鉄全量(T-Fe)を求める。また、含鉄物中の鉄分の量を算出する場合は分析試料中の鉄分(T-Fe_2O_3)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5** 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) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d) 鉄標準液(Fe 100 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな鉄標準液(Fe 100 μg/mL)。

e) 検量線用鉄標準液(Fe 0.5 μg/mL～5 μg/mL)[1]: 鉄標準液(Fe 100 μg/mL)2.5 mL～25 mL を 500 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) 検量線用空試験液[1]: **e)**の操作で使用した塩酸(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**)の鉄標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな鉄標準液(Fe 1000 μg /mL 又は 10 000 μg/mL)を用いて検量線用鉄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[2]機能を有するもの。

1) 光源部: 鉄中空陰極ランプ(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) 電気炉: 450 °C±5 °C に調節できるもの。

c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °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 250 °C にできるようにしたもの。

注(2) 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～5 g[(3)]を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b） トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる[(4)]。

c） 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる[(4)]。

d） 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e） トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱[(5)]して分解する。

f） 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乾固近くまで濃縮する。

g） 放冷後、塩酸（1+5）25 mL～50 mL[(7)]を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱[(5)]して溶かす。

h） 放冷後、水で 100 mL～200 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。

i） 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b**）～**h**）の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注（**3**） 通常、分析試料の採取量は 1 g とするとよいが、汚泥肥料などで（**4.1**）の操作で得た試料溶液を用いて他成分を測定する場合（**備考 3**）は、分析試料の採取量を 5 g としてもよい。

（**4**） 炭化及び灰化操作例： 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

（**5**） 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

（**6**） 時計皿を外してもかまわない。

（**7**） 試料溶液の塩酸濃度が塩酸（1+23）となるように塩酸（1+5）を加える。例えば、**h**）の操作で 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸（1+5）約 25 mL を加えることとなる。

備考 2. 有機物を含有しない肥料の場合には、（**4.1**）**b**）～**c**）の操作を実施しなくてもよい。

備考 3. （**4.1**）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。

（**4.2**） **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： 248.3 nm

b） **検量線の作成**

1） 検量線用鉄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 248.3 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用鉄標準液及び検量線用空試験液の鉄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[(8)]を **b**）**1**）と同様に操作して指示値を読み取る。

2） 検量線から鉄量を求め、分析試料中の鉄全量（T-Fe）を算出する。

3） 鉄分の量を算出する場合は次の式によって鉄分の量（$T\text{-}Fe_2O_3$）を算出する。

分析試料中の鉄分（$T\text{-}Fe_2O_3$）（%（質量分率））

$= A \times 159.7/(2 \times 55.85)$

$= A \times 1.430$

A: 分析試料中の鉄(Fe)(%(質量分率))

注(8) 試料溶液中の鉄濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、一定量を塩酸(1+23)で希釈する。

備考 4. 空試験溶液を **c**)**1**)と同様に操作し、空試験溶液中の鉄量を求め、分析試料中の鉄濃度を補正してもよい。

備考 5. 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、鉄全量(T-Fe)として 0.001 02 %(質量分率)～69.94 %(質量分率)の添加レベルでの平均回収率は 98.2 %～105.5 %であった。

精度の評価のため、含鉄物、熔成りん肥、汚泥肥料(2 点)、りん鉱石及び被覆加里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。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、固形肥料で 40 mg/kg 及び液状肥料で 2 mg/kg 程度と推定された。

表1 鉄全量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)] (%)[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)] (%)
含鉄物	5	18.49	0.09	0.5	0.13	0.7
熔成りん肥	5	3.32	0.03	0.9	0.09	2.8
汚泥肥料(下水汚泥)	5	0.894	0.008	0.9	0.010	1.1
汚泥肥料(し尿汚泥)	5	0.356	0.002	0.6	0.009	2.5
りん鉱石	5	0.199	0.003	1.7	0.005	2.6
被覆加里肥料	5	0.0280	0.0004	1.3	0.0004	1.6

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2　鉄全量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)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	s_R[6)] (%)[3)]	RSD_R[7)] (%)
含鉄物	10(0)	35.88	0.23	0.6	0.57	1.6
指定混合肥料	9(1)	11.31	0.14	1.2	0.33	2.9
汚泥肥料	11(0)	6.22	0.10	1.7	0.17	2.7
化成肥料	9(2)	0.323	0.006	1.7	0.016	5.0
鉱さいけい酸質肥料	9(2)	0.873	0.009	1.1	0.016	1.8

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

参考文献

1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.252, 養賢堂, 東京 (1988)

2) 松尾信吾: 肥料中の鉄全量の測定方法の開発 －単一試験室による妥当性確認－, 肥料研究報告, **17**, 36~49 (2024)

3) 廣井利明, 田中雄大, 吉村英美: 肥料中の鉄全量の測定方法の開発 －室間共同試験による妥当性確認－, 肥料研究報告, **18**, 1~9 (2025)

(5) 鉄全量試験法フローシート 肥料中の鉄全量試験法のフローシートを次に示す。

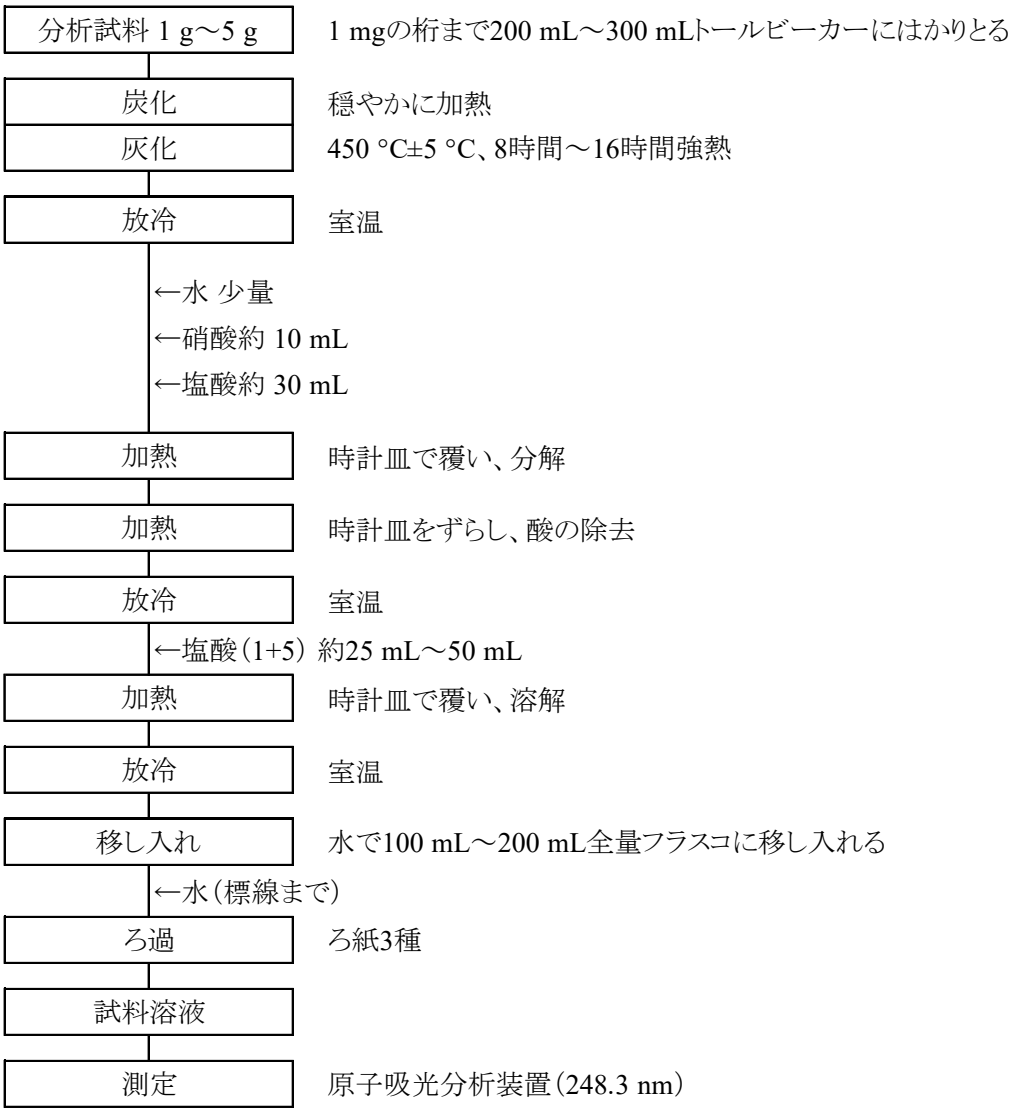


図 肥料中の鉄全量試験法フローシート

4.13.2 水溶性鉄

4.13.2.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は効果発現促進材として鉄量を表示する肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.13.2.a-2017 又は W-Fe.a-1 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、鉄による原子吸光を波長 248.3 nm で測定し、分析試料中の水溶性鉄(W-Fe)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5** 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) 鉄標準液(Fe 100 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな鉄標準液(Fe 100 μg/mL)。

d) 検量線用鉄標準液(Fe 0.5 μg/mL～5 μg/mL)(1): 鉄標準液(Fe 100 μg/mL)2.5 mL～25 mL を 500 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。

e) 検量線用空試験液(1): **d)**の操作で使用した塩酸(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)の鉄標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな鉄標準液(Fe 1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL)を用いて検量線用鉄標準液を調製してもよい。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) 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。

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でバックグラウンド補正(2)機能を有するもの。

1) 光源部: 鉄中空陰極ランプ(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

注(2) 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。

(4.1.1) 粉状分析用試料

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 2. （**4.1.1**）**a**）の操作で、分析試料 2.5 g をはかりとり、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 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**） **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鉄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 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。

（**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：248.3 nm

b） **検量線の作成**

1） 検量線用鉄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 248.3 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用鉄標準液及び検量線用空試験液の鉄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（Fe として 0.05 mg～0.5 mg 相当量）を 100 mL 全量フラスコにとる。

2） 塩酸（1+5）約 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） 検量線から鉄量を求め、分析試料中の水溶性鉄（W-Fe）を算出する。

備考 5. 真度の評価のため、調製試料（固形）を用いて回収試験を実施した結果、水溶性鉄（W-Fe）として 10 %（質量分率）、5 %（質量分率）及び 0.05 %（質量分率）の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 101.1 %、102.8 %及び 107.0 %であった。また、調製試料（液状）を用いて回収試験を実施した結果、水溶性鉄（W-Fe）として 1 %（質量分率）、0.1 %（質量分率）及び 0.01 %（質量分率）の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 103.6 %、105.7 %及び 105.1 % であった。

液状肥料の抽出の精度の評価のため、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、固形肥料で 40 mg/kg 及び液状肥料で 4 mg/kg 程度と推定された。

表1　水溶性鉄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	0.244	0.002	0.6	0.003	1.4
液体微量要素複合肥料	7	0.099	0.001	0.5	0.003	2.9

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） 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.252, 養賢堂, 東京 (1988)

2） 高橋伸英, 鈴木知華, 佐々木徳幸: 鉄試験法の性能調査 －フレーム原子吸光法－, 肥料研究報告, **7**, 131~137(2014)

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)

（**5**） **水溶性鉄試験法フローシート** 肥料中の水溶性鉄試験法のフローシートを次に示す。

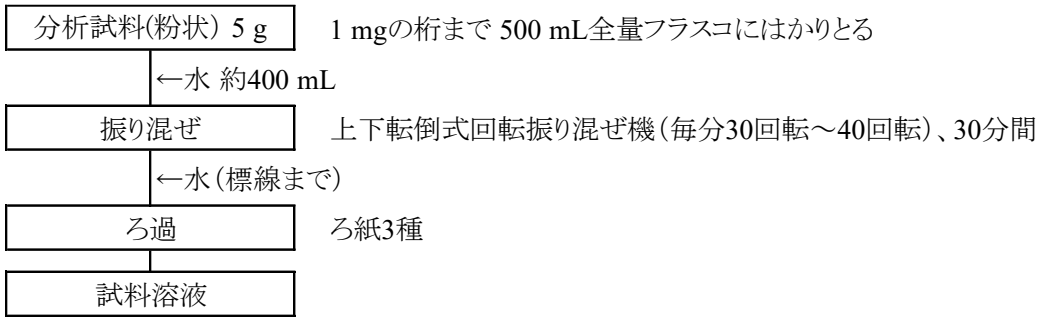


図1-1　肥料中の水溶性鉄試験法フローシート（抽出操作（4.1.1））

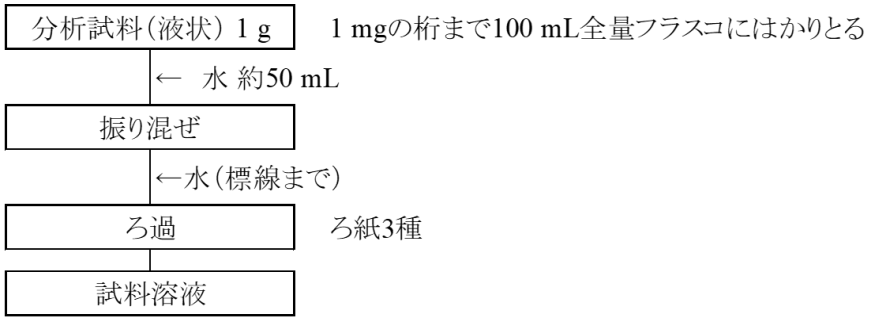


図1-2　肥料中の水溶性鉄試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

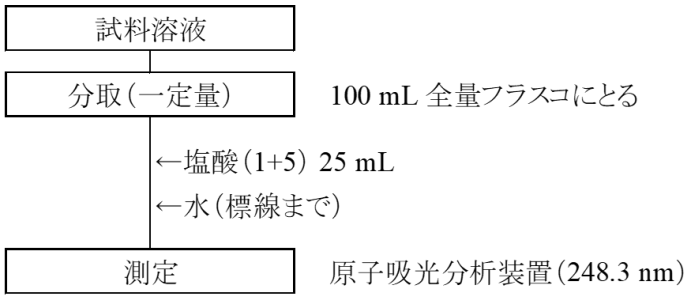


図2　肥料中の水溶性鉄試験法フローシート（測定操作）

4.13.2 水溶性鉄

4.13.2.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は液状複合肥料、液体微量要素複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.13.2.b-2017 又は W-Fe.b-1 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、鉄を波長 259.940 nm 等で測定して水溶性鉄(W-Fe)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5** 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) 鉄標準液(Fe 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな鉄標準液(Fe 1000 μg/mL)。

d) 鉄標準液(Fe 100 μg/mL)(1): 鉄標準液(Fe 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) 検量線用鉄標準液(Fe 1 μg/mL～20 μg/mL)(1): 鉄標準液(Fe 100 μg/mL)の 1 mL～20 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) 検量線用鉄標準液(Fe 0.1 μg/mL～1 μg/mL)(1): 検量線用鉄標準液(Fe 10 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): **d)**、**e)**及び**f)**の操作で使用した塩酸(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**)の鉄標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな鉄標準液(Fe 10 000 μg/mL)を用いて検量線用鉄標準液を調製してもよい。

備考 2. 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

(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(2)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、更に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(2) 家庭園芸用肥料などで鉄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 3. （**4.1**）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。

（**4.2**） **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：259.940 nm 又は 238.204 nm(3)

b） **検量線の作成**

1） 検量線用鉄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） 検量線用鉄標準液及び検量線用空試験液の鉄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（鉄として 0.01 mg～2 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） 検量線から鉄量を求め、分析試料中の水溶性鉄（W-Fe）を算出する。

注（**3**） 238.204 nm を用いることもできる。ただし、259.940 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 4. 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 5. 真度の評価のため、液状肥料（12 点）を用いて ICP 発光分光分析法の測定値（y_i：0.0191 %（質量分率）～0.517 %（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=0.001+0.968x であり、その相関係数（r）は 0.999 であった。また、液状複合肥料 1 銘柄及び家庭園芸用複合肥料 1 銘柄を用いて、添加回収試験を行った結果、0.01 %（質量分率）及び 0.1 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 96.5 %及び 93.9 %であった。

精度の評価のため、液状複合肥料及び家庭園芸用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 0.0005 %（質量分率）程度と推定された。

表1　水溶性鉄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	0.145	0.001	0.6	0.002	1.1
家庭園芸用複合肥料（液状）	7	0.0485	0.0003	0.5	0.0005	0.9

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2　水溶性鉄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] (%)
259.940	調製試料（液状）1	11(1)	2.09	0.03	1.2	0.03	1.6
	調製試料（液状）2	11(1)	0.511	0.004	0.8	0.008	1.5
	調製試料（液状）3	11(1)	1.05	0.007	0.7	0.01	1.3
	調製試料（液状）4	11(1)	0.111	0.0008	0.8	0.002	2.2
	調製試料（液状）5	11(1)	0.0530	0.0005	1.0	0.0009	1.6
238.204	調製試料（液状）1	11(1)	2.08	0.02	1.2	0.03	1.5
	調製試料（液状）2	11(1)	0.509	0.005	1.0	0.012	2.3
	調製試料（液状）3	11(1)	1.05	0.007	0.7	0.02	1.9
	調製試料（液状）4	10(2)	0.110	0.0008	0.7	0.002	1.7
	調製試料（液状）5	11(1)	0.0528	0.0006	1.1	0.0010	1.8

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

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効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, **9**, 1~9 (2016)

2） 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) 水溶性鉄試験法フローシート　液状肥料中の水溶性鉄試験法のフローシートを次に示す。

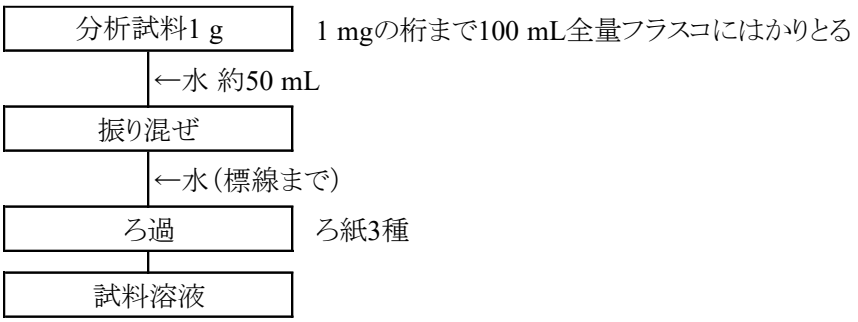


図1　液状肥料中の水溶性鉄試験法フローシート（抽出操作）

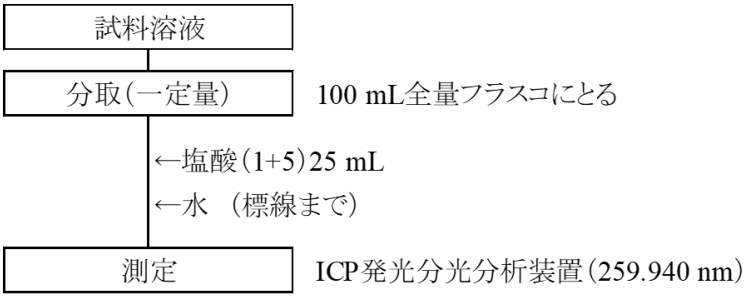


図2　液状肥料中の水溶性鉄試験法フローシート（測定操作）

4.14 モリブデン

4.14.1 水溶性モリブデン

4.14.1.a チオシアン酸ナトリウム吸光光度法

(1) 概要

この試験法は効果発現促進材としてモリブデン量を表示する肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.14.1.a-2017 又は W-Mo.a-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、硫酸(1+1)及び過塩素酸を加え、更にチオシアン酸ナトリウム溶液及び塩化すず(II)溶液を加え、還元されたモリブデン(V)がチオシアン酸イオンと反応して生ずるチオシアン酸錯体の吸光度を測定し、分析試料中の水溶性モリブデン(W-Mo)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 6** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 硫酸: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

b) 過塩素酸: JIS K 8223 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 硫酸鉄(III)溶液(1): JIS K 8981 に規定する硫酸鉄(III) 5 g を硫酸(1+1)約 10 mL 及び適量の水に溶かし、更に水を加えて 100 mL とする。

d) チオシアン酸ナトリウム溶液(1): JIS K 9002 に規定するチオシアン酸ナトリウム 50 g を水に溶かして 500 mL とする。

e) 塩化すず(II)溶液(1): JIS K 8136 に規定する塩化すず(II)二水和物 20 g を塩酸(1+1)80 mL に加温して溶かしたのち、水を加えて 200 mL とする。

f) モリブデン標準液(Mo 1000 μg/mL)(1): 酸化モリブデン(VI)(2)をデシケーター中に約 24 時間放置して乾燥した後、1.5 g を 1 mg の桁までひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 5 g を加えて溶かし、標線まで水を加える。

g) モリブデン標準液(Mo 10 μg/mL): モリブデン標準液(Mo 1000 μg/mL)の一定量を水で正確に 100 倍に希釈する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 酸化モリブデン(VI)として 99.5 %(質量分率)以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. (2)のモリブデン標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなモリブデン標準液(Mo 100 μg/mL、1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL)を用いて検量線用モリブデン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) 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。

b) 分光光度計: JIS K 0115 に規定する分光光度計。

(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 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 2. （**4.1.1**）**a**）の操作で、分析試料 2.5 g をはかりとり、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 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。

備考 4. **d**）の試料溶液に定量に影響がある有機物が含まれる場合は、その試料溶液の一定量を 100 mL トールビーカーにとり、少量の硫酸及び硝酸を加えて加熱し、硫酸の白煙が生ずるまで有機物を分解する。放冷後、溶液を水で 100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、ろ過する。ろ液を（**4.2**）**a**）の試料溶液とする。

（**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モリブデ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 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。

（**4.2**） **発色** 発色は、次のとおり行う。

a） 試料溶液の一定量（Mo として 0.01 mg～0.3 mg 相当量）を 100 mL 全量フラスコにとる。

b） 硫酸（1+1）約 5 mL、過塩素酸約 5 mL 及び硫酸鉄（III）溶液約 2 mL を加える。

c） チオシアン酸ナトリウム溶液約 16 mL 及び塩化すず（II）溶液約 10 mL を順次振り混ぜながら加え、更に標線まで水を加える(4)。

注（**4**） 溶液が混濁している場合は、**c**）の操作を行った後遠心分離する。ただし、チオシアン酸銅（I）による混濁と推定される場合は、1 時間放置した後遠心分離する。

（**4.3**） **測定** 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

a） **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長： 460 nm

b） **検量線の作成**

1） モリブデン標準液（Mo 10 μg/mL）1 mL～30 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。

2） （**4.2**）**b**）～**c**）と同様の操作を行って 10 μg/100 mL～300μg/100 mL の検量線用モリブデン標準液とする。

3） 別の 100 mL 全量フラスコについて、**2**）と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。

4） 検量線用空試験液を対照として検量線用モリブデン標準液の波長 460 nm の吸光度を測定する。

5） 検量線用モリブデン標準液のモリブデン濃度と吸光度との検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） （**4.2**）**c**）の溶液について、**b**）**4**）と同様の操作を行って吸光度を測定する。

2） 検量線からモリブデン（Mo）量を求め、分析試料中の水溶性モリブデン（W-Mo）を算出する。

備考 6.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、水溶性モリブデン（W-Mo）として 2.5 %（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 100.2 %及び 100.8 %であった。

液状肥料の抽出の精度の評価のため、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、固形肥料で 60 mg/kg 及び液状肥料で 6 mg/kg 程度と推定された。

表1　水溶性モリブデン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]	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] (%)
液状複合肥料	7	0.242	0.001	0.4	0.002	1.0
液体微量要素複合肥料	7	0.0228	0.0001	0.4	0.0002	0.8

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） 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.281~283, 養賢堂, 東京 (1988)

2） 八木啓二, 豊留夏紀, 鈴木時也, 添田英雄: モリブデン試験法の性能調査 －チオシアン酸ナトリウム吸光光度法－, 肥料研究報告, **7**, 138~144 (2014)

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)

(5) 水溶性モリブデン試験法フローシート 肥料中の水溶性モリブデン試験法のフローシートを次に示す。

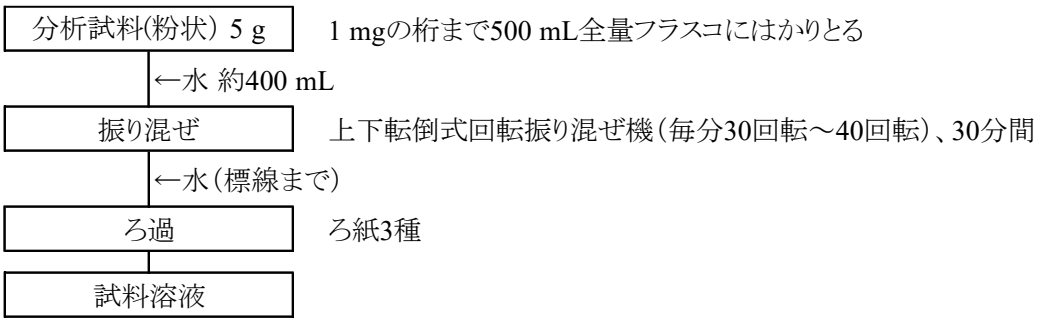


図1-1　肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

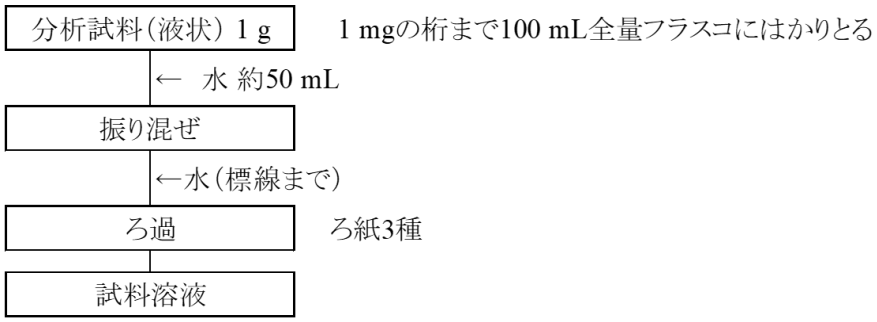


図1-2　肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

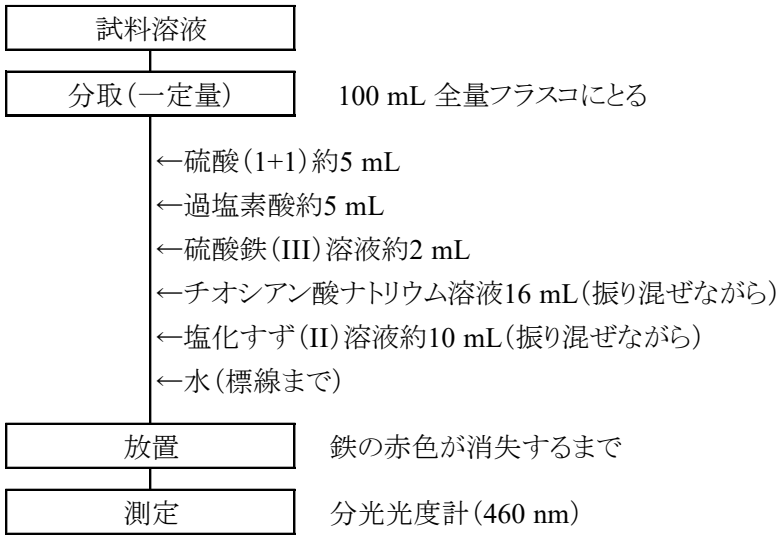


図2　肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート (測定操作)

4.14.1 水溶性モリブデン

4.14.1.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は液状複合肥料、液体微量要素複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.14.1.b-2017 又は W-Mo.b-1 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、モリブデンを波長 202.030 nm 等で測定して水溶性モリブデン(W-Mo)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5** 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) モリブデン標準液(Mo 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなモリブデン標準液(Mo 1000 μg/mL)。

d) モリブデン標準液(Mo 100 μg/mL)(1): モリブデン標準液(Mo 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) 検量線用モリブデン標準液(Mo 1 μg/mL～20 μg/mL)(1): モリブデン標準液(Mo 100 μg/mL)の 1 mL～20 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) 検量線用モリブデン標準液(Mo 0.1 μg/mL～1 μg/mL)(1): 検量線用モリブデン標準液(Mo 10 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): **d)**、**e)**及び**f)**の操作で使用した塩酸(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)**のモリブデン標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなモリブデン標準液(Mo 10 000 μg/mL)を用いて検量線用モリブデン標準液を調製することもできる。

備考 2. 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

(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(2)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、更に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(2) 家庭園芸用肥料などでモリブデ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 3. （**4.1**）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。

（**4.2**） **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：202.030 nm 又は 277.540 nm(3)

b） **検量線の作成**

1） 検量線用モリブデン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 202.030 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用モリブデン標準液及び検量線用空試験液のモリブデ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（Mo として 0.01 mg～2 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） 検量線からモリブデン量を求め、分析試料中の水溶性モリブデン（W-Mo）を算出する。

注（**3**） 277.540 nm を用いることもできる。ただし、202.030 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 4. 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 5. 真度の評価のため、液状肥料（12 点）を用いて ICP 発光分光分析法の測定値（y_i：0.003 42 %（質量分率）～0.20374 %（質量分率））及びチオシアン酸ナトリウム吸光光度法の測定値（x_i）を比較した結果、回帰式は y=0.0004+0.982x であり、その相関係数（r）は 0.999 であった。また、液状複合肥料 1 銘柄及び家庭園芸用複合肥料 1 銘柄を用いて、添加回収試験を行った結果、0.01 %（質量分率）及び 0.1 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 95.4 %及び 97.6 %であった。

精度の評価のため、液状複合肥料及び家庭園芸用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 0.0005 %（質量分率）程度と推定された。

表1　水溶性モリブデン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	0.124	0.001	0.5	0.001	1.2
家庭園芸用複合肥料（液状）	7	0.00359	0.00001	0.3	0.00014	4.0

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2　水溶性モリブデン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] (%)
202.030	調製試料（液状）1	12(0)	1.03	0.02	1.5	0.03	2.5
	調製試料（液状）2	11(1)	0.499	0.006	1.1	0.012	2.3
	調製試料（液状）3	11(1)	1.96	0.02	0.9	0.05	2.3
	調製試料（液状）4	11(1)	0.0471	0.0006	1.2	0.0012	2.6
	調製試料（液状）5	10(2)	0.0544	0.0003	0.5	0.0009	1.6
277.540	調製試料（液状）1	11(0)	1.04	0.01	1.3	0.02	2.4
	調製試料（液状）2	10(1)	0.501	0.004	0.8	0.012	2.4
	調製試料（液状）3	10(1)	1.95	0.02	1.0	0.04	2.2
	調製試料（液状）4	9(2)	0.0478	0.0003	0.7	0.0008	1.6
	調製試料（液状）5	10(1)	0.0540	0.0005	1.0	0.0010	1.8

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

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効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, **9**, 1~9 (2016)

2） 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） 水溶性モリブデン試験法フローシート　液状肥料中の水溶性モリブデン試験法のフローシートを次に示す。

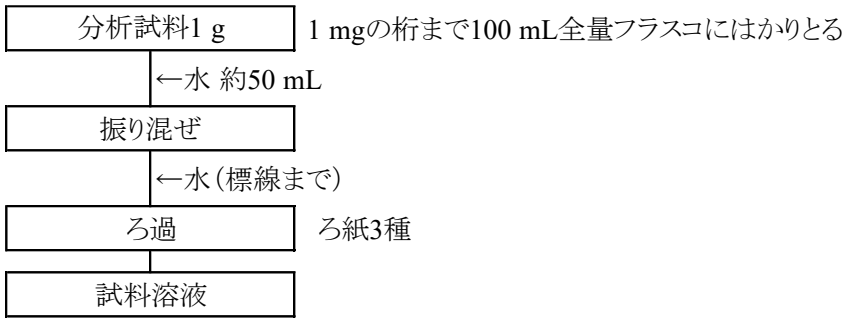


図1　液状肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート（抽出操作）

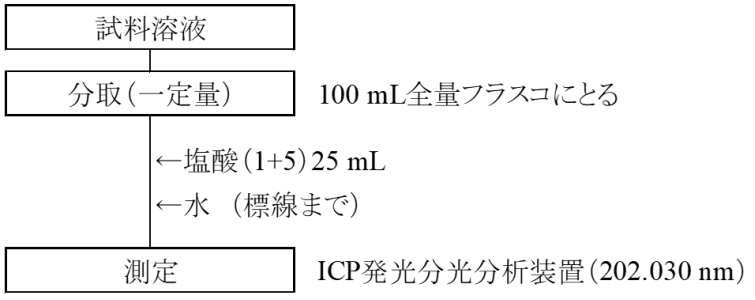


図2　液状肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート（測定操作）

4.15 コバルト

4.15.1 水溶性コバルト

4.15.1.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は液状複合肥料、液体微量要素複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.15.1.a-2017 又は W-Co.a-1 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、コバルトによる原子吸光を波長 240.7 nm で測定し、分析試料中の水溶性コバルト(W-Co)を求める。

(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) 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) コバルト標準液(Co 100 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなコバルト標準液(Co 100 μg/mL)。

d) 検量線用コバルト標準液(Co 0.5 μg/mL～5 μg/mL)(1): コバルト標準液(Co 100 μg/mL)の 2.5 mL～25 mL を 500 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。

e) 検量線用空試験液(1): **d)**の操作で使用した塩酸(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**)のコバルト標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなコバルト標準液(Co 1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL)を用いて検量線用コバルト標準液を調製してもよい。

(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(2)機能を有するもの。

1) 光源部: コバルト中空陰極ランプ(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

注(2) 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(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、更に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コバルト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 2. (**4.1**)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。

(**4.2**) **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: 240.7 nm

b) 検量線の作成

1) 検量線用コバルト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 240.7 nm の指示値を読み取る。

2) 検量線用コバルト標準液及び検量線用空試験液のコバルト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(Co として 0.01 mg～2 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) 検量線からコバルト量を求め、分析試料中の水溶性コバルト(W-Co)を算出する。

(**5**) **水溶性コバルト試験法フローシート** 液状肥料中の水溶性コバルト試験法のフローシートを次に示す。

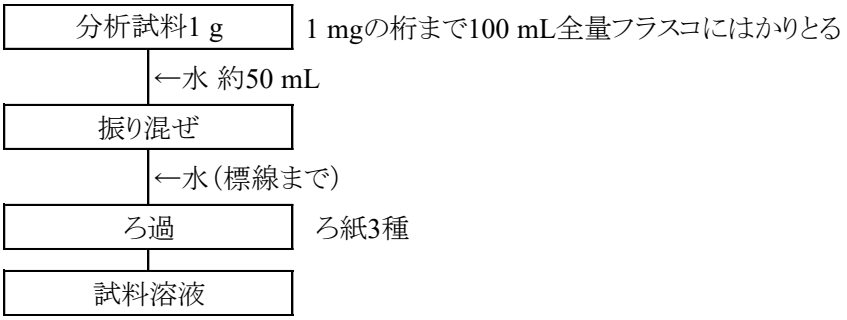


図1 液状肥料中の水溶性コバルト試験法フローシート(抽出操作)

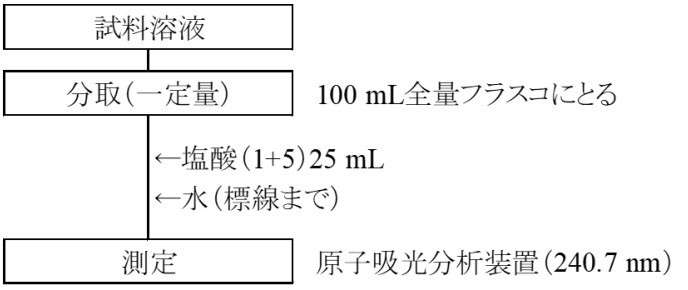


図2 液状肥料中の水溶性コバルト試験法フローシート(測定操作)

4.15.1 水溶性コバルト

4.15.1.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は液状複合肥料、液体微量要素複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.15.1.b-2017 又は W-Co.b-1 とする。

水を分析試料に加えて抽出し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、コバルトを波長 228.616 nm で測定して水溶性コバルト(W-Co)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5** 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) コバルト標準液(Co 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなコバルト標準液(Co 1000 μg/mL)。

d) コバルト標準液(Co 100 μg/mL)(1): コバルト標準液(Co 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) 検量線用コバルト標準液(Co 1 μg/mL～20 μg/mL)(1): コバルト標準液(Co 100 μg/mL)の 1 mL～20 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) 検量線用コバルト標準液(Co 0.1 μg/mL～1 μg/mL)(1): 検量線用コバルト標準液(Co 10 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): **d)**、**e)**及び**f)**の操作で使用した塩酸(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)のコバルト標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなコバルト標準液(Co 10 000 μg/mL)を用いて検量線用コバルト標準液を調製してもよい。

備考 2. 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

(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(2)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、更に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(2) 家庭園芸用肥料などでコバルト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 3. （**4.1**）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。

（**4.2**） **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：228.616 nm

b） **検量線の作成**

1） 検量線用コバルト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 228.616 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用コバルト標準液及び検量線用空試験液のコバルト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（Co として 0.01 mg～2 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） 検量線からコバルト量を求め、分析試料中の水溶性コバルト（W-Co）を算出する。

備考 4. 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 5. 真度の評価のため、液状肥料（12 点）を用いて ICP 発光分光分析法の測定値（y_i：0.001 05 %（質量分率）～0.0213 %（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=0.0001+0.927x であり、その相関係数（r）は 0.996 であった。また、液状複合肥料 1 銘柄及び家庭園芸用複合肥料 1 銘柄を用いて、添加回収試験を行った結果、0.01 %（質量分率）及び 0.1 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 94.6 %及び 98.4 %であった。

精度の評価のため、液状複合肥料及び家庭園芸用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 0.0005 %（質量分率）程度と推定された。

表1　水溶性コバルト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	0.0554	0.0010	1.7	0.0024	4.4
家庭園芸用複合肥料（液状）	7	0.0105	0.0003	3.3	0.0005	4.8

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

表2　水溶性コバルト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)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	s_R[6)] (%)[3)]	RSD_R[7)] (%)
調製試料(液状)1	11(1)	0.524	0.006	1.2	0.009	1.7
調製試料(液状)2	11(1)	1.08	0.01	0.7	0.02	1.9
調製試料(液状)3	10(2)	2.15	0.005	0.2	0.03	1.2
調製試料(液状)4	10(2)	0.108	0.0003	0.3	0.002	1.4
調製試料(液状)5	11(1)	0.0521	0.0005	1.1	0.0014	2.6

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効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, **9**, 1~9 (2016)

2)　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**)　**水溶性コバルト試験法フローシート**　液状肥料中の水溶性コバルト試験法のフローシートを次に示す。

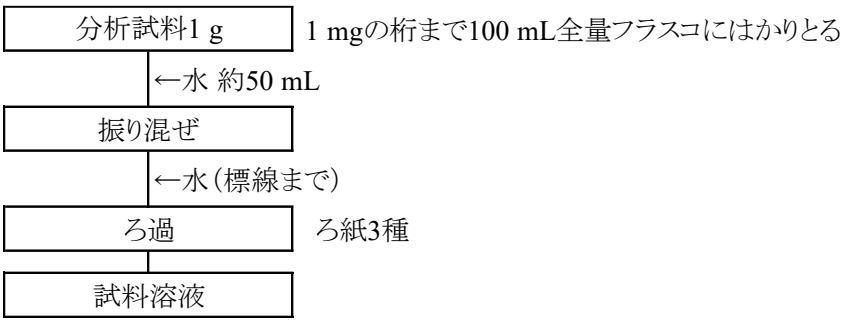


図1　液状肥料中の水溶性コバルト試験法フローシート (抽出操作)

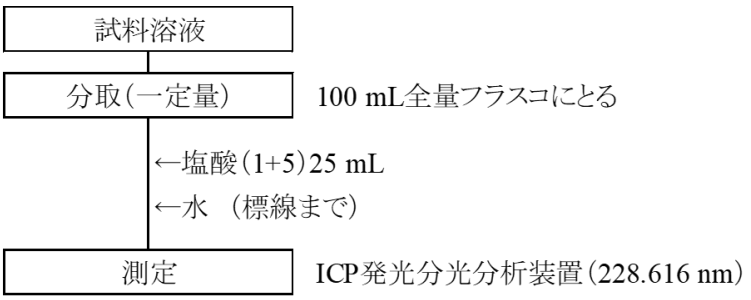


図2　液状肥料中の水溶性コバルト試験法フローシート (測定操作)

5. 有害成分

5.1 水銀

5.1.a 還元気化原子吸光法

(1) 概要

この試験法は液状の汚泥肥料を除く肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.1.a-2017 又は Hg.a-1 とする。

分析試料を硝酸－過塩素酸で前処理した後、溶液中の水銀(II)を塩化すず(II)で還元する。この溶液に通気し、発生する水銀蒸気による原子吸光を波長 253.7 nm で測定し、分析試料中の水銀(Hg)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 3** 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) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c) 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。

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) 塩化すず(II)溶液: JIS K 8136 に規定する塩化すず(II)二水和物(1) 10 g に硫酸(1+20) 60 mL を加え、かき混ぜながら加熱して溶かす。冷却した後、水を加えて 100 mL とする。

f) L-システイン溶液: 純度 98.0 %(質量分率)以上の L-システイン($HSCH_2CH(NH_2)COOH$) 10 mg に水 100 mL 及び硝酸 2 mL を加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

g) りん酸トリ-*n*-ブチル(2): 純度 98.0 %(質量分率)以上の試薬。

h) 水銀標準液(Hg 100 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな水銀標準液(Hg 100 μg/mL)。

i) 水銀標準液(Hg 10 μg/mL)(3)(4): 水銀標準液(Hg 100 μg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで L-システイン溶液を加える。

j) 水銀標準液(Hg 0.1 μg/mL)(3)(5): 水銀標準液(Hg 10 μg/mL)の一定量を L-システイン溶液で希釈し、水銀標準液(Hg 0.1 μg/mL)を調製する。

注(1) 水銀分析用、有害金属測定用等水銀含有量の少ない試薬を用いる。

(2) 消泡剤として用いる。

(3) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(4) 冷蔵庫で保存し、調製後 4 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(5) 冷蔵庫で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (**2**)の水銀標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな水銀標準液(Hg 1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL)を用いて検量線用水銀標準液を調製することもできる。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 水銀専用原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する還元気化方式の水銀専用原子吸光分析装置。

1) 光源部: 低圧水銀ランプ

b) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °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 180 ℃～200 ℃ にできるようにしたもの。

c） **試料分解フラスコ**(6)： 100 mL ほうけい酸ガラス製全量フラスコ（全高 180 mm、口径 13 mm）

注（**6**） 分解に使用する全量フラスコは試料分解フラスコとして区別し、他の用途に用いないようにする。

（**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、試料分解フラスコに入れる。

b） 硝酸約 10 mL を加え、ホットプレート又は砂浴上で少時加熱する(7)。

c） 放冷後、過塩素酸約 10 mL を加え、180 ℃～200 ℃ のホットプレート又は砂浴上で約 30 分間～1 時間加熱して分解する(8)。

d） 放冷後、水を加えて 100 mL に定容し、試料溶液とする。

e） 空試験として、別の試料分解フラスコを用いて **b**）～**d**）の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注（**7**） 泡の発生が激しい場合は、一夜放置する。

（**8**） 試料溶液及び空試験溶液の保存は（**4.1**）**c**）の操作の後、放冷した時点で行う。試料溶液及び空試験溶液を水で定容した後は直ちに（**4.2**）の操作を実施する。

（**4.2**） **測定** 測定は、JIS K 0121 に規定する冷蒸気方式原子吸光法により行う。具体的な測定操作は、使用する原子吸光分析装置の操作方法に従う。水銀専用原子吸光分析装置を用いた測定の一例を次に示す。

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： 253.7 nm

b） **検量線の作成**

1） 水銀標準液（Hg 0.1 μg/mL）1 mL～20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで水を加える。この液 5 mL をそれぞれの還元容器に入れ、りん酸トリ-*n*-ブチル 1 滴を加え(9)、検量線用水銀標準液とする。

2） 別の還元容器に水 5 mL を入れ、りん酸トリ-*n*-ブチル 1 滴を加え(9)、検量線用空試験液とする。

3） 還元容器を水銀専用原子吸光分析装置に連結し、硫酸（1+1）及び塩化すず（II）溶液を導入し、空気を循環させる。

4） 波長 253.7 nm の指示値を読み取る。

5） 検量線用水銀標準液及び検量線用空試験液の水銀量（μg）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 5 mL をそれぞれの還元容器に入れ、りん酸トリ-*n*-ブチル 1 滴を加え(9)、**b**）**3**）～**4**）と同様に操作して指示値を読み取る。

2） 空試験溶液 5 mL を還元容器に入れ、りん酸トリ-*n*-ブチル 1 滴を加え(9)、**b**）**3**）～**4**）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。

3） 検量線から水銀量（μg）を求め、分析試料中の水銀（Hg）を算出する。

注（**9**） りん酸トリ-*n*-ブチルを必要としない場合は加えなくてもよい。

備考 2. c)2)の補正方法に換え、空試験における水銀量を求めて分析試料中の水銀(Hg)を補正してもよい。

備考 3. 真度の評価のため、工業汚泥肥料(1 点)、汚泥発酵肥料(3 点)及びし尿汚泥肥料(1 点)を用いて回収試験を実施した結果、水銀(Hg)として 2 mg/kg 及び 0.2 mg/kg の濃度レベルでの平均回収率は 98.7 %～101.6 %及び 100.7 %～105.4 %であった。また、大豆油かす、なたね油かす、化成肥料(2 点)及び配合肥料を用いて回収試験結果を実施した結果、水銀(Hg)として 40 mg/kg 及び 0.5 mg/kg の濃度レベルでの平均回収率は 98.5 %～101.5 %及び 100.4 %～103.3 %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。

なお、この試験法の定量下限は 0.01 mg/kg 程度と推定された。

表1 水銀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

試料の種類	試験室数[1)]	平均値[2)] (mg/kg)	RSD_r[3)] (%)	RSD_R[4)] (%)
し尿汚泥肥料A	11(0)	0.651	5.3	11.6
し尿汚泥肥料B	11(0)	1.10	6.3	10.2
汚泥発酵肥料A	11(0)	0.489	6.8	10.2
汚泥発酵肥料B	11(0)	0.822	8.1	13.1
汚泥発酵肥料C	9(2)	0.182	10.6	10.6

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

参考文献

1) 阿部文浩, 橋本健志, 杉村 靖: 汚泥肥料中の水銀測 －分解方法の改良－, 肥料研究報告, **1**, 60~66 (2008)

2) 阿部文浩, 橋本健志, 引地典雄: 汚泥肥料中の水銀測定 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **1**, 67~73 (2008)

3) 清水 昭, 岡田かおり, 橋本健志, 井手康人, 廣井利明: 肥料中の水銀測定 －改良分解法の適用範囲拡大－, 肥料研究報告, **2**, 12~17 (2009)

（5） 水銀試験法フローシート　肥料中の水銀試験法のフローシートを次に示す。

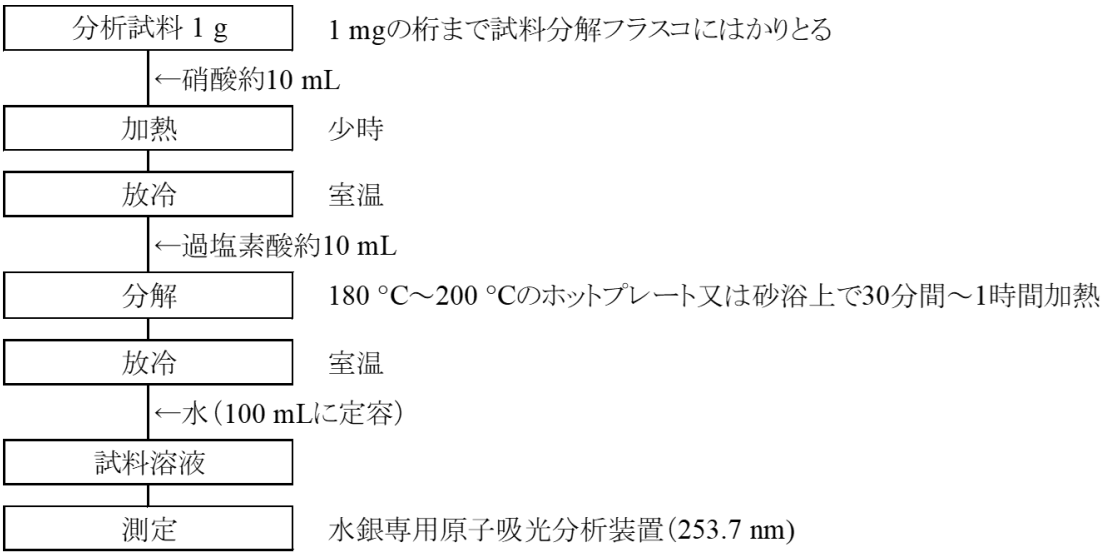


図　肥料中の水銀試験法フローシート

5.1 水銀

5.1.b 還元気化原子吸光法（液状の汚泥肥料）

（1） 概要

この試験法は液状の汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.1.b-2017 又は Hg.b-1 とする。

分析試料を硝酸－過酸化水素で前処理した後、溶液中の水銀（II）を塩化すず（II）で還元する。この溶液に通気し、発生する水銀蒸気による原子吸光を波長 253.7 nm で測定し、分析試料中の水銀（Hg）を求める。試験法の性能は**備考 3** 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） 硝酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c） 過酸化水素： JIS K 8230 に規定する特級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） 塩化すず（II）溶液： JIS K 8136 に規定する塩化すず（II）二水和物(1) 10 g に硫酸（1+20）60 mL を加え、かき混ぜながら加熱して溶かす。冷却した後、水を加えて 100 mL とする。

f） L-システイン溶液： 純度 98.0 %（質量分率）以上の L-システイン（$HSCH_2CH(NH_2)COOH$）10 mg に水 100 mL 及び硝酸 2 mL を加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

g） 水銀標準液（Hg 100 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルな水銀標準液（Hg 100 μg/mL）。

h） 水銀標準液（Hg 10 μg/mL）(2) (3)： 水銀標準液（Hg 100 μg/mL）10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで L-システイン溶液を加える。

i） 水銀標準液（Hg 0.1 μg/mL）(2) (4)： 水銀標準液（Hg 10 μg/mL）の一定量を L-システイン溶液で希釈し、水銀標準液（Hg 0.1 μg/mL）を調製する。

注（1） 水銀分析用、有害金属測定用等水銀含有量の少ない試薬を用いる。

（2） 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

（3） 冷蔵庫で保存し、調製後 4 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

（4） 冷蔵庫で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. （2）の水銀標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな水銀標準液（Hg 1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL）を用いて検量線用水銀標準液を調製することもできる。

（3） 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a） 水銀専用原子吸光分析装置： JIS K 0121 に規定する還元気化方式の水銀専用原子吸光分析装置。

1） 光源部： 低圧水銀ランプ

b） 圧力容器分解装置： 分解容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うことができ次の要件を満たすもの。

1） 分解装置本体： マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで分解容器内の圧力や温

度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。

2） **排気システム**： 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。

3） **分解容器**： 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。

c） **遠心分離機**： 約 1700×*g* で遠心分離可能なもの。

（4） 試験操作

（4.1） 抽出 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 20 g(5)を 10 mg の桁まではかりとり、分解容器に入れる。

b） 硝酸 2.5 mL、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。

c） 分解容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する(6)。

d） 240 °C±5 °C で 10 分間以上強熱(6)して分解する(7)。

e） 放冷後、水で 50 mL 全量フラスコ(8)に移し入れる。

f） 標線まで水を加え、50 mL 共栓遠心沈殿管(8)に 50 mL 程度とる。

g） 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(9)、上澄み液を試料溶液とする。

h） 空試験として、別の分解容器を用いて **b**）～**g**）の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注（5） 水分含有量から換算して分析試料採取量 20 g 中の固形分含有量は 0.5 g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らす。

（**6**） マイクロ波分解装置条件例： 0 min（室温）→10 min（240 °C）→20 min（240 °C）→40 min（室温）、初期出力 1400 W

（**7**） 分解液が着色するなど有機物の残存が認められる場合は（**4.1**）**b**）～**c**）の操作を再び行う。

（**8**） ポリプロピレン製等の容器で測定に影響しないもの。

（**9**） 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

（4.2） 測定 測定は、JIS K 0121 に規定する冷蒸気方式原子吸光法により行う。具体的な測定操作は、使用する原子吸光分析装置の操作方法に従う。水銀専用原子吸光分析装置を用いた測定の一例を次に示す。

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： 253.7 nm

b） **検量線の作成**

1） 水銀標準液（Hg 0.1 μg/mL）0.4 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで水を加える。この液 5 mL をそれぞれの還元容器に入れ、検量線用水銀標準液とする。

2） 別の還元容器に水 5 mL を入れ、検量線用空試験液とする。

3） 還元容器を水銀専用原子吸光分析装置に連結し、硫酸（1+1）及び塩化すず（II）溶液を導入し、空気を循環させる。

4） 波長 253.7 nm の指示値を読み取る。

5） 検量線用水銀標準液及び検量線用空試験液の水銀量（μg）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 5 mL をそれぞれの還元容器に入れ、**b**）**3**）～**4**）と同様に操作して指示値を読み取る。

2） 空試験溶液 5 mL を還元容器に入れ、**b**）**3**）～**4**）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。

3） 検量線から水銀量（μg）を求め、分析試料中の水銀（Hg）を算出する。

備考 2. **c**）**2**）の補正方法に換え、空試験における水銀量を求めて分析試料中の水銀（Hg）を補正してもよい。

備考 3. 真度評価のため、液状の工業汚泥肥料 2 点及び汚泥発酵肥料 6 点を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、現物中の水銀（Hg）として 0.2 mg/kg～0.4 mg/kg、0.01 mg/kg～0.09 mg/kg 及び 0.7 μg/kg～7 μg/kg の濃度レベルでの平均回収率は 100.0 %～109.1 %、99.0 %～114.6 %及び 100.4 %～113.4 %であった。

精度の評価のため、2 種類の液状汚泥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現物あたり 0.2 μg/kg 程度と推定された。

表1　水銀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)]	平均値[2)]	併行精度		中間精度	
	T	(mg/kg)	s_r[3)] (mg/kg)	RSD_r[4)] (%)	$s_{I(T)}$[5)] (mg/kg)	$RSD_{I(T)}$[6)] (%)
汚泥発酵肥料1	5	0.0577	0.0009	1.5	0.0014	2.5
汚泥発酵肥料2	5	0.0142	0.0002	1.7	0.0003	2.2

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

参考文献

1） 八木寿治: ICP 質量分析計（ICP-MS）及び還元気化原子吸光光度計（CV-AAS）による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, **8**, 26~37 (2015)

(5) 水銀試験法フローシート　液状汚泥肥料中の水銀試験法のフローシートを次に示す。

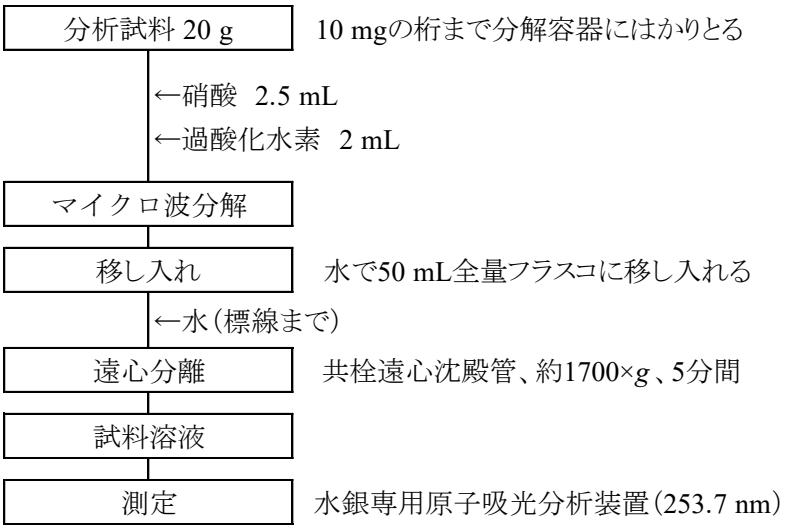


図　液状汚泥肥料中の水銀試験法フローシート

5.2 ひ素

5.2.a 水素化物発生原子吸光法

(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 B であり、その記号は 5.2.a-2017 又は As.a-1 とする。

分析試料を硝酸－硫酸－過塩素酸で前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えて水素化ひ素を発生させ、アルゴンガスで加熱吸収セルに導き、ひ素による原子吸光を波長 193.7 nm で測定し、分析試料中のひ素(As)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 7** 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) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c) 硫酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d) 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。

e) 塩酸: JIS K 8180 に規定するひ素分析用若しくは有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

f) よう化カリウム溶液(1): JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 20 g を水に溶かして 100 mL とする。

g) 水酸化ナトリウム: JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

h) テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(1): 原子吸光分析用のテトラヒドロほう酸ナトリウム($NaBH_4$) 10 g を水酸化ナトリウム溶液(4 g/L)に溶かして 1000 mL とする。

i) ひ素標準液(As 100 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 100 μg/mL)。

j) ひ素標準液(As 1 μg/mL)(2)(3): ひ素標準原液(100 μg/mL)の一定量を塩酸(1+100)で正確に希釈し、ひ素標準液(As 1 μg/mL)を調製する。

k) ひ素標準液(As 0.1 μg/mL)(2)(4): ひ素標準液(As 1 μg/mL)の一定量を塩酸(1+100)で希釈し、ひ素標準液(As 0.1 μg/mL)を調製する。

注(1) よう化カリウム溶液及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は、使用する装置によって異なる。

(2) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(4) 冷蔵庫で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)のひ素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL)を用いて検量線用ひ素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) 原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置に、水素化物発生装置、次の部品等を連結する。また、水素化物発生装置が内蔵されている原子吸光分析装置を用いることができる。

1) 光源部: ひ素中空陰極ランプ又はひ素高輝度ランプ。

2) 原子化部: 加熱吸収セル(5)

3) ガス: 加熱吸収セル加熱用ガス

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) **水素化物発生装置**: JIS K 0121 に規定するバッチ式又は連続式水素化物発生装置。連続式水素化物発生装置には、試料溶液、塩酸、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の他にう化カリウム溶液をオンラインで導入する方式がある。

1) **アルゴン**: JIS K 1105 に規定するアルゴン 2 級又は同等以上の品質を有するもの。

c) **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(**5**) セルの加熱には電気的に加熱する方式とフレームで加熱する方式がある。

(**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～2 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b) 硝酸約 10 mL 及び硫酸約 5 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、一夜放置する。

c) 170 °C～220 °C のホットプレート又は砂浴上で穏やかに 30 分間以上加熱し、泡が生じなくなった後、ホットプレート又は砂浴の温度を 300 °C 以上にして窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まるまで加熱する(6) (7)。

d) 放冷後、過塩素酸約 5 mL を加える。

e) トールビーカーを時計皿で覆い、300 °C 以上のホットプレート又は砂浴上で 2 時間～3 時間加熱して分解する(8)。

f) 時計皿をずらし(9)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて液量が 2 mL 以下になるまで濃縮する(10)。

g) 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、穏やかに加熱して溶かす。

h) 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。

i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b**)～**h**)の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(**6**) 硝酸が残存しない状態での加熱は硫酸による有機物の炭化(分解)が始まる。この状態では As^{5+}はAs^{3+}に還元されて揮散するおそれがあるため、窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まったら速やかに加熱を止める。

(**7**) 過塩素酸による有機物の酸化反応は極めて急激で爆発的に進行する。このため、危険のないように硝酸による有機物の分解を十分に行ってから過塩素酸を添加する。

(**8**) 過塩素酸白煙が発生したとき、溶液に黒褐色、褐色等の着色が認められる場合は直ちに加熱を止め、放冷後、硝酸を加え、再び加熱して残存する有機物を分解する。

(**9**) 時計皿を外してもかまわない。

(**10**) 硝酸が存在すると水素化ひ素の発生が阻害されるので、硫酸の白煙を十分に発生させて硝酸を除去する。

備考 2. (**4.1**)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。ただし、**5.5.c** の(**4.1**)**a**)の操作の分析試料の採取量は 1 g である。

備考 3. (**4.1**)**b**)の操作において分析試料が固結する場合は、必要に応じて予め少量の水で分析試料を潤

す。

備考 4. 有機物を含有しない肥料の場合には、(**4.1**)**b**)の「一夜放置する」操作を実施しなくてもよい。

(**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、使用する原子吸光分析装置の操作方法に従う。なお、連続式水素化物発生装置の測定操作の二例を次に示す。

(**4.2.1**) **測定(A)**: よう化カリウム溶液を加えた後放置する方法

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: 193.7 nm

b) **検量線の作成**

1) ひ素標準液(As 0.1 μg/mL)2.5 mL～10 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとる。

2) 塩酸 5 mL 及びよう化カリウム溶液 5 mL を加えて約 15 分間放置した後、標線まで水を加え、5 ng/mL～20 ng/mL の検量線用ひ素標準液とする。

3) 別の 50 mL 全量フラスコについて、**2**)の操作を行って検量線用空試験液とする。

4) アルゴンを流しながら、各段階の検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液をそれぞれ導入し、更に塩酸(1+1)及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液を水素化物発生装置に導入し、水素化ひ素を発生させる。

5) 発生した水素化ひ素と廃液を分離した後、水素化ひ素を含む気体を加熱吸収セルに導入し、波長 193.7 nm の指示値を読み取る。

6) 検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液のひ素濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

1) 試料溶液の一定量を 50 mL 全量フラスコにとり、**b**)**2**)及び **b**)**4**)～**5**)と同様に操作して指示値を読み取る。

2) 空試験溶液の一定量を 50 mL 全量フラスコにとり、**b**)**2**)及び **b**)**4**)～**5**)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。

3) 検量線からひ素量を求め、分析試料中のひ素(As)を算出する。

(**4.2.2**) **測定(B)**: オンラインでよう化カリウム溶液を導入する方法

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: 193.7 nm

b) **検量線の作成**

1) ひ素標準液(As 0.1 μg/mL)5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで水を加え、10 ng/mL～50 ng/mL の検量線用ひ素標準液とする。なお、水を検量線用空試験液とする。

2) アルゴンを流しながら、各段階の検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液をそれぞれ導入し、更によう化カリウム溶液、塩酸(1+1)及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液を水素化物発生装置に導入し、水素化ひ素を発生させる。

3) 発生した水素化ひ素と廃液を分離した後、水素化ひ素を含む気体を加熱吸収セルに導入し、波長 193.7 nm の指示値を読み取る。

4) 検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液のひ素濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

1) 試料溶液の一定量を 50 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加え、**b**)**2**)～**3**)と同様に操作して指示値を読み取る。

2） 空試験溶液の一定量を 50 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加え、**b**）**2**）～**3**）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。

3） 検量線からひ素量を求め、分析試料中のひ素（As）を算出する。

備考 5. 鉄、ニッケル、コバルトはそれぞれひ素の 5、10、80 倍量程度を超えて共存すると水素化ひ素の発生を阻害する。しかし、よう化カリウム溶液の添加又は導入によって、1000 倍量の鉄が共存する場合でも水素化ひ素の発生の阻害を除去できる。

備考 6. **c**）**2**）の補正方法に換え、空試験におけるひ素量を求めて分析試料中のひ素（As）を補正してもよい。

備考 7. 工業汚泥肥料、汚泥発酵肥料（3 点）及びし尿汚泥肥料を用いて回収試験を実施した結果、ひ素（As）として 50 mg/kg 及び 5 mg/kg の濃度レベルでの回収率は 94.6 %～100.6 %及び 99.9 %～103.3 %であった。また、加工鉱さいりん酸肥料、大豆油かす、なたね油かす、化成肥料及び硫酸加里苦土肥料を用いて回収試験を実施した結果、50 mg/kg 及び 5 mg/kg の濃度レベルでの回収率は 98.5 %～109.8 %及び 103.5 %～108.6 %であった。

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 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.1 mg/kg 程度と推定された。

表1　ひ素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

試料の種類	試験室数[1)]	平均値[2)] (mg/kg)	RSD_r[3)] (%)	RSD_R[4)] (%)
下水汚泥肥料	11(1)	6.42	3.5	10.7
し尿汚泥肥料	10(2)	4.62	4.9	7.0
工業汚泥肥料	12(0)	0.632	5.7	19.7
焼成汚泥肥料	12(0)	5.08	4.1	9.5
汚泥発酵肥料	10(2)	1.23	6.1	11.4

1） 有効試験室数（外れ値を報告した試験室数）　3） 併行相対標準偏差

2） 平均値（n=有効試験室数×試料数（2））　4） 室間再現相対標準偏差

参考文献

1） 浅尾直紀, 石田有希恵, 井塚進次郎, 齊木雅一: 汚泥肥料中のひ素測定　－分解方法の改良－, 肥料研究報告, **1**, 74~81 (2008)

2） 浅尾直紀, 井塚進次郎, 引地典雄: 汚泥肥料中のひ素測定　－共同試験成績－, 肥料研究報告, **1**, 82~89 (2008)

3） 杉村 靖, 浅尾直紀, 井塚進次郎: 肥料中のひ素測定　－改良分解法の適用範囲拡大－, 肥料研究報告, **2**, 18~24 (2009)

(5) ひ素試験法フローシート 肥料中のひ素試験法のフローシートを次に示す。

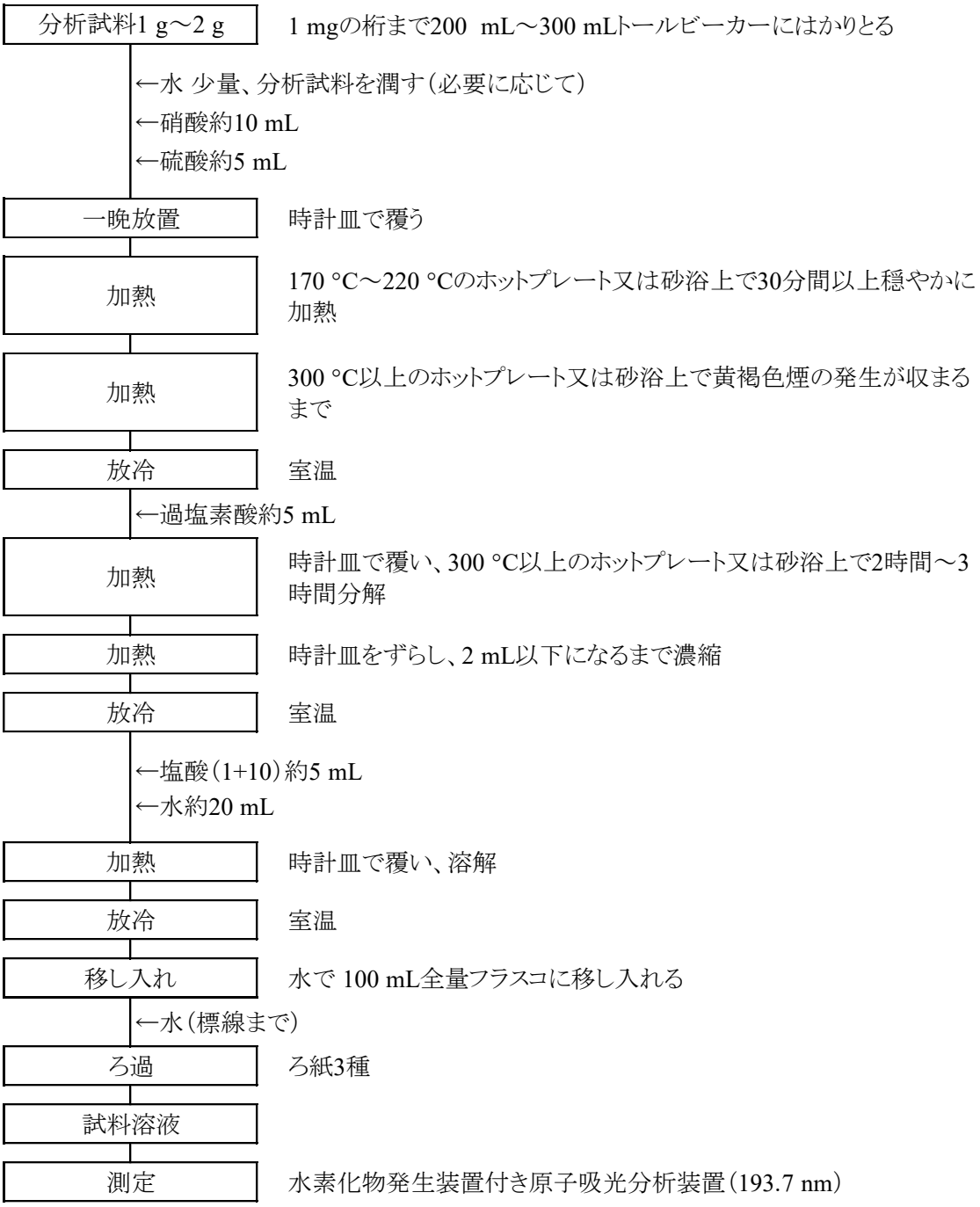


図　肥料中のひ素試験法フローシート

5.2 ひ素

5.2.b ジエチルジチオカルバミド酸銀吸光光度法

(1) 概要

この試験法は硫黄及びその化合物以外の肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 5.2.b-2017 又は As.b-1 とする。

分析試料を硝酸－硫酸－過塩素酸で前処理した後、その一定量を水素化ひ素発生瓶にとり塩酸酸性下でよう化カリウム溶液、塩化すず溶液、亜鉛を順次加え水素化ひ素を発生させ、ピリジン中のジエチルジチオカルバミド酸銀と反応させる。その発色液であるジエチルジチオカルバミド酸銀溶液の吸光度を波長 510 nm で測定し、分析試料中のひ素(As)を求める。

(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) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c) 硫酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d) 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。

e) 塩酸: JIS K 8180 に規定するひ素分析用若しくは有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

f) よう化カリウム溶液: JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 20 g を水に溶かして 100 mL とする。

g) 塩化すず(II)溶液: JIS K 8136 に規定する塩化すず(II)二水和物 15 g を塩酸(1+1)100 mL に溶かしたのち、JIS K 8580 に規定する少量の粒状すずを加えて着色瓶に貯蔵する。

h) アスコルビン酸: JIS K 9502 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

i) 亜鉛: JIS K 8012 に規定するひ素分析用又は同等の品質の試薬。(粒径 1 mm～1.5 mm)

j) 酢酸鉛ガラス綿: ガラス綿を JIS K 8374 に規定する酢酸鉛(II)三水和物 10 g を水に溶かして 100 mL とした溶液で潤したのち風乾したもの。

k) ジエチルジチオカルバミド酸銀溶液: JIS K 9512 に規定する N,N-ジエチルジチオカルバミド酸銀 0.5 g を JIS K 8777 に規定するピリジン 100 mL に溶かして冷暗所に貯蔵する。

l) ひ素標準液(As 100 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 100 μg/mL)。

m) ひ素標準液(As 1 μg/mL)[(1)(2)]: ひ素標準液(As 100 μg/mL)の一定量を塩酸(1+100)で正確に希釈し、ひ素標準液(1 μg/mL)を調製する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)のひ素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL)を用いて検量線用ひ素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) 水素化ひ素発生装置: JIS K 0102 の 61.1 に示された水素化ひ素発生装置又はこれと同等の装置

b) 分光光度計: JIS K 0115 に規定する分光光度計。

c) 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。

(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～2 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b) 硝酸約 10 mL 及び硫酸約 5 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、一夜放置する。

c) 170 °C～220 °C のホットプレート又は砂浴上で穏やかに 30 分間以上加熱し、泡が生じなくなった後、ホットプレート又は砂浴の温度を 300 °C 以上にして窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まるまで加熱する(3) (4)。

d) 放冷後、過塩素酸約 5 mL を加える。

e) トールビーカーを時計皿で覆い、300 °C 以上のホットプレート又は砂浴上で 2 時間～3 時間加熱して分解する(5)。

f) 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 2 mL 以下になるまで濃縮する(7)。

g) 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、穏やかに加熱して溶かす。

h) 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。

i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b)**～**h)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(3) 硝酸が残存しない状態での加熱は硫酸による有機物の炭化(分解)が始まる。この状態では As^{+5} は As^{+3} に還元されて揮散するおそれがあるため、窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まったら速やかに加熱を止める。

(4) 過塩素酸による有機物の酸化反応は極めて急激で爆発的に進行する。このため、危険のないように硝酸による有機物の分解を十分に行ってから過塩素酸を添加する。

(5) 過塩素酸白煙が発生したとき、溶液に黒褐色、褐色等の着色が認められる場合は直ちに加熱を止め、放冷後、硝酸を加え、再び加熱して残存する有機物を分解する。

(6) 時計皿を外してもかまわない。

(7) 硝酸が存在すると水素化ひ素の発生が阻害されるので、硫酸の白煙を十分に発生させて硝酸を除去する。

備考 2. (**4.1**)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。

備考 3. (**4.1**)**b)**の操作において分析試料が固結する場合は、必要に応じて予め少量の水で分析試料を潤す。

備考 4. 有機物を含有しない肥料の場合には、(**4.1**)**b)**の「一夜放置する」操作を実施しなくてもよい。

(4.2) 反応 反応は、次のとおり行う。

a) 試料溶液の一定量(As として 1 μg～20 μg 相当量、液量は 40 mL 以下)をとり、水素化ひ素発生瓶に入れる。

b) 水を加えて液量を約 40 mL とする。

c) 塩酸約 10 mL を加える。

d) よう化カリウム溶液約 2 mL を加え、振り混ぜて数分間放置する。

e) 塩化すず(II)溶液約 1 mL を加え、振り混ぜて約 10 分間放置する(8)。

f） 水素化ひ素発生瓶、予め酢酸鉛ガラス綿を軽く詰めたガラス導管及びジエチルジチオカルバミド酸銀溶液 5 mL を連結し[9]、亜鉛 2.5 g を水素化ひ素発生瓶に手早く投入する。

g） 常温（15 ℃～25 ℃）で約 45 分間放置し、発生した水素化ひ素をジエチルジチオカルバミド酸銀溶液に吸収させて発色させる。

h） 空試験溶液の一定量をとり、水素化ひ素発生瓶に入れ、**b**）～**g**）と同様に操作して発生した水素化ひ素をジエチルジチオカルバミド酸銀溶液に吸収させて発色させる。

注（**8**） 鉄を多量に含有する場合は、**e**）の操作に代えてアスコルビン酸 1 g 及び塩化すず（II）溶液 2 mL を加え、振り混ぜて約 10 分間放置する。

（**9**） 水素化ひ素発生瓶、ガラス導管、水素化ひ素吸収管は気密性を保つため、すり合わせ部分にシリコングリース等を少量塗布する。

（**4.3**） **測定** 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、使用する分光光度計の操作方法に従う。

a） **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長： 510 nm

b） **検量線の作成**

1） ひ素標準液（1 μg/mL）2.5 mL～20 mL を水素化ひ素発生瓶に段階的にとる。

2） （**4.2**）**b**）～**g**）と同様の操作を行って反応させる。

3） 別の水素化ひ素発生瓶について、**2**）と同様の操作を行った時のジエチルジチオカルバミド酸銀溶液を検量線用空試験液とする。

4） 検量線用空試験液を対照として検量線用ひ素標準液のジエチルジチオカルバミド酸銀溶液の波長 510 nm の吸光度を測定する。

5） 検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液のひ素濃度と指示値との検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） （**4.2**）**g**）のジエチルジチオカルバミド酸銀溶液について、**b**）**4**）と同様の操作を行って吸光度を測定する。

2） （**4.2**）**h**）のジエチルジチオカルバミド酸銀溶液について、**b**）**4**）と同様の操作を行って吸光度を測定し、試料溶液について得た吸光度を補正する。

3） 検量線からひ素量を求め、分析試料中のひ素（As）を算出する。

備考 5. **c**）**2**）の補正方法に換え、空試験におけるひ素量を求めて分析試料中のひ素（As）を補正してもよい。

参考文献

1） 越野正義： 第二改訂詳解肥料分析法, p.270~273, 養賢堂, 東京(1988)

2） 杉村 靖, 浅尾直紀, 井塚進次郎： 肥料中のひ素測定 －改良分解法の適用範囲拡大－, 肥料研究報告, **2**, 18~24 (2009)

(5) ひ素試験法フローシート 肥料中のひ素試験法のフローシートを次に示す。

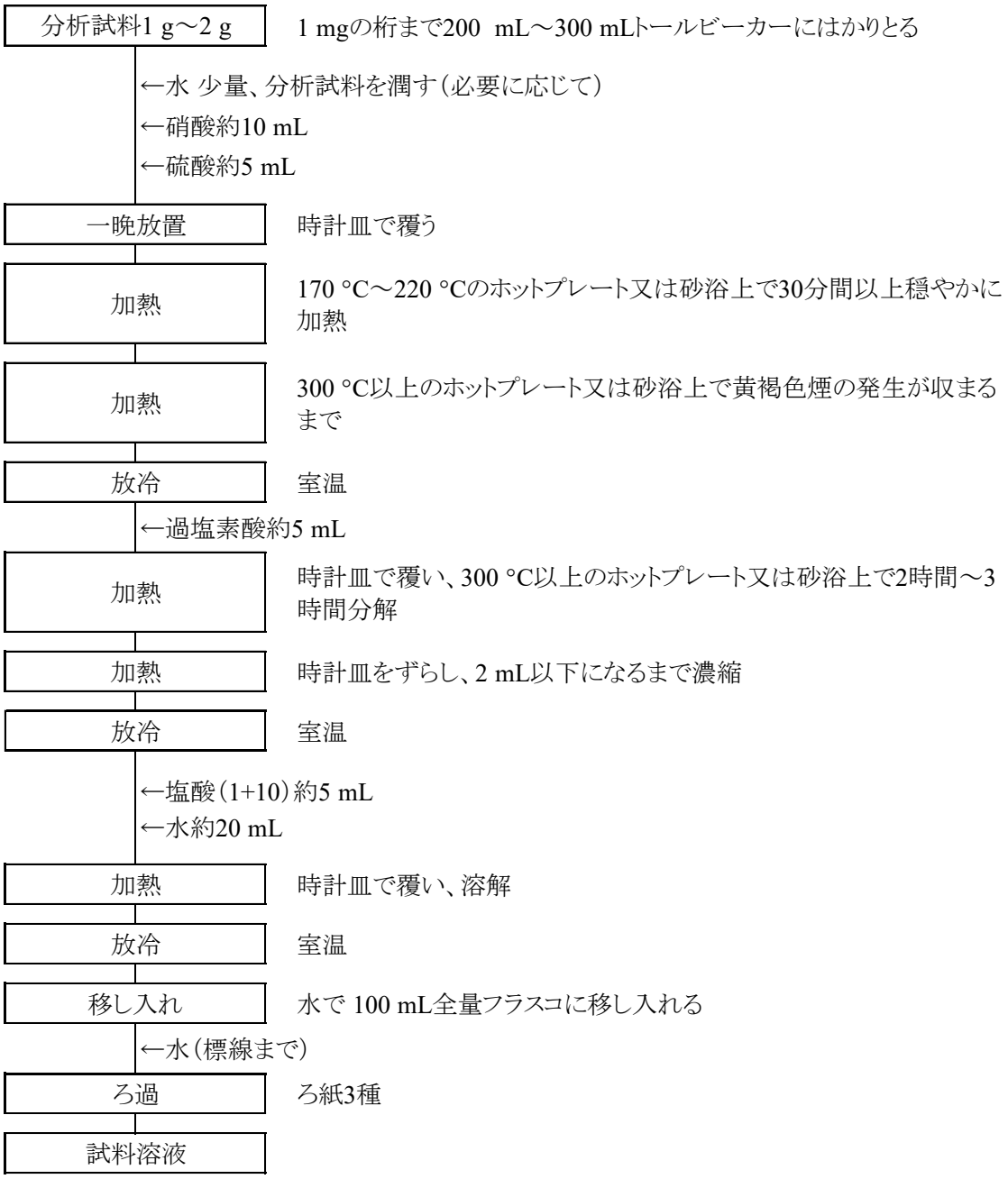


図1　肥料中のひ素試験法フローシート（抽出操作）

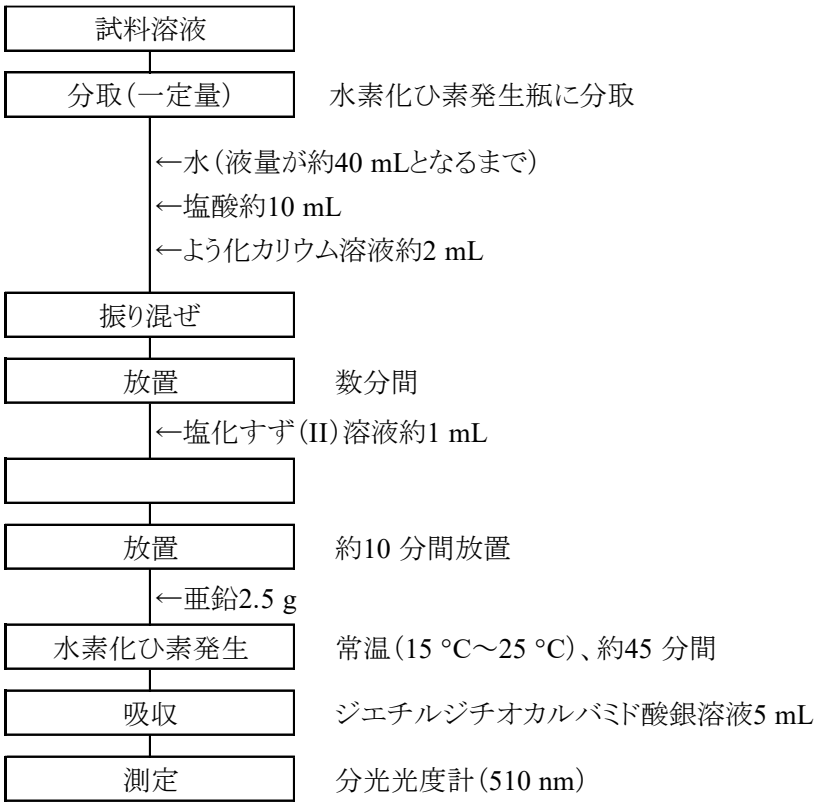


図2　肥料中のひ素試験法フローシート（反応及び測定操作）

5.2 ひ素

5.2.c ICP 質量分析法

(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 5.2.c-2021 又は As.c-2 とする。

分析試料に硝酸－過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱分解し、ICP 質量分析計(ICP-MS)に導入し、ひ素及び内標準元素(テルル)のそれぞれの質量/電荷数(*m*/*z*)における指示値を測定し、ひ素の指示値と内標準元素の指示値との比を求め、分析試料中のひ素(As)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 A4 の水。

b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬又は同等の品質の試薬。

d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

e) テルル標準液(Te 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなテルル標準液(Te 1000 μg/mL)。

f) テルル標準液(Te 5 μg/mL)[(1)(2)(3)]: テルル標準液(Te 1000 μg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、テルル標準液(Te 5 μg/mL)を調製する。

g) テルル標準液(Te 100 ng/mL)[(1)(3)]: テルル標準液(Te 5 μg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、テルル標準液(Te 100 ng/mL)を調製する。

h) ひ素標準液(As 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 1000 μg/mL)。

i) ひ素標準液(As 200 ng/mL)[(1)(2)(3)]: ひ素標準液(As 1000 μg/mL)の硝酸(1+19)で希釈し、ひ素標準液(As 200 ng/mL)を調製する。

j) 検量線用ひ素標準液(As 4 ng/mL～20 ng/mL)[(1)(3)]: ひ素標準液(As 200 ng/mL)の 2 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。

k) 検量線用ひ素標準液(As 0.2 ng/mL～2 ng/mL)[(1)(3)]: ひ素標準液(As 20 ng/mL)の 1 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。

l) 検量線用空試験液[(1)(3)]: **f)**、**g)**、**i)**、**j)**及び **k)**の操作で使用した硝酸(1+19)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 冷暗所で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(3) 調製・保存する場合は、ひ素を含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (**2**)のテルル標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなテルル標準液(Te 100 μg/mL 又は 10 000 μg/mL)を用いて調製することもできる。

備考 2. (**2**)のひ素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 100 μg/mL 又は 10 000 μg/mL)を用いて検量線用ひ素標準液を調製することもできる。

備考 3. ICP-MS の測定において試料溶液又は検量線用標準液と内標準液を同時に導入しない場合は、**j)**、**k)**及び **l)**の操作において各溶液を調製する際、その溶液の容量の 1/10 容量のテルル標準液(Te 100

ng/mL）を加える。

備考 4. ICP-MS の検出方法としてパルス検出方式及びアナログ検出方式がある。それらを組み合わせた検出方式の機種があるが、その切り替えにおいて測定値に影響がある場合、一方の検出方式で測定できるように適宜標準液と内標準液の濃度を変更してもよい。

（**3**） **装置** 装置は、次のとおりとする。

a) **ICP 質量分析計**： JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析計であり、コリジョン・リアクションセルを付属したもの。

1） **ガス**： JIS K 1105 に規定する純度 99.995 %以上のアルゴンガス

b） **圧力容器分解装置**： 分解容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うことができ次の要件を満たすもの。

1） **分解装置本体**： マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで分解容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。

2） **排気システム**： 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。

3） **分解容器**： 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。

c） **遠心分離機**： 約 1700×*g* で遠心分離可能なもの。

（**4**） **試験操作**

（**4.1**） **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

（**4.1.1**） **液状の汚泥肥料**

a） 分析試料 20 g(4)を 10 mg の桁まではかりとり、分解容器に入れる。

b） 硝酸 2.5 mL、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。

c） 分解容器を密閉し分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する。

d） 180 °C～220 °C で 10 分間以上加圧・強熱(5)して分解する(6)。

e） 放冷後、水で 50 mL 全量フラスコ(7)に移し入れる。

f） 標線まで水を加え、50 mL 共栓遠心沈殿管(7)に 50 mL 程度とる。

g） 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(8)、上澄み液を試料溶液とする。

h） 空試験として、別の分解容器を用いて **b**）～**g**）の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

（**4.1.2**） **液状の汚泥肥料以外の肥料**

a） 分析試料 0.2g を 1 mg の桁まではかりとり、分解容器に入れる。

b） 硝酸 10 mL、過酸化水素 1 mL を徐々に加える。

c） 分解容器を密閉し分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する。

d） 180 °C～220 °C で 10 分間以上加圧・強熱(5)して分解する(6)。

e） 放冷後、水で 50 mL 全量フラスコ(7)に移し入れる。

f） 標線まで水を加え、50 mL 共栓遠心沈殿管(7)に 50 mL 程度とる。

g） 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(8)、上澄み液を試料溶液とする。

h） 空試験として、別の分解容器を用いて **b**）～**g**）の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注（**4**） 水分含有量から換算して分析試料採取量 20 g 中の固形分含有量は 0.5g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らす。

（**5**） マイクロ波分解装置条件設定例は表 1 のとおり。

表1　マイクロ波分解装置条件設定例

時間（min）	温度（℃）	出力（W）
0	-	0
20	200(昇温)	1400
10	200	1400
40	室温	0

（**6**） 着色した沈殿物など有機物の残存が認められる場合は硝酸 2 mL、過酸化水素 1 mL を加え、（**4.1**）**c**）～**d**）の操作を繰返す。

（**7**） ポリプロピレン製等の容器で測定に影響しないもの。

（**8**） 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

備考 5. （**4.1**）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。

（**4.2**） **測定** 測定（内標準法）は、JIS K 0133 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 質量分析計の操作方法による。

a） **ICP 質量分析計の測定条件** ICP 質量分析計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

ひ素： 質量/電荷数（*m*/*z*）： 75

テルル： 質量/電荷数（*m*/*z*）： 125

コリジョンセル： He-KED（運動エネルギー弁別）モード(9)

b） **検量線の作成**

1） 検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液をテルル標準液（Te 100 ng/mL）と共に誘導結合プラズマ中に噴霧し(10)、測定対象元素と内標準元素のそれぞれの質量/電荷数における指示値の比を読み取る。

2） 測定対象元素の濃度と指示値の比で検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） 試料溶液 2.5 mL 以下を 50 mL 全量フラスコ(7)にとり、硝酸（1+19）となるように硝酸を加え、標線まで水を加える(11)。

2） **b**）**1**）と同様に操作して指示値の比を読み取る。

3） 空試験溶液を **1**）～**2**）と同様に操作し、測定溶液について得た指示値の比を補正する。

4） 検量線からひ素量を求め、分析試料中のひ素（As）を算出する。

注（**9**） He-H_2 混合ガスを用いた場合は H_2 と As が反応することにより As の指示値が低下し、測定に影響を

及ぼす可能性があるため注意すること。

（**10**） 検量線用標準液または検量線用空試験液の容量の 1/9 容量の内標準液を同時に導入する。

（**11**） 試料溶液中のひ素濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、試料溶液の採取量を小さくするか、硝酸（1+19）で希釈する。

備考 6. **c**）**3**）の補正方法に換え、空試験におけるひ素濃度を求めて分析試料中のひ素濃度を補正してもよい。

備考 7. 2 価イオンの ^{150}Sm 及び ^{150}Nd が ^{75}As のスペクトル干渉となる。装置の分解能によっては分析値に影響を及ぼすため、事前に装置の分解能及び分析値に影響を及ぼす Sm 及び Nd 濃度及び指示値を把握し、それを超える試料の場合には水素化物発生原子吸光法等により分析を行うこと。

備考 8. 真度評価のため、混合堆肥複合肥料及び液状の汚泥発酵肥料を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、ひ素（As）として 1 mg/kg～50 mg/kg の濃度レベルでの平均回収率は 102 %～112 %であった。

下水汚泥肥料（2 点）、し尿汚泥肥料（5 点）、工業汚泥肥料（1 点）、混合汚泥肥料（1 点）、焼成汚泥肥料（3 点）、汚泥発酵肥料（12 点）、水産副産物発酵肥料（1 点）、過りん酸石灰（1 点）、重過りん酸石灰（1 点）、加工りん酸肥料（2 点）、副産動物質肥料（1 点）、化成肥料（13 点）、配合肥料（3 点）、液状複合肥料（1 点）、被覆複合肥料（2 点）、成形複合肥料（2 点）、副産複合肥料（2 点）、混合堆肥複合肥料（1 点）、鉱さいけい酸質肥料（1 点）、副産苦土肥料（1 点）、混合微量要素肥料（1 点）流通肥料（58 点）を用いて ICP-MS の分析値（y_i：0.06 mg/kg～40.2 mg/kg）及び水素化物発生フレーム原子吸光分析装置の分析値（x_i）を比較した結果、回帰式は y＝-0.0982＋0.9987x であり、その相関係数（r）は 0.993 であった。

汚泥発酵肥料及び標準液を添加した化成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 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、液状の汚泥肥料で 0.01 mg/kg 程度、それ以外の肥料で 1 mg/kg 程度と推定された。

表2　ひ素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] (%)
汚泥発酵肥料	5	3.28	0.1	3.0	0.2	5.8
化成肥料	5	52.5	0.7	1.3	0.7	1.3

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

備考 9. ICP−MS では多元素同時測定が可能である。その場合は、附属書 C2 表 1 を参考に標準液等を調製し、（**4.2**）**b**）～**c**）と同様に操作し、分析試料中の各元素濃度を算出する。
なお、標準液と内標準液の濃度は、**備考 4** により、適宜変更してもよい。

参考文献

1） 八木寿治: ICP 質量分析計(ICP-MS)及び還元気化原子吸光光度計(CV-AAS)による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, **8**, 26~37 (2015)

2） 八木寿治, 佐久間健太, 橋本良美: ICP-MS による汚泥肥料中の重金属の測定, 肥料研究報告, **9**, 52~68 (2016)

3） 坂井田里子, 大島舞弓, 青山恵介, 白井裕治: ICP-MS 法による肥料中の有害成分の測定, 肥料研究報告, **12**, 21~31 (2019)

4） 山西正将, 沼嵜佳奈子, 白井裕治: ICP-MS を用いた肥料中のひ素等の分析法の開発, 肥料研究報告, **14**, 53~69 (2021)

（**5**） **ひ素試験法フローシート** 液状汚泥肥料中のひ素試験法のフローシートを次に示す。

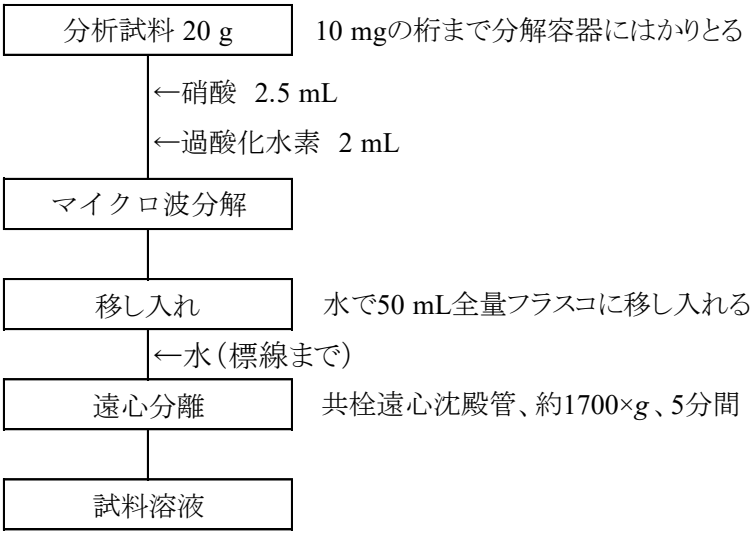


図1 液状の汚泥肥料中のひ素試験法フローシート(抽出操作)

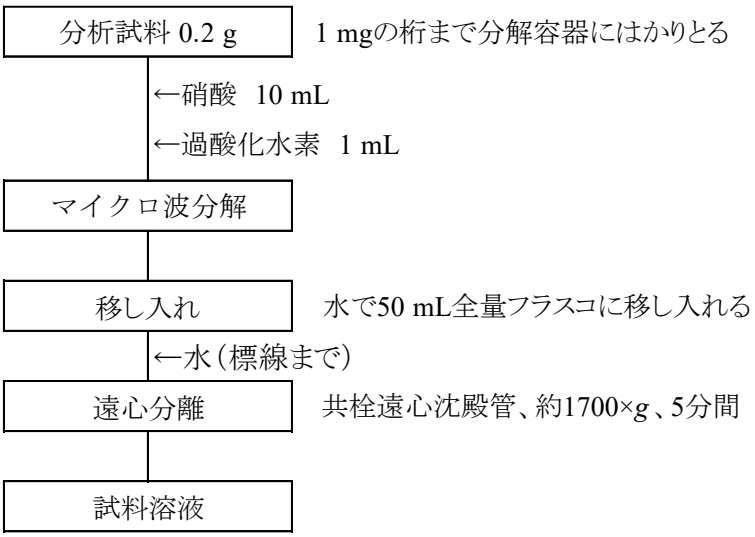


図2　液状の汚泥肥料以外の肥料中のひ素試験法フローシート（抽出操作）

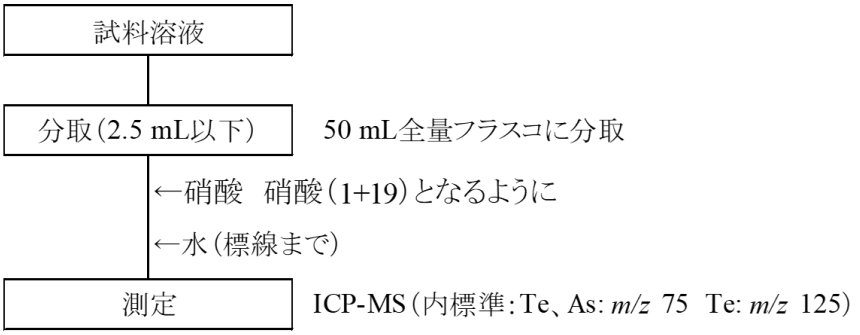


図3　肥料中のひ素試験法フローシート（測定操作）

5.2 ひ素

5.2.d 水素化物発生原子吸光法(硫黄及びその化合物のうち、原料として硫黄が使用された肥料)

(1) 概要

この試験法は硫黄及びその化合物のうち、原料として硫黄が使用された肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.2.d-2024 又は As.d-1 とする。

分析試料に硝酸マグネシウムを添加した上で灰化、塩酸(1+1)で前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えて水素化ひ素を発生させ、アルゴンガスで加熱吸収セルに導き、ひ素による原子吸光を波長 193.7 nm で測定し、分析試料中のひ素(As)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5** 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) 硝酸マグネシウム・エタノール溶液: JIS K 8567 に規定する硝酸マグネシウム六水和物 20 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)に溶かして 100 mL とする。

c) 塩酸: JIS K 8180 に規定するひ素分析用若しくは有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d) よう化カリウム溶液(1): JIS K 8913 に規定するよう化カリウム 20 g を水に溶かして 100 mL とする。

e) 水酸化ナトリウム: JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

f) テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液(1): 原子吸光分析用のテトラヒドロほう酸ナトリウム($NaBH_4$)10 g を水酸化ナトリウム溶液(4 g/L)に溶かして 1000 mL とする。

g) ひ素標準液(As 100 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 100 μg/mL)。

h) ひ素標準液(As 1 μg/mL)(2)(3): ひ素標準原液(100 μg/mL)の一定量を塩酸(1+100)で正確に希釈し、ひ素標準液(As 1 μg/mL)を調製する。

i) ひ素標準液(As 0.1 μg/mL)(2)(4): ひ素標準液(As 1 μg/mL)の一定量を塩酸(1+100)で希釈し、ひ素標準液(As 0.1 μg/mL)を調製する。

注(1) よう化カリウム溶液及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の濃度は、使用する装置によって異なる。

(2) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(4) 冷蔵庫で保存し、調製後 1 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

備考 1. (2)のひ素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL)を用いて検量線用ひ素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) 原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置に、水素化物発生装置、次の部品等を連結する。また、水素化物発生装置が内蔵されている原子吸光分析装置を用いることができる。

1) 光源部: ひ素中空陰極ランプ又はひ素高輝度ランプ。

2) 原子化部: 加熱吸収セル(5)

3) ガス: 加熱吸収セル加熱用ガス

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) **水素化物発生装置**: JIS K 0121 に規定するバッチ式又は連続式水素化物発生装置。連続式水素化物発生装置には、試料溶液、塩酸、テトラヒドロほう酸ナトリウム溶液の他にう化カリウム溶液をオンラインで導入する方式がある。

1) **アルゴン**: JIS K 1105 に規定するアルゴン 2 級又は同等以上の品質を有するもの。

c) **電気炉**: 450 °C±5 °C に調節できるもの。

d) **ホットプレート又は砂浴**: ホットプレートは表面温度 360 °C 以上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 360 °C 以上にできるようにしたもの。

注(**5**) セルの加熱には電気的に加熱する方式とフレームで加熱する方式がある。

(**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～2 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL ビーカーに入れる。

b) 硝酸マグネシウム・エタノール溶液約 5 mL を加え、硝酸マグネシウム・エタノール溶液が試料に完全に馴染むまで軽く振り混ぜる。

c) 点火棒を用いてビーカー内に点火し, エタノールが無くなり火が消えるまで放置する。

d) 放冷後、360 °C 以上のホットプレート又は砂浴上で硫黄が発火するまで加熱し、硫黄が無くなって火が消えるまで加熱を続ける。

e) 放冷後、ビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(6)。

f) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(6)。

g) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、塩酸約 10 mL を徐々に加え、更に水を加えて約 20 mL とする。

h) ビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱し、約 5 分間煮沸する。

i) 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。

j) 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b**)～**i**)の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(**6**) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

備考 2. (**4.1**)**c**)の操作において、燃焼終了近くになると内容物が飛び散ることがあるため、必要な場合には時計皿で覆うとよい。また、液温が低い、換気の際の風量が強いといった原因で火が消える場合がある。そのような時には、エタノールが無くなるまで点火の操作を繰り返す。

(**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、使用する原子吸光分析装置の操作方法に従う。なお、連続式水素化物発生装置の測定操作の二例を次に示す。

(**4.2.1**) **測定(A)**: う化カリウム溶液を加えた後放置する方法

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: 193.7 nm

b) **検量線の作成**

1) ひ素標準液(As 0.1 μg/mL)2.5 mL～10 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとる。

2） 塩酸 5 mL 及びよう化カリウム溶液 5 mL を加えて約 15 分間放置した後、標線まで水を加え、5 ng/mL～20 ng/mL の検量線用ひ素標準液とする。

3） 別の 50 mL 全量フラスコについて、**2**）の操作を行って検量線用空試験液とする。

4） アルゴンを流しながら、各段階の検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液をそれぞれ導入し、更に塩酸（1+1）及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液を水素化物発生装置に導入し、水素化ひ素を発生させる。

5） 発生した水素化ひ素と廃液を分離した後、水素化ひ素を含む気体を加熱吸収セルに導入し、波長 193.7 nm の指示値を読み取る。

6） 検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液のひ素濃度と指示値との検量線を作成する。

c） 試料の測定

1） 試料溶液の一定量を 50 mL 全量フラスコにとり、**b**）**2**）及び **b**）**4**）～**5**）と同様に操作して指示値を読み取る。

2） 空試験溶液の一定量を 50 mL 全量フラスコにとり、**b**）**2**）及び **b**）**4**）～**5**）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。

3） 検量線からひ素量を求め、分析試料中のひ素（As）を算出する。

（**4.2.2**） **測定（B）**： オンラインでよう化カリウム溶液を導入する方法

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： 193.7 nm

b） 検量線の作成

1） ひ素標準液（As 0.1 μg/mL）5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで水を加え、10 ng/mL～50 ng/mL の検量線用ひ素標準液とする。なお、水を検量線用空試験液とする。

2） アルゴンを流しながら、各段階の検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液をそれぞれ導入し、更によう化カリウム溶液、塩酸（1+1）及びテトラヒドロほう酸ナトリウム溶液を水素化物発生装置に導入し、水素化ひ素を発生させる。

3） 発生した水素化ひ素と廃液を分離した後、水素化ひ素を含む気体を加熱吸収セルに導入し、波長 193.7 nm の指示値を読み取る。

4） 検量線用ひ素標準液及び検量線用空試験液のひ素濃度と指示値との検量線を作成する。

c） 試料の測定

1） 試料溶液の一定量を 50 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加え、**b**）**2**）～**3**）と同様に操作して指示値を読み取る。

2） 空試験溶液の一定量を 50 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加え、**b**）**2**）～**3**）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。

3） 検量線からひ素量を求め、分析試料中のひ素（As）を算出する。

備考 3. 鉄、ニッケル及びコバルトはそれぞれひ素の 5、10、80 倍量程度を超えて共存すると水素化ひ素の発生を阻害する。しかし、よう化カリウム溶液の添加又は導入によって、1000 倍量の鉄が共存する場合でも水素化ひ素の発生の阻害を除去できる。

備考 4. **c**）**2**）の補正方法に代え、空試験におけるひ素量を求めて分析試料中のひ素（As）を補正してもよい。

備考 5. 硫黄を用いて回収試験を実施した結果、ひ素（As）として 50 mg/kg、25 mg/kg 及び 5 mg/kg の濃度レベルでの平均回収率はそれぞれ 99.7 %、99.5 %及び 101.1 %であった。

精度の評価のため、ひ素の濃度を調整した硫黄 1 銘柄を用いて日を変えての反復試験の試験成績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 0.08 mg/kg 程度と推定された。

表1　ひ素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	(mg/kg)	s_r[3] (mg/kg)	RSD_r[4] (%)	$s_{I(T)}$[5] (mg/kg)	$RSD_{I(T)}$[6] (%)
5 mg/kg 添加品	5	4.92	0.07	1.5	0.07	1.5
25 mg/kg 添加品	5	24.8	0.3	1.4	0.48	1.9

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

参考文献

1） 浅尾直紀, 石田有希恵, 井塚進次郎, 齊木雅一: 汚泥肥料中のひ素測定 －分解方法の改良－, 肥料研究報告, **1**, 74~81 (2008)

2） 浅尾直紀, 井塚進次郎, 引地典雄: 汚泥肥料中のひ素測定 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **1**, 82~89 (2008)

3） 杉村 靖, 浅尾直紀, 井塚進次郎: 肥料中のひ素測定 －改良分解法の適用範囲拡大－, 肥料研究報告, **2**, 18~24 (2009)

4） 佐久間健太: 硫黄を含む肥料のひ素分析における前処理方法の改良 －単一試験室による妥当性確認－, 肥料研究報告, **17**, 50～59 (2024)

(5) ひ素試験法フローシート 硫黄及びその化合物中のひ素試験法のフローシートを次に示す。

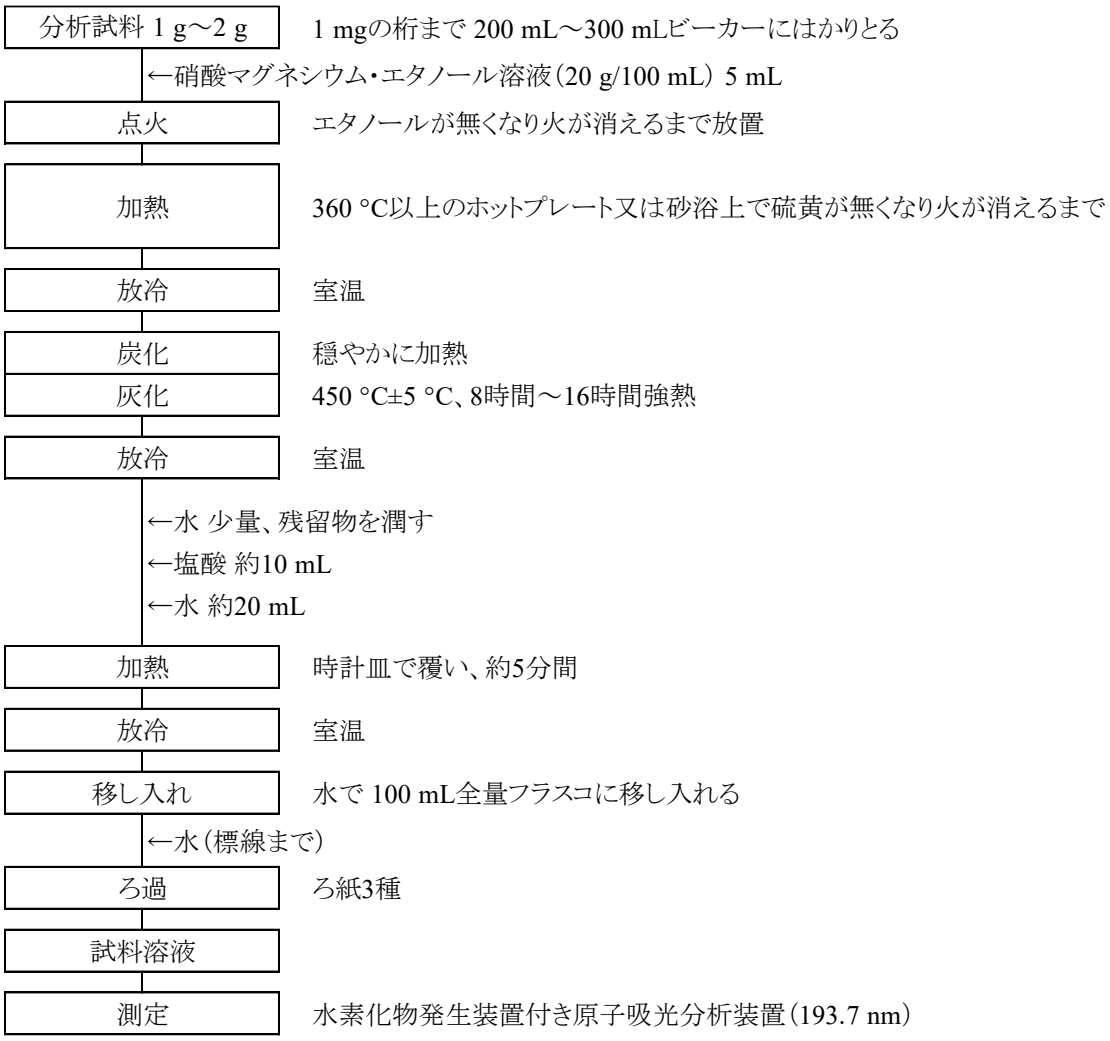


図1 硫黄及びその化合物中のひ素試験法フローシート

5.3 カドミウム

5.3.a フレーム原子吸光法

(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 B であり、その記号は 5.3.a-2017 又は Cd.a-1 とする。

分析試料を灰化－王水分解で前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、カドミウムによる原子吸光を波長 228.8 nm で測定し、分析試料中のカドミウム(Cd)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5** 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) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d) カドミウム標準液(Cd 100 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 100 μg/mL)。

e) カドミウム標準液(Cd 10 μg/mL): カドミウム標準液(Cd 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。

f) 検量線用カドミウム標準液(Cd 0.05 μg/mL～0.5 μg/mL)[(1)(2)]: カドミウム標準液(Cd 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、標線まで塩酸(1+23)を加える。

g) 検量線用空試験液[(1)(2)]: **e)** 及び **f)** の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(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。

備考 1. (2)のカドミウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL)を用いて検量線用カドミウ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[(3)]機能を有するもの。

1) 光源部: カドミウム中空陰極ランプ(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) 電気炉: 450 °C±5 °C に調節できるもの。

c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °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 250 °C にできるようにしたもの。

注(3) 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 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(4)。

c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(4)。

d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(5)分解する。

f) 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乾固近くまで濃縮する。

g) 放冷後、塩酸(1+5)25 mL～50 mL(7)を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h) 放冷後、水で 100 mL～200 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。

i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b)**～**h)**の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(4) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(5) 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

(6) 時計皿を外してもかまわない。

(7) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、**h)**の操作で 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 2. 有機物を含有しない肥料の場合には、**(4.1) b)**～**c)**の操作を実施しなくてもよい。

備考 3. **(4.1)**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。

(4.2) 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: 228.8 nm

b) 検量線の作成

1) 検量線用カドミ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 228.8 nm の指示値を読み取る。

2) 検量線用カドミウム標準液及び検量線用空試験液のカドミ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(8)を **b) 1)**と同様に操作して指示値を読み取る。

2) 空試験溶液を **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。

3) 検量線からカドミウム量を求め、分析試料中のカドミウム(Cd)を算出する。

注(8) 試料溶液中のカドミウム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、一定量を塩酸(1+23)で

希釈する。

備考 4. c)2)の補正方法に換えて、空試験におけるカドミウム量を求めて分析試料中のカドミウム(Cd)を補正してもよい。

備考5. 工業汚泥肥料及び汚泥発酵肥料(5点)を用いて回収試験を実施した結果、5 mg/kg及び0.5 mg/kgの濃度レベルでの回収率は97.5 %～99.2 %及び96.7 %～99.7 %であった。

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1に示す。

なお、この試験法の定量下限は0.1 mg/kg程度と推定された。

表1 カドミウム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

試料の種類	試験室数[1)]	平均値[2)] (mg/kg)	RSD_r[3)] (%)	RSD_R[4)] (%)
下水汚泥肥料a	10(2)	1.50	5.5	6.4
下水汚泥肥料b	10(2)	3.35	1.2	4.2
汚泥発酵肥料a	10(2)	1.96	1.0	4.4
汚泥発酵肥料b	11(1)	3.81	1.9	3.2
汚泥発酵肥料c	10(2)	1.80	3.5	4.9

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) 併行相対標準偏差
4) 室間相対標準偏差

参考文献

1) 榊原良成, 松﨑 学, 天野忠雄: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 －分解方法の改良－, 肥料研究報告, **1**, 41~49 (2008)

2) 榊原良成, 松﨑 学: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **1**, 50~59 (2008)

3) 顯谷久典, 竹葉佳己: 焼成汚泥肥料中のカドミウム、鉛、ニッケル及びクロム測定 －無機質肥料の分解法の適用－, 肥料研究報告, **3**, 30~42 (2010)

(5) カドミウム試験法フローシート 肥料中のカドミウム試験法のフローシートを次に示す。

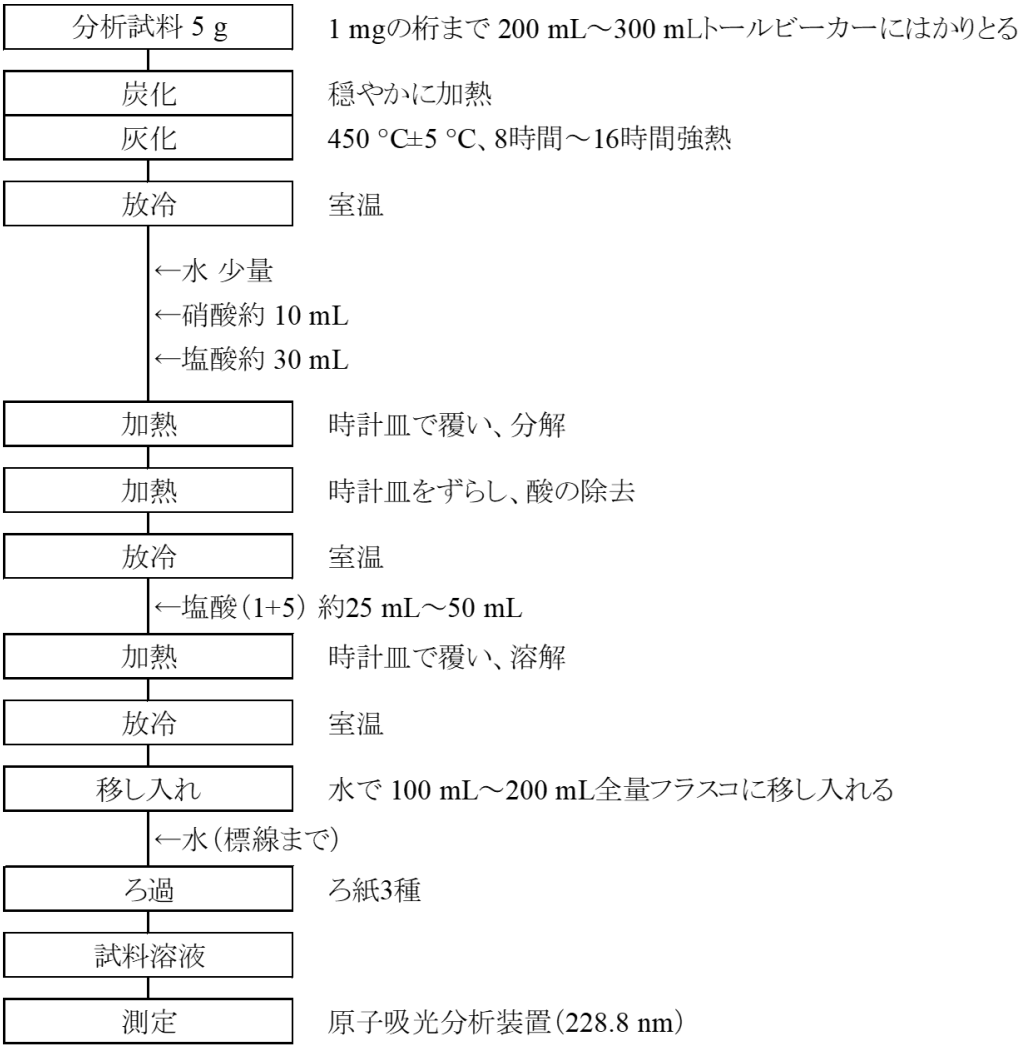


図　肥料中のカドミウム試験法フローシート

5.3 カドミウム

5.3.b ICP 発光分光分析法（標準添加法）

（1） 概要

この試験法は汚泥肥料等に適用する。この試験法の分類はType Dであり、その記号は5.3.b-2017又はCd.b-1とする。

分析試料を灰化－王水分解で前処理した後、ICP 発光分光分析装置（ICP-OES）に導入し、カドミウムによる発光を波長 228.802 nm で測定し、分析試料中のカドミウム（Cd）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） 硝酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c） 塩酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d） カドミウム標準液（Cd 100 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液（Cd 100 μg/mL）。

e） カドミウム標準液（Cd 0.25 μg/mL）(1) (2)： カドミウム標準液（Cd 100 μg/mL）一定量を塩酸（1+23）で希釈し、カドミウム標準液（Cd 0.25 μg/mL）を調製する。

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。

備考 1. （2）のカドミウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液（Cd 1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL）を用いて検量線用カドミウム標準液を調製することもできる。

備考 2. 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） 電気炉： 450 °C±5 °C に調節できるもの。

c） ホットプレート又は砂浴： ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

（4） 試験操作

（4.1） 抽出 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b） トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(3)。

c） 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(3)。

d） 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e） トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(4)分解する。

f） 時計皿をずらし(5)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。

g） 放冷後、塩酸（1+5）25 mL～50 mL(6)を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h） 放冷後、水で 100 mL～200 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。

i） 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b**）～**h**）の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注（**3**） 炭化及び灰化操作例： 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

（**4**） 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

（**5**） 時計皿を外してもかまわない。

（**6**） 試料溶液の塩酸濃度が塩酸（1+23）となるように塩酸（1+5）を加える。例えば、**h**）の操作で 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸（1+5）約 25 mL を加えることとなる。

備考 3. 有機物を含有しない肥料の場合には、（**4.1**）**b**）～**c**）の操作を実施しなくてもよい。

備考 4. （**4.1**）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。

（**4.2**） **測定** 測定（標準添加法）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： 228.802 nm

b） **検量線の作成及び試料の測定**

1） 試料溶液 5 mL をそれぞれ 3 個の 10 mL 全量フラスコにとる。

2） カドミウム標準液（0.25 μg/mL）2 mL 及び 4 mL を **1**）の全量フラスコに加え、更に塩酸（1+23）を標線まで加えて標準添加法の試料溶液とする。

3） **1**）の残りの全量フラスコに、塩酸（1+23）を標線まで加えて標準液無添加の試料溶液とする。

4） 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液を誘導プラズマ中に噴霧し、波長 228.802 nm の指示値を読み取る。

5） 空試験溶液 5 mL を 10 mL 全量フラスコにとり、**3**）～**4**）と同様に操作して指示値を読み取り、各試料溶液で得たの指示値を補正する。

6） 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液について、添加したカドミウム濃度と補正した指示値との検量線を作成する。

7） 検量線の切片からカドミウム量を求め、分析試料中のカドミウム（Cd）を算出する。

備考 5. **b**）**5**）の補正方法に換えて、空試験におけるカドミウム量を求めて分析試料中のカドミウム（Cd）を補正してもよい。

備考 6. As が多量に共存する場合は干渉となる。事前に装置の As が干渉をする濃度を把握し、それを超える試料の場合にはフレーム原子吸光法等により分析を行うこと。

備考 7. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、**4.9.1.b 備考 6** を参照のこと。

備考 8. 真度の評価のため、汚泥肥料(49 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(x_i: 0.003 mg/kg～3.32 mg/kg)及びフレーム原子吸光法の測定値(y_i)を比較した結果、回帰式は $y=-0.03+1.009x$ であり、その相関係数(r)は 0.996 であった。下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、混合汚泥肥料、焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料各 1 点について、3 点併行で測定して得られた併行精度は、相対標準偏差で 0.8 %～4.1 %である。

なお、この試験法の定量下限は 0.2 mg/kg 程度と推定された。

参考文献

1) 惠智正宏, 井上智江, 田淵 恵, 野村哲也: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 銅及び亜鉛の同時測定 －ICP 発光分光分析装置の適用－, 肥料研究報告, **4**, 30~35 (2011)

(5) カドミウム試験法フローシート 肥料中のカドミウム試験法のフローシートを次に示す。

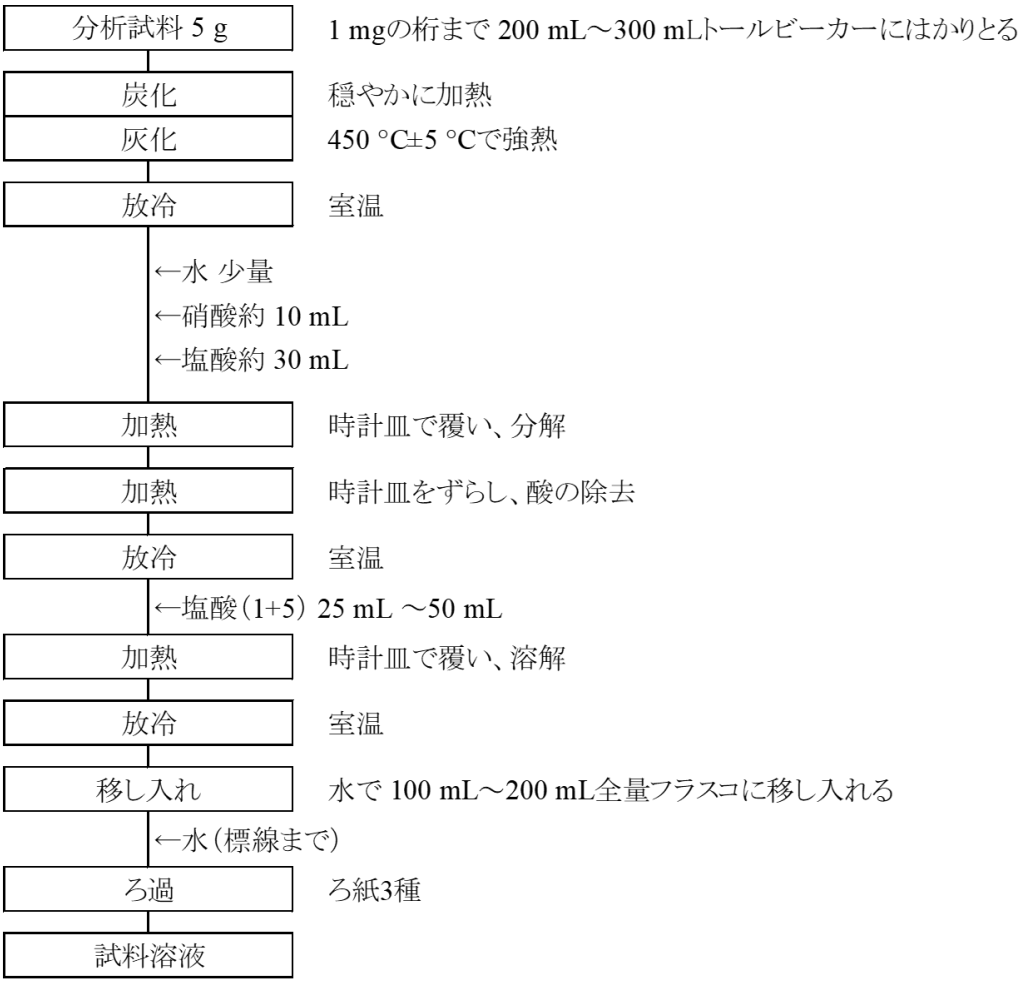


図1　汚泥肥料等肥料中のカドミウム試験法フローシート (抽出操作)

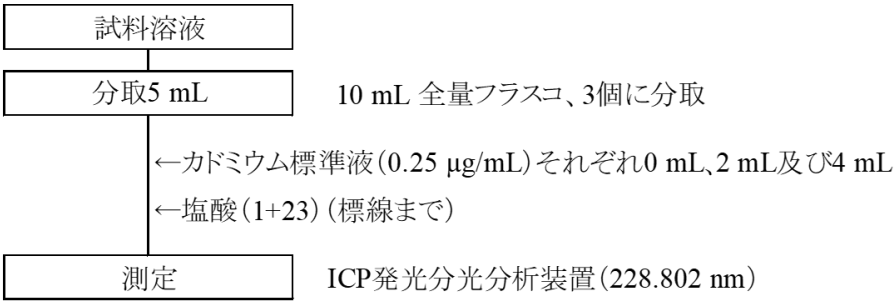


図2　汚泥肥料等肥料中のカドミウム試験法フローシート（測定操作）

5.3 カドミウム

5.3.c ICP 質量分析法

(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 5.3.c-2021 又は Cd.c-2 とする。

分析試料に硝酸－過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱分解し、ICP 質量分析計(ICP-MS)に導入し、カドミウム及び内標準元素(ロジウム)のそれぞれの質量/電荷数(*m*/*z*)における指示値を測定し、カドミウムの指示値と内標準元素の指示値との比を求め、分析試料中のカドミウム(Cd)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 7** 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 A4 の水。

b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬又は同等の品質の試薬。

d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

e) ロジウム標準液(Rh 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1000 μg/mL)。

f) ロジウム標準液(Rh 5 μg/mL)[(1)(2)(3)]: ロジウム標準液(Rh 1000 μg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 5 μg/mL)を調製する。

g) ロジウム標準液(Rh 50 ng/mL)[(1)(3)]: ロジウム標準液(Rh 5 μg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 50 ng/mL)を調製する。

h) カドミウム標準液(Cd 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 1000 μg/mL)。

i) カドミウム標準液(Cd 50 ng/mL)[(1)(2)(3)]: カドミウム標準液(Cd 1000 μg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、カドミウム標準液(Cd 50 ng/mL)を調製する。

j) 検量線用カドミウム標準液(Cd 1 ng/mL～5 ng/mL)[(1)(3)]: カドミウム標準液(Cd 50 ng/mL)の 2 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。

k) 検量線用カドミウム標準液(Cd 0.05 ng/mL～0.5 ng/mL)[(1)(3)]: カドミウム標準液(Cd 5 ng/mL)の 1 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。

l) 検量線用空試験液[(1)(3)]: **f)**、**g)**、**i)**、**j)**及び **k)**の操作で使用した硝酸(1+19)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 冷暗所で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(3) 調製・保存する場合は、カドミウムを含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (**2**)のロジウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 100 μg/mL 又は 10 000 μg/mL)を用いて調製することもできる。

備考 2. (**2**)のカドミウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液(Cd 100 μg/mL 又は 1000 μg/mL)を用いて検量線用カドミウム標準液を調製することもできる。

備考 3. ICP-MS の測定において試料溶液又は検量線用標準液と内標準液を同時に導入しない場合は、**j)**、

k）及び **l**）の操作において各溶液を調製する際、その溶液の容量の 1/10 容量のロジウム標準液（Rh 50 ng/mL）を加える。

備考 4. ICP-MS の検出方法としてパルス検出方式及びアナログ検出方式がある。それらを組み合わせた検出方式の機種があるが、その切り替えにおいて測定値に影響がある場合、一方の検出方式で測定できるように適宜標準液と内標準液の濃度を変更してもよい。

（**3**） **装置** 装置は、次のとおりとする。

a） **ICP 質量分析計**： JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析計であり、コリジョン・リアクションセルを付属したもの。

1） **ガス**： 純度 99.995 %以上のアルゴンガス

b） **圧力容器分解装置**： 分解容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うことができ次の要件を満たすもの。

1） **分解装置本体**： マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで分解容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。

2） **排気システム**： 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。

3） **分解容器**： 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。

c） **遠心分離機**： 約 1700×*g* で遠心分離可能なもの。

（**4**） **試験操作**

（**4.1**） **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

（**4.1.1**） **液状の汚泥肥料**

a） 分析試料 20 g(4)を 10 mg の桁まではかりとり、分解容器に入れる。

b） 硝酸 2.5 mL、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。

c） 分解容器を密閉し分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する。

d） 180 °C～220 °C で 10 分間以上加圧・強熱(5)して分解する(6)。

e） 放冷後、水で 50 mL 全量フラスコ(7)に移し入れる。

f） 標線まで水を加え、50 mL 共栓遠心沈殿管(7)に 50 mL 程度とる。

g） 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(8)、上澄み液を試料溶液とする。

h） 空試験として、別の分解容器を用いて **b**）～**g**）の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

（**4.1.2**） **液状の汚泥肥料以外の肥料**

a） 分析試料 0.2 g を 1 mg の桁まではかりとり、分解容器に入れる。

b） 硝酸 10 mL、過酸化水素 1 mL を徐々に加える。

c） 分解容器を密閉し分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する。

d） 180 °C～220 °C で 10 分間以上加圧・強熱(5)して分解する(6)。

e） 放冷後、水で 50 mL 全量フラスコ(7)に移し入れる。

f） 標線まで水を加え、50 mL 共栓遠心沈殿管(7)に 50 mL 程度とる。

g） 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(8)、上澄み液を試料溶液とする。

h） 空試験として、別の分解容器を用いて **b**）～**g**）の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注（**4**） 水分含有量から換算して分析試料採取量 20 g 中の固形分含有量は 0.5 g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らす。

（**5**） マイクロ波分解装置条件設定例は表 1 のとおり。

表1　マイクロ波分解装置条件設定例

時間（min）	温度（℃）	出力（W）
0	-	0
20	200(昇温)	1400
10	200	1400
40	室温	0

（**6**） 着色した沈殿物など有機物の残存が認められる場合は硝酸 2 mL、過酸化水素 1 mL を加え、（**4.1**）**c**）～**d**）の操作を繰返す。

（**7**） ポリプロピレン製等の容器で測定に影響しないもの。

（**8**） 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

備考 5. （**4.1**）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。

（**4.2**） **測定** 測定（内標準法）は、JIS K 0133 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 質量分析計の操作方法による。

a） **ICP 質量分析計の測定条件** ICP 質量分析計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

カドミウム： 質量/電荷数（*m*/*z*）： 111

ロジウム： 質量/電荷数（*m*/*z*）： 103

コリジョンセル： He-KED（運動エネルギー弁別）モード(9)(10)

b） **検量線の作成**

1） 検量線用カドミウム標準液及び検量線用空試験液をロジウム標準液（Rh 50 ng/mL）と共に誘導結合プラズマ中に噴霧し(11)、測定対象元素と内標準元素のそれぞれの質量/電荷数における指示値の比を読み取る。

2） 測定対象元素の濃度とイオンカウント数の比との検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） 試料溶液 2.5 mL 以下を 50 mL 全量フラスコ(7)にとり、硝酸（1+19）となるように硝酸を加え、標線まで水を加える(12)。

2） **b**）**1**）と同様に操作して指示値の比を読み取る(13)。

3） 空試験溶液を **1**）～**2**）と同様に操作し、測定溶液について得た指示値の比を補正する。

4） 検量線からカドミウム量を求め、分析試料中のカドミウム（Cd）を算出する。

注（**9**） He-H_2 混合ガスを用いた場合は H_2 と Rh が反応することにより Rh の指示値が低下し、測定に影響を及ぼす可能性があるため注意すること。

（**10**） ^{111}Cd のスペクトル干渉となる MoO 等は酸化物イオン生成比率を低くすることで、その生成を抑制できる。測定前に装置条件を調整し酸化物イオン生成比率を低減すること。（例：CeO/Ce 比が 1%未満）

（**11**） 検量線用標準液または検量線用空試験液の容量の 1/9 容量の内標準液を同時に導入する。

（**12**） 試料溶液中のカドミウム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、試料溶液の採取量を小さくするか、硝酸（1+19）で希釈する。

（**13**） 原材料若しくは Mo を使用した肥料が 2 次使用された肥料の場合には、以下の補正式（a）を用いて ^{111}Cd の指示値を補正すること。

$$^{111}\mathrm{Cd} = 1.000 \times {}^{111}\mathrm{M} - 1.073\,(^{108}\mathrm{M} - 0.712 \times {}^{106}\mathrm{M}) \quad \cdots \quad (a)$$

^{111}Cd：補正後の ^{111}Cd の指示値　　^{111}M：補正前の ^{111}Cd の指示値

^{108}M：^{108}Cd の指示値　　^{106}M：^{106}Cd の指示値

備考 6. **c**）**3**）の補正方法に換え、空試験におけるカドミウム濃度を求めて分析試料中のカドミウム濃度を補正してもよい。

備考 7. 真度の評価のため、混合堆肥複合肥料及び液状の汚泥発酵肥料を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、カドミウム（Cd）として 0.1 mg/kg～5 mg/kg の濃度レベルでの平均回収率は 98.9 %～111 %であった。

汚泥肥料（20 点）を用いて ICP 質量分析法の分析値（y_i：0.09 mg/kg～5.52 mg/kg）及びフレーム原子吸光法の分析値（x_i）を比較した結果、回帰式は $y = -0.0084 + 0.98x$ であり、その相関係数（r）は 0.999 であった。同様に過りん酸石灰（1 点）、重過りん酸石灰（1 点）、加工りん酸肥料（2 点）、副産動物質肥料（1 点）、化成肥料（11 点）、配合肥料（1 点）、被覆複合肥料（2 点）、成形複合肥料（2 点）、副産複合肥料（1 点）、混合堆肥複合肥料（6 点）、副産苦土肥料（1 点）、混合微量要素肥料（1 点）を用いて ICP 質量分析法の測定値（y_i：0.10 mg/kg～5.55 mg/kg）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 $y = 0.0199 + 1.0147x$ であり、その相関係数（r）は 0.998 であった。

2 種類の汚泥発酵肥料及び化成肥料を用いた繰り返し分析の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 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、液状の汚泥肥料で 0.002 mg/kg 程度、それ以外の肥料で 0.2 mg/kg 程度と推定された。

表2　カドミウム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	(mg/kg)	s_r[3] (mg/kg)	RSD_r[4] (%)	$s_{I(T)}$[5] (mg/kg)	$RSD_{I(T)}$[6] (%)
汚泥発酵肥料 1	5	0.110	0.003	3.0	0.004	3.5
汚泥発酵肥料 2	5	4.59	0.07	1.6	0.1	2.7
化成肥料 1	5	0.569	0.05	9.1	0.06	9.9
化成肥料 2	5	5.58	0.1	2.2	0.1	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）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

備考 8. ICP−MS では多元素同時測定が可能である。その場合は、附属書 C2 表 1 を参考に標準液等を調製し、(**4.2**)**b**)～**c**)と同様に操作し、分析試料中の各元素濃度を算出する。

なお、標準液と内標準液の濃度は、**備考 4** により、適宜変更してもよい。

参考文献

1）八木寿治：ICP 質量分析計（ICP-MS）及び還元気化原子吸光光度計（CV-AAS）による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, **8**, 26~37 (2015)

2）坂井田里子, 大島舞弓, 青山恵介, 白井裕治：ICP-MS 法による肥料中有害成分の測定, 肥料研究報告, **12**, 52~68 (2019)

3）山西正将, 沼嵜佳奈子, 白井裕治：ICP-MS を用いた肥料中のひ素等の分析法の開発, 肥料研究報告, **14**, 53~69 (2021)

(5) カドミウム試験法フローシート 液状汚泥肥料中のカドミウム試験法のフローシートを次に示す。

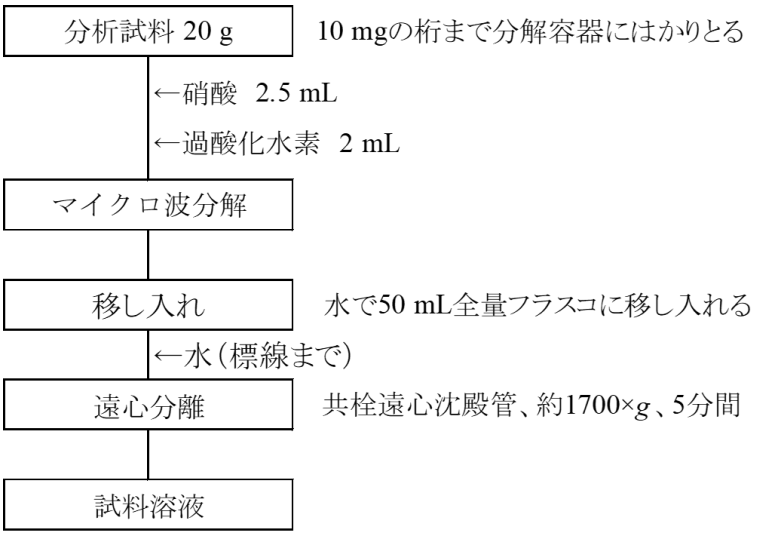


図1 液状の汚泥肥料中のカドミウム試験法フローシート(抽出操作)

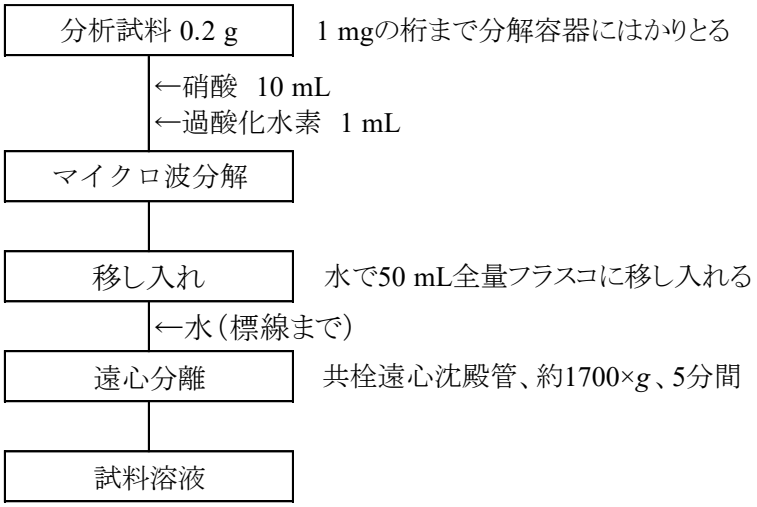


図2 液状の汚泥肥料以外の肥料中のカドミウム試験法フローシート(抽出操作)

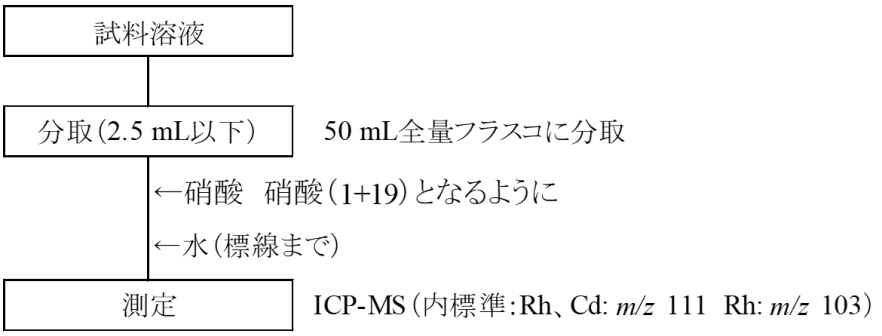


図3　肥料中のカドミウム試験法フローシート（測定操作）

5.3 カドミウム

5.3.d （欠番）

5.3 カドミウム

5.3.e ICP 発光分光分析法（内標準法）

（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 5.3.e-2024 又は Cd.e-1 とする。

分析試料を灰化－王水分解で前処理し、ICP 発光分光分析装置（ICP-OES）に導入し、カドミウム（228.802 nm）及び内標準（金（242.795 nm））のそれぞれの波長における指示値を測定し、内標準法を用いて分析試料中のカドミウム濃度（Cd）を求める。なお、この試験法の性能は**備考 6** 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 A4 の水。

b） 硝酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c） 塩酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d） 金標準液（Au 1000 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルな金標準液（Au 1000 μg/mL）、又はこれと同等な高純度金標準液（Au 1000 μg/mL）。

e） 内標準用金標準液（Au 10 μg/mL）(1)： 金標準液（Au 1000 μg/mL）の 1 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸（1+5）25 mL を加え、標線まで水を加える。

f） カドミウム標準液（Cd 1000 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルなカドミウム標準液（Cd 1000 μg/mL）。

g） カドミウム標準液（Cd 100 μg/mL）(1)： カドミウム標準液（Cd 1000 μg/mL）を水で希釈し、カドミウム標準液（Cd 100 μg/mL）を調製する。

h） 検量線用カドミウム標準液（Cd 1 μg/mL～10 μg/mL）(1)**：** カドミウム標準液（Cd 100 μg/mL）の 1 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、塩酸（1+5）25 mL を加え、標線まで水を加える。

i） 検量線用カドミウム標準液（Cd 0.05 μg/mL～0.5 μg/mL）(1)**：** カドミウム標準液（Cd 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。

j） 検量線用空試験液(1)**：** **i**）の操作で使用した塩酸（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. 金標準液（10 μg/mL）を調製する際にイッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）1 mL を加えて混合した溶液（Au 及び Yb 各 10 μg/mL）を用いてもよい。

備考 2. カドミウム標準液（Cd 100 μg/mL）に換えて、混合標準液（XSTC-22、Al、B、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Sb、Si、Ti、V 及び Zn を各 100 μg/mL 含有、SPEX 社製）を用いて検量線用カドミウム標準液を調製することもできる。

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 ICP 発光分光分析装置。

b） ガス： 純度 99.5 %（体積分率）以上のアルゴンガス

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる[2]。

c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる[2]。

d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して[3]分解する。

f) 時計皿をずらし[4]、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。

g) 放冷後、塩酸(1+5)50 mL を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h) 放冷後、水で 200 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[5]。

注(2) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(3) 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

(4) 時計皿を外してもかまわない。

(5) 試料溶液中のカドミウム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、塩酸(1+23)を用いて希釈する。

備考 4. 有機物を含有しない肥料の場合には、(**4.1**)**b)**～**c)**の操作を実施しなくてもよい。

備考 5. (**4.1**)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。

(4.2) 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。

観測方向: 横方向

Cd 分析線波長: 228.802 nm[6]

Au 分析線波長: 242.795 nm

b) 検量線の作成

1) 検量線用カドミウム標準液及び検量線用空試験液 10 mL を 20 mL 全量フラスコにとり、内標準液 1 mL を加えた後標線まで塩酸(1+23)を加える。調製した溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し[7]、カドミウムと金のそれぞれの分析線波長における指示値の比を読み取る。

2) カドミウム濃度と指示値の比で検量線を作成する。

c) 試料の測定

1) **b)1)**と同様に操作して指示値の比を読み取る。

2) 検量線からカドミウム濃度を求め、分析試料中のカドミウム濃度(Cd)を算出する。

注(6) Cd の分析線波長 226.502 nm を用いる場合は、内標準として Yb の分析線波長 328.937 nm を用い

る。

注(7) 検量線用カドミウム標準液あるいは検量線用空試験液と内標準液とを一定の体積比(10:1 等)で混合して ICP-OES にオンラインで導入してもよい。

備考 6. 汚泥肥料(14 点)、化成肥料(2 点)、発酵鶏糞(1 点)、魚かす(1 点)、かに殻(1 点)、過りん酸石灰(1 点)、熔成りん肥(1 点)を用いて本法の分析値(y_i: 0.18 mg/kg～8.5 mg/kg)とフレーム原子吸光法の分析値(x_i)を比較した結果、その相関係数(r)は 0.998 であった。

汚泥肥料及び化成肥料を用いた日を変えての繰り返し分析の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 に示す。また、この試験法の定量下限は 0.1 mg/kg 程度と推定された。

なお、これらの結果は、試料溶液と内標準溶液を体積比 10:1 で混合し、ICP-OES の観測方向が横方向かつシーケンシャル形分光器を使用した場合のものである。

表1　カドミウムの日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数 T[1]	平均値[2] (mg/kg)	併行精度		中間精度	
			s_r[3] (mg/kg)	RSD_r[4] (%)	$s_{I(T)}$[5] (mg/kg)	$RSD_{I(T)}$[6] (%)
汚泥肥料	5	0.443	0.02	4.0	0.02	5.0
化成肥料	5	2.12	0.06	2.9	0.11	5.0

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

参考文献 1) 青山恵介: ICP-OES を用いた肥料中の T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, Cd, Ni, Cr 及び Pb の分析法の開発　－8 成分一斉分析法－, 肥料研究報告, **17**, 60～74 (2024)

（5） カドミウム全量試験法フローシート 肥料中のカドミウム全量試験法のフローシートを次に示す。

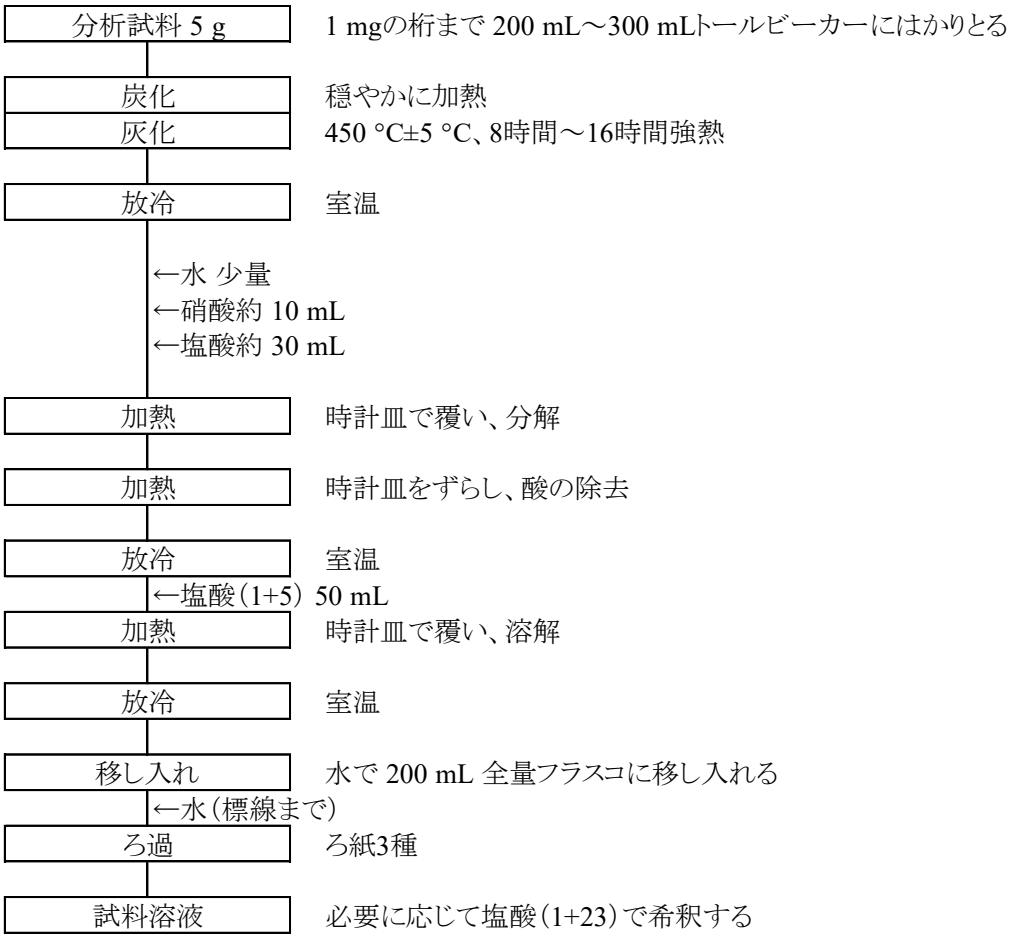


図1　肥料中のカドミウム試験法のフローシート（抽出操作）

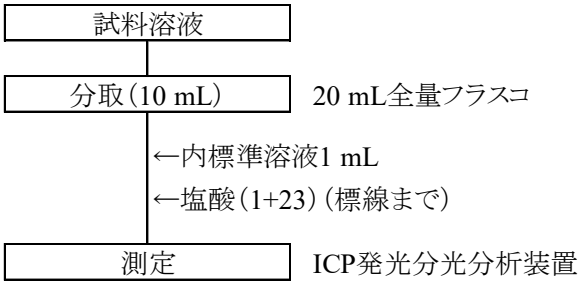


図2　肥料中のカドミウム試験法のフローシート（測定操作）

5.4 ニッケル

5.4.a フレーム原子吸光法

(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 B であり、その記号は 5.4.a-2017 又は Ni.a-1 とする。

分析試料を灰化－王水分解で前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、ニッケルによる原子吸光を波長 232.0 nm で測定し、分析試料中のニッケル(Ni)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5** 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) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d) ニッケル標準液(Ni 100 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 100 μg/mL)。

e) 検量線用ニッケル標準液(Ni 0.5 μg/mL～5 μg/mL)[(1)(2)]: ニッケル標準液(Ni 100 μg/mL)の 2.5 mL～25 mL を 500 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) 検量線用空試験液[(1)(2)]: **e)**の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(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。

備考 1. (**2**)のニッケル標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL)を用いて検量線用ニッケル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[(3)]機能を有するもの。

1) 光源部: ニッケル中空陰極ランプ(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) 電気炉: 450 °C±5 °C に調節できるもの。

c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °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 250 °C にできるようにしたもの。

注(3) 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 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b） トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(4)。

c） 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(4)。

d） 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e） トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(5)分解する。

f） 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乾固近くまで濃縮する。

g） 放冷後、塩酸（1+5）25 mL～50 mL(7)を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h） 放冷後、水で 100 mL～200 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。

i） 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b**）～**h**）の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注（**4**） 炭化及び灰化操作例： 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

（**5**） 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

（**6**） 時計皿を外してもかまわない。

（**7**） 試料溶液の塩酸濃度が塩酸（1+23）となるように塩酸（1+5）を加える。例えば、**h**）の操作で 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸（1+5）約 25 mL を加えることとなる。

備考 2. 有機物を含有しない肥料の場合には、（**4.1**）**b**）～**c**）の操作を実施しなくてもよい。

備考 3. （**4.1**）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。

（**4.2**） **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： 232.0 nm

b） **検量線の作成**

1） 検量線用ニッケル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 232.0 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用ニッケル標準液及び検量線用空試験液のニッケル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(8)を **b**）**1**）と同様に操作して指示値を読み取る。

2） 空試験溶液を **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。

3） 検量線からニッケル量を求め、分析試料中のニッケル（Ni）を算出する。

注（**78**） 試料溶液中のニッケル濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、一定量を塩酸（1+23）で希釈する。

備考 4. **c**）**2**）の補正方法に換えて、空試験におけるニッケル量を求めて分析試料中のニッケル（Ni）を補正し

てもよい。

備考 5. 工業汚泥肥料及び汚泥発酵肥料（5 点）を用いて回収試験を実施した結果、300 mg/kg 及び 30 mg/kg の濃度レベルでの回収率は 98.5 %～100.3 %及び 97.1 %～99.9 %であった。

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 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 1 mg/kg 程度と推定された。

表1　ニッケル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

試料の種類	試験室数[1)]	平均値[2)] (mg/kg)	RSD_r[3)] (%)	RSD_R[4)] (%)
下水汚泥肥料a	11(1)	56.9	1.1	4.6
下水汚泥肥料b	11(1)	21.8	2.2	3.9
汚泥発酵肥料a	11(1)	28.9	1.3	6.4
汚泥発酵肥料b	11(1)	28.5	1.8	4.4
汚泥発酵肥料c	12(0)	58.3	1.6	4.4

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） 併行相対標準偏差

4） 室間相対標準偏差

参考文献

1） 榊原良成, 松﨑 学, 天野忠雄： 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 －分解方法の改良－, 肥料研究報告, **1**, 41~49 (2008)

2） 榊原良成, 松﨑 学： 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **1**, 50~59 (2008)

3） 顯谷久典, 竹葉佳己： 焼成汚泥肥料中のカドミウム、鉛、ニッケル及びクロム測定 －無機質肥料の分解法の適用－, 肥料研究報告, **3**, 30~42 (2010)

(5) ニッケル試験法フローシート 肥料中のニッケル試験法のフローシートを次に示す。

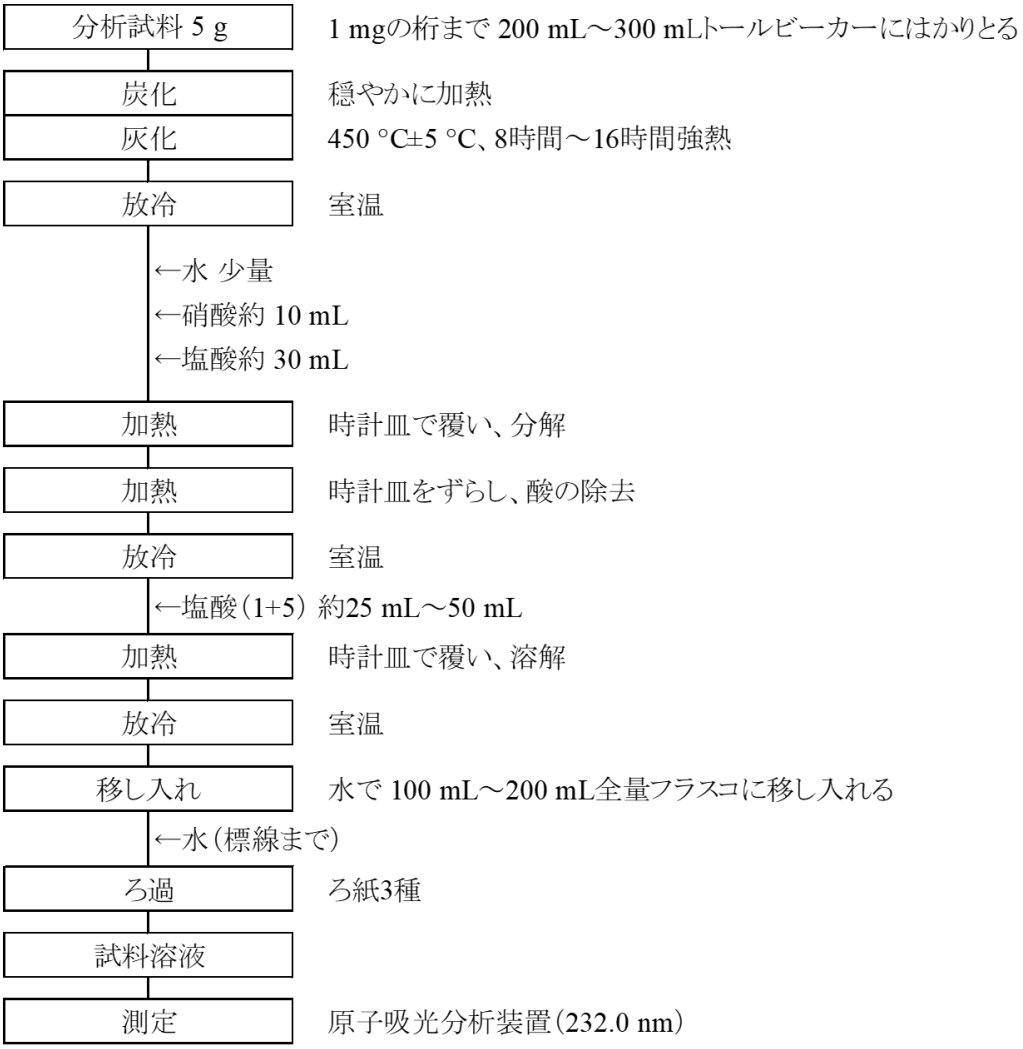


図　肥料中のニッケル試験法フローシート

5.4 ニッケル

5.4.b ICP 発光分光分析法（標準添加法）

（1） 概要

この試験法は汚泥肥料等に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.4.b-2017 又は Ni.b-1 とする。

分析試料を灰化－王水分解で前処理した後、ICP 発光分光分析装置（ICP-OES）に導入し、ニッケルによる発光を波長 231.604 nm で測定し、分析試料中のニッケル（Ni）を求める。なお、この試験法の性能は**備考 7** 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） 硝酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c） 塩酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d） ニッケル標準液（Ni 100 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液（Ni 100 μg/mL）。

e） ニッケル標準液（Ni 2.5 μg/mL）(1) (2)： ニッケル標準液（Ni 100 μg/mL）一定量を塩酸（1+23）で希釈し、ニッケル標準液（Ni 2.5 μg/mL）を調製する。

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。

備考 1. （2）のニッケル標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液（Ni 1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL）を用いて検量線用ニッケル標準液を調製することもできる。

備考 2. 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） 電気炉： 450 °C±5 °C に調節できるもの。

c） ホットプレート又は砂浴： ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

（4） 試験操作

（4.1） 抽出 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b） トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(3)。

c） 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(3)。

d） 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e） トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(4)分解する。

f） 時計皿をずらし(5)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。

g） 放冷後、塩酸（1+5）25 mL～50 mL(6)を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h） 放冷後、水で 100 mL～200 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。

i） 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b**）～**h**）の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注（**3**） 炭化及び灰化操作例： 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

（**4**） 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

（**5**） 時計皿を外してもかまわない。

（**6**） 試料溶液の塩酸濃度が塩酸（1+23）となるように塩酸（1+5）を加える。例えば、**h**）の操作で 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸（1+5）約 25 mL を加えることとなる。

備考 3. 有機物を含有しない肥料の場合には、（**4.1**）**b**）～**c**）の操作を実施しなくてもよい。

備考 4. （**4.1**）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。

（**4.2**） **測定** 測定（標準添加法）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：231.604 nm

b） **検量線の作成及び試料の測定**

1） 試料溶液 5 mL をそれぞれ 3 個の 10 mL 全量フラスコにとる。

2） ニッケル標準液（2.5 μg/mL）2 mL 及び 4 mL を **1**）の全量フラスコに加え、更に塩酸（1+23）を標線まで加えて標準添加法の試料溶液とする。

3） **1**）の残りの全量フラスコに、塩酸（1+23）を標線まで加えて標準液無添加の試料溶液とする。

4） 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液を誘導プラズマ中に噴霧し、波長 231.604 nm の指示値を読み取る。

5） 空試験溶液 5 mL を 10 mL 全量フラスコにとり、**3**）～**4**）と同様に操作して指示値を読み取り、各試料溶液で得た指示値を補正する。

6） 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液について、添加したニッケル濃度と補正した指示値との検量線を作成する。

7） 検量線の切片からニッケル量を求め、分析試料中のニッケル（Ni）濃度を算出する。

備考 5. **b**）**5**）の補正方法に換えて、空試験におけるニッケル量を求めて分析試料中のニッケル（Ni）を補正してもよい。

備考 6. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、**4.9.1.b 備考 6** を参照のこと。

備考 7. 真度の評価のため、汚泥肥料（49 点）を用いて ICP 発光分光分析法の測定値（x_i： 8.4 mg/kg～129 mg/kg）及びフレーム原子吸光法の測定値（y_i）を比較した結果、回帰式は $y = -0.96 + 1.010x$ であり、その

相関係数(*r*)は 0.995 であった。下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、混合汚泥肥料、焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料各 1 点について、3 点併行で測定して得られた併行精度は、相対標準偏差で 1.0 %～2.6 %である。

なお、この試験法の定量下限は 8 mg/kg 程度と推定された。

参考文献

1) 惠智正宏, 井上智江, 田淵 恵, 野村哲也: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 銅及び亜鉛の同時測定 －ICP 発光分光分析装置の適用－, 肥料研究報告, **4**, 30~35 (2011)

(5) ニッケル試験法フローシート 肥料中のニッケル試験法のフローシートを次に示す。

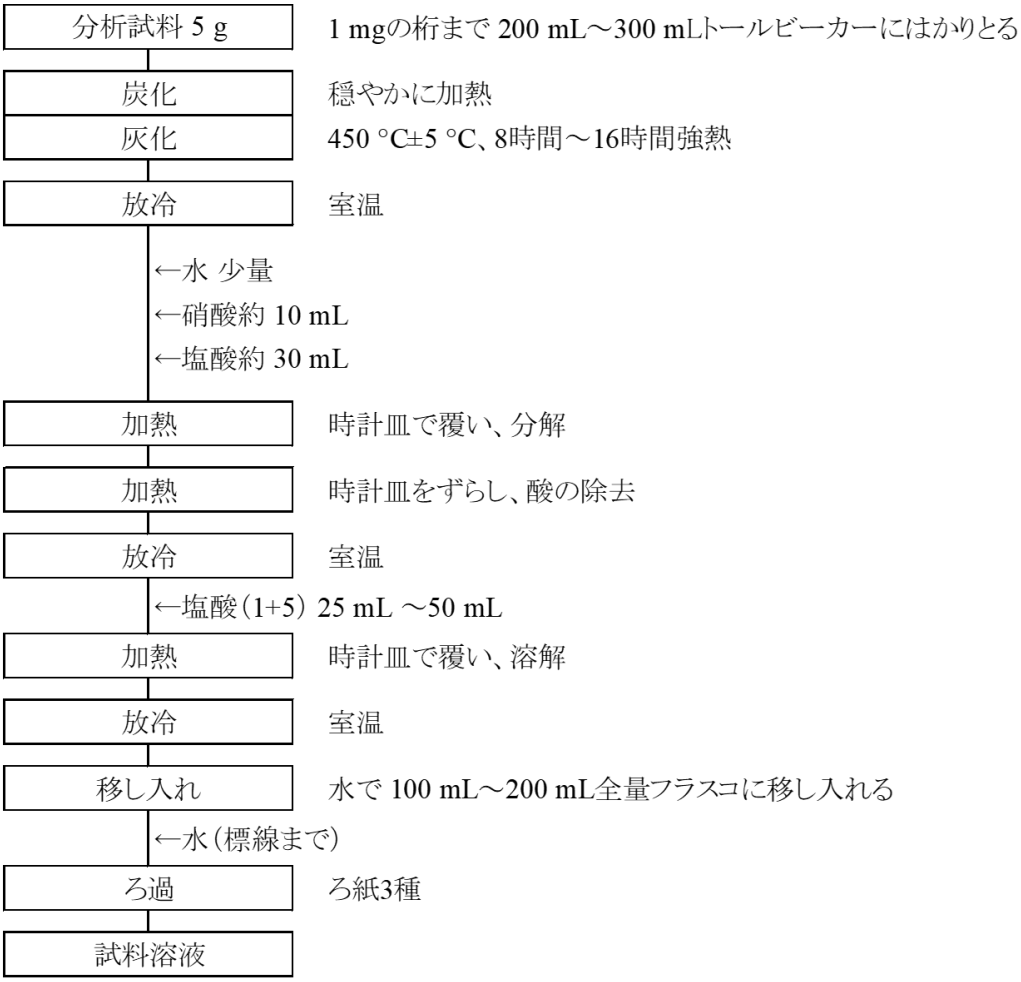


図1　汚泥肥料等肥料中のニッケル試験法フローシート (抽出操作)

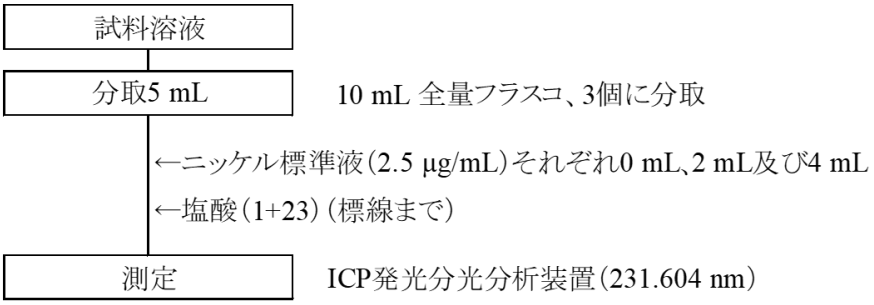


図2　汚泥肥料等肥料中のニッケル試験法フローシート（測定操作）

5.4 ニッケル

5.4.c ICP 質量分析法

(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 5.4.c-2021 又は Ni.c-2 とする。

分析試料に硝酸－過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱分解し、ICP 質量分析計(ICP-MS)に導入し、ニッケル及び内標準元素(ロジウム)のそれぞれの質量/電荷数(*m*/*z*)における指示値を測定し、ニッケルの指示値と内標準元素の指示値との比を求め、分析試料中のニッケル(Ni)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 7** 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 A4 の水。

b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬又は同等の品質の試薬。

d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

e) ロジウム標準液(Rh 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1000 μg/mL)。

f) ロジウム標準液(Rh 5 μg/mL)[(1)(2)(3)]: ロジウム標準液(Rh 1000 μg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 5 μg/mL)を調製する。

g) ロジウム標準液(Rh 50 ng/mL)[(1)(3)]: ロジウム標準液(Rh 5 μg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 50 ng/mL)を調製する。

h) ニッケル標準液(Ni 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 1000 μg/mL)。

i) ニッケル標準液(Ni 500 ng/mL)[(1)(2)(3)]: ニッケル標準液(Ni 1000 μg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ニッケル標準液(Ni 500 ng/mL)を調製する。

j) 検量線用ニッケル標準液(Ni 10 ng/mL～50 ng/mL)[(1)(3)]: ニッケル標準液(Ni 500 ng/mL)の 2 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。

k) 検量線用ニッケル標準液(Ni 0.5 ng/mL～5 ng/mL)[(1)(3)]: ニッケル標準液(Ni 50 ng/mL)の 1 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。

l) 検量線用空試験液[(1)(3)]: **f)**、**g)**、**i)**、**j)**及び **k)**の操作で使用した硝酸(1+19)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 冷暗所で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(3) 調製・保存する場合は、ニッケルを含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (**2**)のロジウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 100 μg/mL 又は 10 000 μg/mL)を用いて調製することもできる。

備考 2. (**2**)のニッケル標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液(Ni 100 μg/mL 又は 10 000 μg/mL)を用いて検量線用ニッケル標準液を調製することもできる。

備考 3. ICP-MS の測定において試料溶液又は検量線用標準液と内標準液を同時に導入しない場合は、**j)**、**k)**及び **l)**の操作において各溶液を調製する際、その溶液の容量の 1/10 容量のロジウム標準液(Rh 50

ng/mL）を加える。

備考 4. ICP-MS の検出方法としてパルス検出方式及びアナログ検出方式がある。それらを組み合わせた検出方式の機種があるが、その切り替えにおいて測定値に影響がある場合、一方の検出方式で測定できるように適宜標準液と内標準液の濃度を変更してもよい。

（**3**） **装置** 装置は、次のとおりとする。

a） **ICP 質量分析計**： JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析計であり、コリジョン・リアクションセルを付属したもの。

1） **ガス**： JIS K 1105 に規定する純度 99.995 %以上のアルゴンガス

b） **圧力容器分解装置**： 分解容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うことができ次の要件を満たすもの。

1） **分解装置本体**： マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで分解容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。

2） **排気システム**： 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。

3） **分解容器**： 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。

c） **遠心分離機**： 約 1700×*g* で遠心分離可能なもの。

（**4**） **試験操作**

（**4.1**） **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

（**4.1.1**） **液状の汚泥肥料**

a） 分析試料 20 g(4)を 10 mg の桁まではかりとり、分解容器に入れる。

b） 硝酸 2.5 mL、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。

c） 分解容器を密閉し分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する。

d） 180 °C～220 °C で 10 分間以上加圧・強熱(5)して分解する(6)。

e） 放冷後、水で 50 mL 全量フラスコ(7)に移し入れる。

f） 標線まで水を加え、50 mL 共栓遠心沈殿管(7)に 50 mL 程度とる。

g） 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(8)、上澄み液を試料溶液とする。

h） 空試験として、別の分解容器を用いて **b**）～**g**）の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

（**4.1.2**） **液状の汚泥肥料以外の肥料**

a） 分析試料 0.2 g を 1 mg の桁まではかりとり、分解容器に入れる。

b） 硝酸 10 mL、過酸化水素 1 mL を徐々に加える。

c） 分解容器を密閉し分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する。

d） 180 °C～220 °C で 10 分間以上加圧・強熱(5)して分解する(6)。

e） 放冷後、水で 50 mL 全量フラスコ(7)に移し入れる。

f） 標線まで水を加え、50 mL 共栓遠心沈殿管(7)に 50 mL 程度とる。

g） 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(8)、上澄み液を試料溶液とする。

h） 空試験として、別の分解容器を用いて **b**）～**g**）の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注（**4**） 水分含有量から換算して分析試料採取量 20 g 中の固形分含有量は 0.5 g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らす。

（**5**） マイクロ波分解装置条件設定例は表 1 のとおり。

表1　マイクロ波分解装置条件設定例

時間（min）	温度（℃）	出力（W）
0	-	0
20	200(昇温)	1400
10	200	1400
40	室温	0

（**6**） 着色した沈殿物など有機物の残存が認められる場合は硝酸 2 mL、過酸化水素 1 mL を加え、（**4.1**）**c**）～**d**）の操作を繰返す。

（**7**） ポリプロピレン製等の容器で測定に影響しないもの。

（**8**） 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

備考 5. （**4.1**）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。

（**4.2**） **測定** 測定（内標準法）は、JIS K 0133 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 質量分析計の操作方法による。

a） **ICP 質量分析計の測定条件** ICP 質量分析計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

ニッケル： 質量/電荷数（*m*/*z*）:60

ロジウム： 質量/電荷数（*m*/*z*）： 103

コリジョンセル： He-KED（運動エネルギー弁別）モード(9)

b） **検量線の作成**

1） 検量線用ニッケル標準液及び検量線用空試験液をロジウム標準液（Rh 50 ng/mL）と共に誘導結合プラズマ中に噴霧し(10)、測定対象元素と内標準元素のそれぞれの質量/電荷数における指示値の比を読み取る。

2） 測定対象元素の濃度と指示値の比との検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） 試料溶液 2.5 mL 以下を 50 mL 全量フラスコ(7)にとり、硝酸（1+19）となるように硝酸を加え、標線まで水を加える(11)。

2） **b**）**1**）と同様に操作して指示値の比を読み取る。

3） 空試験溶液を **1**）～**3**）と同様に操作し、測定溶液について得た指示値の比を補正する。

4） 検量線からニッケル量を求め、分析試料中のニッケル（Ni）を算出する。

注（**9**） He-H_2 混合ガスを用いた場合は H_2 と Rh が反応することにより Rh の指示値が低下し、測定に影響を及ぼす可能性があるため注意すること。

（**10**） 検量線用標準液または検量線用空試験液の容量の 1/9 容量の内標準液を同時に導入する。

（**11**） 試料溶液中のニッケル濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、試料溶液の採取量を小さくするか、硝酸（1+19）で希釈する。

備考 6. **c**）**4**）の補正方法に換え、空試験におけるニッケル量を求めて分析試料中のニッケル（Ni）を補正してもよい。

備考 7. 真度の評価のため、混合堆肥複合肥料及び液状の汚泥発酵肥料を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、ニッケル（Ni）として 6 mg/kg～300 mg/kg の濃度レベルでの平均回収率は 102 %～109 %であった。

汚泥肥料（16 点）を用いて ICP-MS の測定値（x_i：3.67 mg/kg～305 mg/kg）及びフレーム原子吸光法の測定値（y_i）を比較した結果、回帰式は $y=0.7617+0.97x$ であり、その相関係数（r）は 1.000 であった。同様に過りん酸石灰（1 点）、重過りん酸石灰（1 点）、加工りん酸肥料（2 点）、混合りん酸肥料（1 点）、化成肥料（13 点）、配合肥料（1 点）、被覆複合肥料（2 点）、成形複合肥料（2 点）、副産複合肥料（2 点）、混合堆肥複合肥料（6 点）、副産苦土肥料（1 点）、混合微量要素肥料（1 点）を用いて ICP 質量分析法の測定値（y_i：1.88 mg/kg～320 mg/kg）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 $y=0.873+1.0032x$ であり、その相関係数（r）は 0.999 であった。

2 種類のし尿汚泥肥料及び化成肥料を用いた繰り返し分析の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 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、液状の汚泥肥料で 0.03 mg/kg 程度、それ以外の肥料で 3 mg/kg 程度と推定された。

表2　ニッケル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		中間精度	
			s_r[3] (mg/kg)	RSD_r[4] (%)	$s_{I(T)}$[5] (mg/kg)	$RSD_{I(T)}$[6] (%)
し尿汚泥肥料 1	5	13.2	0.3	2.5	0.5	4.1
し尿汚泥肥料 2	5	236	5.3	2.2	4.7	2.0
化成肥料 1	5	13.4	0.5	3.6	0.5	3.8
化成肥料 2	5	336	3.6	1.1	5.6	1.7

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

備考 8. ICP−MS では多元素同時測定が可能である。その場合は、附属書 C2 表 1 を参考に標準液等を調製し、（**4.2**）**b**）～**c**）と同様に操作し、分析試料中の各元素濃度を算出する。

なお、標準液と内標準液の濃度は、**備考 4** により、適宜変更してもよい。

参考文献

1） 八木寿治: ICP 質量分析計(ICP-MS)及び還元気化原子吸光光度計(CV-AAS)による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, **8**, 26~37 (2015)

2） 八木寿治, 佐久間健太, 橋本良美: ICP-MS による汚泥肥料中の重金属の測定, 肥料研究報告, **9**, 21~32 (2016)

3） 坂井田里子, 大島舞弓, 青山恵介, 白井裕治: ICP-MS 法による肥料中有害成分の測定, 肥料研究報告, **12**, 52~68 (2019)

4） 山西正将, 沼嵜佳奈子, 白井裕治: ICP-MS を用いた肥料中のひ素等の分析法の開発, 肥料研究報告, **14**, 53~69 (2021)

（**5**） **ニッケル試験法フローシート** 液状汚泥肥料中のニッケル試験法のフローシートを次に示す。

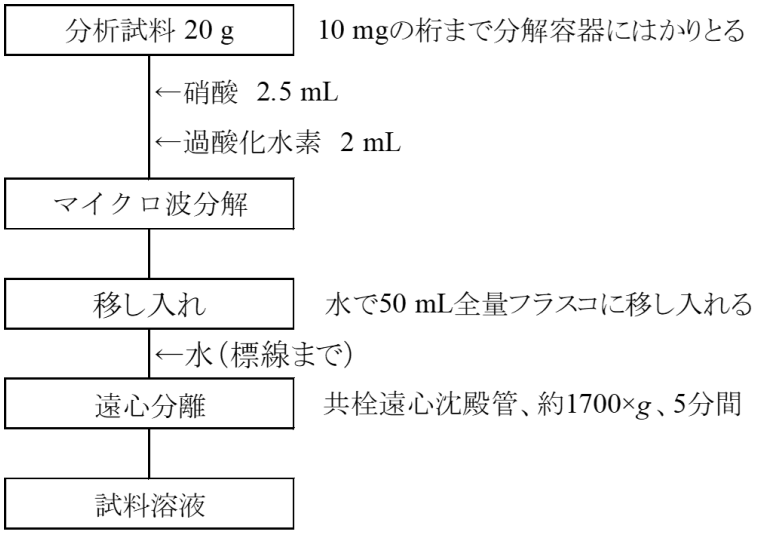


図1 液状の汚泥肥料中のニッケル試験法フローシート(抽出操作)

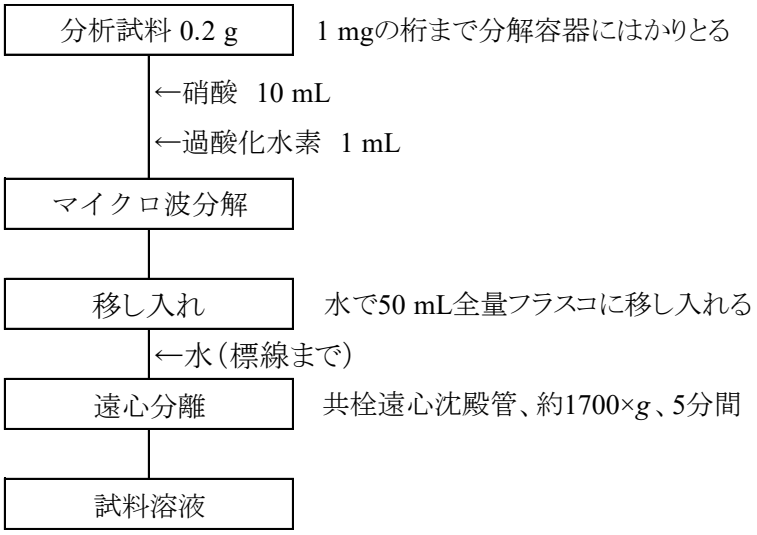


図2　液状の汚泥肥料以外の肥料中のニッケル試験法フローシート（抽出操作）

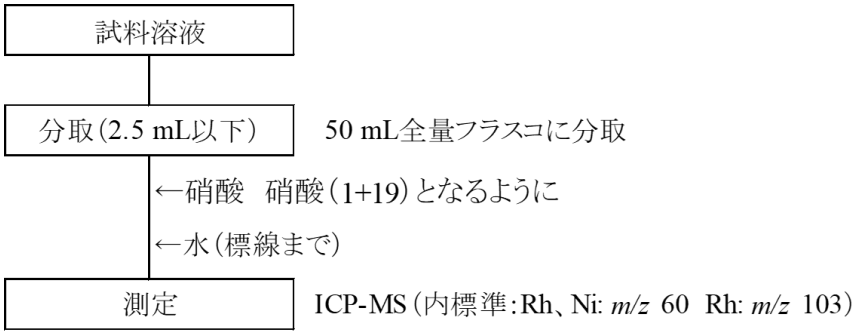


図3　肥料中のニッケル試験法フローシート（測定操作）

5.4 ニッケル

5.4.d （欠番）

5.4 ニッケル

5.4.e ICP 発光分光分析法（内標準法）

（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 5.4.e -2024 又は Ni.e-1 とする。

分析試料を灰化－王水分解で前処理し、

ICP 発光分光分析装置（ICP-OES）に導入し、ニッケル（231.604 nm）及び内標準（イッテルビウム（328.937 nm））のそれぞれの波長における指示値を測定し、内標準法を用いて分析試料中のニッケル濃度（Ni）を求める。なお、この試験法の性能は**備考 6** 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 A4 の水。

b） 硝酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c） 塩酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d） イッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルなイッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）、又はこれと同等な高純度イッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）。

e） 内標準用イッテルビウム標準液（Yb 10 μg/mL）(1)： イッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）の 1 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸（1+5）25 mL を加え、標線まで水を加える。

f） ニッケル標準液（Ni 1000 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルなニッケル標準液（Ni 1000 μg/mL）。

g） ニッケル標準液（Ni 100 μg/mL）(1)： ニッケル標準液（Ni 1000 μg/mL）を水で希釈し、ニッケル標準液（Ni 100 μg/mL）を調製する。

h） 検量線用ニッケル標準液（Ni 1 μg/mL～10 μg/mL）(1)**：** ニッケル標準液（Ni 100 μg/mL）の 1 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、塩酸（1+5）25 mL を加え、標線まで水を加える。

i） 検量線用ニッケル標準液（Ni 0.05 μg/mL～0.5 μg/mL）(1)**：** ニッケル標準液（Ni 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。

j） 検量線用空試験液(1)**：** **i**）の操作で使用した塩酸（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. イッテルビウム標準液（Yb 10 μg/mL）を調製する際に金標準液（Au 1000 μg/mL）1 mL を加えて混合した溶液（Yb 及び Au 各 10 μg/mL）を用いてもよい。

備考 2. ニッケル標準液（Ni 100 μg/mL）に換えて、混合標準液（XSTC-22、Al、B、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Sb、Si、Ti、V 及び Zn を各 100 μg/mL 含有、SPEX 社製）を用いて検量線用ニッケル標準液を調製することもできる。

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 ICP 発光分光分析装置。

b） **ガス**： 純度 99.5 %（体積分率）以上のアルゴンガス

（**4**） **試験操作**

（**4.1**） **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b） トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(2)。

c） 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(2)。

d） 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e） トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(3)分解する。

f） 時計皿をずらし(4)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。

g） 放冷後、塩酸（1+5）50 mL を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h） 放冷後、水で 200 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(5)。

注（**2**） 炭化及び灰化操作例： 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

（**3**） 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

（**4**） 時計皿を外してもかまわない。

（**5**） 試料溶液中のニッケル濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、塩酸（1+23）を用いて希釈する。なお、ICP-OES の測定において、マトリックスの干渉が大きい場合は 10 倍以上希釈すること。

備考 4. 有機物を含有しない肥料の場合には、（**4.1**）**b**）～**c**）の操作を実施しなくてもよい。

備考 5. （**4.1**）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。

（**4.2**） **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。

観測方向： 横方向

Ni 分析線波長： 231.604 nm

Yb 分析線波長： 328.937 nm

b） **検量線の作成**

1） 検量線用ニッケル標準液及び検量線用空試験液 10 mL を 20 mL 全量フラスコにとり、内標準液 1 mL を加えた後標線まで塩酸（1+23）を加える。調製した溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し(6)、ニッケルとイッテルビウムのそれぞれの分析線波長における指示値の比を読み取る。

2） ニッケル濃度と指示値の比で検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） **b**）**1**）と同様に操作して指示値の比を読み取る。

2） 検量線からニッケル濃度を求め、分析試料中のニッケル濃度（Ni）を算出する。

注（**6**） 検量線用ニッケル標準液あるいは検量線用空試験液と内標準液とを一定の体積比（10：1 等）で混合

して ICP-OES にオンラインで導入してもよい。

備考 6. 汚泥肥料(15 点)、化成肥料(4 点)、発酵鶏糞(1 点)、過りん酸石灰(1 点)、石灰窒素(1 点)、熔成りん肥(1 点)、けいそう土焼成粒(1 点)、バーミキュライト(1 点)を用いて本法の分析値(y_i: 6.1 mg/kg～256 mg/kg)とフレーム原子吸光法の分析値(x_i)を比較した結果、その相関係数(r)は 0.999 であった。

汚泥肥料及び化成肥料を用いた日を変えての繰り返し分析の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 に示す。また、この試験法の定量下限は 6 mg/kg 程度と推定された。

なお、これらの結果は、試料溶液と内標準溶液を体積比 10:1 で混合し、ICP-OES の観測方向が横方向かつシーケンシャル形分光器を使用した場合のものである。

表1　ニッケル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	(mg/kg)	s_r[3] (mg/kg)	RSD_r[4] (%)	$s_{I(T)}$[5] (mg/kg)	$RSD_{I(T)}$[6] (%)
汚泥肥料	5	36.4	0.5	1.4	0.8	2.2
化成肥料	5	97.6	1.6	1.6	5.8	5.9

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

参考文献

1) 青山恵介: ICP-OES を用いた肥料中の T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, Cd, Ni, Cr 及び Pb の分析法の開発 －8 成分一斉分析法－, 肥料研究報告, **17**, 60～74 (2024)

（5） ニッケル試験法フローシート 肥料中のニッケル試験法のフローシートを次に示す。

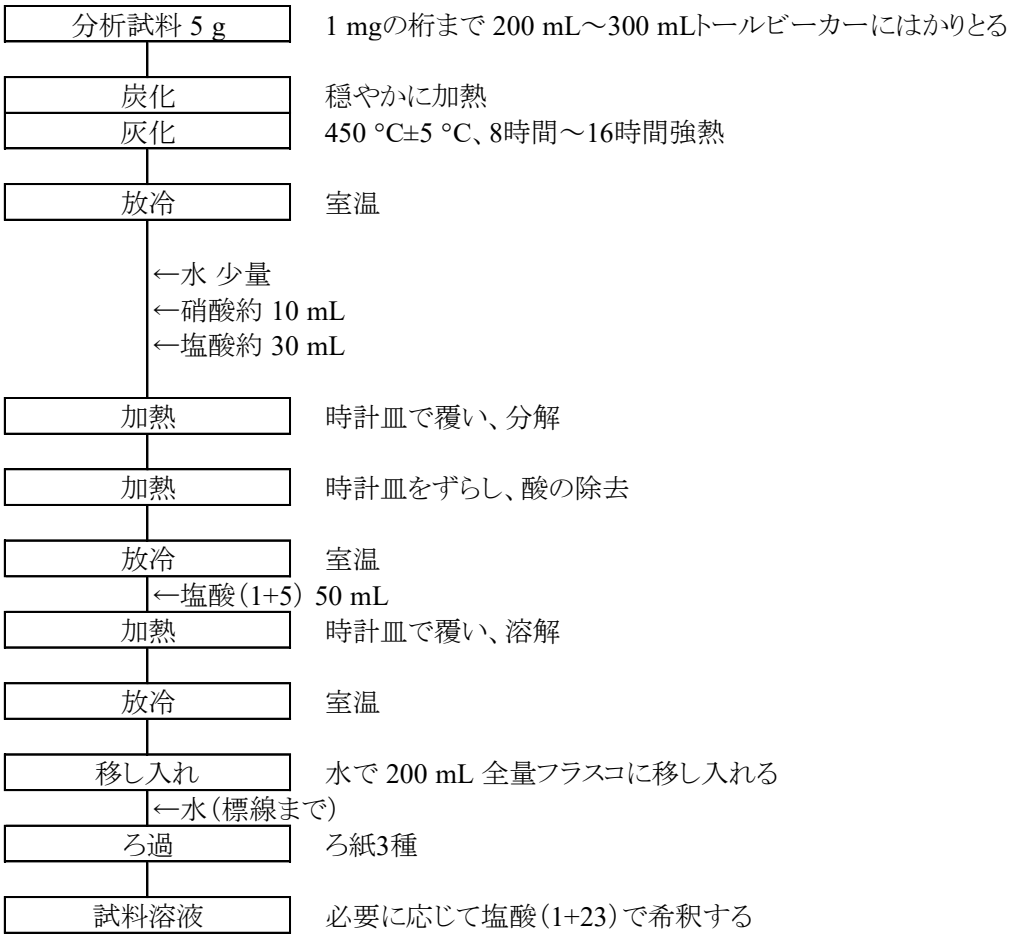


図1　肥料中のニッケル試験法のフローシート（抽出操作）

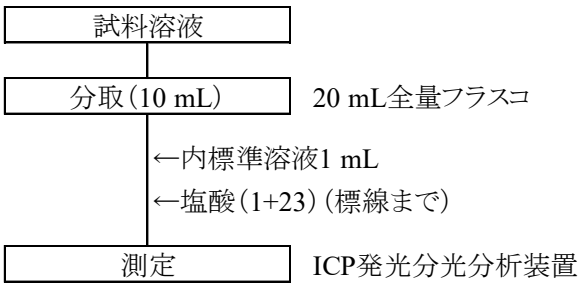


図2　肥料中のニッケル試験法のフローシート（測定操作）

5.5 クロム

5.5.a フレーム原子吸光法（有機物を含む肥料）

（1） 概要

この試験法は有機物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 5.5.a-2017 又は Cr.a-1 とする。

分析試料を灰化－王水分解で前処理した後、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。なお、この試験法の性能は**備考 5** 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） 硝酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c） 塩酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d） 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。

e） 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）。

f） 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）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。

g） 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 **f**）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） 電気炉： 450 °C±5 °C に調節できるもの。

c） ホットプレート又は砂浴： ホットプレートは表面温度 250 °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 250 °C 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 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(5)。

c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(5)。

d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸 30 mL を加える。

e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(6)分解する。

f) 時計皿をずらし(7)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。

g) 放冷後、塩酸(1+5)25 mL～50 mL(8)を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h) 放冷後、水で 100 mL～200 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。

i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b**)～**h**)の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(**5**) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(**6**) 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

(**7**) 時計皿を外してもかまわない。

(**8**) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、**h**)の操作で 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 2. (**4.1**)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。

(**4.2**) **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(9)

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フレーム(10)中に噴霧し、波長 357.9 nm 又は 359.3 nm (89)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 25 mL(11)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+23)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（**9**） 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。

（**10**） 少燃料のアセチレン－空気フレームを用いる。また、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。

（**11**） 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、分取量を少なくする。

備考 3. 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 4. c）**4**）の補正方法に換え、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 5. 工業汚泥肥料及び汚泥発酵肥料（5 点）を用いて回収試験を実施した結果、500 mg/kg 及び 50 mg/kg の濃度レベルでの回収率は 97.5 %～100.0 %及び 95.9 %～101.9 %であった。

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 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 1 mg/kg 程度と推定された。

表1 クロム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

試料の種類	試験室数[1)]	平均値[2)] (mg/kg)	RSD_r[3)] (%)	RSD_R[4)] (%)
下水汚泥肥料a	12(0)	33.6	5.3	15.6
下水汚泥肥料b	12(0)	26.3	4.9	18.7
汚泥発酵肥料a	11(1)	41.3	2.1	11.0
汚泥発酵肥料b	12(0)	30.2	5.5	13.8
汚泥発酵肥料c	12(0)	85.0	6.4	12.5

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×試料数（3））
3） 併行相対標準偏差
4） 室間相対標準偏差

参考文献

1） 榊原良成, 松﨑 学, 天野忠雄： 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 －分解方法の改良－, 肥料研究報告, **1**, 41~49 (2008)

2） 榊原良成, 松﨑 学： 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **1**, 50~59 (2008)

3） 榊原良成, 井上智江： 汚泥肥料中のクロム試験法の妥当性確認 －測定操作の評価－, 肥料研究報告, **2**, 130~136 (2009)

(5) クロム試験法フローシート 有機物を含む肥料中のクロム試験法のフローシートを次に示す。

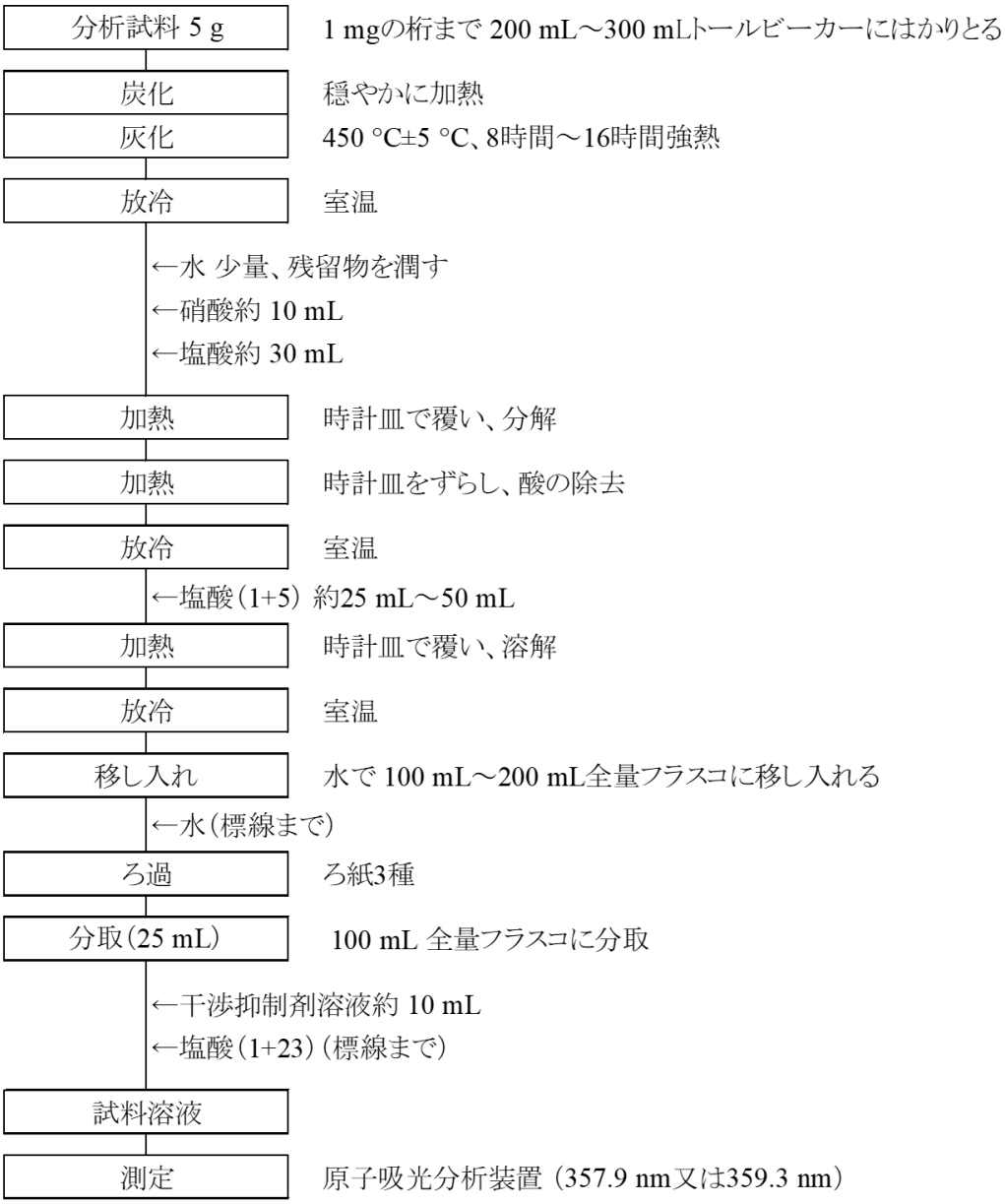


図　有機物を含む肥料中のクロム試験法フローシート

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		中間精度	
			s_r[3) (mg/kg)	RSD_r[4) (%)	$s_{I(T)}$[5) (mg/kg)	$RSD_{I(T)}$[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。

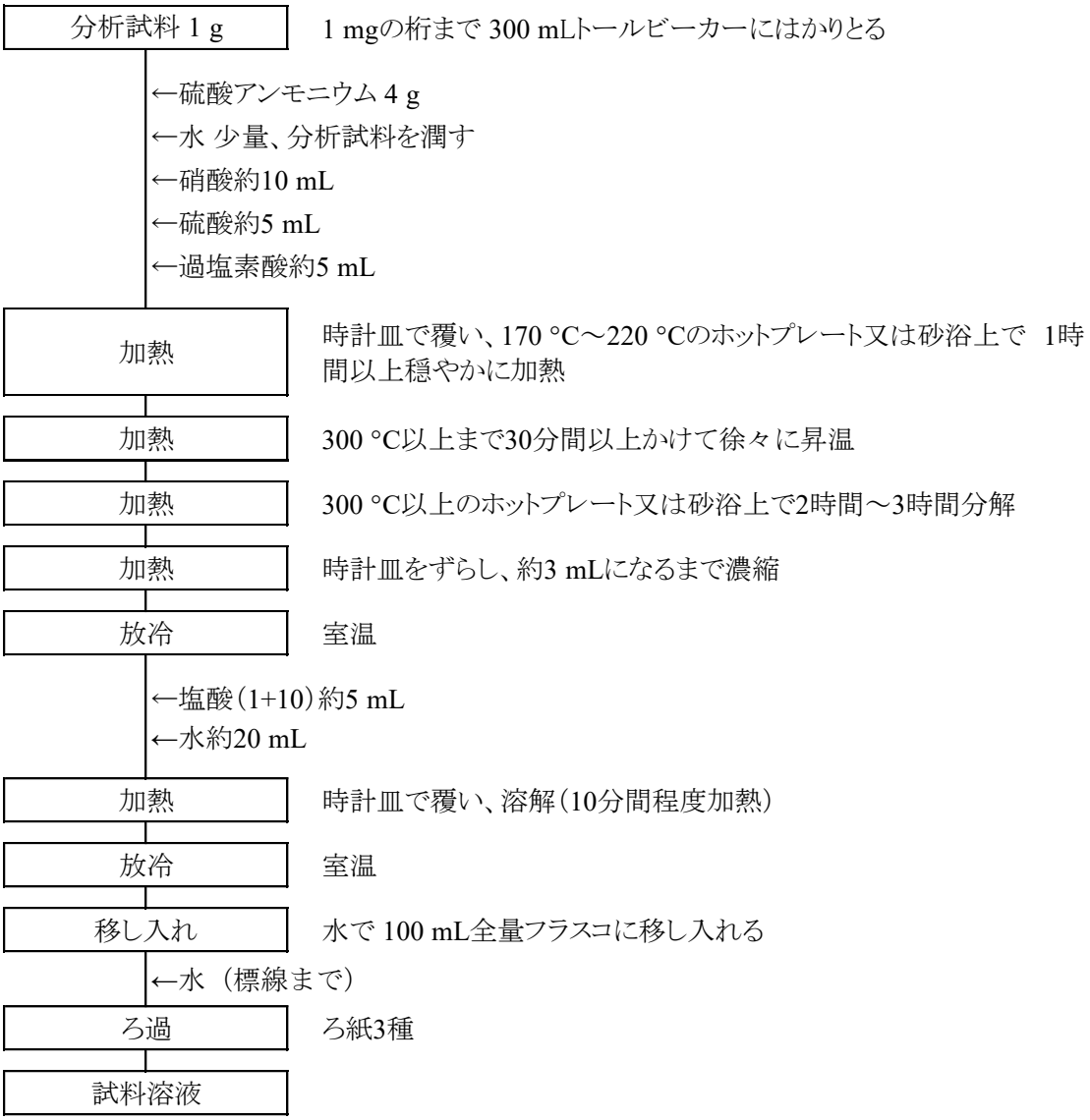


図1　熔融物、鉱さい等を主体とする肥料中のクロム試験法フローシート（抽出操作）

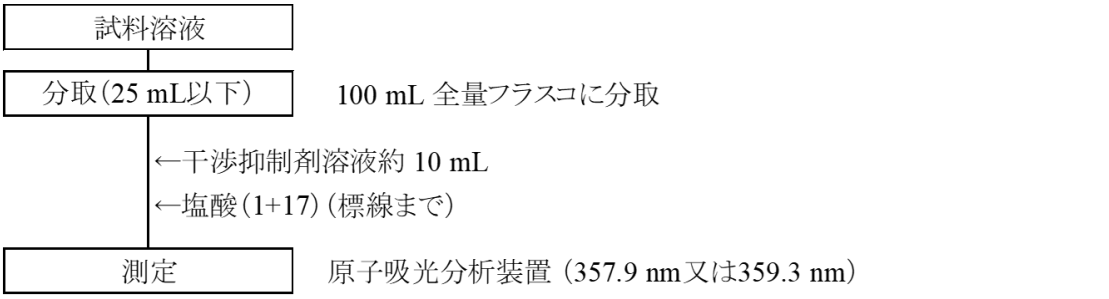


図2　熔融物、鉱さい等を主体とする肥料中のクロム試験法フローシート（測定操作）

5.5 クロム

5.5.c フレーム原子吸光法（有機物を含まない肥料）

（1） 概要

この試験法は有機物を含まない肥料（焼成汚泥肥料を含む）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.c-2017 又は Cr.c-1 とする。

なお、熔融物、鉱さい等を主原料とする肥料については加熱中に突沸する場合があるので注意し、突沸する肥料については **5.5.b** を適用する。

分析試料を硝酸－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。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） 硝酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c） 硫酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d） 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。

e） 塩酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

f） 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。

g） 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）。

h） 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。

i） 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。

j） 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 **h**）及び **i**）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、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b) 硝酸約 10 mL 及び硫酸約 5 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、一夜放置する。

c) 170 °C～220 °C のホットプレート又は砂浴上で穏やかに 30 分間以上加熱し、泡が生じなくなった後、ホットプレート又は砂浴の温度を 300 °C 以上[5]にして窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まるまで加熱する[6]。

d) 放冷後、過塩素酸約 5 mL を加える。

e) トールビーカーを時計皿で覆い、300 °C 以上のホットプレート又は砂浴上で 2 時間～3 時間加熱して分解する[7]。

f) 時計皿をずらし[8]、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて液量が 2 mL 以下になるまで濃縮する[9]。

g) 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、穏やかに加熱して溶かす。

h) 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。

i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b**)～**h**)の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(**5**) 突沸の激しい場合、徐々に温度を上げる。

(**6**) 過塩素酸による炭化物の酸化反応は極めて急激で爆発的に進行する。このため、危険のないように硝酸による炭化物の分解を十分に行ってから過塩素酸を添加する。

(**7**) 過塩素酸の白煙が発生したとき、溶液に黒褐色、褐色等の着色が認められる場合は直ちに加熱を止め、放冷後、硝酸を加え、再び加熱して残存する炭化物を分解する。

(**8**) 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。

(**9**) 乾固させると **g**)の操作でクロムが溶解しきれずに低値となることがある。

備考 2. (**4.1**)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。

備考 3. (**4.1**)**b**)の操作において分析試料が固結する場合は、必要に応じて予め少量の水で分析試料を潤す。

備考 4. 分析対象範囲が有機物を含まない肥料であることから、(**4.1**)**b**)の「一夜放置する」操作は実施しなくてもよい。

備考 5. (**4.1**)**g**)の操作では 10 分間程度の加熱を必要とする場合がある。

(**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 6. 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 7. **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 8. 真度の評価のため、肥料(27 点)を用いて本法の測定値(y_i:52 mg/kg～4052 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 $y=-0.405+0.994x$ 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、混合りん酸肥料、化成肥料及び鉱さいけい酸質肥料各 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、焼成汚泥肥料を用い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。

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] (%)
混合りん酸肥料	5	3966	96	2.4	107	2.7
化成肥料	5	542	6.1	1.1	8.6	1.6
鉱さいけい酸質肥料	5	288	7.0	2.4	12.7	4.4

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の成績及び解析結果

試料の種類	試験室数[1]	平均値[2] (mg/kg)	RSD_r[3] (%)	RSD_R[4] (%)
焼成汚泥肥料1	10(1)	107	5.0	9.7
焼成汚泥肥料2	9(2)	136	3.4	3.6
焼成汚泥肥料3	9(2)	182	1.1	2.6
焼成汚泥肥料4	9(2)	213	1.1	3.9
焼成汚泥肥料5	9(2)	117	1.8	4.0

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） 併行相対標準偏差
4） 室間相対標準偏差

参考文献

1） 顯谷久典, 竹葉佳己, 廣井利明： 焼成汚泥肥料中のクロム測定　－ひ素測定の分解法の適用－, 肥料研究報告, **4**, 23~29 (2011)

2） 顯谷久典, 木村康晴, 竹葉佳己： 焼成汚泥肥料中のクロム測定　－共同試験成績－, 肥料研究報告, **5**, 41~47 (2012)

3） 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)

（5） **クロム試験法フローシート** 焼成汚泥肥料及び有機物を含まない肥料中のクロム試験法のフローシートを次に示す。ただし、突沸する肥料は適用範囲から除外する。

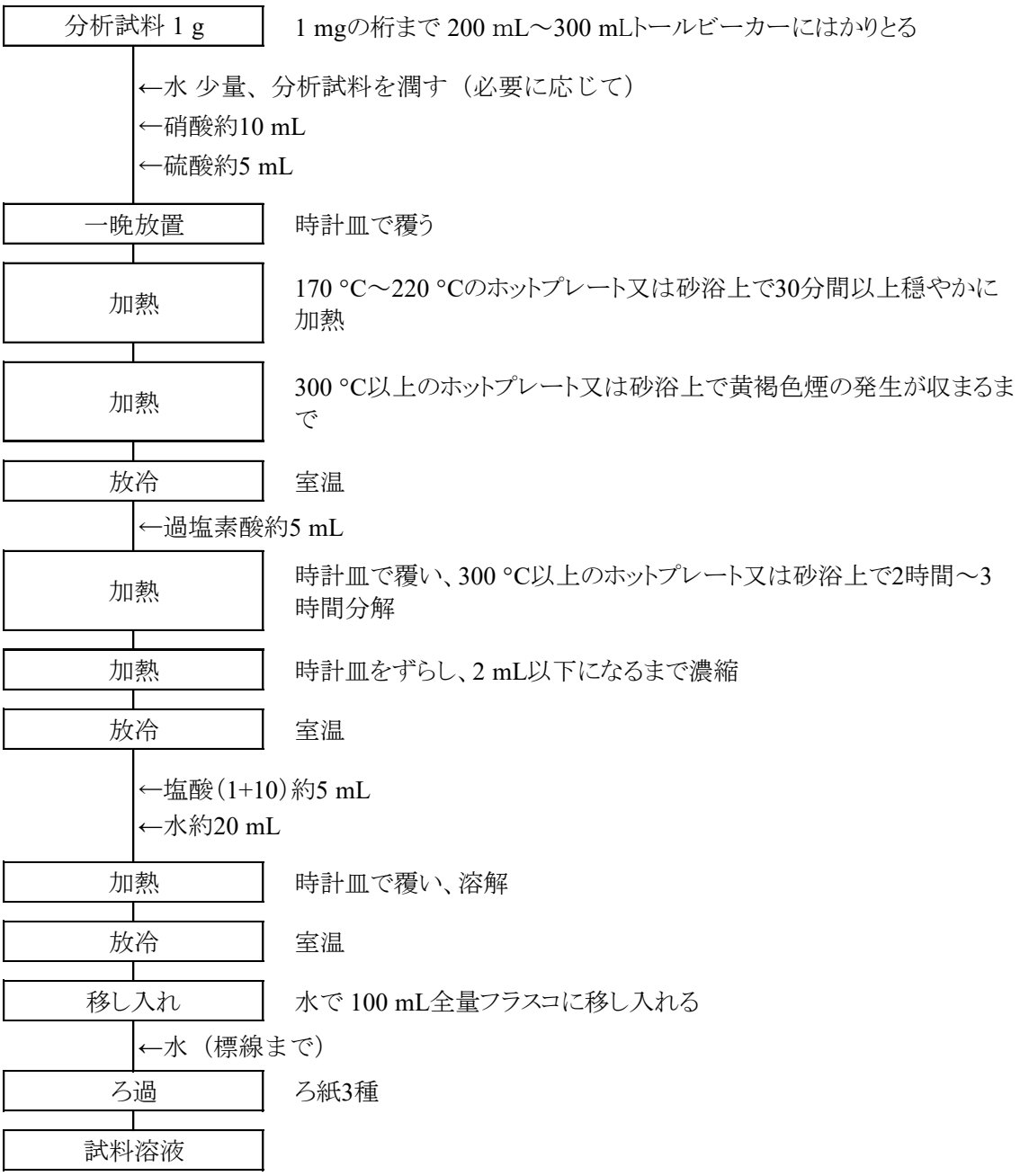


図1　焼成汚泥肥料及び有機物を含まない肥料中のクロム試験法フローシート（抽出操作）
（突沸する肥料は適用除外）

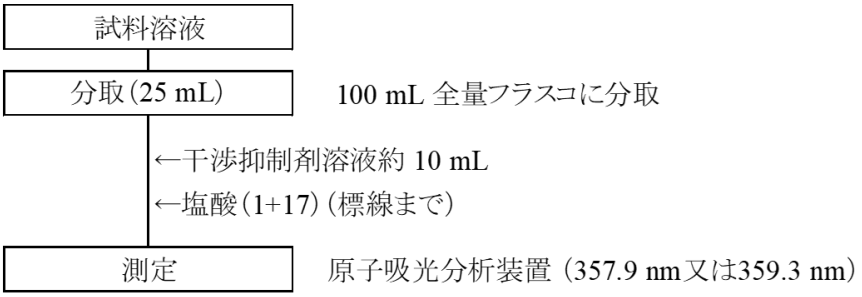


図2　焼成汚泥肥料及び有機物を含まない肥料中のクロム試験法フローシート（測定操作）
（突沸する肥料は適用除外）

5.5 クロム

5.5.d ICP 発光分光分析法（標準添加法）

（1） 概要

この試験法は汚泥肥料等（焼成汚泥肥料を除く）に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.5.d-2017 又は Cr.d-1 とする。

分析試料を灰化－王水分解で前処理した後、ICP 発光分光分析装置（ICP-OES）に導入し、クロムによる発光を波長 205.552 nm で測定し、分析試料中のクロム（Cr）を求める。なお、この試験法の性能は**備考 7** 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） **硝酸**： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c） **塩酸**： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d） **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）。

e） **クロム標準液（Cr 2.5 μg/mL）**(1) (2)： クロム標準液（Cr 100 μg/mL）一定量を塩酸（1+23）で希釈し、クロム標準液（Cr 2.5 μg/mL）を調製する。

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。

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。

備考 2. 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） 電気炉： 450 °C±5 °C に調節できるもの。

c） ホットプレート又は砂浴： ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

（4） 試験操作

（4.1） 抽出 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b） トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(3)。

c） 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(3)。

d） 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e） トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(4)分解する。

f） 時計皿をずらし(5)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。

g） 放冷後、塩酸（1+5）25 mL～50 mL[6]を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h） 放冷後、水で 100 mL～200 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。

i） 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b**）～**h**）の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注（**3**） 炭化及び灰化操作例： 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

（**4**） 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

（**5**） 時計皿を外してもかまわない。

（**6**） 試料溶液の塩酸濃度が塩酸（1+23）となるように塩酸（1+5）を加える。例えば、**h**）の操作で 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸（1+5）約 25 mL を加えることとなる。

備考 3. 有機物を含有しない肥料の場合には、（**4.1**）**b**）～**c**）の操作を実施しなくてもよい。

備考 4. （**4.1**）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。

（**4.2**） **測定** 測定（標準添加法）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： 205.552 nm

b） **検量線の作成及び試料の測定**

1） 試料溶液 5 mL をそれぞれ 3 個の 10 mL 全量フラスコにとる。

2） クロム標準液（2.5 μg/mL）2 mL 及び 4 mL を **1**）の全量フラスコに加え、更に塩酸（1+23）を標線まで加えて標準添加法の試料溶液とする。

3） **1**）の残りの全量フラスコに、塩酸（1+23）を標線まで加えて標準液無添加の試料溶液とする。

4） 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液を誘導プラズマ中に噴霧し、波長 205.552 nm の指示値を読み取る。

5） 空試験溶液 5 mL を 10 mL 全量フラスコにとり、**3**）～**4**）と同様に操作して指示値を読み取り、各試料溶液で得たの指示値を補正する。

6） 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液について、添加したクロム濃度と補正した指示値との検量線を作成する。

7） 検量線の切片からクロム量を求め、分析試料中のクロム（Cr）を算出する。

備考 5. **b**）**5**）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 6. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、**4.9.1.b 備考 6** を参照のこと。

備考 7. 真度の評価のため、汚泥肥料（49 点）を用いて ICP 発光分光分析法の測定値（x_i： 12.9 mg/kg～193 mg/kg）及びフレーム原子吸光法の測定値（y_i）を比較した結果、回帰式は $y=1.74+0.971x$ であり、その相関係数（r）は 0.991 であった。下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、混合汚泥肥料及び汚

泥発酵肥料各 1 点について、3 点併行で測定して得られた併行精度は、相対標準偏差で 0.9 %～2.5 %である。

なお、この試験法の定量下限は 4 mg/kg 程度と推定された。

参考文献

1） 惠智正宏, 井上智江, 田淵 恵, 野村哲也： 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 銅及び亜鉛の同時測定 －ICP 発光分光分析装置の適用－, 肥料研究報告, **4**, 30~35 (2011)

（**5**） **クロム試験法フローシート** 肥料中のクロム試験法のフローシートを次に示す。

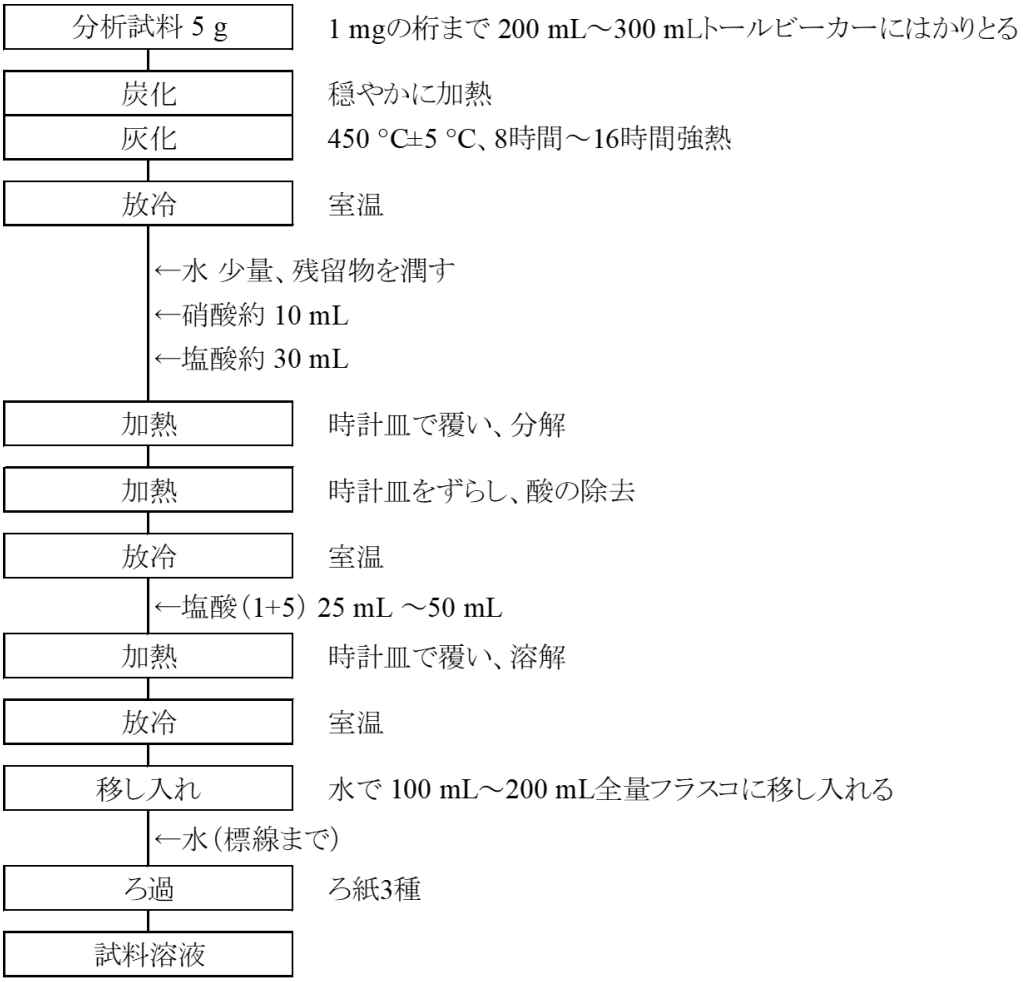


図1　汚泥肥料等中のクロム試験法フローシート（抽出操作）

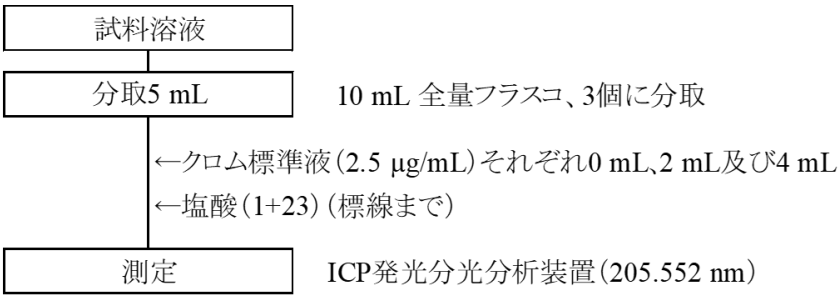


図2　汚泥肥料等中のクロム試験法フローシート（測定操作）

5.5 クロム

5.5.e ICP 質量分析法（有機物を含む肥料）

（1） 概要

この試験法は有機物を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.5.e-2021 又は Cr.e-2 とする。

分析試料に硝酸－過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱分解し、ICP 質量分析計（ICP-MS）に導入し、クロム及び内標準元素（スカンジウム）のそれぞれの質量/電荷数（*m*/*z*）における指示値を測定し、クロムの指示値と内標準元素の指示値との比を求め、分析試料中のクロム（Cr）を求める。なお、この試験法の性能は**備考 7** 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 A4 の水。

b） 硝酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c） 硝酸： 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬又は同等の品質の試薬。

d） 過酸化水素： JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

e） スカンジウム標準液（Sc 1000 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルなスカンジウム標準液（Sc 1000 μg/mL）。

f） スカンジウム標準液（Sc 25 μg/mL）(1)(2)(3)： スカンジウム標準液（Sc 1000 μg/mL）の一定量を硝酸（1+19）で希釈し、スカンジウム標準液（Sc 25 μg/mL）を調製する。

g） スカンジウム標準液（Sc 500 ng/mL）(1)(3)： スカンジウム標準液（Sc 25 μg/mL）の一定量を硝酸（1+19）で希釈し、スカンジウム標準液（Sc 500 ng/mL）を調製する。

h） クロム標準液（Cr 1000 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液（Cr 1000 μg/mL）。

i） クロム標準液（Cr 1000 ng/mL）(1)(2)(3)： クロム標準液（Cr 1000 μg/mL）の一定量を硝酸（1+19）で希釈し、クロム標準液（Cr 1000 ng/mL）を調製する。

j） 検量線用クロム標準液（Cr 20 ng/mL～100 ng/mL）(1)(3)： クロム標準液（Cr 1000 ng/mL）の 2 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで硝酸（1+19）を加える。

k） 検量線用クロム標準液（Cr 1 ng/mL～10 ng/mL）(1)(3)： クロム標準液（Cr 100 ng/mL）の 1 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで硝酸（1+19）を加える。

l） 検量線用空試験液(1)(3)： **f**）、**g**）、**i**）、**j**）及び **k**）の操作で使用した硝酸（1+19）。

注（1） 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

（**2**） 冷暗所で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

（**3**） 調製・保存する場合は、クロムを含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. （**2**）のスカンジウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなスカンジウム標準液（Sc 100 μg/mL 又は 10 000 μg/mL）を用いて調製することもできる。

備考 2. （**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 100 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。

備考 3. ICP-MS の測定において試料溶液又は検量線用標準液と内標準液を同時に導入しない場合は、**j**）、

k）及び **l**）の操作において各溶液を調製する際、その溶液の容量の 1/10 容量のスカンジウム標準液（Sc 500 ng/mL）を加える。

備考 4. ICP-MS の検出方法としてパルス検出方式及びアナログ検出方式がある。それらを組み合わせた検出方式の機種があるが、その切り替えにおいて測定値に影響がある場合、一方の検出方式で測定できるように適宜標準液と内標準液の濃度を変更してもよい。

（**3**） **装置** 装置は、次のとおりとする。

a） **ICP 質量分析計**： JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析計であり、コリジョン・リアクションセルを付属したもの。

1） **ガス**： JIS K 1105 に規定する純度 99.995 %以上のアルゴンガス

b） **圧力容器分解装置**： 分解容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うことができ次の要件を満たすもの。

1） **分解装置本体**： マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで分解容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。

2） **排気システム**： 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。

3） **分解容器**： 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。

c） **遠心分離機**： 約 1700×*g* で遠心分離可能なもの。

（**4**） **試験操作**

（**4.1**） **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

（**4.1.1**） **液状の汚泥肥料**

a） 分析試料 20 g(4)を 10 mg の桁まではかりとり、分解容器に入れる。

b） 硝酸 2.5 mL、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。

c） 分解容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する。

d） 180 °C～220 °C で 10 分間以上加圧・強熱(5)して分解する(6)。

e） 放冷後、水で 50 mL 全量フラスコ(7)に移し入れる。

f） 標線まで水を加え、50 mL 共栓遠心沈殿管(7)に 50 mL 程度とる。

g） 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(8)、上澄み液を試料溶液とする。

h） 空試験として、別の分解容器を用いて **b**）～**g**）の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

（**4.1.2**） **液状の汚泥肥料以外の有機物を含む肥料**

a） 分析試料 0.2 g を 1 mg の桁まではかりとり、分解容器に入れる。

b） 硝酸 10 mL、過酸化水素 1 mL を徐々に加える。

c） 分解容器を密閉し分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する。

d） 180 °C～220 °C 程度で 10 分間以上加圧・強熱(5)して分解する(6)。

e） 放冷後、水で 50 mL 全量フラスコ(7)に移し入れる。

f） 標線まで水を加え、50 mL 共栓遠心沈殿管(7)に 50 mL 程度とる。

g） 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(8)、上澄み液を試料溶液とする。

h） 空試験として、別の分解容器を用いて **b**）～**g**）の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注（**4**） 水分含有量から換算して分析試料採取量 20 g 中の固形分含有量は 0.5 g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らすこととする。

（**5**） マイクロ波分解装置条件設定例は表 1 のとおり。

表1　マイクロ波分解装置条件設定例

時間（min）	温度（℃）	出力（W）
0	-	0
20	200(昇温)	1400
10	200	1400
40	室温	0

（**6**） 着色した沈殿物など有機物の残存が認められる場合は硝酸 2 mL、過酸化水素 1 mL を加え、（**4.1**）**c**）～**d**）の操作を繰返す。

（**7**） ポリプロピレン製等の容器で測定に影響しないもの。

（**8**） 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

備考 5. （**4.1**）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。

（**4.2**） **測定** 測定（内標準法）は、JIS K 0133 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 質量分析計の操作方法による。

a） **ICP 質量分析計の測定条件** ICP 質量分析計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

クロム： 質量/電荷数（*m*/*z*）： 52

スカンジウム：質量/電荷数（*m*/*z*）： 45

コリジョンセル： He-KED（運動エネルギー弁別）モード

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スカンジウム標準液（Sc 500 ng/mL）と共に誘導結合プラズマ中に噴霧し(9)、測定対象元素と内標準元素のそれぞれの質量/電荷数における指示値の比を読み取る。

2） 測定対象元素の濃度と指示値の比との検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） 試料溶液 2.5 mL 以下を 50 mL 全量フラスコ(7)にとり、硝酸（1+19）となるように硝酸を加え、標線まで水を加える(10)。

2） **b**）**1**）と同様に操作して指示値の比を読み取る。

3） 空試験溶液を **1**）～**2**）と同様に操作し、測定溶液について得た指示値の比を補正する。

4） 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(9) 検量線用標準液または検量線用空試験液の容量の 1/10 容量の内標準液を同時に導入する。

注(10) 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、試料溶液の採取量を小さくするか、硝酸(1+19)で希釈する。

備考 6. **c)4)**の補正方法に換え、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 7. 真度の評価のため、混合堆肥複合肥料及び液状の汚泥発酵肥料を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、クロム(Cr)として 10 mg/kg～500 mg/kg の濃度レベルでの平均回収率は 93.9 %～103 %であった。

汚泥肥料(15 点)を用いて ICP-MS の測定値(x_i: 4.43 mg/kg～428 mg/kg)及びフレーム原子吸光法の測定値(y_i)を比較した結果、回帰式は$y=5.1849+0.98x$であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。同様に化成肥料(5 点)、成形複合肥料(2 点)、混合堆肥複合肥料(6 点)を用いて ICP 質量分析法の測定値(y_i: 16.0 mg/kg～499 mg/kg)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 $y=15.028+1.0014x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。

2 種類のし尿汚泥肥料及び化成肥料を用いた繰り返し分析の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 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、液状の汚泥肥料で 0.04 mg/kg 程度、それ以外の肥料で 4 mg/kg 程度と推定された。

表2　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] (%)
し尿汚泥肥料 1	5	16.8	0.6	3.6	0.8	4.5
し尿汚泥肥料 2	5	451	4.8	1.1	12.2	2.7
化成肥料 1	5	58.0	1.9	3.3	3.0	5.2
化成肥料 2	5	556	3.9	0.7	8.2	1.5

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

備考 8. ICP−MS では多元素同時測定が可能である。その場合は、附属書 C2 表 1 を参考に標準液等を調製し、(**4.2**)**b**)～**c**)と同様に操作し、分析試料中の各元素濃度を算出する。

なお、標準液と内標準液の濃度は、**備考 4** により、適宜変更してもよい。

参考文献

1) 八木寿治: ICP 質量分析計(ICP-MS)及び還元気化原子吸光光度計(CV-AAS)による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, **8**, 26~37 (2015)

2) 八木寿治, 佐久間健太, 橋本良美: ICP-MS による汚泥肥料中の重金属の測定, 肥料研究報告, **9**, 21~32 (2016)

3） 坂井田里子, 大島舞弓, 青山恵介, 白井裕治： ICP-MS 法による肥料中の有害成分の測定, 肥料研究報告, **12**, 52~68 (2019)
4） 山西正将, 沼嵜佳奈子, 白井裕治： ICP-MS を用いた肥料中のひ素等の分析法の開発, 肥料研究報告, **14**, 53~69 (2021)

（**5**） **クロム試験法フローシート** 液状汚泥肥料中のクロム試験法のフローシートを次に示す。

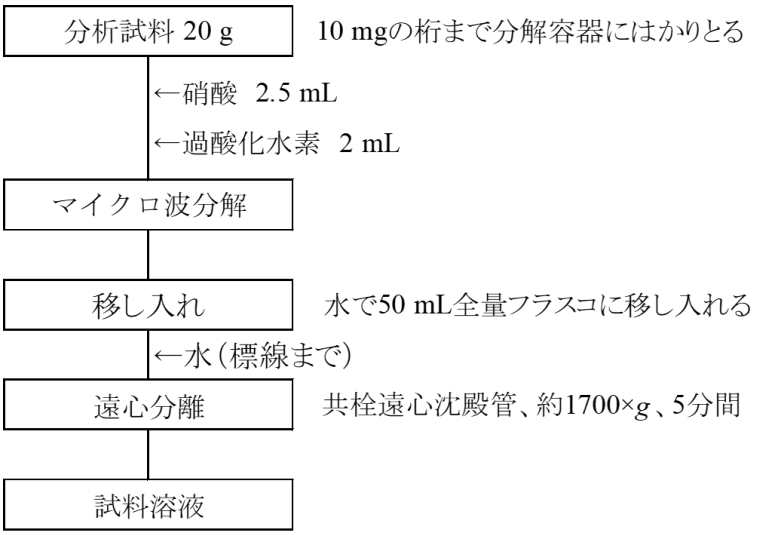


図1 液状の汚泥肥料中のクロム試験法フローシート（抽出操作）

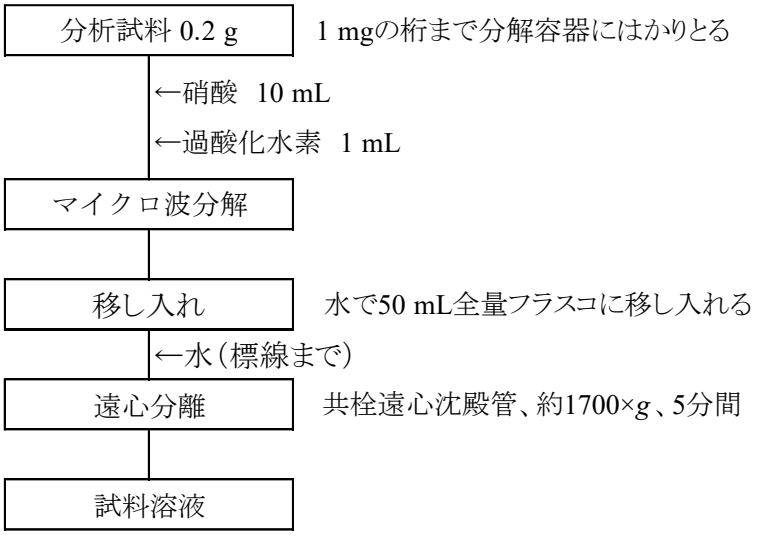


図2 液状の汚泥肥料以外の有機物を含む肥料中のクロム試験法フローシート（抽出操作）

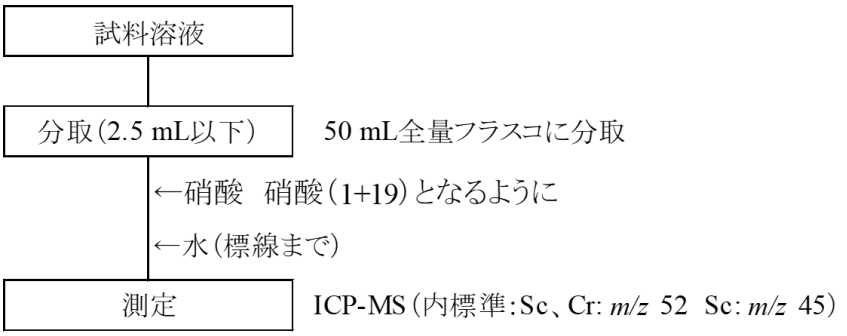


図3　有機物を含む肥料中のクロム試験法フローシート（測定操作）

5.5 クロム

5.5.f（欠番）

5.5 クロム

5.5.g ICP 発光分光分析法（内標準法）（有機物を含む肥料）

（1） 概要

この試験法は有機物を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.5.g -2024 又は Cr.g-1 とする。

分析試料を灰化－王水分解で前処理し、ICP 発光分光分析装置（ICP-OES）に導入し、クロム（205.552 nm）及び内標準（イッテルビウム（328.937 nm））のそれぞれの波長における指示値を測定し、内標準法を用いて分析試料中のクロム濃度（Cr）を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5** 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 A4 の水。

b） 硝酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c） 塩酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d） イッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルなイッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）、又はこれと同等な高純度イッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）。

e） 内標準用イッテルビウム標準液（Yb 10 μg/mL）(1)： イッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）の 1 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） クロム標準液（Cr 1000 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルなクロム標準液（Cr 1000 μg/mL）。

g） クロム標準液（Cr 100 μg/mL）(1)： クロム標準液（Cr 1000 μg/mL）を水で希釈し、クロム標準液（Cr 100 μg/mL）を調製する。

h） 検量線用クロム標準液（Cr 1 μg/mL～10 μg/mL）(1)**：** クロム標準液（Cr 100 μg/mL）の 1 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、塩酸（1+5）25 mL を加え、標線まで水を加える。

i） 検量線用クロム標準液（Cr 0.05 μg/mL～0.5 μg/mL）(1)**：** クロム標準液（Cr 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。

j） 検量線用空試験液(1)**：** **i**）の操作で使用した塩酸（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. イッテルビウム標準液（Yb 10 μg/mL）を調製する際に金標準液（Au 1000 μg/mL）1 mL を加えて混合した溶液（Yb 及び Au 各 10 μg/mL）を用いてもよい。

備考 2. クロム標準液（Cr 100 μg/mL）に換えて、混合標準液（XSTC-22、Al、B、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Sb、Si、Ti、V 及び Zn を各 100 μg/mL 含有、SPEX 社製）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。

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 ICP 発光分光分析装置。

b） ガス： 純度 99.5 %（体積分率）以上のアルゴンガス

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(2)。

c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(2)。

d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(3)分解する。

f) 時計皿をずらし(4)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。

g) 放冷後、塩酸(1+5)50 mL を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h) 放冷後、水で 200 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(5)。

注(2) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(3) 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

(4) 時計皿を外してもかまわない。

(5) 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、塩酸(1+23)を用いて希釈する。なお、ICP-OES の測定において、マトリックスの干渉が大きい場合は 10 倍以上希釈すること。

備考 4. (**4.1**)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。

(4.2) 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。

観測方向: 横方向

Cr 分析線波長: 205.552 nm

Yb 分析線波長: 328.937 nm

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 10 mL を 20 mL 全量フラスコにとり、内標準液 1 mL を加えた後標線まで塩酸(1+23)を加える。調製した溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し(6)、クロムとイッテルビウムのそれぞれの分析線波長における指示値の比を読み取る。

2) クロム濃度と指示値の比で検量線を作成する。

c) 試料の測定

1) **b)1)**と同様に操作して指示値の比を読み取る。

2) 検量線からクロム濃度を求め、分析試料中のクロム濃度(Cr)を算出する。

注(6) 検量線用クロム標準液あるいは検量線用空試験液と内標準液とを一定の体積比(10:1 等)で混合して ICP-OES にオンラインで導入してもよい。

備考 5. 汚泥肥料(15 点)、化成肥料(4 点)、魚かす(1 点)、過りん酸石灰(1 点)、鉱さいけい酸質肥料(1 点)、石灰窒素(1 点)、熔成りん肥(1 点)、けいそう土焼成粒(1 点)、パーライト(1 点)、ゼオライト(1 点)、バーミキュライト(1 点)、木炭(1 点)を用いて本法の分析値(y_i: 7.4 mg/kg～472 mg/kg)とフレーム原子吸光法の分析値(x_i)を比較した結果、その相関係数(r)は 0.999 であった。

汚泥肥料及び化成肥料を用いた日を変えての繰り返し分析の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 に示す。また、この試験法の定量下限は 5 mg/kg 程度と推定された。

なお、これらの結果は、試料溶液と内標準溶液を体積比 10:1 で混合し、ICP-OES の観測方向が横方向かつシーケンシャル形分光器を使用した場合のものである。

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 T[1)]	平均値[2)] (mg/kg)	併行精度		中間精度	
			s_r[3)] (mg/kg)	RSD_r[4)] (%)	$s_{I(T)}$[5)] (mg/kg)	$RSD_{I(T)}$[6)] (%)
汚泥肥料	5	71.4	1.2	1.7	2.2	3.1
化成肥料	5	270	3.7	1.4	7.4	2.7

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

参考文献

1) 青山恵介: ICP-OES を用いた肥料中の T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, Cd, Ni, Cr 及び Pb の分析法の開発 －8 成分一斉分析法－, 肥料研究報告, **17**, 60～74 (2024)

（5） **クロム試験法フローシート** 肥料中のクロム試験法のフローシートを次に示す。

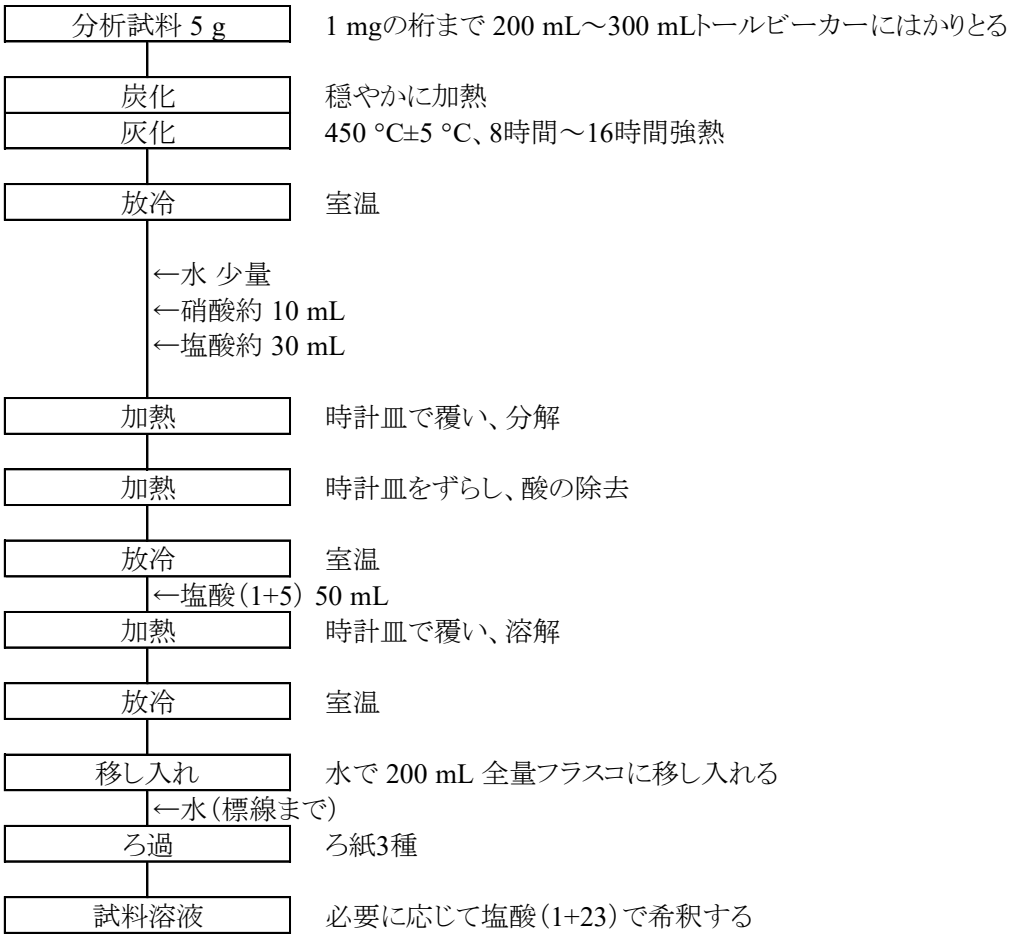


図1　有機物を含む肥料中のクロム試験法のフローシート（抽出操作）

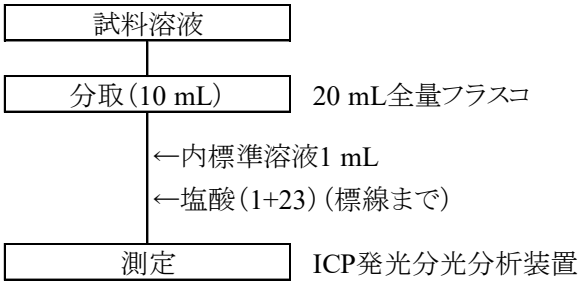


図2　有機物を含む肥料中のクロム試験法のフローシート（測定操作）

5.6 鉛

5.6.a フレーム原子吸光法

(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 B であり、その記号は 5.6.a-2017 又は Pb.a-1 とする。

分析試料を灰化－王水分解で前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、鉛による原子吸光を波長 217.0 nm 又は 283.3 nm で測定し、分析試料中の鉛(Pb)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5** 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) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d) 鉛標準液(Pb 100 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液(Pb 100 μg/mL)。

e) 検量線用鉛標準液(Pb 0.5 μg/mL～5 μg/mL)[(1)(2)]: 鉛標準液(Pb 100 μg/mL)の 2.5 mL～25 mL を 500 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) 検量線用空試験液[(1)(2)]: **e)**の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(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。

備考 1. (2)の鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液(Pb 1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL)を用いて検量線用鉛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[(3)]機能を有するもの。

1) 光源部: 鉛中空陰極ランプ(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) 電気炉: 450 °C±5 °C に調節できるもの。

c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °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 250 °C にできるようにしたもの。

注(3) 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 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(4)。

c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(4)。

d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(5)分解する。

f) 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乾固近くまで濃縮する。

g) 放冷後、塩酸(1+5)25 mL～50 mL(7)を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h) 放冷後、水で 100 mL～200 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。

i) 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b)**～**h)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(4) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(5) 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

(6) 時計皿を外してもかまわない。

(7) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、**h)** の操作で 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 2. 有機物を含有しない肥料の場合には、**(4.1) b)**～**c)** の操作を実施しなくてもよい。

備考 3. **(4.1)** 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。

(4.2) 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: 217.0 nm 又は 283.3 nm

b) 検量線の作成

1) 検量線用鉛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 217.0 nm 又は 283.3 nm の指示値を読み取る。

2) 検量線用鉛標準液及び検量線用空試験液の鉛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(8)を **b) 1)** と同様に操作して指示値を読み取る。

2) 空試験溶液を **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。

3) 検量線から鉛量を求め、分析試料中の鉛(Pb)を算出する。

注(8) 試料溶液中の鉛濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、一定量を塩酸(1+23)で希釈する。

備考 4. **c**)**2**)の補正方法に換えて、空試験における鉛量を求めて分析試料中の鉛(Pb)を補正してもよい。

備考 5. 工業汚泥肥料及び汚泥発酵肥料(5 点)を用いて回収試験を実施した結果、100 mg/kg 及び 10 mg/kg の濃度レベルでの回収率は 99.1 %～100.6 %及び 97.5 %～99.6 %であった。

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 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 1 mg/kg 程度と推定された。

表1　鉛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

試料の種類	試験室数[1)]	平均値[2)] (mg/kg)	RSD_r[3)] (%)	RSD_R[4)] (%)
下水汚泥肥料a	10(2)	25.2	4.6	3.9
下水汚泥肥料b	11(1)	29.4	3.7	4.3
汚泥発酵肥料a	10(2)	18.6	3.2	5.0
汚泥発酵肥料b	10(2)	22.2	1.8	7.0
汚泥発酵肥料c	11(1)	86.8	1.3	4.0

1)　有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)　　3)　併行相対標準偏差

2)　平均値(n=有効試験室数×試料数(2))　　4)　室間相対標準偏差

参考文献

1)　榊原良成, 松﨑 学, 天野忠雄:　汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定　－分解方法の改良－, 肥料研究報告, **1**, 41~49 (2008)

2)　榊原良成, 松﨑 学:　汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル及びクロムの測定　－共同試験成績－, 肥料研究報告, **1**, 50~59 (2008)

3)　顯谷久典, 竹葉佳己:　焼成汚泥肥料中のカドミウム、鉛、ニッケル及びクロム測定　－無機質肥料の分解法の適用－, 肥料研究報告, **3**, 30~42 (2010)

(5) 鉛試験法フローシート 肥料中の鉛試験法のフローシートを次に示す。

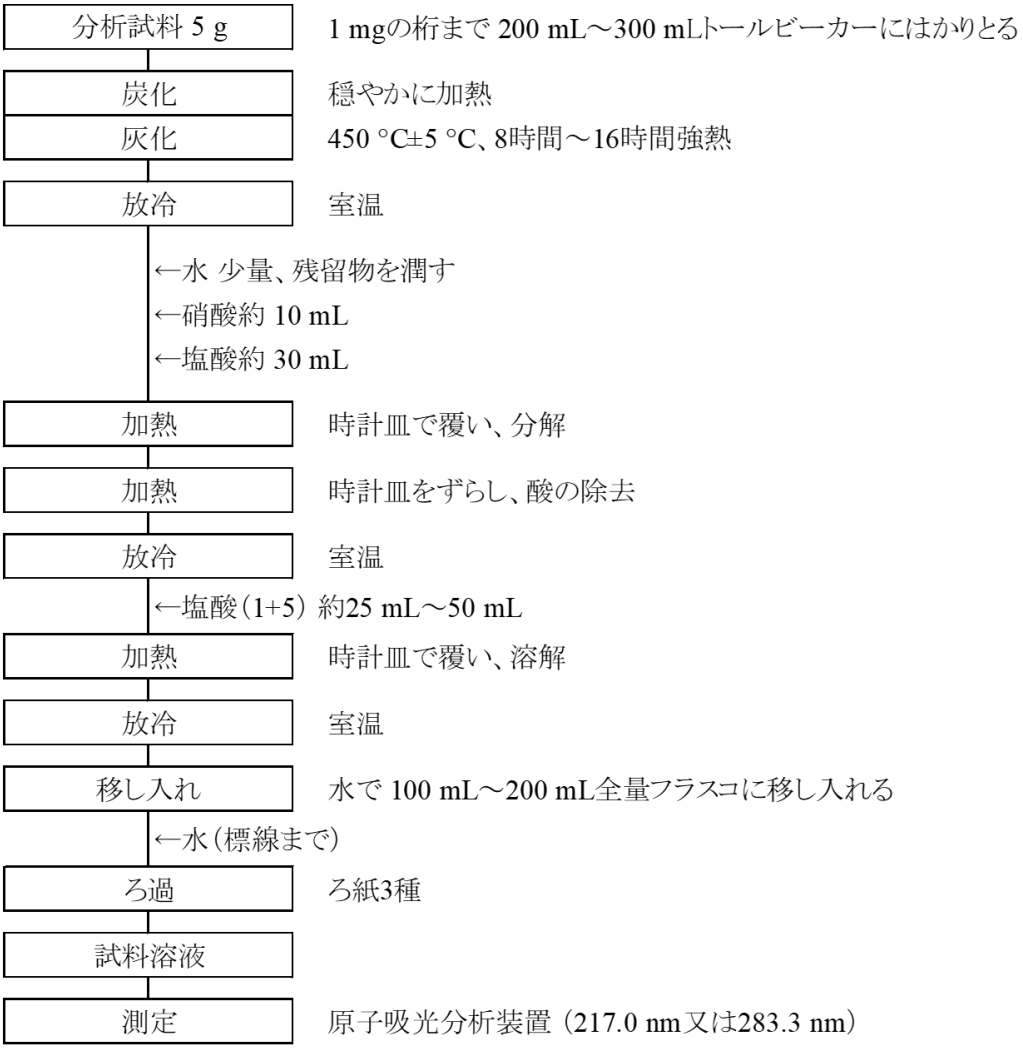


図　肥料中の鉛試験法フローシート

5.6 鉛

5.6.b ICP 発光分光分析法（標準添加法）

（1） 概要

この試験法は汚泥肥料等に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.6.b-2017 又は Pb.b-1 とする。

分析試料を灰化－王水分解で前処理した後、ICP 発光分光分析装置（ICP-OES）に導入し、鉛による発光を波長 220.351 nm で測定し、分析試料中の鉛（Pb）を求める。なお、この試験法の性能は**備考 7** 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） 硝酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c） 塩酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d） 鉛標準液（Pb 100 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液（Pb 100 μg/mL）。

e） 鉛標準液（Pb 2.5 μg/mL）(1) (2)： 鉛標準液（Pb 100 μg/mL）一定量を塩酸（1+23）で希釈し、鉛標準液（Pb 2.5 μg/mL）を調製する。

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。

備考 1. （2）の鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液（Pb 1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL）を用いて検量線用鉛標準液を調製することもできる。

備考 2. 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） 電気炉： 450 °C±5 °C に調節できるもの。

c） ホットプレート又は砂浴： ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

（4） 試験操作

（4.1） 抽出 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b） トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(3)。

c） 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(3)。

d） 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e） トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(4)分解する。

f） 時計皿をずらし(5)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。

g） 放冷後、塩酸（1+5）25 mL～50 mL[6]を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h） 放冷後、水で 100 mL～200 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。

i） 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b**）～**h**）の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注（**3**） 炭化及び灰化操作例： 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

（**4**） 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

（**5**） 時計皿を外してもかまわない。

（**6**） 試料溶液の塩酸濃度が塩酸（1+23）となるように塩酸（1+5）を加える。例えば、**h**）の操作で 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸（1+5）約 25 mL を加えることとなる。

備考 3. 有機物を含有しない肥料の場合には、（**4.1**）**b**）～**c**）の操作を実施しなくてもよい。

備考 4. （**4.1**）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。

（**4.2**） **測定** 測定（標準添加法）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： 220.351 nm

b） **検量線の作成及び試料の測定**

1） 試料溶液 5 mL をそれぞれ 3 個の 10 mL 全量フラスコにとる。

2） 鉛標準液（2.5 μg/mL）2 mL 及び 4 mL を **1**）の全量フラスコに加え、更に塩酸（1+23）を標線まで加えて標準添加法の試料溶液とする。

3） **1**）の残りの全量フラスコに、塩酸（1+23）を標線まで加えて標準液無添加の試料溶液とする。

4） 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液を誘導プラズマ中に噴霧し、波長 220.351 nm の指示値を読み取る。

5） 空試験溶液 5 mL を 10 mL 全量フラスコにとり、**3**）～**4**）と同様に操作して指示値を読み取り、各試料溶液で得たの指示値を補正する。

6） 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液について、添加した鉛濃度と補正した指示値との検量線を作成する。

7） 検量線の切片から鉛量を求め、分析試料中の鉛（Pb）を算出する。

備考 5. **b**）**5**）の補正方法に換えて、空試験における鉛量を求めて分析試料中の鉛（Pb）を補正してもよい。

備考 6. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、**4.9.1.b 備考 6** を参照のこと。

備考 7. 真度の評価のため、汚泥肥料（49 点）を用いて ICP 発光分光分析法の測定値（x_i： 1.1 mg/kg～69.0 mg/kg）及びフレーム原子吸光法の測定値（y_i）を比較した結果、回帰式は $y = -0.31 + 1.045x$ であり、その相関係数（r）は 0.993 であった。下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、混合汚泥肥料、焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料各 1 点について、3 点併行で測定して得られた併行精度は、相対標準偏差で

0.9 %～3.3 %である。

なお、この試験法の定量下限は 5 mg/kg 程度と推定された。

参考文献

1） 惠智正宏, 井上智江, 田淵 恵, 野村哲也： 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 銅及び亜鉛の同時測定 －ICP 発光分光分析装置の適用－, 肥料研究報告, **4**, 30~35 (2011)

（**5**） **鉛試験法フローシート** 肥料中の鉛試験法のフローシートを次に示す。

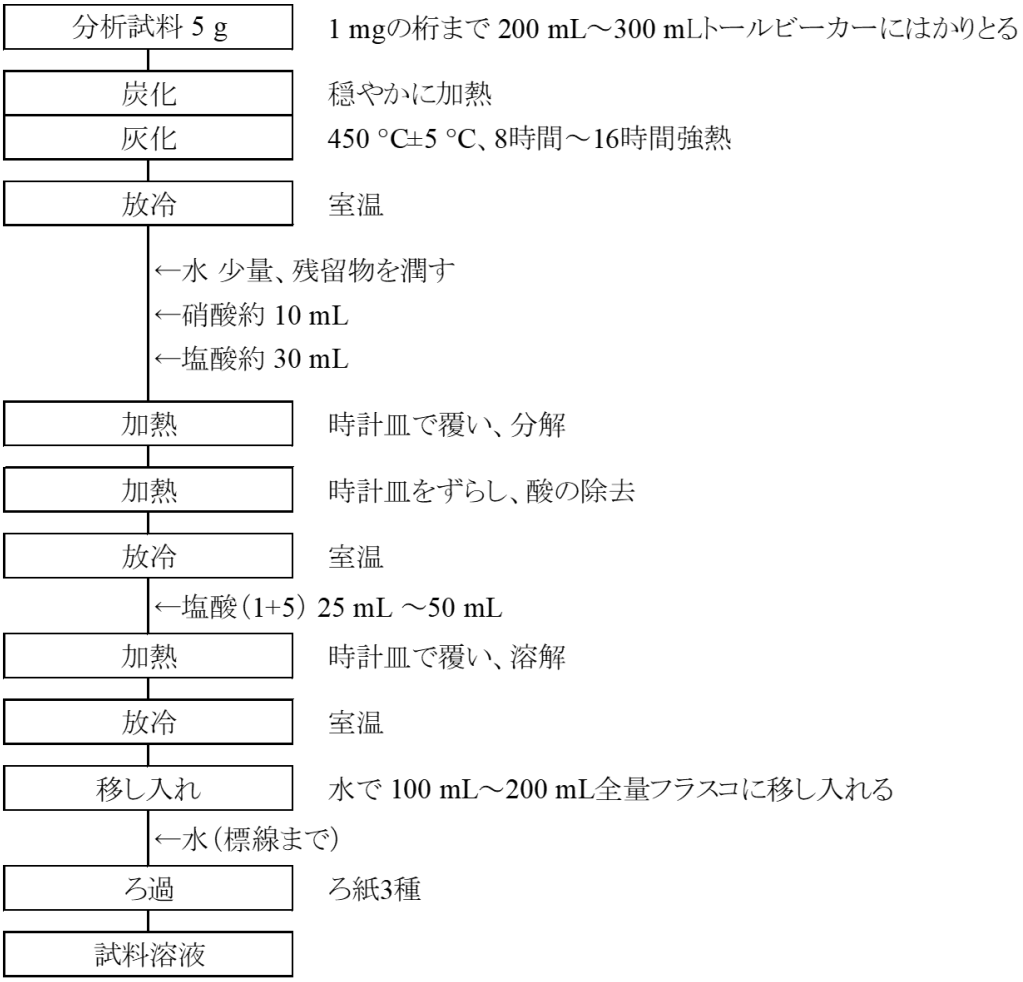


図1　汚泥肥料等中の鉛試験法フローシート（抽出操作）

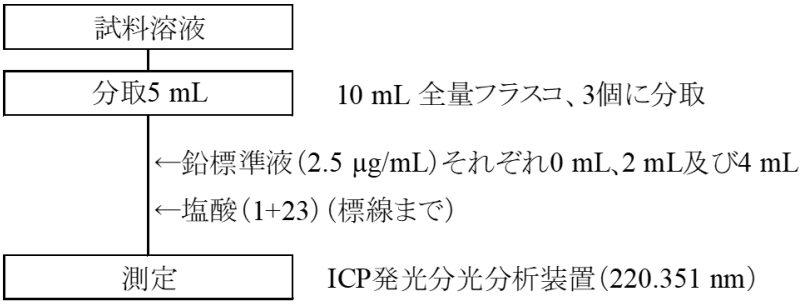


図2　汚泥肥料等中の鉛試験法フローシート（測定操作）

5.6 鉛

5.6.c ICP 質量分析法

(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 5.6.c-2021 又は Pb.c-2 とする。

分析試料に硝酸－過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱分解し、ICP 質量分析計(ICP-MS)に導入し、鉛及び内標準元素(タリウム)のそれぞれの質量/電荷数(*m*/*z*)における指示値を測定し、鉛の指示値と内標準元素の指示値との比を求め、分析試料中の鉛(Pb)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 7** 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 A4 の水。

b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c) 硝酸: 標準液及び試料溶液の希釈に使用する硝酸は JIS K 9901 に規定する高純度の試薬又は同等の品質の試薬。

d) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

e) タリウム標準液(Tl 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなタリウム標準液(Tl 1000 μg/mL)。

f) タリウム標準液(Tl 2.5 μg/mL)(1)(2)(3): タリウム標準液(Tl 1000 μg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、タリウム標準液(Tl 2.5 μg/mL)を調製する。

g) タリウム標準液(Tl 50 ng/mL)(1)(3): タリウム標準液(Tl 2.5 μg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、タリウム標準液(Tl 50 ng/mL)を調製する。

h) 鉛標準液(Pb 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液(Pb 1000 μg/mL)。

i) 鉛標準液(Pb 100 ng/mL)(1)(2)(3): 鉛標準液(Pb 1000 μg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、鉛標準液(Pb 100 ng/mL)を調製する。

j) 検量線用鉛標準液(Pb 2 ng/mL～10 ng/mL)(1)(3): 鉛標準液(Pb 100 ng/mL)の 2 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。

k) 検量線用鉛標準液(Pb 0.1 ng/mL～1 ng/mL)(1)(3): 鉛標準液(Pb 10 ng/mL)の 1 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで硝酸(1+19)を加える。

l) 検量線用空試験液(1)(3): **f)**、**g)**、**i)**、**j)**及び **k)**の操作で使用した硝酸(1+19)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 冷暗所で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(3) 調製・保存する場合は、鉛を含まないポリプロピレン等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. **(2)**のタリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなタリウム標準液(Tl 100 μg/mL 又は 10 000 μg/mL)を用いて調製することもできる。

備考 2. **(2)**の鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液(Pb 100 μg/mL 又は 10 000 μg/mL)を用いて検量線用鉛標準液を調製することもできる。

備考 3. ICP-MS の測定において試料溶液又は検量線用標準液と内標準液を同時に導入しない場合は、**j)**、**k)**及び **l)**の操作において各溶液を調製する際、その溶液の容量の 1/10 容量のタリウム標準液(Tl 50 ng/mL)を加える。

備考 4. ICP-MS の検出方法としてパルス検出方式及びアナログ検出方式がある。それらを組み合わせた検出方式の機種があるが、その切り替えにおいて測定値に影響がある場合、一方の検出方式で測定できるように適宜標準液と内標準液の濃度を変更してもよい。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) ICP 質量分析計: JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析計であり、コリジョン・リアクションセルを付属したもの。

1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.995 %以上のアルゴンガス

b) 圧力容器分解装置: 分解容器に酸等を入れて加熱することにより容器内部を加圧状態にし、加熱、加圧及び酸の相互作用によって試料の分解を行うことができ次の要件を満たすもの。

1) 分解装置本体: マイクロ波を用いて加熱する方法では、工業用周波　数設備として許可されている周波数を用いて高周波を発生させることができる装置であること。装置内のセンサーで分解容器内の圧力や温度等がモニターできることが望ましい。装置内は耐酸加工され、高温に耐えられる耐久性をもち、高い安全性を有するもの。

2) 排気システム: 耐酸仕様の排気ファンを持ち、一定の風量で装置内を空冷し、作動温度を一定以下に保つ機能を有するもの。

3) 分解容器: 微小粒子の分解に必要な耐熱性、耐圧性、耐久性を有し、内部汚染しにくいもの。耐圧限界を超えた場合、過熱防止弁が作動し、ガスの放出により内部圧力を低下させ、酸の突沸を防ぐなどの安全機能を有するもの。

c) 遠心分離機: 約 1700×*g* で遠心分離可能なもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 液状の汚泥肥料

a) 分析試料 20 g[(4)]を 10 mg の桁まではかりとり、分解容器に入れる。

b) 硝酸 2.5 mL、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。

c) 分解容器を分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する。

d) 180 °C～220 °C で 10 分間以上加圧・強熱[(5)]して分解する[(6)]。

e) 放冷後、水で 50 mL 全量フラスコ[(7)]に移し入れる。

f) 標線まで水を加え、50 mL 共栓遠心沈殿管[(7)]に 50 mL 程度とる。

g) 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し[(8)]、上澄み液を試料溶液とする。

h) 空試験として、別の分解容器を用いて **b)**～**g)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

(4.1.2) 液状の汚泥肥料以外の肥料

a) 分析試料 0.2 g を 1 mg の桁まではかりとり、分解容器に入れる。

b) 硝酸 10 mL、過酸化水素 1 mL を徐々に加える。

c) 分解容器を密閉し分解装置本体に入れ、マイクロ波を用いて加熱する。

d) 180 °C～220 °C で 10 分間以上加圧・強熱[(5)]して分解する[(6)]。

e) 放冷後、水で 50 mL 全量フラスコ[(7)]に移し入れる。

f) 標線まで水を加え、50 mL 共栓遠心沈殿管[(7)]に 50 mL 程度とる。

g） 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(8)、上澄み液を試料溶液とする。

h） 空試験として、別の分解容器を用いて **b**）～**g**）の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注（**4**） 水分含有量から換算して分析試料採取量 20 g 中の固形分含有量は 0.5 g 程度を上限とする。固形分含有量が上限を超えるおそれのある場合は、分析試料採取量を適宜減らす。

（**5**） マイクロ波分解装置条件設定例は表 1 のとおり。

表1　マイクロ波分解装置条件設定例

時間（min）	温度（℃）	出力（W）
0	-	0
20	200(昇温)	1400
10	200	1400
40	室温	0

（**6**） 着色した沈殿物など有機物の残存が認められる場合は硝酸 2 mL、過酸化水素 1 mL を加え、（**4.1**）**c**）～**d**）の操作を繰返す。

（**7**） ポリプロピレン製等の容器で測定に影響しないもの。

（**8**） 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

備考 5. （**4.1**）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。

（**4.2**） **測定** 測定（内標準法）は、JIS K 0133 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 質量分析計の操作方法による。

a） **ICP 質量分析計の測定条件** ICP 質量分析計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

鉛： 質量/電荷数（*m*/*z*）： 206、207、208

タリウム： 質量/電荷数（*m*/*z*）： 205

コリジョンセル： He-KED（運動エネルギー弁別）モード

b） **検量線の作成**

1） 検量線用鉛標準液及び検量線用空試験液をタリウム標準液（Tl 50 ng/mL）と共に誘導結合プラズマ中に噴霧し(9)、測定対象元素と内標準元素のそれぞれの質量/電荷数における指示値(10)の比を読み取る(11)。

2） 測定対象元素の濃度と指示値の比との検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） 試料溶液 2.5 mL 以下を 50 mL 全量フラスコ(7)にとり、硝酸（1+19）となるように硝酸を加え、標線まで水を加える(11)。

2） **b**）**1**）と同様に操作して指示値の比を読み取る。

3） 空試験溶液を **1**）～**3**）と同様に操作し、測定溶液について得た指示値の比を補正する。

4） 検量線から鉛量を求め、分析試料中の鉛（Pb）を算出する。

注（**9**） 検量線用標準液または検量線用空試験液の容量の 1/9 容量の内標準液を同時に導入する。

（**10**） *m*/*z* 206、207、208 それぞれの指示値を合算した指示値を用いる。

（**11**） 試料溶液中の鉛濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、試料溶液の採取量を小さくするか、硝酸（1+19）で希釈する。

備考 6. **c**）**3**）の補正方法に換え、空試験における鉛量を求めて分析試料中の鉛（Pb）を補正してもよい。

備考 7. 真度の評価のため、混合堆肥複合肥料及び液状の汚泥発酵肥料を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、鉛（Pb）として 2 mg/kg～100 mg/kg の濃度レベルでの平均回収率は 96.5 %～101 % であった。

汚泥肥料（14 点）を用いて ICP-MS の測定値（x_i：2.00 mg/kg～101 mg/kg）及びフレーム原子吸光法の測定値（y_i）を比較した結果、回帰式は y＝-0.4586＋0.98x であり、その相関係数（r）は 0.999 であった。同様に過りん酸石灰（1 点）、重過りん酸石灰（1 点）、混合りん酸肥料（1 点）、化成肥料（3 点）、成形複合肥料（2 点）、混合堆肥複合肥料（5 点）、副産苦土肥料（1 点）を用いて ICP 質量分析法の測定値（y_i：3.41 mg/kg～108 mg/kg）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＝-0.7161＋0.9923x であり、その相関係数（r）は 0.999 であった。

2 種類のし尿汚泥肥料及び化成肥料を用いた繰り返し分析の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 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、液状の汚泥肥料で 0.01 mg/kg 程度、それ以外の肥料で 1 mg/kg 程度と推定された。

表2　鉛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	
			s_r[3]	RSD_r[4]	$s_{I(T)}$[5]	$RSD_{I(T)}$[6]
	T	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)
し尿汚泥肥料 1	5	12.0	0.7	6.1	0.7	5.7
し尿汚泥肥料 2	5	100	1.8	1.8	2.8	2.8
化成肥料 1	5	3.79	0.1	3.0	0.2	5.0
化成肥料 2	5	101	1.1	1.1	1.4	1.4

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

備考 8. ICP−MS では多元素同時測定が可能である。その場合は、附属書 C2 表 1 を参考に標準液等を調製し、（**4.2**）**b**）～**c**）と同様に操作し、分析試料中の各元素濃度を算出する。

なお、標準液と内標準液の濃度は、**備考 4** により、適宜変更してもよい。

参考文献

1） 八木寿治： ICP 質量分析計（ICP-MS）及び還元気化原子吸光光度計（CV-AAS）による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, **8**, 26~37 (2015)

2） 八木寿治, 佐久間健太, 橋本良美： ICP-MS による汚泥肥料中の重金属の測定, 肥料研究報告, **9**, 21~32 (2016)

3） 坂井田里子, 大島舞弓, 青山恵介, 白井裕治： ICP-MS 法による肥料中の有害成分の測定, 肥料研究

報告, **12**, 52~68 (2019)
4） 山西正将, 沼嵜佳奈子, 白井裕治: ICP-MS を用いた肥料中のひ素等の分析法の開発, 肥料研究報告, **14**, 53~69 (2021)

（**5**） **鉛試験法フローシート** 液状汚泥肥料中の鉛試験法のフローシートを次に示す。

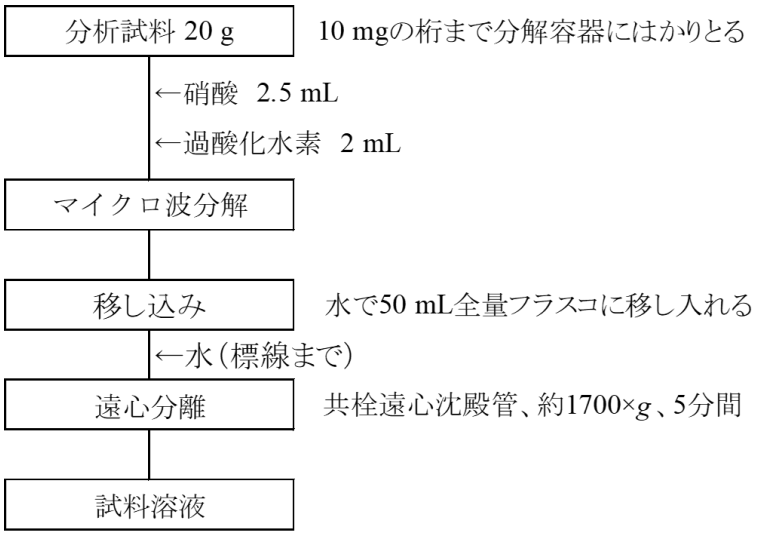


図1 液状の汚泥肥料中の鉛試験法フローシート（抽出操作）

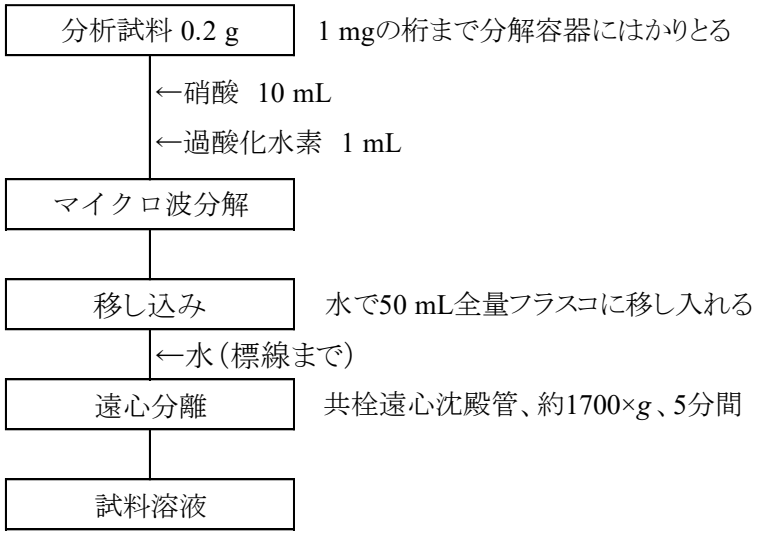


図2 液状の汚泥肥料以外の肥料中の鉛試験法フローシート（抽出操作）

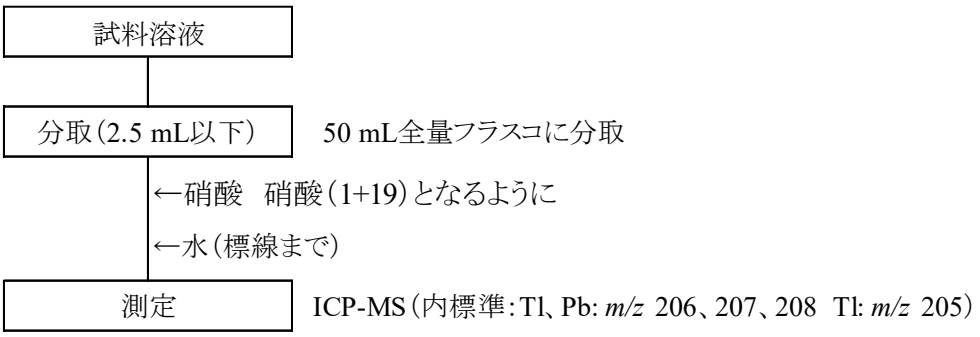


図3　肥料中の鉛試験法フローシート（測定操作）

5.6 鉛

5.6.d （欠番）

5.6 鉛

5.6.e ICP 発光分光分析法（内標準法）

（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 5.6.e -2024 又は Pb.e-1 とする。

分析試料を灰化－王水分解で前処理し、ICP 発光分光分析装置（ICP-OES）に導入し、鉛（220.351 nm）及び内標準（イッテルビウム（328.937 nm））のそれぞれの波長における指示値を測定し、内標準法を用いて分析試料中の鉛濃度（Pb）を求める。なお、この試験法の性能は**備考 6** 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 A4 の水。

b） 硝酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c） 塩酸： 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d） イッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルなイッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）、又はこれと同等な高純度イッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）。

e） 内標準用イッテルビウム標準液（Yb 10 μg/mL）(1)： イッテルビウム標準液（Yb 1000 μg/mL）の 1 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸（1+5）25 mL を加え、標線まで水を加える。

f） 鉛標準液（Pb 1000 μg/mL）： 国家計量標準にトレーサブルな鉛標準液（Pb 1000 μg/mL）。

g） 鉛標準液（Pb 100 μg/mL）(1)： 鉛標準液（Pb 1000 μg/mL）を水で希釈し、鉛標準液（Pb 100 μg/mL）を調製する。

h） 検量線用鉛標準液（Pb 1 μg/mL～10 μg/mL）(1)**：** 鉛標準液（Pb 100 μg/mL）の 1 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、塩酸（1+5）25 mL を加え、標線まで水を加える。

i） 検量線用鉛標準液（Pb 0.05 μg/mL～0.5 μg/mL）(1)**：** 鉛標準液（Pb 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。

j） 検量線用空試験液(1)**：** **i**）の操作で使用した塩酸（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. イッテルビウム標準液（Yb 10 μg/mL）を調製する際に金標準液（Au 1000 μg/mL）1 mL を加えて混合した溶液（Yb 及び Au 各 10 μg/mL）を用いてもよい。

備考 2. 鉛標準液（Pb 100 μg/mL）に換えて、混合標準液（XSTC-22、Al、B、Ba、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、K、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Sb、Si、Ti、V 及び Zn を各 100 μg/mL 含有、SPEX 社製）を用いて検量線用鉛標準液を調製することもできる。

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 K0116 に規定する ICP 発光分光分析装置。

b） ガス： 純度 99.5 %（体積分率）以上のアルゴンガス

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(2)。

c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(2)。

d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。

e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して(3)分解する。

f) 時計皿をずらし(4)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。

g) 放冷後、塩酸(1+5)50 mL を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。

h) 放冷後、水で 200 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(5)。

注(2) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

(3) 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

(4) 時計皿を外してもかまわない。

(5) 試料溶液中の鉛濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、塩酸(1+23)を用いて希釈する。なお、ICP-OES の測定において、マトリックスの干渉が大きい場合は 10 倍以上希釈すること。

備考 4. 有機物を含有しない肥料の場合には、(**4.1**)**b)**～**c)**の操作を実施しなくてもよい。

備考 5. (**4.1**)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。

(4.2) 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。

観測方向: 横方向

Pb 分析線波長: 220.351 nm

Yb 分析線波長: 328.937 nm

b) 検量線の作成

1) 検量線用鉛標準液及び検量線用空試験液 10 mL を 20 mL 全量フラスコにとり、内標準液 1 mL を加えた後標線まで塩酸(1+23)を加える。調製した溶液を誘導結合プラズマ中に噴霧し(6)、鉛とイッテルビウムのそれぞれの分析線波長における指示値の比を読み取る。

2) 鉛濃度と指示値の比で検量線を作成する。

c) 試料の測定

1) **b)1)**と同様に操作して指示値の比を読み取る。

2) 検量線から鉛濃度を求め、分析試料中の鉛濃度(Pb)を算出する。

注(6) 検量線用鉛標準液あるいは検量線用空試験液と内標準液とを一定の体積比(10:1 等)で混合して ICP-OES にオンラインで導入してもよい。

備考 6. 汚泥肥料(10 点)、化成肥料(1 点)、過りん酸石灰(1 点)、熔成りん肥(1 点)、ゼオライト(1 点)、ベントナイト(1 点)を用いて本法の分析値(y_i: 6.2 mg/kg～34.6 mg/kg)とフレーム原子吸光法の分析値(x_i)を比較した結果、その相関係数(r)は 0.995 であった。

汚泥肥料及び化成肥料を用いた日を変えての繰り返し分析の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 に示す。また、この試験法の定量下限は 6 mg/kg 程度と推定された。

なお、これらの結果は、試料溶液と内標準溶液を体積比 10:1 で混合し、ICP-OES の観測方向が横方向かつシーケンシャル形分光器を使用した場合のものである。

表1　鉛の日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数 T[1)]	平均値[2)] (mg/kg)	併行精度		中間精度	
			s_r[3)] (mg/kg)	RSD_r[4)] (%)	$s_{I(T)}$[5)] (mg/kg)	$RSD_{I(T)}$[6)] (%)
汚泥肥料	5	40.8	0.7	1.7	1.5	3.6
化成肥料	5	25.5	1.6	6.2	1.7	6.6

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) 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

参考文献

1) 青山恵介: ICP-OES を用いた肥料中の T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, Cd, Ni, Cr 及び Pb の分析法の開発－8 成分一斉分析法－, 肥料研究報告, **17**, 60～74 (2024)

（5） 鉛試験法フローシート 肥料中の鉛試験法のフローシートを次に示す。

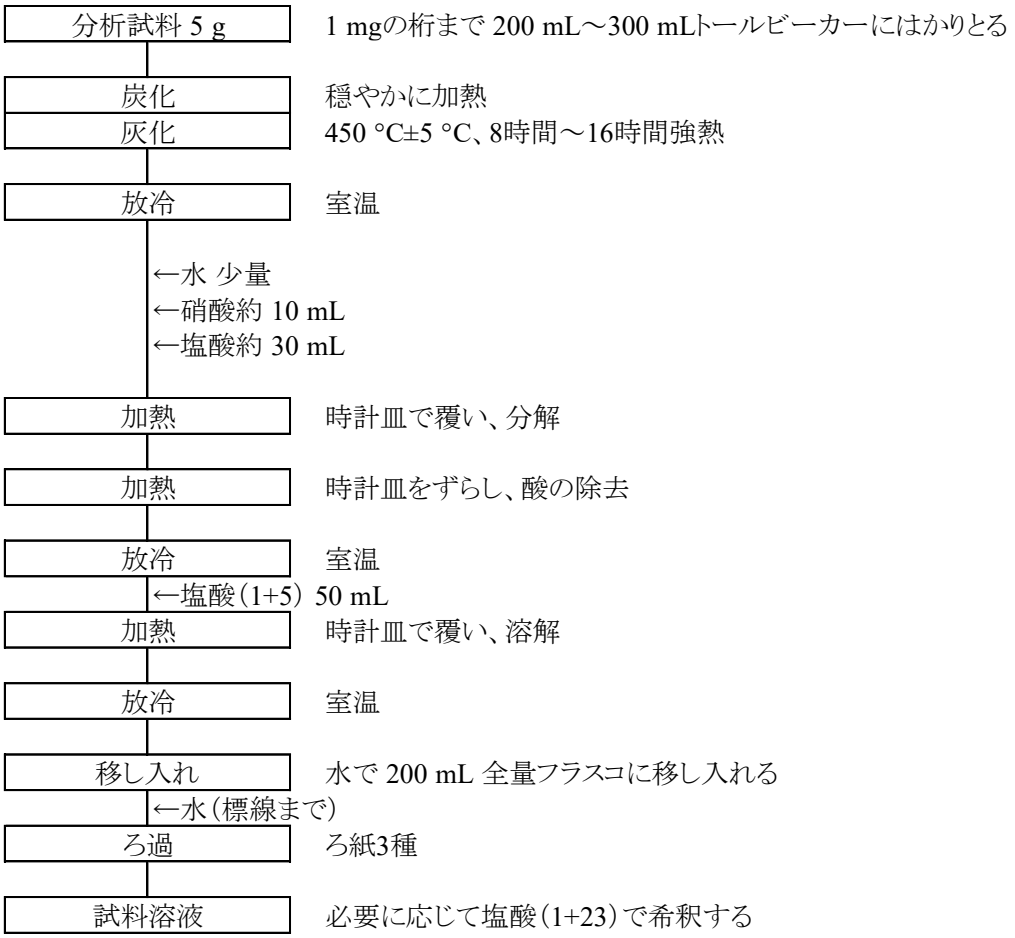


図1　肥料中の鉛試験法のフローシート（抽出操作）

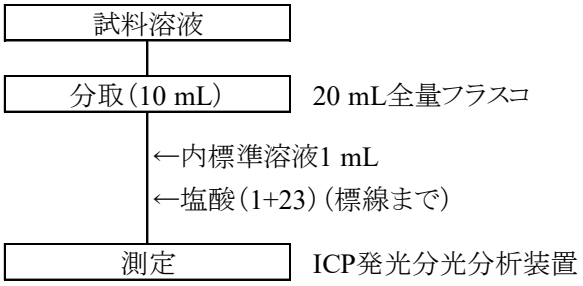


図2　肥料中の鉛試験法のフローシート（測定操作）

5.7 スルファミン酸（アミド硫酸）

5.7.a イオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフ法（硫酸アンモニア）

（1） 概要

この試験法は硫酸アンモニアに適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.7.a-2017 又は AS-acid.a-1 とする。

分析試料に水を加えてスルファミン酸を抽出し、イオンクロマトグラフ（IC）又は高速液体クロマトグラフ（HPLC）に導入し、イオン交換カラムで分離し、電気伝導度検出器で測定し、分析試料中のスルファミン酸（アミド硫酸）を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5** に示す。

この方法によって、スルファミン酸及び硫青酸化物（チオシアン酸アンモニウム）が同時定量できる（**備考 4** 参照）。

（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） フタル酸： 純度 98 %（質量分率）以上の試薬。

c） *p*-ヒドロキシ安息香酸： 純度 95 %（質量分率）以上の試薬。

d） 1-オクタンスルホン酸ナトリウム： 純度 98 %（質量分率）以上の試薬。

e） 1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム： 純度 98 %（質量分率）以上の試薬。

f） ほう酸： JIS K 8863 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

g） 溶離液(1)(2)： フタル酸 0.083 g、*p*-ヒドロキシ安息香酸 0.552 g、1-オクタンスルホン酸ナトリウム 0.195 g、1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム 0.376 g、ほう酸 6.183 g を 1000 mL 全量フラスコにはかりとり、水約 500 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 μm 以下）でろ過する。

h） スルファミン酸標準液（1000 μg/mL）(1)： JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質アミド硫酸［$HOSO_2NH_2$］0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて 100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

i） スルファミン酸標準液（10 μg/mL）(1)： 使用時に、スルファミン酸標準液（1000 μg/mL）2.5 mL を 250 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。

j） 検量線用スルファミン酸標準液（0.3 μg/mL～3 μg/mL）： 使用時にスルファミン酸標準液（10 μg/mL）の 3 mL～30 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、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） 調製した溶液の濃度は、フタル酸 0.5 mmol/L、*p*-ヒドロキシ安息香酸 4.0 mmol/L、1-オクタンスルホン酸ナトリウム 0.9 mmol/L、1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム 2.0 mmol/L、ほう酸 100 mmol/L となる。

（3） 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a） イオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフ： JIS K 0127 に規定するイオンクロマトグラフ又は JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1） カラム： 内径 4 mm、長さ 100 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 μm の第 4 級アンモニウム基を結合した親水性メタクリレート系ゲルを充てんしたもの(3)。

2） カラム槽： カラム槽温度を 55 °C～60 °C で調節できるもの。

3）検出部： 電気伝導度検出器。

b）メンブレンフィルター： 孔径 0.5 μm 以下、親水性 PTFE 製

注(3) Shodex IC NI-424 等の名称で市販されている。

(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、100 mL 全量フラスコに入れる。

b） 水約 50 mL を加え、振り混ぜて溶かし、更に標線まで水を加える。

c） 溶解液の一定量をとり、水で正確に 12.5 倍希釈する。

d） メンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、試料溶液とする。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0127 又は JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用するイオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a）イオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフの測定条件： 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1）カラム： 第 4 級アンモニウム基を結合した親水性メタクリレート系ゲルカラム(内径 4 mm、長さ 100 mm、粒径 5 μm)

2）カラム槽温度： 58 ℃

3）溶離液： (**2**)**g**)により調製したもの。

4）流量： 1 mL/min

5）注入量： 20 μL

6）検出器： 電気伝導度検出器

b）検量線の作成

1） 各検量線用標準液 20 μL をイオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフに注入し、電気伝導度のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。

2） 各検量線用標準液の濃度と電気伝導度のピーク面積との検量線を作成する。
検量線の作成は、試料の測定時に行う。

備考 1. 試料溶液の測定において、マトリックスの影響によりピーク高さでの濃度算出では回収率が低下する場合がある。このため、ピーク面積を用いて検量線を作成すること。

c）試料の測定

1） 試料溶液 20 μL を **b**)**1**)と同様に操作する。

2） ピーク面積から検量線よりスルファミン酸量を求め、分析試料中のスルファミン酸(アミド硫酸)を算出する。

備考 2. 検量線の作成と同様に、試料溶液中のマトリックスの影響を防止するため、ピーク面積から濃度を算出すること。

備考 3. 溶離液にイオンペア試薬を使用しているため、ベースライン安定化のために時間を要するので注意

すること。測定開始前に、約 120 分程度の安定化時間をとるとよい。

備考 4. 本試験法ではスルファミン酸及び硫青酸化物（チオシアン酸アンモニウム）の同時測定が可能である。その場合は、スルファミン酸標準液（1000 μg/mL）、チオシアン酸アンモニウム標準液（1000 μg/mL）の一定量を混合し、水で希釈して混合標準液（10 μg/mL）を調製し、（**2**）**i**）のスルファミン酸標準液（10 μg/mL）に変えて使用する。以下、（**4.2**）**b**）と同様に操作し、分析試料中の各測定対象物質濃度を算出する。

備考 5. 硫酸アンモニア（3 銘柄）の回収試験の結果は、0.25 %（質量分率）及び 0.075 %（質量分率）の添加レベルで平均回収率が 99.4 %～103.5 %及び 94.4 %～100.8 %であった。

なお、この試験法の定量下限は 0.04 %（質量分率）程度と推定された。

参考文献

1） 廣井利明, 白井裕治: イオンクロマトグラフ法による硫酸アンモニア中の硫青酸化物及びスルファミン酸同時測定, 肥料研究報告, **5**, 1~23 (2012)

（**5**） **スルファミン酸試験法フローシート** 硫酸アンモニア中のスルファミン酸試験法のフローシートを次に示す。

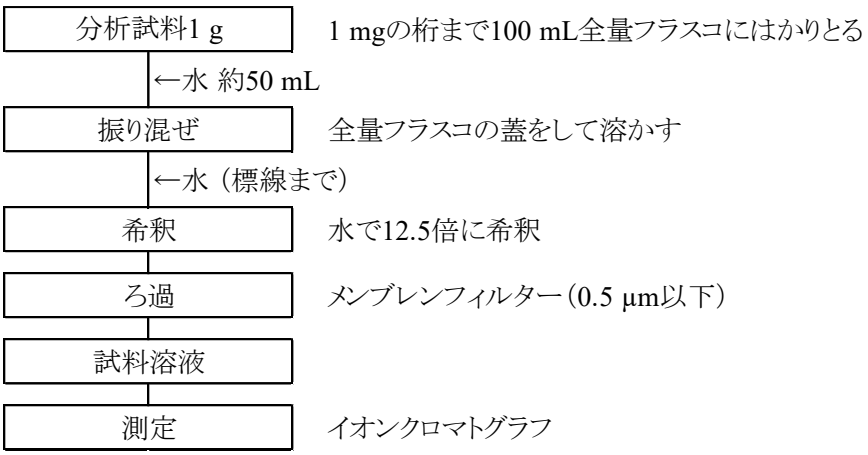
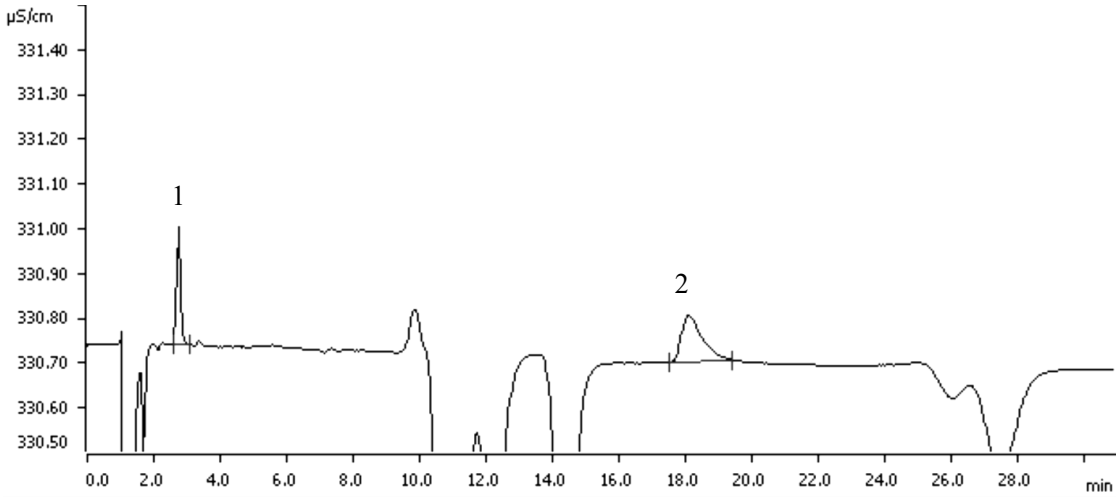
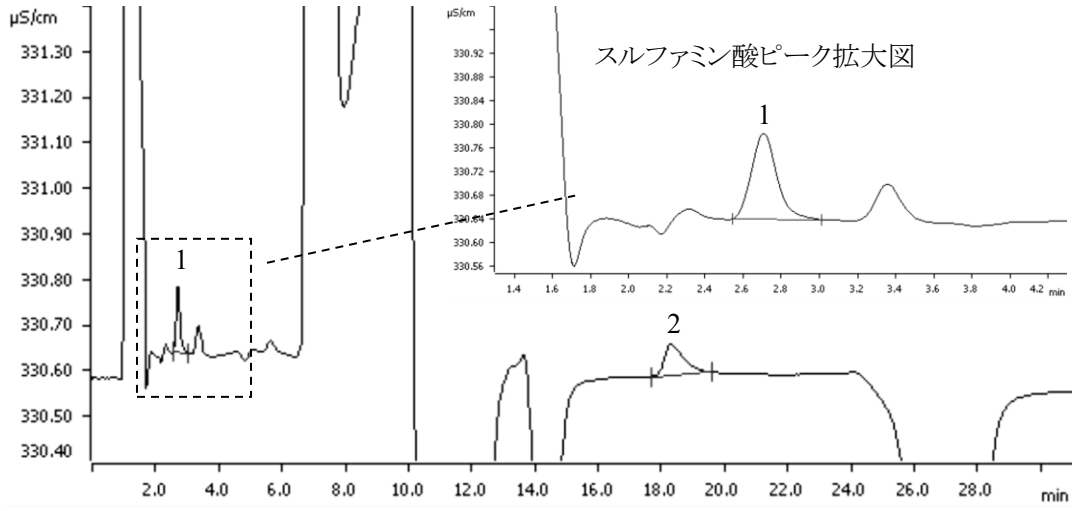


図 硫酸アンモニア中のスルファミン酸試験法フローシート

参考 検量線用標準液及び試料溶液（硫酸アンモニア）のスルファミン酸及びチオシアン酸の IC クロマトグラム例を次に示す。



（A）混合標準液（スルファミン酸、チオシアン酸アンモニウムとして各 60 ng 相当量（3 μg/mL、20 μL））



（B）試料溶液（硫酸アンモニア中にスルファミン酸、チオシアン酸アンモニウムとして各 0.25 %（質量分率）（2500 μg/g）相当量添加）

参考図　スルファミン酸及びチオシアン酸の IC クロマトグラム
（ピーク：1.スルファミン酸、2.チオシアン酸アンモニウム）

IC の測定条件

カラム：　Shodex IC NI-424（内径 4.6 mm、長さ 100 mm、粒径 5μm）

その他の条件は（**4.2**）**a**）の測定条件の例示のとおり

5.7 スルファミン酸（アミド硫酸）

5.7.b 高速液体クロマトグラフ質量分析法

（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 B であり、その記号は 5.7.b-2017 又は AS-acid.b-1 とする。

分析試料に水を加えてスルファミン酸を抽出し、高速液体クロマトグラフ質量分析計（LC-MS）に導入して架橋型ジオールを化学結合したシリカゲルカラムで分離し、選択イオン検出（SIM）法で測定し、分析試料中のスルファミン酸（アミド硫酸）を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5** に示す。

（2） 試薬 試薬及び水は、次による。

a） 水： JIS K 0557 に規定する A3 の水。ただし、LC-MS に導入する溶離液については A4 の水又は同等の品質のものを使用する。

b） アセトニトリル： LC-MS 用試薬又は同等の品質のもの。

c） ぎ酸： LC-MS 用試薬又は同等の品質のもの。

d） ぎ酸アンモニウム緩衝液（pH 3.2）： 純度 95 %（質量分率）以上のぎ酸アンモニウム 3.153 g を水に溶かして 500 mL とし、ぎ酸で pH 3.2 に調整する。

e） スルファミン酸標準液（1000 μg/mL）： JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質アミド硫酸［$HOSO_2NH_2$］0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて 100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

f） スルファミン酸標準液(10 μg/mL)(1)： 使用時に、標準液（1000 μg/mL）2.5 mL を 250 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。

g） スルファミン酸標準液(200 ng/mL)(1)： 使用時に、標準液（10 μg/mL）5 mL を 250 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。

h） 検量線用スルファミン酸標準液（10 ng/mL～600 ng/mL）： 使用時にスルファミン酸標準液（10 μg/mL）を 2.5 mL～6 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで水を加える。同様に、スルファミン酸標準液（200 ng/mL）の 5 mL～50 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、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。

（3） 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a） 高速液体クロマトグラフ質量分析計： JIS K 0136 に規定する高速液体クロマトグラフ質量分析計で次の要件を満たすもの。

1） 高速液体クロマトグラフ：

① カラム槽： カラム槽温度を 30 °C～45 °C で調節できるもの。

② カラム： 内径 2 mm～3 mm、長さ 100 mm～150 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 μm の架橋型ジオールを化学結合したシリカゲル又はポリヒドロキシメタクリレートを充てんしたもの。質量分析計仕様のもの。

2） 質量分析計：

① イオン化法： エレクトロスプレーイオン化（ESI）法

② イオン検出方式： 選択イオン検出（SIM）法

b） **マグネチックスターラー**

c） **遠心分離機**： 1700×*g* で遠心分離可能なもの。

d） **高速遠心分離機**： 8000×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

備考 1. LC-MS に代えて高速液体クロマトグラフ質量分析計（LC-MS/MS）を用いることができる。この場合、（**4.3**）**a**）高速液体クロマトグラフ質量分析計の測定条件（シングルマスモード）を参考にして設定し、**b**）の操作により検量線を作成できることを事前に確認すること。

備考 2. カラムは LUNA HILIC、Shodex ODP2 HP-2D 等の名称で市販されている。

（**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、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b） 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。

c） 静置後、上澄み液を 50 mL 共栓遠心沈殿管に 50 mL 程度とる。

d） 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(2)、上澄み液を抽出液とする。

注（**2**） 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

備考 3. （**4.1.1**）**c**）及び **d**）の操作に代えて、ろ紙 3 種を用いてろ過し、ろ液を抽出液としてもよい。

（**4.1.2**） **液状分析用試料（簡易抽出）**

a） 分析試料 1 g 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、抽出液とする。

（**4.2**） **希釈** 抽出液の希釈は、次のとおり行う。

a） 抽出液 2 mL を 200 mL 全量フラスコにとる。

b） 標線まで水を加え、1.5 mL 共栓遠心沈殿管(3)に 1.5 mL 程度とる。

c） 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し(4)、上澄み液を試料溶液とする。

注（**3**） ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

（**4**） 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8100×*g*～10 000×*g* 程度となる。

備考 4. （**4.2**）**b**）及び **c**）の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 μm 以下）でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

（**4.3**） **測定** 測定は、JIS K 0136 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフ質量分析計の操作方法による。

a） **高速液体クロマトグラフ質量分析計の測定条件**： 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定

する。

1） 高速液体クロマトグラフ:

① カラム： 架橋型ジオールを化学結合したシリカゲルカラム又はポリヒドロキシメタクリレート（内径 2 mm～3 mm、長さ 100 mm～150 mm、粒径 5 μm）

② 流量： 0.2 mL/min

③ 溶離液： ぎ酸アンモニウム緩衝液-アセトニトリル（1+9）

④ カラム恒温槽： 40 °C

⑤ 注入量： 1 μL

⑥ 測定時間： 20 分

2） 質量分析計:

① イオン化法： エレクトロスプレーイオン（ESI）法

② モード： ネガティブ

③ モニターイオン： m/z 95.9

b） 検量線の作成

1） 各検量線用標準液 1 μL を高速液体クロマトグラフ質量分析計に注入し、モニターイオン（m/z）のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。

2） 各検量線用標準液のスルファミン酸濃度とモニターイオンのピーク面積との検量線を作成する。

c） 試料の測定

1） 試料溶液 1 μL を **b）1）**と同様に操作する。

2） 検量線からスルファミン酸量を求め、分析試料中のスルファミン酸（アミド硫酸）を算出する。

備考 5. 硫酸アンモニア 1 銘柄、副産窒素肥料 1 銘柄、副産複合肥料 1 銘柄、化成肥料 1 銘柄、液状複合肥料 1 銘柄に含有許容量の 1/5～4 倍相当量のスルファミン酸を添加した試料を用いて回収試験を行った結果は、0.1 %（質量分率）、0.025 %（質量分率）及び 0.005 %（質量分率）の添加レベルで平均回収率が 97.6 %～104.2 %、95.2 %～107.0 %及び 96.4 %～111.2 %あった。

精度の評価のため、硫酸アンモニア、副産窒素肥料及び化成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。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、スルファミン酸濃度 0.0116 %（質量分率）では満足する室間再現精度が得られなかったが、スルファミン酸濃度 0.0386 %（質量分率）～0.401 %（質量分率）の範囲で十分な室間再現精度が得られた。

表1　スルファミン酸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] (%)[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] (%)
硫酸アンモニア	5	0.0974	0.0011	1.1	0.0027	2.7
副産窒素肥料	5	0.0656	0.0014	2.1	0.0017	2.6
化成肥料	5	0.00510	0.00012	2.4	0.00029	5.8

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

表2　スルファミン酸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] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (%)[3]	RSD_R[7] (%)
硫酸アンモニア	9(0)	0.203	0.021	10.4	0.024	11.9
副産窒素肥料	9(0)	0.401	0.030	7.5	0.035	8.8
化成肥料	7(2)	0.0957	0.0043	4.5	0.0043	4.5
副産複合肥料	9(0)	0.0166	0.0028	16.8	0.0048	29.1
液状複合肥料1	9(0)	0.0381	0.0022	5.8	0.0049	12.8
液状複合肥料2	9(0)	0.243	0.011	4.5	0.018	7.6

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） 伊藤浩平, 藤田真理子, 橋本良美, 白井裕治： 液体クロマトグラフ質量分析計（LC-MS）による肥料中のスルファミン酸の測定, 肥料研究報告, **8**, 38~49 (2015)

2） 野崎友春： 液体クロマトグラフ質量分析計（LC-MS）法による肥料中のスルファミン酸の測定－共同試験成績－, 肥料研究報告, **9**, 69~76 (2016)

3） 小塚健志, 伊藤浩平, 中村信仁, 白井裕治： 液体クロマトグラフ質量分析（LC-MS）法による肥料中のスルファミン酸の測定　－共同試験成績－, 肥料研究報告, **11**, 47~53 (2018)

(5) スルファミン酸試験法フローシート 肥料中のスルファミン酸試験法のフローシートを次に示す。

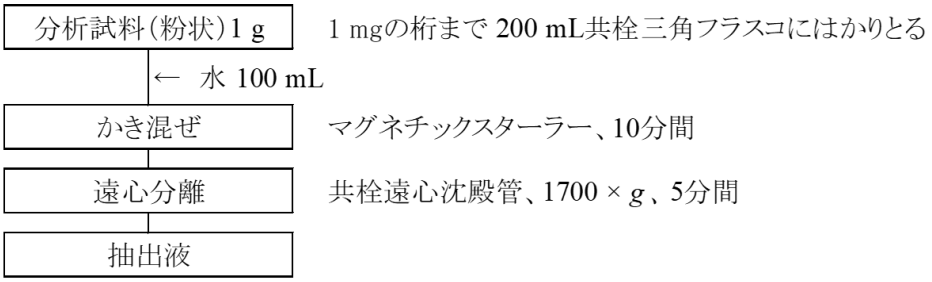


図1-1　肥料中のスルファミン酸試験法フローシート（抽出操作(4.1.1)）

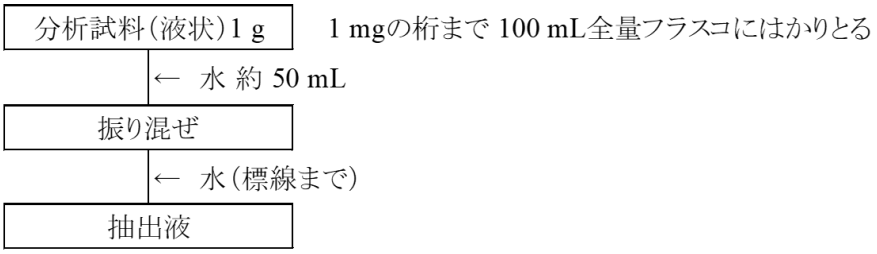


図1-2　肥料中のスルファミン酸試験法フローシート（抽出操作(4.1.2)）

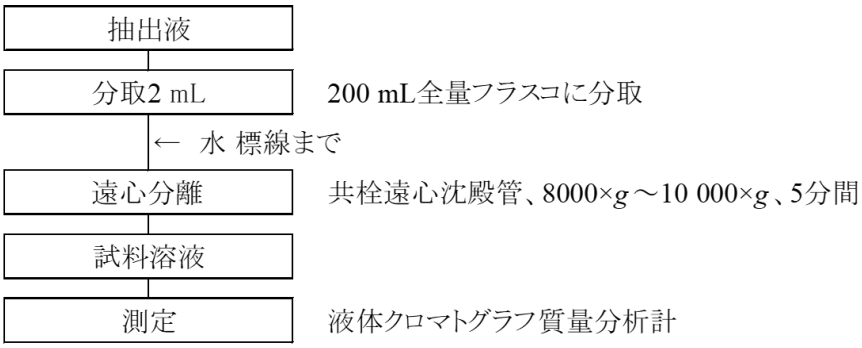
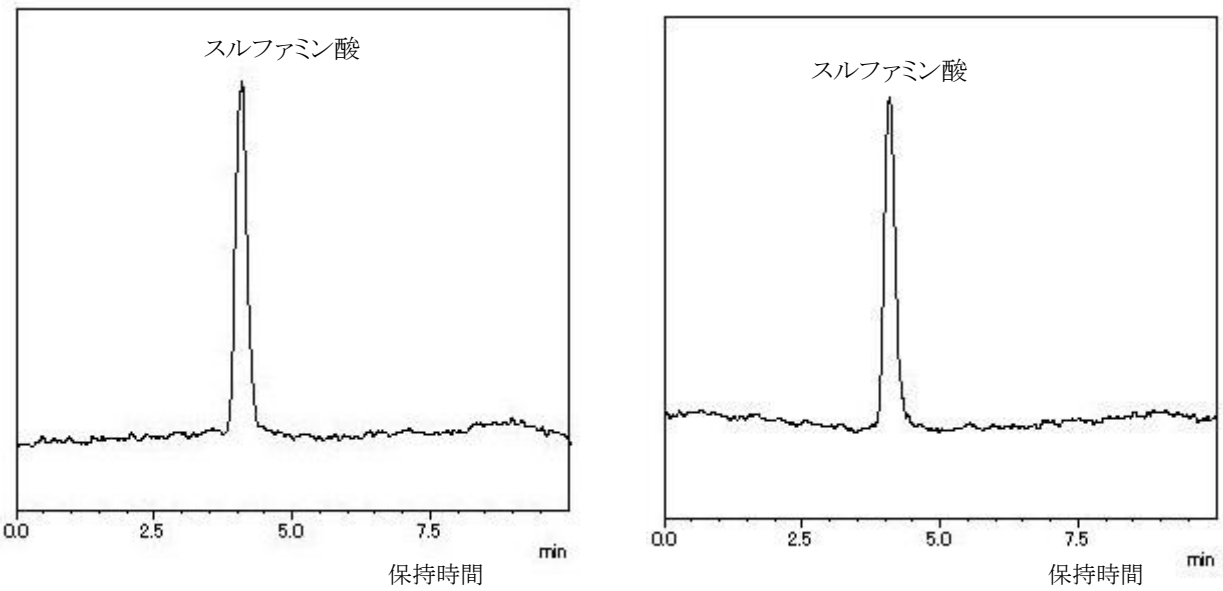


図2　肥料中のスルファミン酸試験法フローシート（希釈及び測定操作）

参考 スルファミン酸の検量線用標準液のクロマトグラム例を次に示す。



（A） 標準液
（スルファミン酸として 0.6 ng 相当量）

（B） 試料溶液
（スルファミン酸として質量分率 0.1 %
相当量を化成肥料に添加）

参考図　スルファミン酸のクロマトグラム

LC-MS の測定条件

カラム： LUNA HILIC（内径 2.0 mm、長さ 100 mm、粒径 5 μm）
キャピラリー電圧： - 3.5 kV
イオン源温度： 300 °C
ネブライザガス流量： 1.5 L/min
デソルベーション温度： 250 °C
その他の条件は（**4.3**）**a**）LC-MS 測定条件の例示のとおり

5.7 スルファミン酸（アミド硫酸）

5.7.c イオンクロマトグラフ法（有機物を含まない固形肥料）

（1） 概要

この試験法は有機物を含まない固形肥料に適用する。この試験法の分類はType Dであり、その記号は5.7.c-2023又はAS-acid.c-1とする。

分析試料に水を加えて抽出し、イオンクロマトグラフ（IC）に導入した後、イオン交換カラムで分離し、電気伝導度検出器で測定し、分析試料中のスルファミン酸（アミド硫酸）を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5** 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。ただし、ICに導入する溶離液についてはA4の水又は同等の品質のものを使用する。

b） 炭酸ナトリウム溶液（1 mol/L）： JIS K 8625 に規定するイオンクロマトグラフィー用又は同等の品質の試薬。

c） 炭酸ナトリウム溶液（20 mmol/L）(1)： 炭酸ナトリウム溶液（1 mol/L）20 mLを1000 mL全量フラスコにとり、標線まで水を加える。

d） 炭酸ナトリウム溶液（0.3 mmol/L）(1)： 炭酸ナトリウム溶液（20 mmol/L）15 mLを1000 mL全量フラスコにとり、標線まで水を加える。

e） スルファミン酸標準液（1000 μg/mL）(2)： JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質アミド硫酸［$HOSO_2NH_2$］0.1 gをひょう量皿にとり、その質量を0.1 mgの桁まで測定する。少量の水を加えて100 mL全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

f） 検量線用スルファミン酸標準液（50 μg/mL）(1)： スルファミン酸標準液（1000 μg/mL）5 mLを100 mL全量フラスコにとり、標線まで水を加える。

g） 検量線用スルファミン酸標準液（5 μg/mL）(1)： スルファミン酸標準液（50 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。

h） 検量線用スルファミン酸標準液（0.05 μg/mL～0.5 μg/mL）(1)： スルファミン酸標準液（5 μg/mL）1 mL～10 mLを100 mL全量フラスコに段階的にとり、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） スルファミン酸（アミド硫酸）として99.9 %（質量分率）以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. スルファミン酸は富士フイルム和光純薬及び関東化学より市販されている。

（3） 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a） イオンクロマトグラフ： JIS K 0127 に規定するイオンクロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1） カラム： 第4級アンモニウム基型陰イオン交換樹脂を充填したカラム（内径 4.0 mm、長さ 250 mm、粒径 5 μm）

2） カラム槽

3） サプレッサー： 陽イオン交換膜又は樹脂を用いたものであること。

4） 検出器： 電気伝導度検出器

b） **マグネチックスターラー**

c） **遠心分離機**： 1700×*g* で遠心分離可能なもの。

d） **メンブレンフィルター**： 孔径 0.45 μm 以下、親水性 PTFE 製

備考 2. カラムは Metrosep A Supp 7-250/4.0 等の名称で市販されている。

（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、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b） 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。

c） 静置後、上澄み液を 50 mL 共栓遠心沈殿管(3)に 50 mL 程度入れる。

d） 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(4)、上澄み液を抽出液とする。

e） 抽出液の一定量をとり、水で 20 倍に希釈する(5)。

f） メンブレンフィルター（孔径 0.45 μm 以下）でろ過し、試料溶液とする。

注（3） ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

（4） 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

（5） 検量線を越える場合には 20 倍以上で希釈する。

備考 3. **（4.1.1）f）**の操作に代えて、希釈液を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管(3)に 1.5 mL 程度とり、遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し、上澄み液を試料溶液としてもよい。

（4.2） 測定 測定は、サプレッサー法を用い JIS K 0127 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用するイオンクロマトグラフの操作方法による。

a） **イオンクロマトグラフの測定条件**： 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1） **カラム**： 第 4 級アンモニウム基型陰イオン交換樹脂を充填したカラム（内径 4.0 mm、長さ 250 mm、粒径 5 μm）

2） **カラム槽温度**： 45 °C

3） **溶離液**： A：0.3 mmol/L 炭酸ナトリウム溶液、B：20 mmol/L 炭酸ナトリウム溶液

4） **グラジエント**(1)： 炭酸ナトリウムとして 0.3 mmol/L（1-35 min）、0.3-20 mmol/L（35-40 min）、20 mmol/L（40-60 min）、20-0.3 mmol/L（60-65 min）、0.3 mmol/L（65-70 min）

5） **流量**： 0.7 mL/min

6） **注入量**： 20 μL

7） **検出器**： 電気伝導度検出器

備考 4. カラム槽温度、溶離液、流量及び注入量等は使用するカラムの性能に合わせて設定する。

b） **検量線の作成**

1） 各検量線用標準液 20 μL をイオンクロマトグラフに注入し、電気伝導度のクロマトグラムを記録し、ピーク

面積を求める。

2） 各検量線用標準液のスルファミン酸濃度と **1**）で求めたピーク面積比の検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） 試料溶液 20 μL を **b**）**1**）と同様に操作する。

2） 検量線から試料溶液中のスルファミン酸濃度を求め、分析試料中のスルファミン酸濃度を算出する。

備考 5. 真度評価のため、硫酸アンモニア 1 銘柄及び化成肥料 2 銘柄を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、0.01 %（質量分率）～1.0 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率は 92.8 %～105.8 %であった。

精度評価のため、混合窒素肥料及び化成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 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　スルファミン酸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] (%)
混合窒素肥料	5	1.04	0.03	2.8	0.03	3.3
化成肥料	5	0.05	0.0005	1.1	0.0008	1.6

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

参考文献

1） 廣井利明, 白井裕治: イオンクロマトグラフ法による硫酸アンモニア中の硫青酸化物及びスルファミン酸同時測定, 肥料研究報告, 5, 1~23 (2012)

2） 伊藤浩平, 藤田真理子, 橋本良美, 白井裕治: 液体クロマトグラフ質量分析計（LC-MS）による肥料中のスルファミン酸の測定, 肥料研究報告, **8**, 38~48 (2015)

3） 大島舞弓, 山西正将: イオンクロマトグラフ法を用いた肥料中のスルファミン酸分析法の改良, 肥料研究報告, **16**, 1~13 (2023)

（5） スルファミン酸試験法フローシート 肥料中のスルファミン酸試験法のフローシートを次に示す。

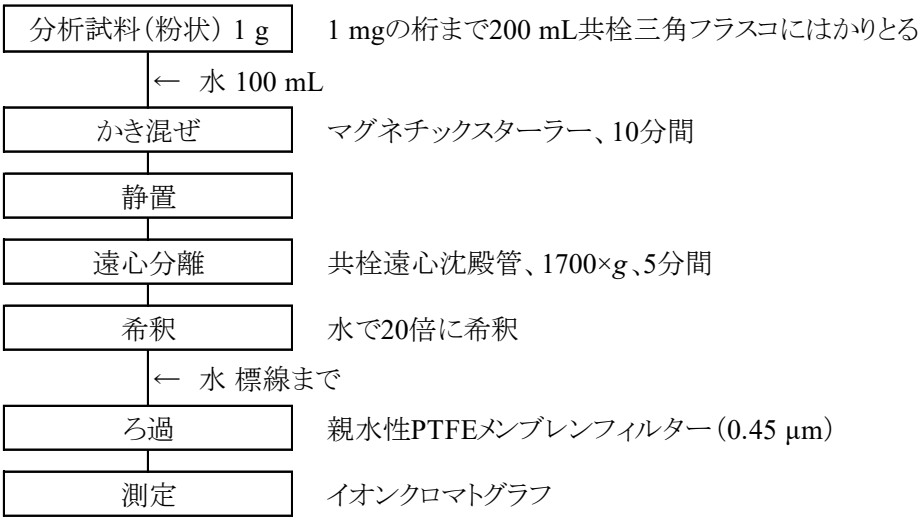
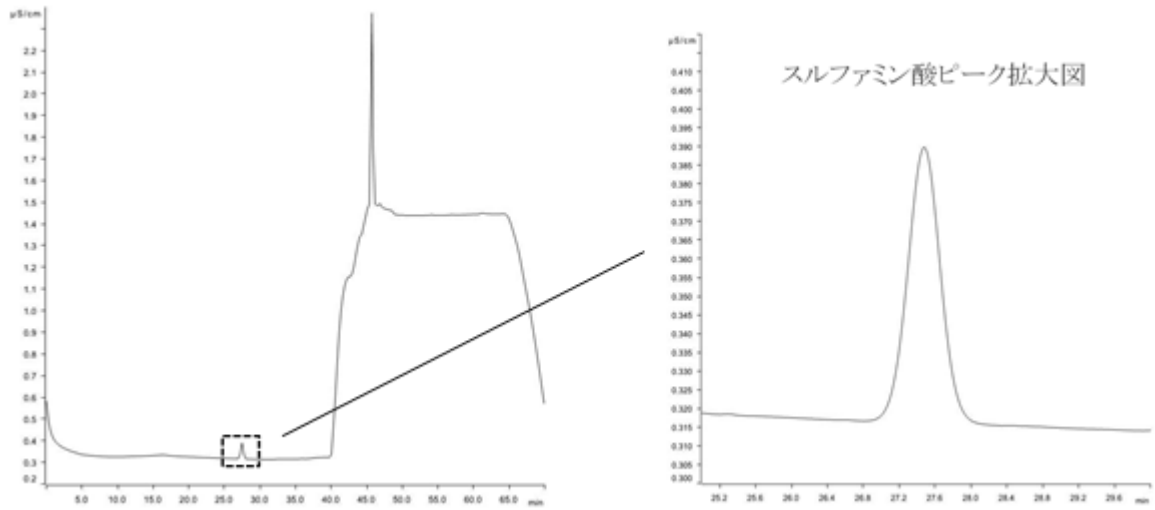


図　肥料中のスルファミン酸試験法フローシート

参考 スルファミン酸標準液のクロマトグラム例を次に示す。



参考図　スルファミン酸標準液（0.5 μg/mL）のクロマトグラム

5.8 チオシアン酸アンモニウム（硫青酸化物）

5.8.a イオンクロマトグラフ法

（1） 概要

この試験法は硫酸アンモニアに適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.8.a-2017 又は SCN.a-1 とする。

分析試料に水を加えてチオシアン酸アンモニウム（硫青酸化物）を抽出し、イオンクロマトグラフ（IC）又は高速液体クロマトグラフ（HPLC）に導入し、イオン交換カラムで分離し、チオシアン酸を電気伝導度検出器で測定し、分析試料中のチオシアン酸アンモニウム（硫青酸化物）を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5** に示す。

この方法によって、スルファミン酸及びチオシアン酸アンモニウム（硫青酸化物）が同時定量できる（**備考 4** 参照）。

（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） フタル酸： 純度 98 %（質量分率）以上の試薬。

c） *p*-ヒドロキシ安息香酸： 純度 95 %（質量分率）以上の試薬。

d） 1-オクタンスルホン酸ナトリウム： 純度 98 %（質量分率）以上の試薬。

e） 1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム： 純度 98 %（質量分率）以上の試薬。

f） ほう酸： JIS K 8863 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

g） 溶離液(1)(2)： フタル酸 0.083 g、*p*-ヒドロキシ安息香酸 0.552 g、1-オクタンスルホン酸ナトリウム 0.195 g、1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム 0.376 g、ほう酸 6.183 g を 1000 mL 全量フラスコにはかりとり、水約 500 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 µm 以下）でろ過する。

h） チオシアン酸アンモニウム標準液（1000 µg/mL）(1)： JIS K 9000 に規定するチオシアン酸アンモニウム(3) 0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する. 少量の水を加えて溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

i） チオシアン酸アンモニウム標準液（10 µg/mL）(1)： 使用時に、チオシアン酸アンモニウム標準液（1000 µg/mL）2.5 mL を 250 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。

j） 検量線用チオシアン酸アンモニウム標準液（0.3 µg/mL～3µg/mL）： 使用時にチオシアン酸アンモニウム標準液（10 µg/mL）の 3 mL～30 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、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） 調製した溶液の濃度は、フタル酸 0.5 mmol/L、*p*-ヒドロキシ安息香酸 4.0 mmol/L、1-オクタンスルホン酸ナトリウム 0.9 mmol/L、1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム 2.0 mmol/L、ほう酸 100 mmol/L となる。

（3） 潮解性があるのでデシケーター中で保存することを推奨する。

（3） 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a） イオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフ： JIS K 0127 に規定するイオンクロマトグラフ又は JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1） カラム： 内径 4 mm、長さ 100 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 µm の第 4 級アンモニウム基を結合した親水性メタクリレート系ゲルを充てんしたもの(4)。

2）カラム槽： カラム槽温度を 55 ℃～60 ℃ で調節できるもの。

3）検出部： 電気伝導度検出器。

b）メンブレンフィルター： 孔径 0.5 μm 以下、親水性 PTFE 製。

注(4) Shodex IC NI-424 等の名称で市販されている。

(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、100 mL 全量フラスコに入れる。

b） 水約 50 mL を加え、振り混ぜて溶かし、更に標線まで水を加える。

c） 溶解液の一定量をとり、水で正確に 12.5 倍希釈する。

d） メンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、試料溶液とする。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0127 又は JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用するイオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a）イオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフの測定条件： 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1）カラム： 第 4 級アンモニウム基を結合した親水性メタクリレート系ゲルカラム(内径 4 mm、長さ 100 mm、粒径 5 μm)

2）カラム槽温度： 58 ℃

3）溶離液： (**2**)**g**)により調製したもの。

4）流量： 1 mL/min

5）注入量： 20 μL

6）検出器： 電気伝導度検出器

b）検量線の作成

1） 各検量線用標準液 20 μL をイオンクロマトグラフ又は高速液体クロマトグラフに注入し、電気伝導度のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。

2） 各検量線用標準液の濃度と電気伝導度のピーク面積との検量線を作成する。
検量線の作成は、試料の測定時に行う。

備考 1. 試料溶液の測定において、マトリックスの影響によりピーク高さでの濃度算出では回収率が低下する場合がある。このため、ピーク面積を用いて検量線を作成すること。

c）試料の測定

1） 試料溶液 20 μL を **b**)**1**)と同様に操作する。

2） ピーク面積から検量線よりチオシアン酸アンモニウム量を求め、分析試料中のチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)を算出する。

備考 2. 検量線の作成と同様に、試料溶液中のマトリックスの影響を防止するため、ピーク面積から濃度を算

出すること。

備考 3. 溶離液にイオンペア試薬を使用しているため、ベースライン安定化のために時間を要するので注意すること。測定開始前に、約 120 分間程度の安定化時間をとるとよい。

備考 4. 本試験法ではチオシアン酸アンモニウム（硫青酸化物）及びスルファミン酸の同時測定が可能である。その場合は、スルファミン酸標準液（1000 µg/mL）、チオシアン酸アンモニウム標準液（1000 µg/mL）の一定量を混合し、水で希釈して混合標準液（10 µg/mL）[(1)] を調製し、（**2**）**i**）のチオシアン酸アンモニウム標準液（10 µg/mL）に変えて使用する。以下、（**4.2**）**b**）と同様に操作し、分析試料中のチオシアン酸アンモニウム濃度を算出する。

備考 5. 硫酸アンモニア（3 銘柄）の回収試験の結果は、0.25 %（質量分率）及び 0.075 %（質量分率）の添加レベルで平均回収率が 101.8 %～103.7 %及び 93.9 %～97.4 %であった。

なお、この試験法の定量下限は 0.04 %（質量分率）程度と推定された。

参考文献

1） 廣井利明, 白井裕治: イオンクロマトグラフ法による硫酸アンモニア中の硫青酸化物及びスルファミン酸同時測定, 肥料研究報告, **5**, 1~23 (2012)

（**5**） **チオシアン酸アンモニウム試験法フローシート** 硫酸アンモニア中のチオシアン酸アンモニウム試験法のフローシートを次に示す。

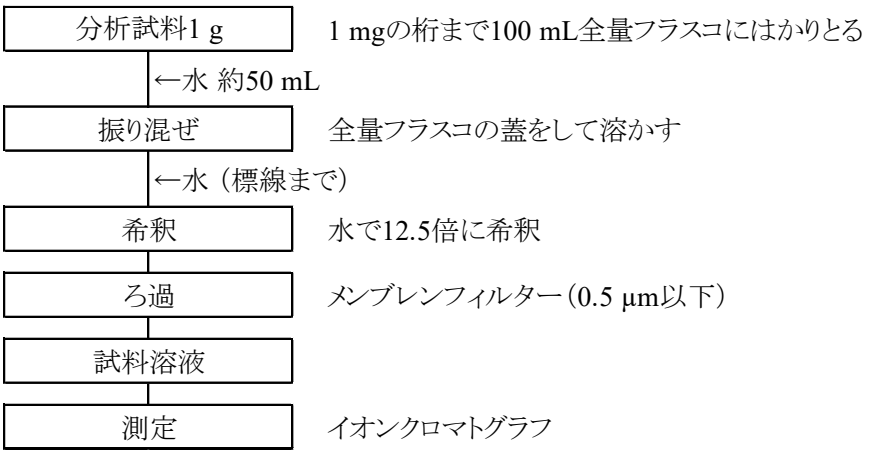
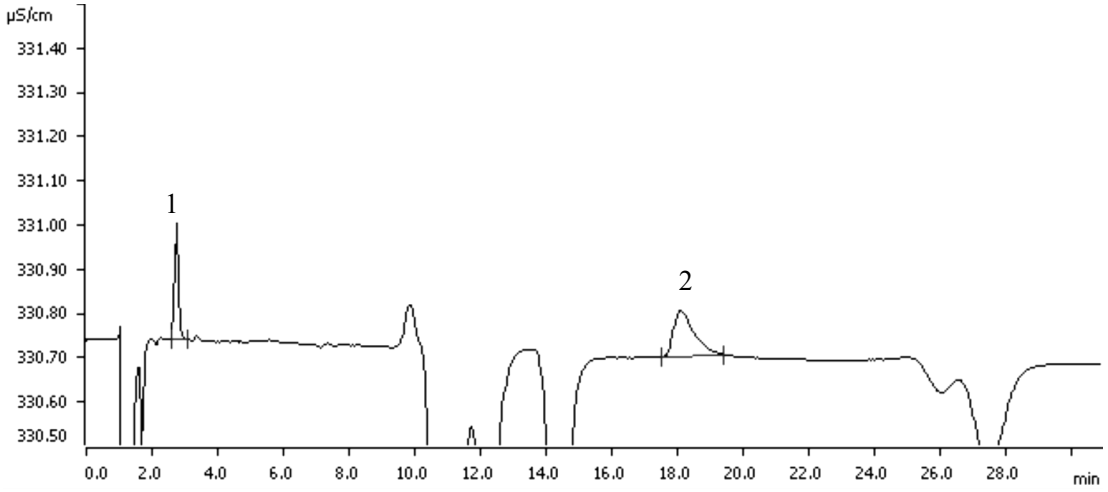
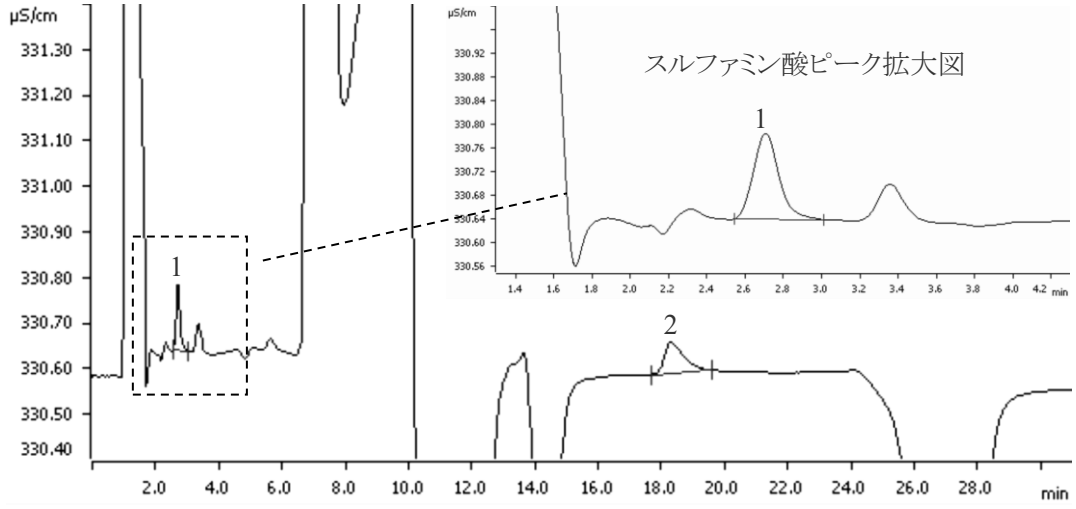


図　硫酸アンモニア中のチオシアン酸アンモニウム試験法フローシート

参考 検量線用標準液及び試料溶液（硫酸アンモニア）のスルファミン酸及びチオシアン酸の IC クロマトグラム例を次に示す。



（A）混合標準液（スルファミン酸、チオシアン酸アンモニウムとして各 60 ng 相当量（3 μg/mL、20 μL））



（B）試料溶液（硫酸アンモニア中にスルファミン酸、チオシアン酸アンモニウムとして各 0.25 %（質量分率）（2.5 mg/g）相当量添加）

参考図　スルファミン酸及びチオシアン酸の IC クロマトグラム
（ピーク：1.スルファミン酸、2.チオシアン酸）

IC の測定条件

カラム：　Shodex IC NI-424（内径 4.6 mm、長さ 100 mm、粒径 5μm）

その他の条件は（**4.2**）**a**）の測定条件の例示のとおり

5.8 チオシアン酸アンモニウム（硫青酸化物）

5.8.b 高速液体クロマトグラフ法

（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 B であり、その記号は 5.8.b-2017 又は SCN.b-1 とする。

分析試料に水を加えてチオシアン酸アンモニウム（硫青酸化物）を抽出し、必要に応じて pH を調整し、高速液体クロマトグラフ（HPLC）に導入し、アミノ基を化学結合したビニルアルコールポリマーカラム又はアミノ基を化学結合したシリカゲルカラムで分離し、波長 210 nm で測定し、分析試料中のチオシアン酸アンモニウム（硫青酸化物）を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5** に示す。

この方法によって、亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウム（硫青酸化物）が同時定量できる（**備考 4** 参照）。

（2） 試薬 試薬及び水は、次による。

a） 水： JIS K 0557 に規定する A3 の水。

b） 水酸化ナトリウム： JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c） りん酸水素二ナトリウム・12 水和物： JIS K 9019 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d） りん酸二水素ナトリウム二水和物： JIS K 9009 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

e） 過塩素酸ナトリウム一水和物： JIS K 8227 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

f） チオシアン酸アンモニウム標準液（1000 μg/mL）(1)： JIS K 9000 に規定するチオシアン酸アンモニウム 0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

g） チオシアン酸アンモニウム標準液（100 μg/mL）(1)： 使用時に、チオシアン酸アンモニウム標準液（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。

h） 検量線用チオシアン酸アンモニウム標準液（1 μg/mL～20 μg/mL）： 使用時にチオシアン酸アンモニウム標準液（100 μg/mL）の 1 mL～20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、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。

（3） 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a） 高速液体クロマトグラフ： JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1） カラム： 内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 μm のアミノ基を化学結合したポリビニルアルコール又はアミノ基を化学結合したシリカゲル(2)を充てんしたもの。

2） カラム槽： カラム槽温度を 30 °C～45 °C で調節できるもの。

3） 検出部： 吸光光度検出器で波長 210 nm 付近で測定できるもの。

b） マグネチックスターラー

c） 遠心分離機： 1700×*g* で遠心分離可能なもの。

d） 高速遠心分離機： 8000×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

e） pH 試験紙： 指示薬を紙に染み込ませ、乾燥させたもので、pH 1～pH 11 の範囲を測定でき、pH1 間隔の変色表が添付されているもの。

注（2） シリカゲルの残存シラノール基はイオンの測定に影響を及ぼすことがあるので、そのシラノール基を処

理してチオシアン酸ナトリウムの測定に影響しないカラムを使用すること。処理例として、シリコーンポリマーの均一な薄膜によるシリカゲルの完全な被覆等がある。

備考 1. カラムは Asahipak NH2P-50 4E、CAPCELL PAK NH2 UG80 等の名称で市販されている。

備考 2. pH 試験紙は UNIV 試験紙等の名称で市販されている。

(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、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。

c) 静置後、上澄み液を 50 mL 共栓遠心沈殿管に 50 mL 程度とる。

d) 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(3)、上澄み液を抽出液とする。

注(3) 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

(4.1.2) 液状分析用試料(簡易抽出)

a) 分析試料 1 g 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、抽出液とする。

(4.2) pH 調整 抽出液の pH 調整は、次のとおり行う。

a) 抽出液の一部(少量)をとり、pH 試験紙を用いて pH を確認する。

b) **a)**で抽出液の pH が pH 5 以上の場合は、抽出液を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管(4)に 1.5 mL 程度とり、**f)**の操作を実施し、試料溶液を調製する。

c) **a)**で抽出液の pH が pH 4 以下の場合は、抽出液 40 mL を 100 mL ビーカーにとる。

d) pH 計を用いて水酸化ナトリウム溶液(5 mg/mL)を加えて pH 5～pH 7 に調整し、水で 50 mL 全量フラスコに移し入れる。

e) 標線まで水を加え、1.5 mL 共栓遠心沈殿管(4)に 1.5 mL 程度とる。

f) 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し(5)、上澄み液を試料溶液とする。

注(4) ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

(5) 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8100×*g*～10 000×*g* 程度となる。

備考 3. **(4.2)b)**及び **e)**～**f)**の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

(4.3) 測定 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a) 高速液体クロマトグラフの測定条件: 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1） **カラム**： アミノ基を化学結合したビニルアルコールポリマーカラム（内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm、粒径 5 μm）又はアミノ基を化学結合したシリカゲルカラム（内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm、粒径 5 μm）

2） **カラム槽温度**： 30 ℃～40 ℃

3） **溶離液**(1)： りん酸水素二ナトリウム・12 水和物 1.79 g、りん酸二水素ナトリウム二水和物 0.78 g 及び過塩素酸ナトリウム一水和物 14.04 g を水に溶かして 1000 mL とする。親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 μm 以下）でろ過する。

4） **流量**： 0.9 mL/min～1.0 mL/min

5） **注入量**： 10 μL

6） **検出器**： 吸光光度検出器、測定波長 210 nm

b） **検量線の作成**

1） 各検量線用標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 210 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。

2） 各検量線用標準液の濃度と波長 210 nm のピーク面積との検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） 試料溶液 10 μL を **b**）**1**）と同様に操作する。

2） ピーク面積から検量線よりチオシアン酸アンモニウム量を求め、分析試料中のチオシアン酸アンモニウム（硫青酸化物）を算出する。

備考 4. 本試験法ではチオシアン酸アンモニウム（硫青酸化物）及び亜硝酸の同時測定が可能である。その場合は、亜硝酸標準液（1000 μg/mL）、チオシアン酸アンモニウム標準液（1000 μg/mL）の一定量を混合し、水で希釈して混合標準液（100 μg/mL）(1)を調製し、（**2**）**g**）のチオシアン酸アンモニウム標準液（100 μg/mL）に変えて使用する。以下、（**4.3**）**b**）と同様に操作し、分析試料中の各測定対象物質濃度を算出する。

備考 5. 硫酸アンモニア 1 銘柄、被覆窒素肥料 1 銘柄、配合肥料 2 銘柄、化成肥料 1 銘柄、液状複合肥料 1 銘柄に含有許容量の 1/2～5 倍相当量のチオシアン酸アンモニウムを添加した試料を用いて回収試験を行った結果は、0.025 %（質量分率）、0.01 %（質量分率）、0.005 %（質量分率）及び 0.0025 %（質量分率）の添加レベルで平均回収率が 95.4 %～100.5 %、94.7 %～103.8 %、83.3 %～109.0 %及び 87.2 %～103.3 %であった。

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 1 に示す。チオシアン酸アンモニウムは 0.004 76 %（質量分率）～0.204 %（質量分率）の範囲で十分な室間再現精度を有していた。

なお、この試験法の定量下限は 0.002 %（質量分率）程度と推定された。

表1　チオシアン酸アンモニウ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)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	s_R[6)] (%)[3)]	RSD_R[7)] (%)
家庭園芸用複合肥料1	10(1)	0.00476	0.00019	4.1	0.00060	12.7
家庭園芸用複合肥料2	9(2)	0.00976	0.00029	2.9	0.00050	4.7
家庭園芸用複合肥料3	9(2)	0.0506	0.0019	3.7	0.0022	4.3
化成肥料1	10(1)	0.101	0.002	2.3	0.003	2.6
化成肥料2	11(0)	0.204	0.006	2.7	0.008	3.7
化成肥料3	9(2)	0.00989	0.00037	3.8	0.00060	6.5

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×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) 伊藤浩平, 木村康晴, 長谷川正憲, 白井裕治: 高速液体クロマトグラフ法を用いた肥料中の亜硝酸およびチオシアン酸塩の同時測定, 日本土壌肥料学雑誌, **87**(2), 120~124 (2016)

2) 長谷川正憲, 木村康晴: 高速液体クロマトグラフ(HPLC)法による肥料中の亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)の測定　－共同試験成績－, 肥料研究報告, **8**, 70~78 (2015)

(**5**) **チオシアン酸アンモニウム試験法フローシート**　肥料中のチオシアン酸アンモニウム試験法のフローシートを次に示す。

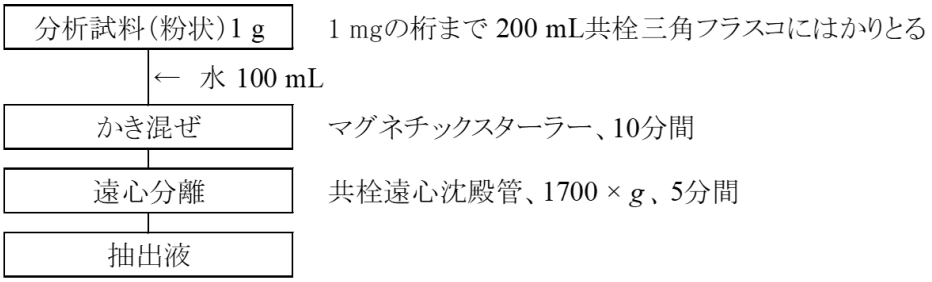


図1-1　肥料中のチオシアン酸アンモニウム試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

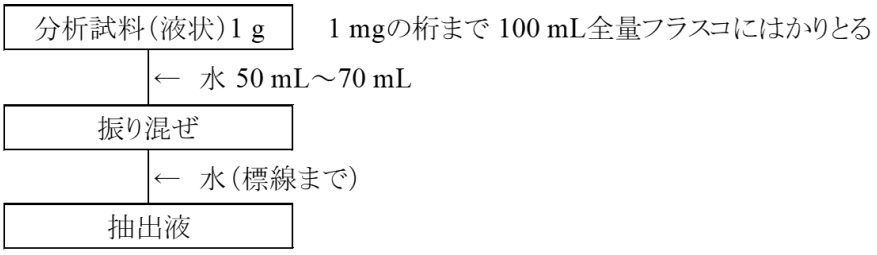


図1-2　肥料中のチオシアン酸アンモニウム試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

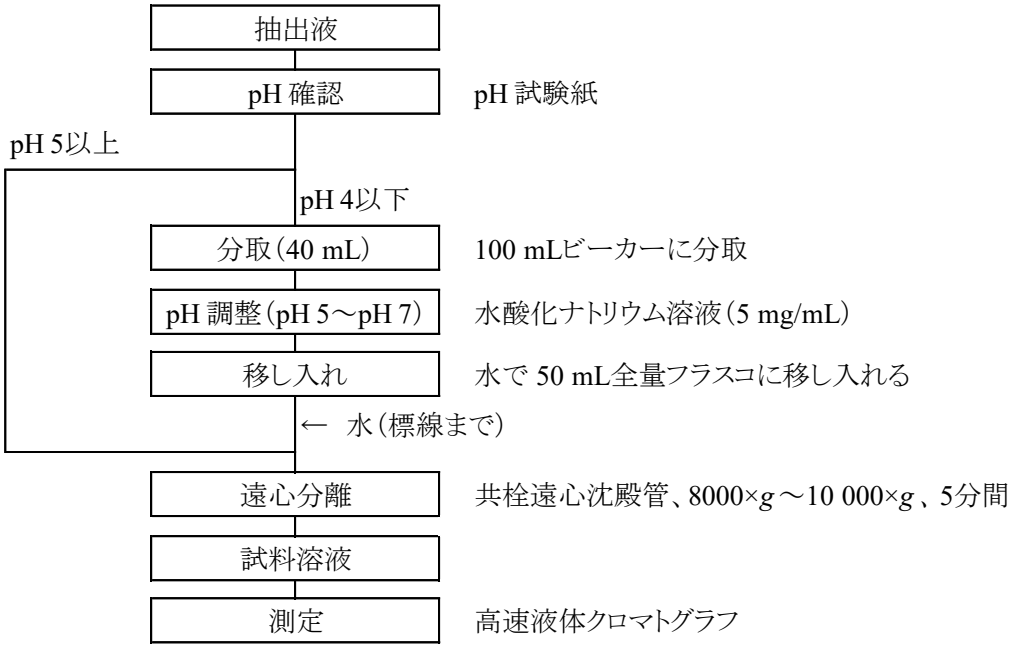
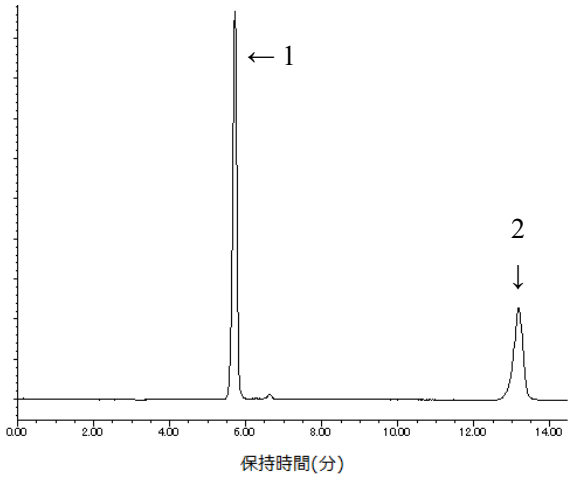
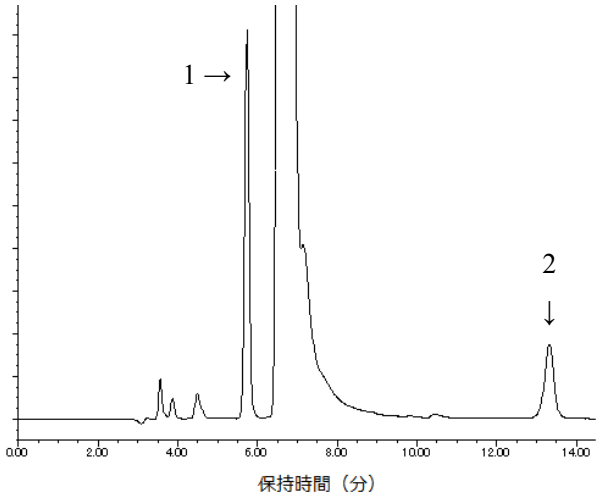


図2　肥料中のチオシアン酸アンモニウム試験法フローシート（pH 調整及び測定操作）

参考　亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウムの HPLC クロマトグラム例を次に示す。



（A）混合標準液
（亜硝酸、チオシアン酸アンモニウムとして各 100 ng 相当量（10 µg/mL、10 µL））



（B）試料溶液
（亜硝酸、チオシアン酸アンモニウムとして各質量分率 0.1 %相当量を配合肥料に添加）

参考図　亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウムの HPLC クロマトグラム
（ピーク：1.亜硝酸、2.チオシアン酸）

HPLC の測定条件
カラム：　CAPCELL PAK NH2 UG80（内径 4.6 mm、長さ 250 mm、粒径 5 µm）
その他の条件は（**4.3**）**a**）HPLC 測定条件の例示のとおり

5.9 亜硝酸

5.9.a 高速液体クロマトグラフ法

(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 B であり、その記号は 5.9.a-2017 又は NO2.a-1 とする。

分析試料に水を加えて亜硝酸を抽出し、必要に応じて pH を調整し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、アミノ基を化学結合したビニルアルコールポリマーカラム又はアミノ基を化学結合したシリカゲルカラムで分離し、波長 210 nm で測定し、分析試料中の亜硝酸を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5** に示す。

この方法によって、亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)が同時定量できる(**備考 4** 参照)。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。

b) 水酸化ナトリウム: JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) りん酸水素二ナトリウム・12 水和物: JIS K 9019 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) りん酸二水素ナトリウム二水和物: JIS K 9009 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

e) 過塩素酸ナトリウム一水和物: JIS K 8227 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

f) 亜硝酸標準液(1000 μg/mL)(1): JIS K 8019 に規定する亜硝酸ナトリウム 0.147 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

g) 亜硝酸標準液(100 μg/mL)(1): 使用時に、亜硝酸標準液(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。

h) 検量線用亜硝酸標準液(1 μg/mL～20 μg/mL): 使用時に亜硝酸標準液(100 μg/mL)の 1 mL～20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、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。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 高速液体クロマトグラフ: JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1) カラム: 内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 μm のアミノ基を化学結合したポリビニルアルコール又はアミノ基を化学結合したシリカゲル(2)を充てんしたもの。

2) カラム槽: カラム槽温度を 30 ℃～45 ℃ で調節できるもの。

3) 検出部: 吸光光度検出器で波長 210 nm 付近で測定できるもの。

b) マグネチックスターラー

c) 遠心分離機: 1700×*g* で遠心分離可能なもの。

d) 高速遠心分離機: 8000×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

e) pH 試験紙: 指示薬を紙に染み込ませ、乾燥させたもので、pH 1～pH 11 の範囲を測定でき、pH 1 間隔の変色表が添付されているもの。

注(2) シリカゲルの残存シラノール基はイオンの測定に影響を及ぼすことがあるので、そのシラノール基を処理して亜硝酸の測定に影響しないカラムを使用すること。処理例として、シリコーンポリマーの均一な

薄膜によるシリカゲルの完全な被覆等がある。

備考 1. カラムは Asahipak NH2P-50 4E、CAPCELL PAK NH2 UG80 等の名称で市販されている。

備考 2. pH 試験紙は UNIV 試験紙等の名称で市販されている。

(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、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。

c) 静置後、上澄み液を 50 mL 共栓遠心沈殿管に 50 mL 程度とる。

d) 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(3)、上澄み液を抽出液とする。

注(3) 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

(4.1.2) 液状分析用試料(簡易抽出)

a) 分析試料 1 g 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、抽出液とする。

(4.2) pH 調整 抽出液の pH 調整は、次のとおり行う。

a) 抽出液の一部(少量)をとり、pH 試験紙を用いて pH を確認する。

b) **a)**で抽出液の pH が pH 5 以上の場合は、抽出液を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管(4)に 1.5 mL 程度とり、**f)**の操作を実施し、試料溶液を調製する。

c) **a)**で抽出液の pH が pH 4 以下の場合は、抽出液 40 mL を 100 mL ビーカーにとる。

d) pH 計を用いて水酸化ナトリウム溶液(5 mg/mL)を加えて pH 5～pH 7 に調整し、水で 50 mL 全量フラスコに移し入れる。

e) 標線まで水を加え、1.5 mL 共栓遠心沈殿管(4)に 1.5 mL 程度とる。

f) 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し(5)、上澄み液を試料溶液とする。

注(4) ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

(5) 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8100×*g*～10 000×*g* 程度となる。

備考 3. **(4.2)b)**及び **e)**～**f)**の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

(4.3) 測定 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a) 高速液体クロマトグラフの測定条件: 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1) カラム: アミノ基を化学結合したビニルアルコールポリマーカラム(内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～

250 mm、粒径 5 μm）又はアミノ基を化学結合したシリカゲルカラム（内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm、粒径 5 μm）

2） **カラム槽温度**： 30 °C～40 °C

3） **溶離液**(1)： りん酸水素二ナトリウム・12 水和物 1.79 g、りん酸二水素ナトリウム二水和物 0.78 g 及び過塩素酸ナトリウム一水和物 14.04 g を水に溶かして 1000 mL とする。親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 μm 以下）でろ過する。

4） **流量**： 0.9 mL/min～1.0 mL/min

5） **注入量**： 10 μL

6） **検出器**： 吸光光度検出器、測定波長 210 nm

b） **検量線の作成**

1） 各検量線用標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 210 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。

2） 各検量線用標準液の濃度と波長 210 nm のピーク面積との検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） 試料溶液 10 μL を **b）1）**と同様に操作する。

2） ピーク面積から検量線より亜硝酸量を求め、分析試料中の亜硝酸を算出する。

備考 4. 本試験法ではチオシアン酸アンモニウム（硫青酸化物）及び亜硝酸の同時測定が可能である。その場合は、亜硝酸標準液（1000 μg/mL）、チオシアン酸アンモニウム標準液（1000 μg/mL）の一定量を混合し、水で希釈して混合標準液（100 μg/mL）(1) を調製し、（**2**）**g**）の亜硝酸標準液（100 μg/mL）に変えて使用する。以下、（**4.3**）**b**）と同様に操作し、分析試料中の各測定対象物質濃度を算出する。

備考 5. 硫酸アンモニア 1 銘柄、被覆窒素肥料 1 銘柄、配合肥料 2 銘柄、化成肥料 1 銘柄、液状複合肥料 1 銘柄に含有許容量の 1/2～5 倍相当量の亜硝酸を添加した試料を用いて回収試験を行った結果は、0.1 %（質量分率）、0.04 %（質量分率）、0.02 %（質量分率）及び 0.01 %（質量分率）の添加レベルで平均回収率が 99.0 %～100.8 %、100.4 %～102.0 %、103.1 %～106.6 %及び 101.2 %～105.9 %あった。

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 1 に示す。亜硝酸は 0.0255 %（質量分率）～0.291 %（質量分率）の範囲で十分な室間再現精度を有していた。

なお、この試験法の定量下限は 0.0003 %（質量分率）程度と推定された。

表1　亜硝酸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)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	s_R[6)] (%)[3)]	RSD_R[7)] (%)
家庭園芸用複合肥料1	10(1)	0.0502	0.0005	1.1	0.0009	1.7
家庭園芸用複合肥料2	11(0)	0.0255	0.0007	2.6	0.0009	3.5
家庭園芸用複合肥料3	10(1)	0.150	0.004	2.9	0.005	3.6
化成肥料1	10(1)	0.202	0.004	1.9	0.004	2.2
化成肥料2	10(1)	0.291	0.004	1.3	0.005	1.7
化成肥料3	10(1)	0.0498	0.0007	1.4	0.0010	2.0

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)　伊藤浩平, 木村康晴, 長谷川正憲, 白井裕治:　高速液体クロマトグラフ法を用いた肥料中の亜硝酸およびチオシアン酸塩の同時測定, 日本土壌肥料学雑誌, **87**(2), 120~124 (2016)

2)　長谷川正憲, 木村康晴:　高速液体クロマトグラフ(HPLC)法による肥料中の亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウム(硫青酸化物)の測定　－共同試験成績－, 肥料研究報告, **8**, 70~78 (2015)

(5)　亜硝酸試験法フローシート　肥料中の亜硝酸試験法のフローシートを次に示す。

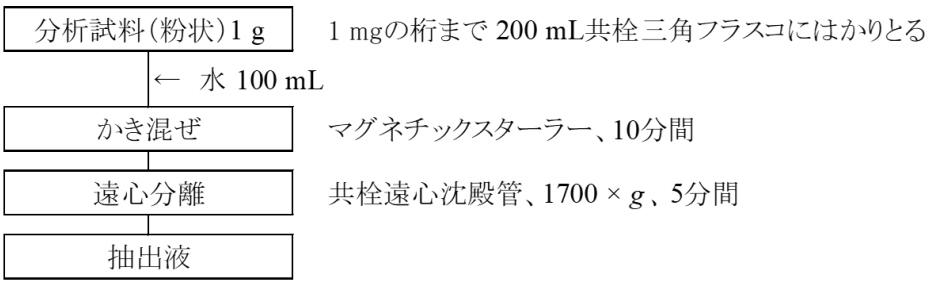


図1-1　肥料中の亜硝酸試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

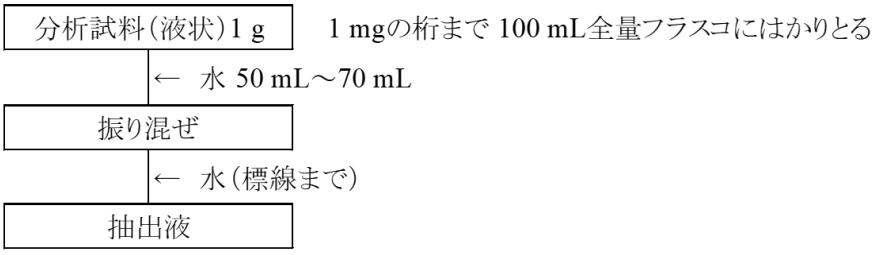


図1-2　肥料中の亜硝酸試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

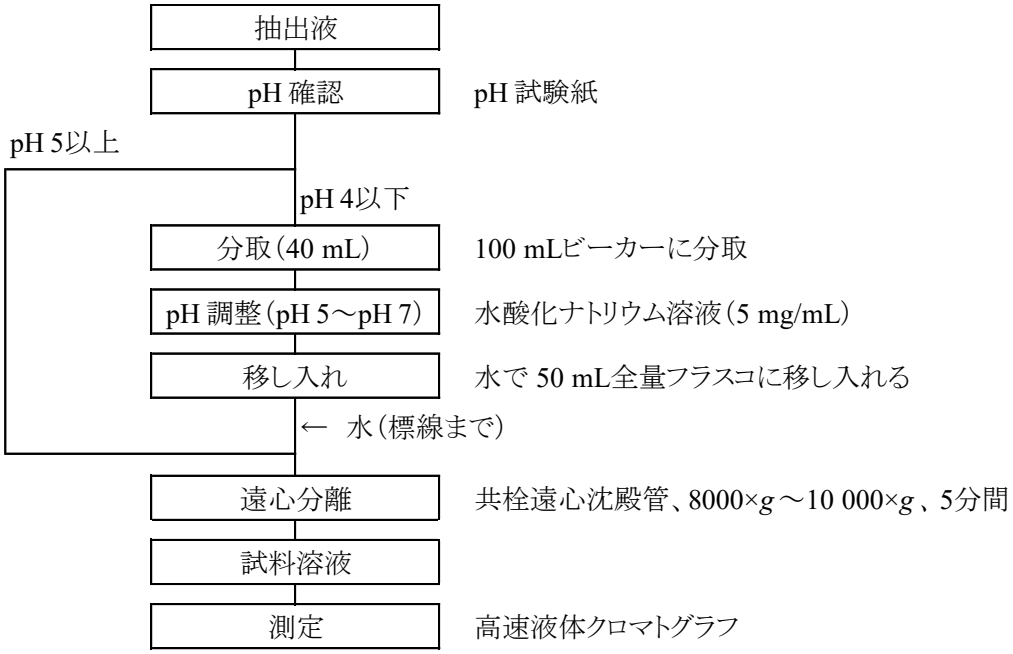
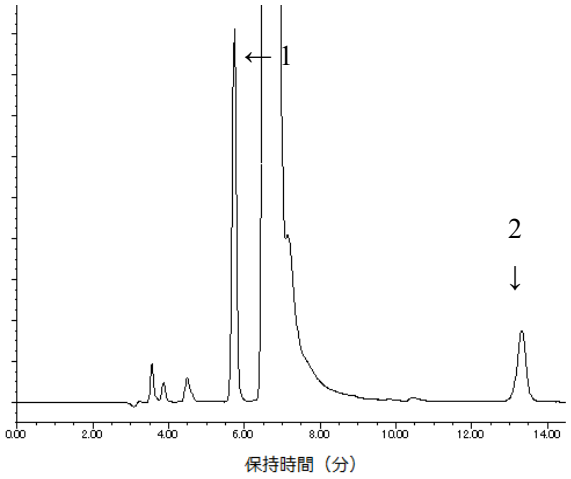


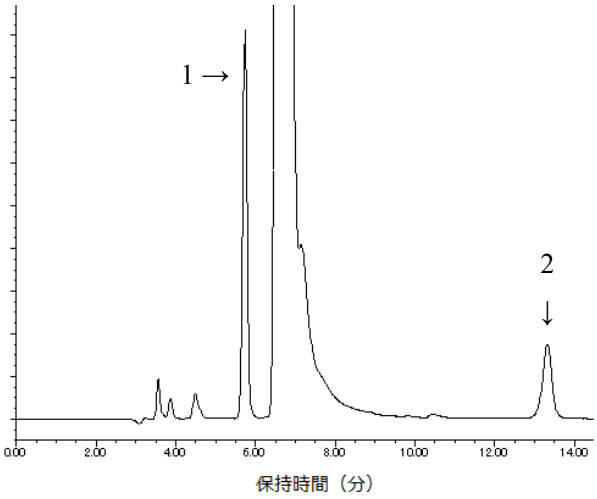
図2　肥料中の亜硝酸試験法フローシート（pH 調整及び測定操作）

参考　亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウムの HPLC クロマトグラム例を次に示す。



（A）混合標準液

（亜硝酸、チオシアン酸アンモニウムとして各 100 ng 相当量（10 µg/mL、10µL））



（B）試料溶液

（亜硝酸、チオシアン酸アンモニウムとして各質量分率 0.1 %相当量を配合肥料に添加）

参考図　亜硝酸及びチオシアン酸アンモニウムの HPLC クロマトグラム

HPLC の測定条件

カラム：　CAPCELL PAK NH2 UG80（内径 4.6 mm、長さ 250 mm、粒径 5 µm）

その他の条件は（**4.3**）**a**）HPLC 測定条件の例示のとおり

5.10 ビウレット性窒素

5.10.a 高速液体クロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法は石灰窒素及びそれを含有しない肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 5.10.a-2017 又は B-N.a-1 とする。

分析試料に水を加えてビウレットを抽出し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、弱酸性イオン交換カラムで分離し、波長 190 nm で測定し、分析試料中のビウレット性窒素(B-N)を求める。この方法の性能は**備考 6** に示す。

この方法によって、ジシアンジアミド性窒素(Dd-N)、尿素性窒素(U-N)、グアニジン性窒素(Gd-N)及びグアニル尿素性窒素(GU-N)が同時に測定できる(**備考 5** 参照)。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。

b) りん酸二水素カリウム: JIS K 9007 に規定する特級又は同等の品質のもの。

c) りん酸: JIS K 9005 に規定する特級又は同等の品質のもの。

d) ビウレット性窒素標準液(B-N 2000 μg/mL)(1): ビウレット[$C_2H_5N_3O_2$](2) 0.491 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて、100 mL 全量フラスコに移し入れ、50 °C に加温して溶かし、放冷(3)後標線まで水を加える(3)。

e) ビウレット性窒素標準液(B-N 200 μg/mL): ビウレット性窒素標準液(B-N 2000 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) ビウレット性窒素標準液(B-N 50 μg/mL～100 μg/mL): ビウレット性窒素標準液(B-N 200 μg/mL)25 mL～50 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。

g) 検量線用ビウレット性窒素標準液(B-N 1 μg/mL～50 μg/mL): 使用時にビウレット性窒素標準液(B-N 100 μg/mL)を 1 mL～50 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、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) ビウレットとして 97 %(質量分率)以上の純度の試薬が市販されている。

(3) ビウレット性窒素標準液(B-N 2000 μg/mL)を冷蔵庫で保存すると析出物が現れることがあるので、常温での保存を推奨する。また、急激な冷却は避けた方がよい。

備考 1. ビウレットは富士フイルム和光純薬、関東化学及び東京化成工業より市販されている。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 高速液体クロマトグラフ: JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1) カラム: 内径 7.5 mm、長さ 100 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 μm～10 μm の弱酸性イオン交換樹脂を充てんしたもの。

2) カラム槽: カラム槽温度を 30 °C～45 °C で調節できるもの。

3) 検出器: 吸光光度検出器で波長 190 nm 付近で測定できるもの。

b) マグネチックスターラー

c) 高速遠心分離機: 8000×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

備考 2. カラムは Asahipak ES-502C 7C 等の名称で市販されている。

(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、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。

c) 静置後、上澄み液[4]を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管[5]に 1.5 mL 程度とる。

d) 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し[6]、上澄み液を試料溶液とする。

注(4) 試料溶液中のビウレット性窒素(B-N)濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、上澄み液の一定量を水で希釈する。

(5) ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

(6) 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8100×*g*～10 000×*g* 程度となる。

(4.1.2) 液状分析用試料(簡易抽出)

a) 分析試料 1 g 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 を加えて、振り混ぜる。

c) 標線まで水を加え[7]、1.5 mL 共栓遠心沈殿管[5]に 1.5 mL 程度とる。

d) 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し[6]、上澄み液を試料溶液とする。

注(7) 試料溶液中のビウレット性窒素(B-N)濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、定容した溶液の一定量を水で希釈する。

備考 3. (**4.1.1**)**c)**～**d)**又は(**4.1.2**)**c)**～**d)**の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a) 高速液体クロマトグラフの測定条件: 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1) カラム: 弱酸性イオン交換樹脂カラム(内径 4.0 mm～7.5 mm、長さ 100 mm～150 mm、粒径 5 μm～10 μm)

2) カラム槽温度: 40 °C

3) 溶離液[1]: りん酸二水素カリウム 3.92 g 及びりん酸 0.12 g を水に溶かして 1000 mL とする。親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過する。

4) 流量: 0.6 mL/min

5) 注入量: 10 μL

6) 検出器: 吸光光度検出器、測定波長 190 nm

備考 4. 溶離液は、りん酸二水素カリウム 19.6 g 及びりん酸 0.584 g を水に溶かして 500 mL とし、冷蔵保存し、使用時にその一定量を 10 倍に希釈し、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 μm 以下）でろ過して調製してもよい。

b） 検量線の作成

1） 各検量線用標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 190 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク高さを求める。

2） 各検量線用標準液のビウレット性窒素（B-N）濃度と波長 190 nm のピーク高さとの検量線を作成する。

c） 試料の測定

1） 試料溶液 10 μL を **b**）**1**）と同様に操作する。

2） ピーク高さから検量線よりビウレット性窒素（B-N）量を求め、分析試料中のビウレット性窒素（B-N）を算出する。

備考 5. この試験法ではビウレット性窒素（B-N）、ジシアンジアミド性窒素（Dd-N）、尿素性窒素（U-N）、グアニジン性窒素（Gd-N）及びグアニル尿素性窒素標準液（GU-N）の同時測定が可能である。その場合は、ビウレット性窒素標準液（B-N 1000 μg/mL）、尿素性窒素標準液（U-N 2000 μg/mL）、ジシアンジアミド性窒素標準液（Dd-N 2000 μg/mL）、グアニジン性窒素標準液（Gd-N 2000 μg/mL）及びグアニル尿素性窒素標準液（GU-N 2000 μg/mL）の一定量を混合し、水で希釈して混合標準液（200 μg/mL）[(1)] を調製し、（**2**）**e**）のビウレット性窒素標準液（B-N 200 μg/mL）に変えて使用する。以下、（**4.2**）**b**）と同様に操作し、分析試料中の各測定対象物質濃度を算出する。

備考 6. 真度の評価のため、アセトアルデヒド縮合尿素肥料、化成肥料、配合肥料、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料各 1 銘柄を用いて添加回収試験を実施した結果、0.2 %（質量分率）、0.1 %（質量分率）及び 0.02 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 87.0 %～95.1 %、90.6 %～101.1 %及び 91.2 %～105.5 %であった。

精度の評価のため、配合肥料、化成肥料及び家庭園芸用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 0.005 %（質量分率）程度と推定された。

備考 7. 石灰窒素にはビウレット性窒素（B-N）の測定に影響する成分があるので、留意すること。

表1　ビウレット性窒素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] (%)[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] (%)
配合肥料	5	0.204	0.0006	0.3	0.0017	0.9
化成肥料	5	0.0969	0.0006	0.7	0.0016	1.6
家庭園芸用複合肥料	5	0.0103	0.0001	0.9	0.0001	0.9

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2　ビウレット性窒素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] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (%)[3]	RSD_R[7] (%)
化成肥料1	9(2)	0.00963	0.00030	3.1	0.00029	3.1
化成肥料2	10(2)	0.0201	0.0003	1.6	0.0007	3.4
化成肥料3	12(0)	0.114	0.013	11.7	0.017	15.3
化成肥料4	11(1)	0.212	0.017	7.8	0.026	12.4
尿素	12(0)	0.832	0.050	6.0	0.086	10.3

1） 有効試験室数（外れ値を報告した試験室
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） 惠智正宏, 木村康晴, 白井裕治: 高速液体クロマトグラフ（HPLC）法による肥料中の尿素性窒素, ビウレット性窒素等の測定　－単一試験室の妥当性確認－, 肥料研究報告, **10**, 72~85 (2017)

2） 船木紀夫, 木村康晴: 高速液体クロマトグラフ（HPLC）法による肥料中の尿素性窒素, ビウレット性窒素等の測定　－共同試験成績－, 肥料研究報告, **10**, 86~100 (2017)

(5) ビウレット性窒素試験法フローシート 肥料中のビウレット性窒素試験法のフローシートを次に示す。

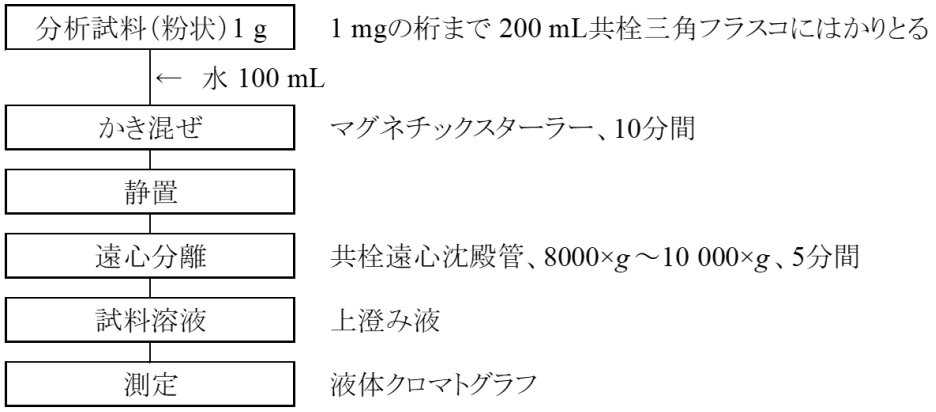


図1 肥料中のビウレット性窒素試験法のフローシート (抽出操作(4.1.1)及び測定)

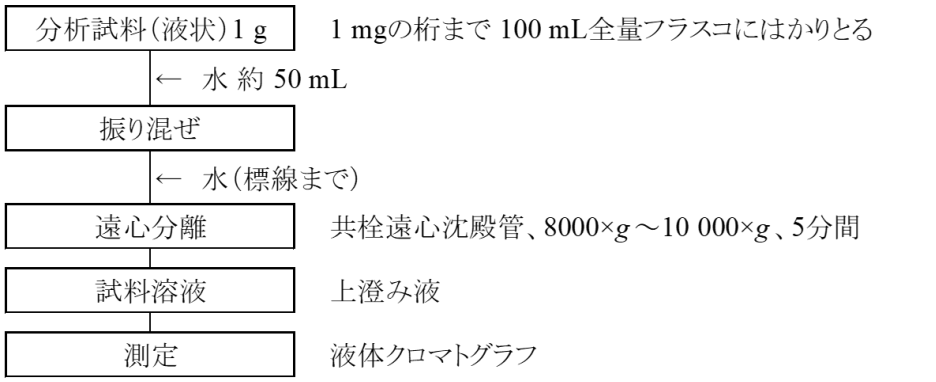
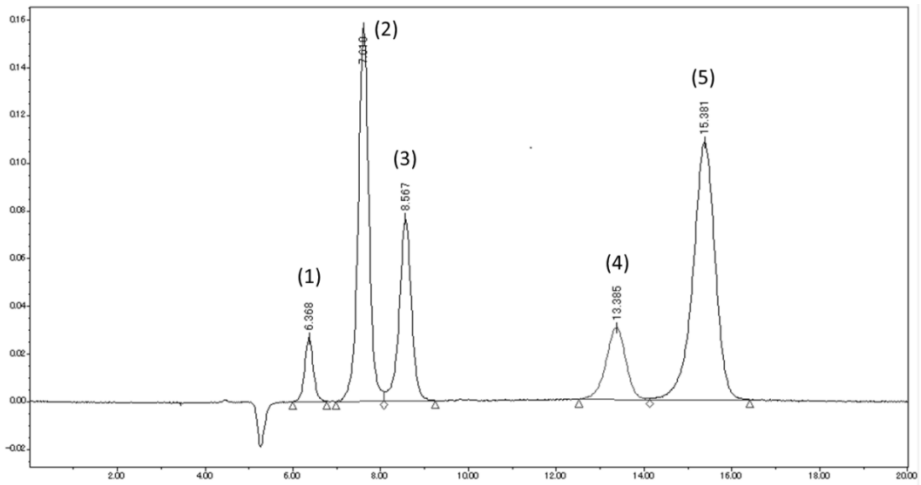


図2 肥料中のビウレット性窒素試験法のフローシート (抽出操作(4.1.2)及び測定)

参考 ビウレット性窒素の検量線用標準液のクロマトグラム例を次に示す。



参考図　検量線用混合標準液（各 10 µg/mL）の HPLC クロマトグラム

ピーク名

（1）尿素性窒素　（2）ビウレット性窒素　（3）ジシアンジアミド性窒素

（4）グアニジン性窒素　（5）グアニル尿素性窒素

HPLC の測定条件

カラム：　Asahipak ES-502C 7C（内径 7.5 mm、長さ 100 mm、粒径 9 µm）

その他の条件は（**4.2**）**a**）HPLC 測定条件の例示のとおり

5.11 チタン

5.11.a ICP 発光分光分析法(1)

(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 5.11.a-2017 又は Ti.a-1 とする。

分析試料を硝酸－硫酸－過塩素酸で前処理した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、チタンを波長 334.941 nm で測定して分析試料中のチタン(Ti)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 4** 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) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

c) 硫酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d) 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。

e) 塩酸: JIS K 8180 に規定する有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

f) チタン標準液(Ti 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなチタン標準液(Ti 1000 μg/mL)。

g) チタン標準液(Ti 100 μg/mL)(1): チタン標準液(Ti 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。

h) 検量線用チタン標準液(Ti 0.1 μg/mL～20 μg/mL)(1): チタン標準液(Ti 100 μg/mL)の 0.1 mL～20 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。

i) 検量線用空試験液(1): **g)** 及び **h)** の操作で使用した塩酸(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. 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 K0116 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) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 350 °C まで調節可能なもの。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。

(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、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b) 硝酸約 10 mL 及び硫酸約 5 mL を加え、トールビーカーを時計皿で覆い、一夜放置する。

c) 170 °C～220 °C のホットプレート又は砂浴上で穏やかに 30 分間以上加熱し、泡が生じなくなった後、ホットプレート又は砂浴の温度を 300 °C 以上にして窒素酸化物(黄褐色煙)の発生が収まるまで加熱する(2)。

d) 放冷後、過塩素酸約 5 mL を加える。

e） トールビーカーを時計皿で覆い、300 °C 以上のホットプレート又は砂浴上で 2 時間～3 時間加熱して分解する(3)。

f） 時計皿をずらし(4)、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて液量が 2 mL 以下になるまで濃縮する。

g） 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、穏やかに加熱して溶かす。

h） 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。

i） 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b)**～**h)**の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注（**2**） 過塩素酸による有機物の酸化反応は極めて急激で爆発的に進行する。このため、危険のないように硝酸による有機物の分解を十分に行ってから過塩素酸を添加する。

（**3**） 過塩素酸白煙が発生したとき、溶液に黒褐色、褐色等の着色が認められる場合は直ちに加熱を止め、放冷後、硝酸を加え、再び加熱して残存する有機物を分解する。

（**4**） 時計皿を外してもかまわない。

備考 2. （**4.1**）**b**）の操作において分析試料が固結する場合は、必要に応じて予め少量の水で分析試料を潤す。

備考 3. （**4.1**）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。

（**4.2**） **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：334.941 nm

b） **検量線の作成**

1） 検量線用チタン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 334.941 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用チタン標準液及び検量線用空試験液のチタ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（チタンとして 0.01 mg～2 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。

3） **b**）**1**）と同様に操作して指示値を読み取る。

4） 検量線からチタン量を求め、分析試料中のチタン（Ti）を算出する。

備考 4. 真度の評価のため、軽量気泡コンクリート粉末肥料、混合りん酸肥料、化成肥料、鉱さいマンガン肥料、成形複合肥料、液状複合肥料、混合堆肥複合肥料及び配合肥料を用いて、添加回収試験を行った結果、0.01 %（質量分率）～0.5 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率は 92.9 %～99.5 %であった。

精度の評価のため、混合りん酸肥料及び化成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 0.001 %（質量分率）程度と推定された。

表1　チタン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] (%)[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] (%)
混合りん酸肥料	7	0.950	0.013	1.7	0.031	4.3
化成肥料	7	0.130	0.002	1.4	0.006	3.2

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） 青山恵介: ICP 発光分光分析法によるチタンの測定, 肥料研究報告, **10**, 29~40 (2017)

(5) チタン試験法フローシート 肥料中のチタン試験法のフローシートを次に示す。

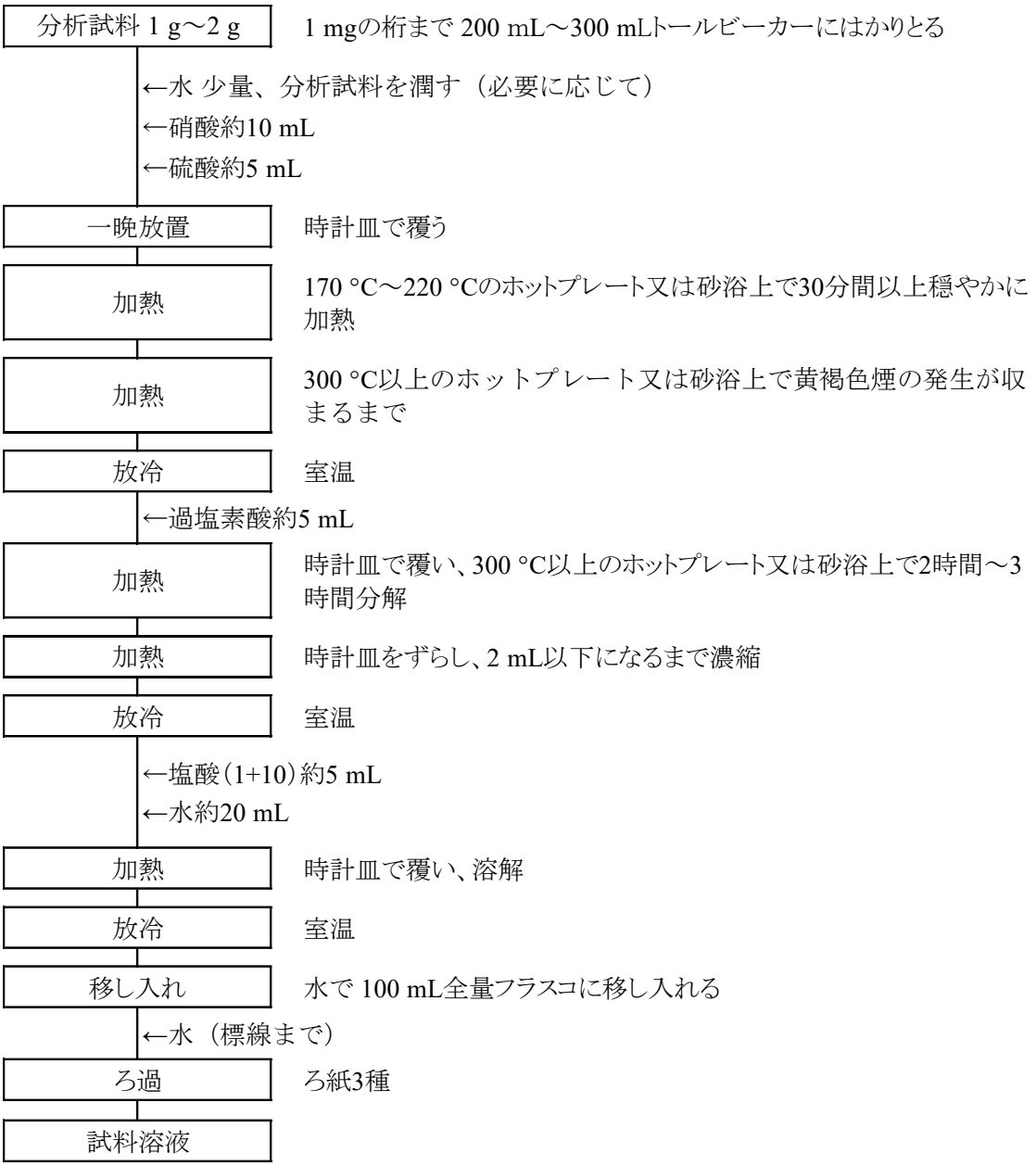


図1　肥料中のチタン試験法フローシート（抽出操作）

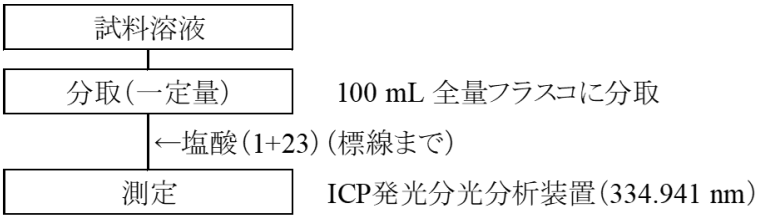


図2　肥料中のチタン試験法フローシート（測定操作）

5.11 チタン

5.11.b ICP 発光分光分析法(2)

(1) 概要

この試験法は鉱さいけい酸質肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 5.11.b-2017 又は Ti.b-1 とする。

分析試料を硫酸水素アンモニウムで融解した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、チタンを波長 334.941 nm で測定して分析試料中のチタン(Ti)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 2** 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) 硫酸水素アンモニウム: 純度 98 %(質量分率)以上

c) 塩酸: JIS K 8180 に規定する有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。

d) チタン標準液(Ti 1000 µg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなチタン標準液(Ti 1000 µg/mL)。

e) チタン標準液(Ti 100 µg/mL)(1): チタン標準液(Ti 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) 検量線用チタン標準液(Ti 0.1 µg/mL～20 µg/mL)(1): チタン標準液(Ti 1000 µg/mL)の 0.1 mL～20 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)**の操作で使用した塩酸(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. 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) ホットプレート: ホットプレートは表面温度 400 °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。

a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL トールビーカーに入れる。

b) 硫酸水素アンモニウム約 10 g を加える(2)。

c) 350 °C 以上のホットプレートで加熱し、融解した硫酸水素アンモニウムと分析試料を完全に接触させる(3)。

d) 時計皿で覆い、350 °C 以上で 1 時間加熱する。

e) 放冷後、塩酸(1+5)約 25 mL 加え、トールビーカーを時計皿で覆い、穏やかに加熱して溶かす。

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 種でろ過する。

g) ろ液の 10 mL を別の 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで塩酸(1+23)を加えて試料溶液とする。

h) 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。

注（**2**） 硫酸水素アンモニウムは腐食性があるため、樹脂製の薬さじを用いること。

（**3**） 硫酸水素アンモニウムが融解した後、トールビーカーを傾る等の操作を実施して分析試料と接触させる。

（**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： 334.941 nm

b） **検量線の作成**

1） 検量線用チタン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 334.941 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用チタン標準液及び検量線用空試験液のチタン濃度と指示値との検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） 試料溶液を **b**）**1**）と同様に操作して指示値を読み取る。

2） 検量線からチタン量を求め、分析試料中のチタン（Ti）を算出する。

備考 2. 真度の評価のため、鉱さいけい酸質肥料 2 点を用いて、添加回収試験を行った結果、0.1 %（質量分率）～0.2 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率は 95.1 %～98.2 %であった。

精度の評価のため、鉱さいけい酸質肥料 2 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。

なお、この試験法の定量下限は 0.02 %（質量分率）程度と推定された。

表1　チタン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] (%)
鉱さいけい酸質肥料1	7	0.525	0.005	1.0	0.005	1.0
鉱さいけい酸質肥料2	7	0.112	0.002	1.6	0.003	2.4

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） 青山恵介： ICP 発光分光分析法によるチタンの測定, 肥料研究報告, **10**, 29~40 (2017)

（5） チタン試験法フローシート 肥料中のチタン試験法のフローシートを次に示す。

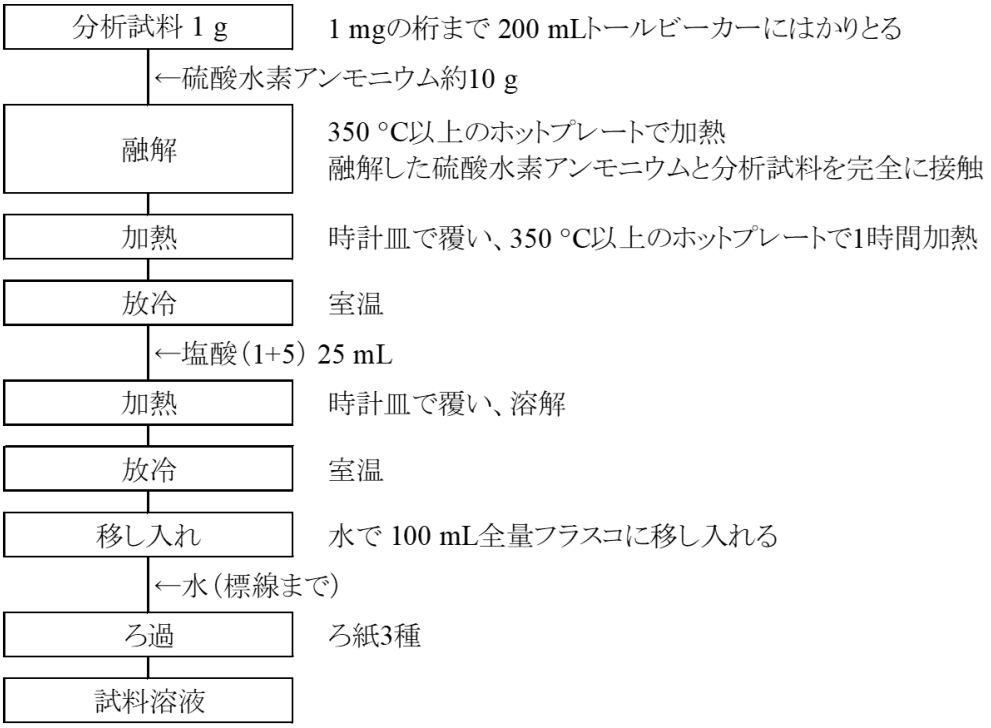


図1　肥料中のチタン試験法フローシート（抽出操作）

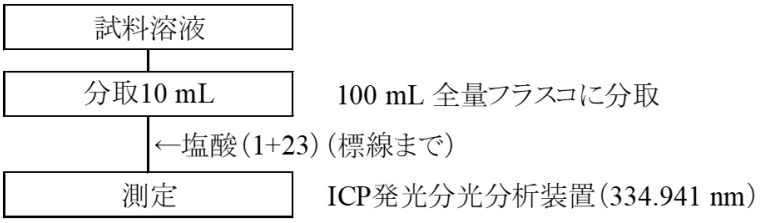


図2　肥料中のチタン試験法フローシート（測定操作）

5.12 亜硫酸

5.12.a よう素法

肥料分析法（1992 年版）の 5.3 亜硫酸の分析法による。

参考文献

1） 農林水産省農業環境技術研究所： 肥料分析法（1992 年版）, p.78~79, 日本肥糧検定協会, 東京(1992)

2） 越野正義： 第二改訂詳解肥料分析法, p.196~197, 養賢堂, 東京 (1988)

6. その他の制限事項に係る試験

6.1 ジシアンジアミド性窒素

6.1.a 高速液体クロマトグラフ法(1)

(1) 概要

この試験法は石灰窒素及びそれ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 6.1.a-2017 又は Dd-N.a-1 とする。

メタノールを分析試料に加えてジシアンジアミド(Dd)を抽出し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、アミノプロピルシリカゲルカラムで分離し、波長 215 nm で測定し、分析試料中のジシアンジアミド性窒素(Dd-N)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 4** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) メタノール: JIS K 8891 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

b) メタノール: 高速液体クロマトグラフの溶離液に使用するメタノールは高速液体クロマトグラフ用又は同等の品質の試薬。

c) アセトニトリル: 高速液体クロマトグラフ用又は同等の品質の試薬。

d) ジシアンジアミド標準液(1000 μg/mL)(1): ジシアンジアミド[$C_2H_4N_4$](2) 0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量のメタノールを加えて溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで同溶媒を加える。冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

e) ジシアンジアミド標準液(100 μg/mL): ジシアンジアミド標準液(1000 μg/mL)10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線までメタノールを加える。

f) 検量線用ジシアンジアミド標準液(10 μg/mL～50 μg/mL): 使用時にジシアンジアミド標準液(100 μg/mL)の 5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までメタノールを加える。

g) 検量線用ジシアンジアミド標準液(1 μg/mL～10 μg/mL): 使用時に検量線用ジシアンジアミド標準液(20 μg/mL)の 2.5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までメタノールを加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) ジシアンジアミドとして 98 %(質量分率)以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. ジシアンジアミドは東京化成工業より市販されている。また、富士フイルム和光純薬及び関東化学よりジシアノジアミドとして市販されている。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) 高速液体クロマトグラフ: JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1) カラム: 内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm のステンレス鋼のカラム管にアミノ基又はアミノプロピル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。

2) カラム槽: カラム槽温度を 30 °C～45 °C で調節できるもの。

3) 検出部: 吸光光度検出器で波長 215 nm 付近で測定できるもの。

b) 垂直往復振り混ぜ機: フラスコ用アダプターを用いて 200 mL～300 mL 共栓三角フラスコを毎分 300 往復(振幅 40 mm)で垂直往復振り混ぜできるもの。

c) 高速遠心分離機: 8000×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

備考 2. カラムは Hibar LiChrosorb NH_2、Inertsil NH_2、Unison UK-Amino、Mightysil NH_2、Shim-pack CLC-NH_2、Shodex NH-5A、Unisil Q NH_2 等の名称で市販されている。

(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、200 mL～300 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b) 直ちにメタノール 100 mL を加え(3)、毎分 300 往復(振幅 40 mm)で約 10 分間振り混ぜる。

c) 静置後、上澄み液を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管(4)に 1.5 mL 程度とる。

d) 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離する(5)。

e) 上澄み液 1 mL を試料溶液とする。

注(3) 空気中に放置すると定量値が高くなるので、直ちにメタノールを加える。

(4) ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

(5) 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8100×*g*～10 000×*g* 程度となる。

備考 3. (**4.1**)**c**)～**e**)の操作に代えて、PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a) 高速液体クロマトグラフの測定条件: 高速液体クロマトグラフの測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1) カラム: アミノ基又はアミノプロピル基を化学結合したシリカゲルカラム(内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm、粒径 5 μm)

2) カラム槽温度: 30 °C～40 °C

3) 溶離液: アセトニトリル－メタノール(6+1)

4) 流量: 1 mL/min

5) 検出器: 吸光光度検出器、測定波長 215 nm

b) 検量線の作成

1) 各検量線用ジシアンジアミド標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 215 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積又は高さを求める。

2) 各検量線用ジシアンジアミド標準液の濃度と波長 215 nm のピーク面積又は高さとの検量線を作成する。

c) 試料の測定

1) 試料溶液を 10 μL を **b**)**1**)と同様に操作する。

2) 検量線からジシアンジアミド(Dd)量を求め、分析試料中のジシアンジアミド(Dd)濃度を算出する。

3) 次の式によってジシアンジアミド性窒素(Dd-N)を算出する。

分析試料中のジシアンジアミド性窒素(Dd-N)(%(質量分率))

$= A \times (MW_1/MW_2)$

$=A\times 0.6664$

A: 分析試料中のジシアンジアミド(Dd)(%(質量分率))

MW_1: 窒素の 4 原子量(56.04)

MW_2: ジシアンジアミドの分子量(84.092)

備考 4. 石灰窒素(3 点)及び石灰窒素入り配合肥料(2 点)を用いて回収試験を実施した結果、ジシアンジアミドとして 6 %(質量分率)及び 0.6 %(質量分率)の濃度レベルでの回収率は 94.9 %～105.1 %及び 95.6 %～103.5 %であった。

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 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.01 %(質量分率)程度と推定された。

表1 ジシアンジアミド性窒素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)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	s_R[6)] (%)[3)]	RSD_R[7)] (%)
石灰窒素1	9(2)	0.0321	0.0010	3.2	0.0012	3.8
石灰窒素2	10(1)	0.159	0.002	1.3	0.006	3.8
石灰窒素3	11(0)	0.245	0.002	0.7	0.008	3.3
配合肥料1	11(0)	0.124	0.001	0.7	0.002	2.0
配合肥料2	11(0)	0.410	0.007	1.6	0.008	1.9

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) 齊木雅一, 浅尾美由起: 石灰窒素等中のジシアンジアミド性窒素測定 －高速液体クロマトグラフ法－, 肥料研究報告, **2**, 25~31 (2009)

2) 齊木雅一, 義本将之: 石灰窒素等中のジシアンジアミド性窒素測定 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **2**, 32~37 (2009)

(5) ジシアンジアミド性窒素試験法フローシート 石灰窒素及び石灰窒素を含む肥料中のジシアンジアミド性窒素試験法のフローシートを次に示す。

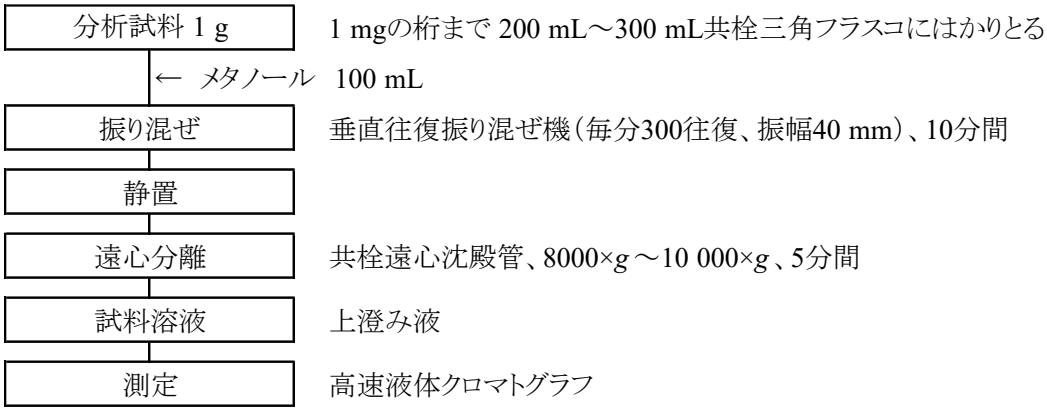
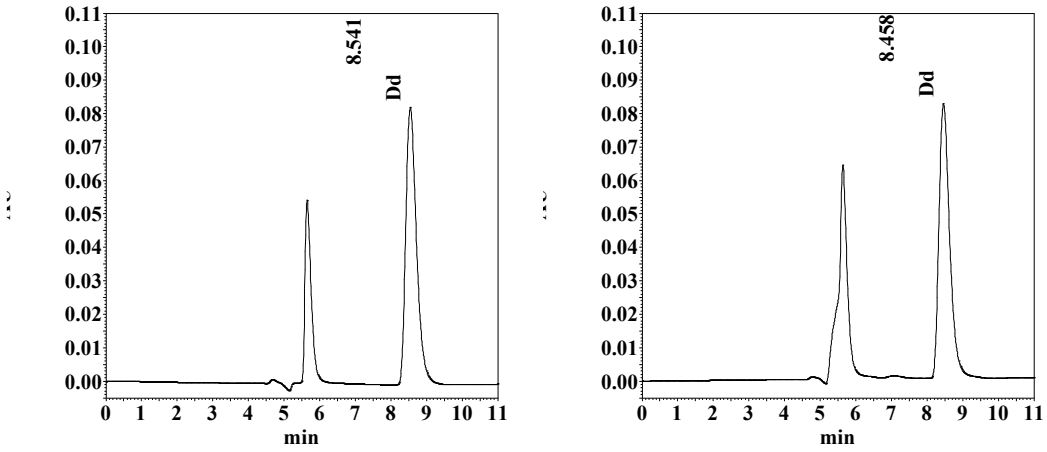


図　石灰窒素及び石灰窒素を含む肥料中のジシアンジアミド性窒素試験法フローシート

参考 検量線用ジシアンジアミド標準液及び試料溶液（石灰窒素）の HPLC クロマトグラム例を次に示す。



1） 標準液　　2） 試料溶液

参考図　ジシアンジアミドの HPLC クロマトグラム

1） ジシアンジアミド標準液（ジシアンジアミド 100 ng 相当量（10 μg/mL、10 μL））

2） 試料溶液（石灰窒素）

HPLC の測定条件

カラム： Hibar LiChrosorb NH_2（内径 4.6 mm、長さ 25 cm、粒径 5 μm）

その他の条件は（**4.2**）**a**）HPLC の測定条件の例示のとおり

6.1 ジシアンジアミド性窒素

6.1.b 高速液体クロマトグラフ法(2)

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。ただし、石灰窒素は適用範囲から除く。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 6.1.b-2017 又は Dd-N.b-1 とする。

分析試料に水を加えてジシアンジアミドを抽出し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、弱酸性イオン交換カラムで分離し、波長 190 nm で測定し、分析試料中のジシアンジアミド性窒素(Dd-N)を求める。この方法の性能は**備考 6** に示す。

この方法によって、ビウレット性窒素(B-N)、尿素性窒素(U-N)、グアニジン性窒素(Gd-N)及びグアニル尿素性窒素(GU-N)が同時に測定できる(**備考 5** 参照)。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。

b) りん酸二水素カリウム: JIS K 9007 に規定する特級又は同等の品質のもの。

c) りん酸: JIS K 9005 に規定する特級又は同等の品質のもの。

d) ジシアンジアミド性窒素標準液(Dd-N 2000 μg/mL)(1): ジシアンジアミド[$C_2H_4N_4$](2) 0.3 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

e) 検量線用ジシアンジアミド性窒素標準液(Dd-N 200 μg/mL)(1): ジシアンジアミド性窒素標準液(Dd-N 2000 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) 検量線用ジシアンジアミド性窒素標準液(Dd-N 50 μg/mL～100 μg/mL)(1): ジシアンジアミド性窒素標準液(Dd-N 200 μg/mL)25 mL～50 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。

g) 検量線用ジシアンジアミド性窒素標準液(Dd-N 1 μg/mL～50 μg/mL)(1): 使用時にジシアンジアミド性窒素標準液(Dd-N 100 μg/mL)を 1 mL～50 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、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) ジシアンジアミドとして 98 %(質量分率)以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. ジシアンジアミドは東京化成工業より市販されている。また、富士フイルム和光純薬及び関東化学よりジシアノジアミドとして市販されている。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 高速液体クロマトグラフ: JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1) カラム: 内径 7.5 mm、長さ 100 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 μm～10 μm の弱酸性イオン交換樹脂を充てんしたもの。

2) カラム槽: カラム槽温度を 30 °C～45 °C で調節できるもの。

3) 検出器: 吸光光度検出器で波長 190 nm 付近で測定できるもの。

b) マグネチックスターラー

c) 高速遠心分離機: 8000×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

備考 2. カラムは Asahipak ES-502C 7C 等の名称で市販されている。

(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、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。

c) 静置後、上澄み液(3)を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管(4)に 1.5 mL 程度とる。

d) 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し(5)、上澄み液を試料溶液とする。

注(3) 試料溶液中のジシアンジアミド性窒素(Dd-N)濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、上澄み液の一定量を水で希釈する。

(4) ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

(5) 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8100×*g*～10 000×*g* 程度となる。

(4.1.2) 液状分析用試料(簡易抽出)

a) 分析試料 1 g 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 を加えて、振り混ぜる。

c) 標線まで水を加え(6)、1.5 mL 共栓遠心沈殿管(4)に 1.5 mL 程度とる。

d) 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し(5)、上澄み液を試料溶液とする。

注(6) 試料溶液中のジシアンジアミド性窒素(Dd-N)濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、定容した溶液の一定量を水で希釈する。

備考 3. (**4.1.1**)**c**)～**d**)又は(**4.1.2**)**c**)～**d**)の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a) 高速液体クロマトグラフの測定条件: 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1) カラム: 弱酸性イオン交換樹脂カラム(内径 4.0 mm～7.5 mm、長さ 100 mm～150 mm、粒径 5 μm～10 μm)

2) カラム槽温度: 40 °C

3) 溶離液(1): りん酸二水素カリウム 3.92 g 及びりん酸 0.12 g を水に溶かして 1000 mL とする。親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過する。

4) 流量: 0.6 mL/min

5) 注入量: 10 μL

6) 検出器: 吸光光度検出器、測定波長 190 nm

備考 4. 溶離液は、りん酸二水素カリウム 19.6 g 及びりん酸 0.584 g を水に溶かして 500 mL とし、冷蔵保存し、使用時にその一定量を 10 倍に希釈し、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 μm 以下）でろ過して調製してもよい。

b） 検量線の作成

1） 各検量線用標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 190 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク高さを求める。

2） 各検量線用標準液のジシアンジアミド性窒素（Dd-N）濃度と波長 190 nm のピーク高さとの検量線を作成する。

c） 試料の測定

1） 試料溶液 10 μL を **b）1**）と同様に操作する。

2） ピーク高さから検量線よりジシアンジアミド性窒素（Dd-N）量を求め、分析試料中のジシアンジアミド性窒素（Dd-N）を算出する。

備考 5. この試験法ではビウレット性窒素（B-N）、尿素性窒素（U-N）、ジシアンジアミド性窒素（Dd-N）、グアニジン性窒素（Gd-N）及びグアニル尿素性窒素標準液（GU-N）の同時測定が可能である。その場合は、**5.10.a 備考 5** を参照のこと。

備考 6. 真度の評価のため、アセトアルデヒド縮合尿素肥料、化成肥料、配合肥料、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料各 1 銘柄を用いて添加回収試験を実施した結果、3 %（質量分率）、1.5 %（質量分率）及び 0.3 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 96.3 %～96.3 %、94.5 %～99.7 %及び 88.9 %～100.6 %であった。

精度の評価のため、配合肥料、化成肥料及び家庭園芸用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 0.01 %（質量分率）程度と推定された。

表1　ジシアンジアミド性窒素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] (%)[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] (%)
配合肥料	5	3.03	0.02	0.5	0.02	0.5
化成肥料	5	1.45	0.01	0.9	0.02	1.6
家庭園芸用複合肥料	5	0.145	0.001	0.9	0.003	2.3

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2　ジシアンジアミド性窒素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)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	s_R[6)] (%)[3)]	RSD_R[7)] (%)
化成肥料1	10(2)	0.0464	0.0023	5.0	0.0148	31.9
化成肥料2	12(0)	0.206	0.011	5.1	0.031	15.2
化成肥料3	12(0)	1.69	0.05	2.8	0.12	7.0
化成肥料4	10(2)	2.76	0.07	2.6	0.12	4.4

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) 惠智正宏, 木村康晴, 白井裕治: 高速液体クロマトグラフ(HPLC)法による肥料中の尿素性窒素, ビウレット性窒素等の測定 －単一試験室の妥当性確認－, 肥料研究報告, **10**, 72~85 (2017)

2) 船木紀夫, 木村康晴: 高速液体クロマトグラフ(HPLC)法による肥料中の尿素性窒素, ビウレット性窒素等の測定 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **10**, 86~100 (2017)

(5) ジシアンジアミド性窒素試験法フローシート　肥料中のジシアンジアミド性窒素試験法のフローシートを次に示す。

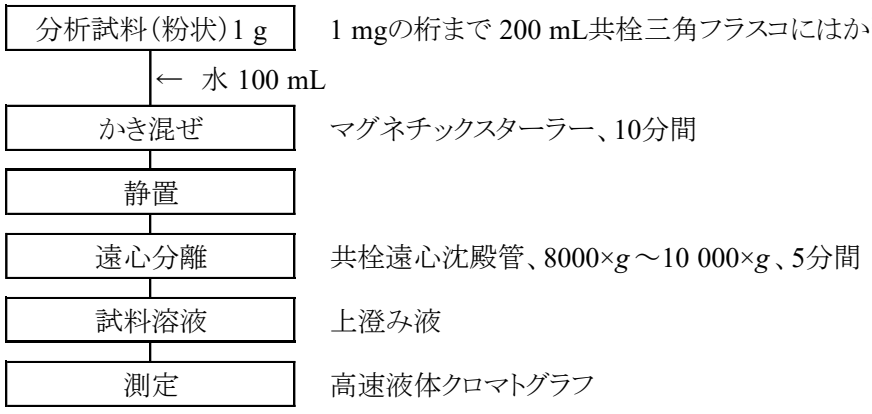


図1　肥料中のジシアンジアミド性窒素試験法のフローシート(抽出操作(4.1.1)及び測定)

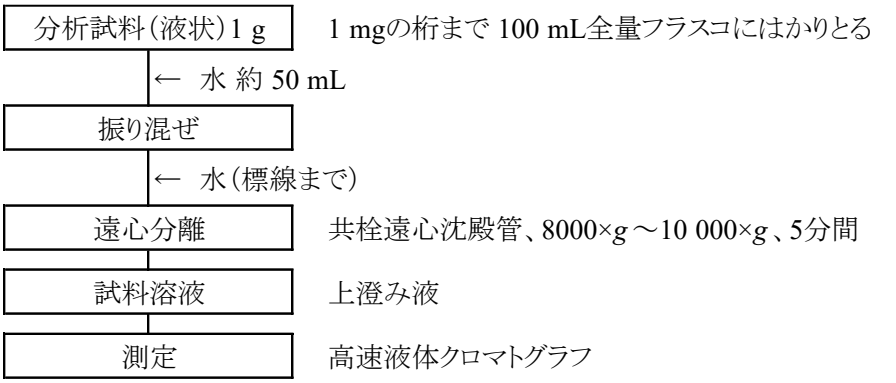
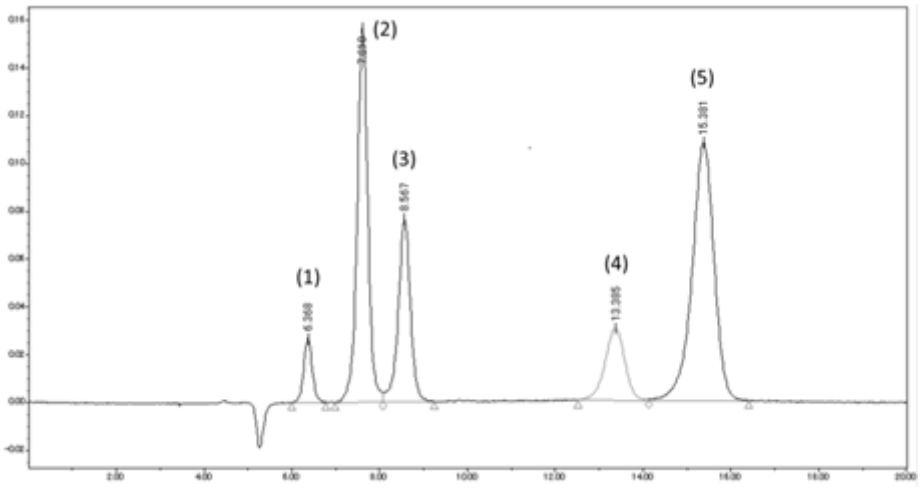


図2　肥料中のジシアンジアミド性窒素試験法のフローシート (抽出操作(4.1.2)及び測定)

参考　ジシアンジアミド性窒素の検量線用標準液のクロマトグラム例を次に示す。



参考図　検量線用混合標準液(各 10 µg/mL)の HPLC クロマトグラム

ピーク名

(1)尿素性窒素　(2)ビウレット性窒素　(3)ジシアンジアミド性窒素

(4)グアニジン性窒素　(5)グアニル尿素性窒素

HPLC の測定条件

カラム:　Asahipak ES-502C 7C(内径 7.5 mm、長さ 100 mm、粒径 9 µm)

その他の条件は(**4.2**)**a**)HPLC 測定条件の例示のとおり

6.2 塩素

6.2.a イオンクロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法は硫酸加里、重炭酸加里、硫酸加里苦土、魚かす粉末、魚かす、堆肥に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 6.2.a-2017 又は Cl.a-1 とする。

分析試料に水を加えて塩化物イオンを抽出し、イオンクロマトグラフ(IC)に導入し、イオン交換カラムで分離した後、電気伝導度検出器で測定し、分析試料中の塩素(Cl)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 3** 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 A4 の水。

b) **1 mol/L 炭酸ナトリウム溶液**: イオンクロマトグラフィー用のもの。

c) **フタル酸**: 純度 98 %(質量分率)以上の試薬。

d) **6-アミノヘキサン酸**(1): 純度 97 %(質量分率)以上の試薬。

e) **フェニルボロン酸**: 純度 97 %(質量分率)以上の試薬。

f) **塩化物イオン標準液(Cl⁻ 1000 μg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルな塩化物イオン標準液(Cl⁻ 1000 μg/mL)。

g) **塩化物イオン標準液(Cl⁻ 100 μg/mL)**(2): 塩化物イオン標準液(Cl⁻ 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。

h) **検量線用塩化物イオン標準液(Cl⁻ 5 μg/mL～50 μg/mL)**(2): 塩化物イオン標準液(Cl⁻ 100 μg/mL)5 mL～50 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。

i) **検量線用塩化物イオン標準液(Cl⁻ 1 μg/mL～2 μg/mL)**(2): 検量線用塩化物イオン標準液(Cl⁻ 20 μg/mL)5 mL～10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。

j) **サプレッサー法用溶離液**(2): 1 mol/L 炭酸ナトリウム溶液 6.4 mL を 1000 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加え、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過する(2)。

k) **ノンサプレッサー法用溶離液**(2): フタル酸 0.349 g、6-アミノヘキサン酸 0.380 g、フェニルボロン酸 0.732 g を 1000 mL 全量フラスコにとり、水約 500 mL 加えて溶かし標線まで水を加え、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過する(3)。

注(1) 別名 6-アミノ-*n*-カプロン酸ともいう。

(2) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 事前に 10 倍濃度液を調製し、その都度 10 倍希釈して使用してもよい。

備考 1. (2)の塩化物イオン標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな塩化物イオン標準液(Cl⁻ **100 μg**/mL)を用いて検量線用塩化物イオン標準液を調製することもできる。

(3) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) **マグネチックスターラー**

b) **遠心分離機**: 1700×*g* で遠心分離可能なもの。

c) **イオンクロマトグラフ**: JIS K 0127 に規定するイオンクロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1） **カラム**： サプレッサー法に使用する場合、内径 4.0 mm、長さ 250 mm、粒径 5 μm に第 4 級アンモニウム基を結合したポリビニルアルコール系多孔質粒子を充填したもの(4)。
ノンサプレッサー法に使用する場合、内径 4.6 mm、長さ 100 mm に第 4 級アンモニウム基を結合した親水性ポリメタクリレート系ゲルを充填したもの(5)。

2） **カラム槽**： カラム槽温度を 40 °C に調節できるもの。

3） **サプレッサー**： 陽イオン交換膜又は樹脂を用いたものであること。

4） **検出部**： 電気伝導度検出器。

d） **メンブレンフィルター**： 孔径 0.45 μm 以下、親水性 PTFE 製

注（**4**） Shodex IC SI-52 4E 等の名称で市販されている。

（**5**） Shodex IC NI-424 等の名称で市販されている。

（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、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b） 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。

c） 静置後、上澄み液を 50 mL 共栓遠心沈殿管に 50 mL 程度とる。

d） 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(6)、上澄み液を抽出液とする。

e） 抽出液の一定量をとり、水で正確に 20 倍希釈する(7)。

f） メンブレンフィルター（孔径 0.45 μm 以下）でろ過し、試料溶液とする。

注（**6**） ローター半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

（**7**） 検量線を越える場合には 20 倍以上で希釈する。

備考 2. （**4.1**）**c**）及び **d**）の操作に代えて、ろ紙 3 種を用いてろ過し、ろ液を抽出液としてもよい。

（**4.2**） **測定** 測定は、JIS K 0127 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用するイオンクロマトグラフの操作方法による。

a） **イオンクロマトグラフの測定条件**： 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

aa） **サプレッサー法**

1） **カラム**： 第 4 級アンモニウム基を結合したポリビニルアルコール系多孔質粒子カラム（内径 4 mm、長さ 250 mm、粒径 5 μm）

2） **カラム槽温度**： 40 °C

3） **溶離液**： （**2**）**j**）により調製したもの。

4） **流量**： 0.8 mL/min

5） **注入量**： 20 μL

6） **検出器**： 電気伝導度検出器

ab） **ノンサプレッサー法**

1） **カラム**： 第 4 級アンモニウム基を結合した親水性ポリメタクリレート系ゲルカラム（内径 4.6 mm、長さ 100 mm）

2） **カラム槽温度**： 40 °C

3） **溶離液**： （**2**）**k**）により調製したもの。

4） **流量**： 1.0 mL/min

5） **注入量**： 20 µL

6） **検出器**： 電気伝導度検出器

b） **検量線の作成**

1） 各検量線用標準液 20 µL をイオンクロマトグラフに注入し、電気伝導度のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。

2） 各検量線用標準液の濃度と電気伝導度のピーク面積との検量線を作成する。
検量線の作成は、試料の測定時に行う。

c） **試料の測定**

1） 試料溶液 20 µL を **b**）**1**）と同様に操作する。

2） ピーク面積から検量線より塩化物イオン濃度を求め、分析試料中の塩素（Cl）を算出する。

備考 3. 硫酸加里、硫酸加里苦土、重炭酸加里、牛ふん堆肥及び魚かす粉末に塩素として 1.8 %（質量分率）～33.4 %（質量分率）の塩化ナトリウムを添加した試料を用いてサプレッサー法で添加回収試験を行った結果、33.4 %（質量分率）、10 %（質量分率）～13.4 %（質量分率）及び 1.8 %（質量分率）～9.1 %（質量分率）の塩素としての添加レベルで平均回収率は 100.8 %、98.6 %～101.1 %及び 96.2 %～103.2 %であり、ノンサプレッサー法では 100.2 %、96.4 %～97.2 %及び 93.3 %～101.4 %であった。

精度の評価のため、硫酸加里、硫酸加里苦土、重炭酸加里、牛ふん堆肥及び魚かす粉末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 0.1 %（質量分率）程度と推定された。

表1　塩素の日を変えた試験成績の解析結果

測定方法	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] (%)
サプレッサー法	硫酸加里	5	9.93	0.01	0.1	0.03	0.3
	魚かす粉末	5	6.13	0.03	0.5	0.07	1.1
ノンサプレッサー法	硫酸加里	5	4.86	0.01	0.2	0.08	1.7
	硫酸加里苦土	5	4.89	0.02	0.4	0.06	1.2
	重炭酸加里	5	4.85	0.02	0.4	0.06	1.3
	牛ふん堆肥	5	13.15	0.04	0.3	0.16	1.2

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） 坂井田里子, 藤田真理子, 白井裕治: イオンクロマトグラフ（IC）法による肥料中の塩素の測定, 肥料研究報告, **8**, 50~60 (2015)

（**5**） **塩素試験法フローシート**　肥料中の塩素試験法のフローシートを次に示す。

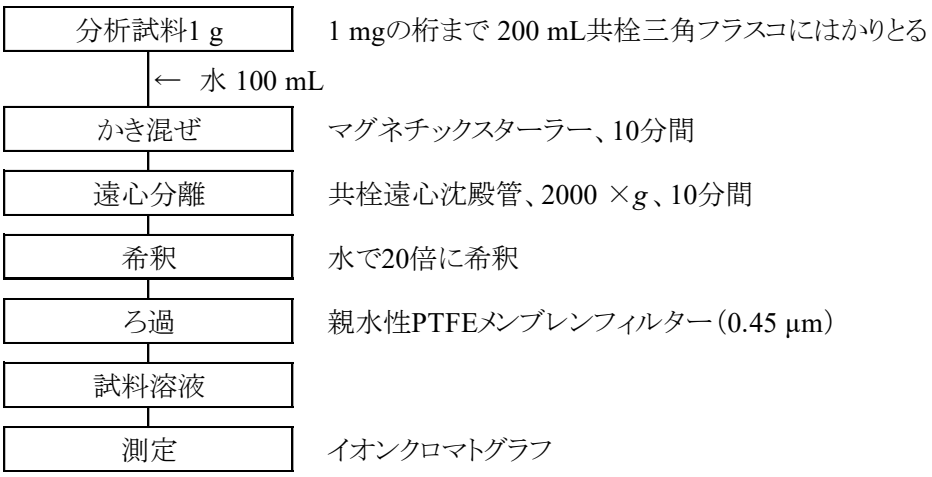
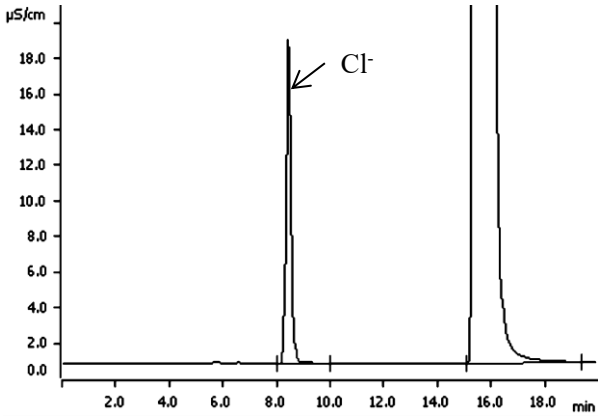
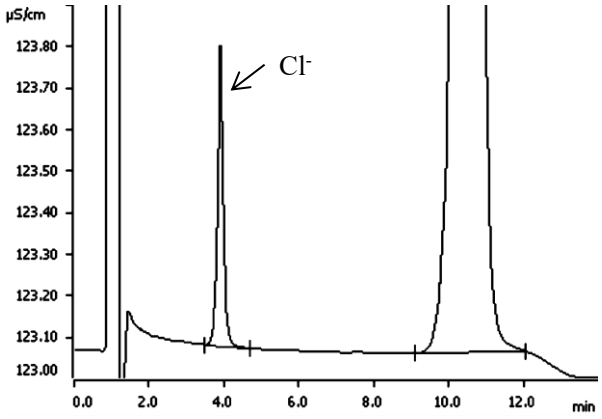


図　肥料中の塩素試験法フローシート

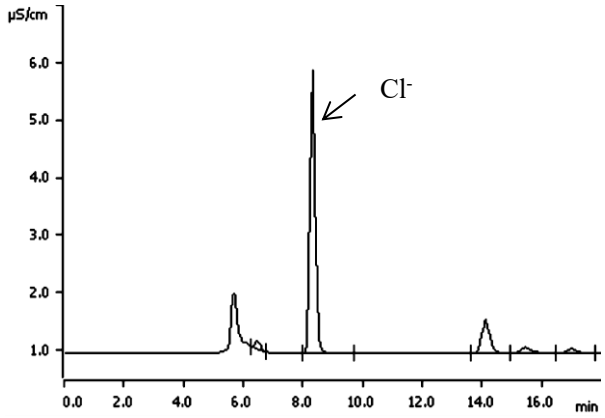
参考 試料溶液(硫酸加里苦土及び魚かす粉末)の IC クロマトグラム例を次に示す。



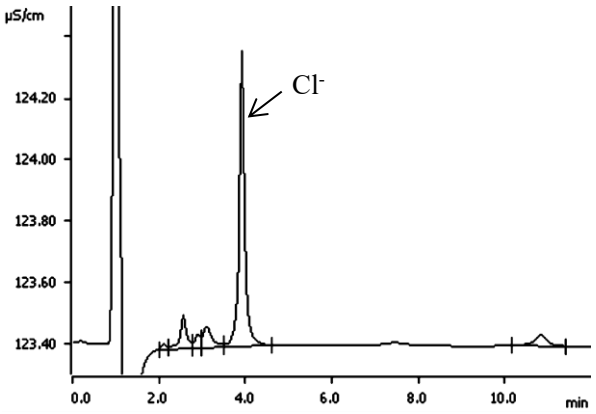
(A) 硫酸加里苦土のクロマトグラム
(サプレッサー法)



(B) 硫酸加里苦土のクロマトグラム
(ノンサプレッサー法)



(C) 魚かす粉末のクロマトグラム
(サプレッサー法)



(D) 魚かす粉末のクロマトグラム
(ノンサプレッサー法)

参考図 塩化物イオンの IC クロマトグラム
(ピーク: 1.塩化物イオン(Cl^-))

6.2 塩素

6.2.b 硝酸銀法

(1) 概要

この試験法は硫酸加里、重炭酸加里及び硫酸加里苦土に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 6.2.b-2017 又は Cl.b-1 とする。

分析試料に水を加えて塩化物イオンを抽出し、0.1 mol/L 硝酸銀標準液で滴定(沈殿)し、分析試料中の塩素(Cl)を求める。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。

b) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級(HNO_3 60 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

c) 0.1 mol/L 硝酸銀溶液(1): JIS K 8550 に規定する硝酸銀 17 g を 2000 mL ビーカーにはかりとり、水 1000 mL を加えて溶かし、着色瓶に貯蔵する。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の塩化ナトリウムを 600 °C±25 °C で 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、約 1.5 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加えて塩化ナトリウム溶液とする(1)。0.1 mol/L 硝酸銀溶液の使用日ごとに、塩化ナトリウム溶液 10 mL を 200 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてクロム酸カリウム溶液(5 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L 硝酸銀溶液で溶液の色が赤褐色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L 硝酸銀溶液のファクターを算出する。

$$
\begin{aligned}
&\text{0.1 mol/L 硝酸銀溶液のファクター}(f)\\
&= W_1 \times (A/100) \times (1/58.44) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C)\\
&= (W_1 \times A/V_3) \times (4/58.44)
\end{aligned}
$$

W_1: 採取した塩化ナトリウムの質量(g)

A: 塩化ナトリウムの純度(%(質量分率))

V_1: 分取した塩化ナトリウム溶液の容量(10 mL)

V_2: 塩化ナトリウム溶液の定容量(250 mL)

V_3: 滴定に要した 0.1 mol/L 硝酸銀溶液の容量(mL)

C: 0.1 mol/L 硝酸銀溶液の設定濃度(0.1 mol/L)

d) クロム酸カリウム(5 g/100 mL)(1): JIS K 8312 に規定するクロム酸カリウム 5 g を水 100 mL に溶かす。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) マグネチックスターラー

b) pH 試験紙: 指示薬を紙に染み込ませ、乾燥させたもので、pH 1～pH 11 の範囲を測定でき、pH 1 間隔の変色表が添付されているもの。

備考 1. pH 試験紙は UNIV 試験紙等の名称で市販されている。

(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、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。

c) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

(4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

a) 試料溶液 25 mL を 200 mL トールビーカーにとる。

b) pH 試験紙で溶液の pH を確認し、塩基性の場合は硝酸(1+10)で中和する。

c) 指示薬としてクロム酸カリウム溶液(5 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L 硝酸銀溶液で溶液の色が赤褐色になるまで滴定する。

d) 次の式によって分析試料中の塩素(Cl)を算出する。

分析試料中の塩素(%(質量分率))

$= V_4 \times C \times f \times (35.45) / W_2 \times (100/1000) \times (V_5 / V_6)$

$= V_4 \times f \times (35.45/25) / W_2$

V_4: 試料溶液の滴定に要した 0.1 mol/L 硝酸銀溶液の容量(mL)

C: 0.1 mol/L 硝酸銀溶液の設定濃度(0.1 mol/L)

f: 0.1 mol/L 硝酸銀溶液のファクター

V_5: (**4.1**)**b**)における抽出に供した水の液量(100 mL)

V_6: (**4.2**)**a**)において滴定に供した試料溶液の分取量(25 mL)

W_2: 分析試料の質量(g)

参考文献

1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.199~201, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) 塩素試験法フローシート 硫酸加里等中の塩素試験法のフローシートを次に示す。

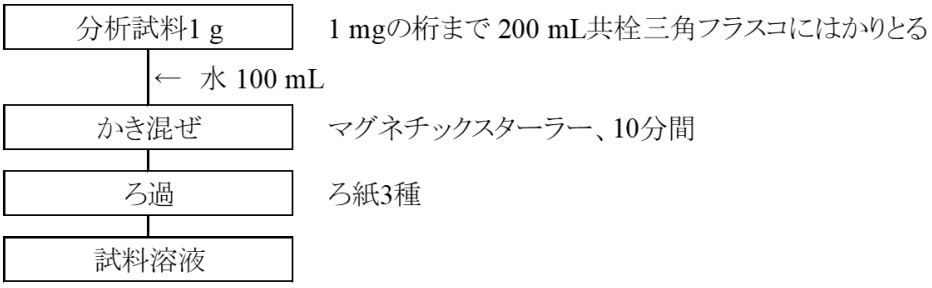


図1　硫酸加里等中の塩素試験法フローシート（抽出操作）

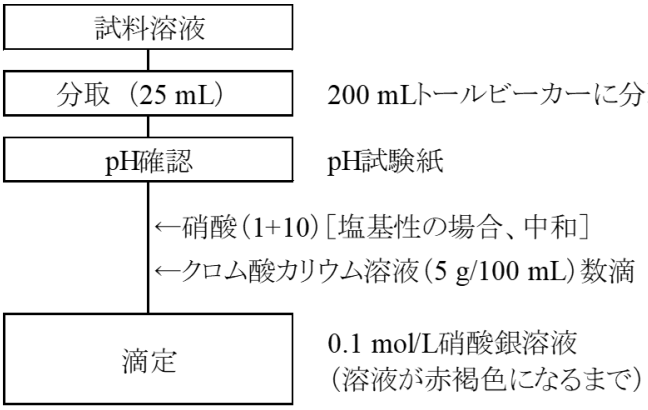


図2　硫酸加里等中の塩素試験法フローシート（測定操作）

6.3 尿素性窒素

6.3.a ウレアーゼ法

(1) 概要

この試験法は尿素を含む肥料又はアセトアルデヒド縮合尿素等の尿素化合物に適用する。ただし、加熱により分解する石灰窒素等の化合物を含む肥料には適用できない場合がある。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 6.3.a-2017 又は U-N.a-1 とする。

水を分析試料に加えて抽出し、ウレアーゼを抽出液の一定量に加えて尿素をアンモニウムイオンに加水分解する。水酸化ナトリウム溶液を加えて溶液をアルカリ性にして水蒸気蒸留する。分離したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、別途ウレアーゼ空試験及びウレアーゼ未分解空試験の滴定値を補正して分析試料中の尿素性窒素(U-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを 0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、同様に補正して分析試料中の尿素性窒素(U-N)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) 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液(1): 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4 日間～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える(1)。この液一定量を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1\ \text{mol/L}\sim0.2\ \text{mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) = (W_1 \times A \times 0.01/97.104) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$$

W_1: 採取したアミド硫酸の質量(g)
A: アミド硫酸の純度(%(質量分率))
V_1: 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)
V_2: アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)
V_3: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)
C_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

b) 酸化マグネシウム: JIS K 8432 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 硫酸: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) 0.25 mol/L 硫酸(1): 硫酸約 14 mL を予め水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

標定: 0.25 mol/L 硫酸一定量(2)200 mL～300 mL を三角フラスコにとり、メチルレッド－メチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色(3)になるまで滴定する。

次の式(1)によって 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量を算出する。又は、次の式(2)によって 0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)
$= V_4/V_5$ ····· (1)

0.25 mol/L 硫酸のファクター(f_2)
$= (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2)$ ····· (2)

V_4: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)
V_5: 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)
C_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)
C_2: 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

e) ほう酸溶液(40 g/L): JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。

f) ウレアーゼ: ウレアーゼ 0.5 g で尿素 0.25 g を完全に分解する試薬。

g) 水酸化ナトリウム溶液(5 g/L)(1): JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 5 g を水に溶かして 1000 mL とする。

h) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

i) ブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8842 に規定するブロモチモールブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。

j) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

k) メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8897 に規定するメチレンブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

l) メチルレッドーメチレンブルー混合溶液: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)1 容量を加える。

m) ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL): JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

n) メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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) 5 mL～10 mL
(3) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

備考 1. (2)**a**)の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. (2)**d**)の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

備考 3. ウレアーゼは、ナタマメ由来の精製品が市販されている。冷蔵庫に保存しておいても活性が落ちるこ

とがあるので、使用前に JIS K 8731 に規定する尿素を用いて同様に試験してその活性を確認することを推奨する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 抽出装置: 次の上下転倒式回転振り混ぜ機又はマグネチックスターラー

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) マグネチックスターラー

b) 水蒸気蒸留装置

c) 蒸留フラスコ: 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ。

d) 水浴: 40 °C～45 °C に調節できるもの。

(4) 試験操作

(4. 1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 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、抽出液とする。

備考 4. (**4.1.1**)**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**)の操作は、**4.2.4.a** の(**4.1.1.1**)と同様の操作である。

(4.1.2) マグネチックスターラーを用いる場合

a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。

c) ろ紙 3 種でろ過し、抽出液とする。

備考 6. (**4.1.2**)の操作は、**6.3.c** の(**4.1**)と同様の操作である。

(4.2) ウレアーゼによる加水分解 加水分解は、次のとおり行う。

a) 抽出液の一定量(U-N として 10 mg 相当量以上、N として 10 mg～100 mg 相当量)を 300 mL 蒸留フラスコに入れる。

b) 水を加えて液量を約 50 mL とする。

c) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)数滴加え、溶液の色がうすい黄赤色になるまで水酸化ナトリウム溶液(5 g/L)又は塩酸(1+200)を加える[4]。

d) 抽出液中の尿素を分解するために十分な量のウレアーゼを加え[5][6]、密栓して 40 °C～45 °C の水浴中で加温する。

e) 放冷して試料溶液とする。

f） 抽出液空試験として、別の蒸留フラスコを用いて **a**）の操作を実施し(7)、未分解試験溶液を調製する。

g） ウレアーゼ空試験として、別の蒸留フラスコを用いて **b**）、**d**）及び **e**）の操作を実施し(6)(8)、空試験溶液を調製する。

注（**4**） pH 5.6～pH 5.8

（**5**） ウレアーゼの添加量の一例を**備考 10** に示す。

（**6**） ウレアーゼが蒸留フラスコの壁面についた場合、少量の水で洗い落とす。

（**7**） 試料溶液の調製と同量の抽出液を分取する。

（**8**） 試料溶液の調製と同量のウレアーゼを加える。

（**4.3**） **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

a） 0.25 mol/L 硫酸の一定量(9)を受器(10)にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液（40 g/L）の一定量(9)を受器(10)にとり、メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。

b） 試料溶液の入った蒸留フラスコに酸化マグネシウム 2 g～3 g を加え(11)、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に連結する。

c） 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min～7 mL/min で蒸留を行う。

d） 120 mL～160 mL が留出したら蒸留を止める。

e） 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

f） 未分解試験溶液を **a**）～e）と同様に操作して未分解試験溶液よりの留出液を得る。

h） 空試験溶液を **a**）～e）と同様に操作して空試験溶液よりの留出液を得る。

注（**9**） 5 mL～20 mL

（**10**） 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液（40 g/L）に浸せる 200 mL～300 mL 三角フラスコ又はビーカーを用いる。

（**11**） 必要に応じて、少量のシリコーン油を加える。

備考 7. （**4.3**）**b**）の操作は、蒸留フラスコ内のアンモニアガスが放出しないように素早く実施する。

（**4.4**） **測定** 測定は、次のとおり行う。

（**4.4.1**） （**4.3**）で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

a） 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色(3)になるまで滴定する。

b） 未分解試験溶液よりの留出液を **a**）と同様に操作して滴定する。

c） 空試験溶液よりの留出液を **a**）と同様に操作して滴定する。

d） 次の式によって分析試料中の尿素性窒素（U-N）を算出する。

分析試料中の尿素性窒素（U-N）（%（質量分率））

$$=((B\times V_6-V_7)-(B\times V_6-V_8)-(B\times V_6-V_9))\times C_1\times f_1\times(V_{10}/V_{11})\times(14.01/W_2)\times(100/1000)$$

$=(-(B\times V_6)-(V_7-V_8-V_9))\times C_1\times f_1\times(V_{10}/V_{11})\times(1.401/W_2)$

B: 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V_6: (**4.3**)**a**)において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

V_7: (**4.4.1**)**a**)において滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_8: (**4.4.1**)**b**)において滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_9: (**4.4.1**)**c**)において滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_{10}: (**4.1.1**)**c**)における抽出液の定容量(mL)又は(**4.1.2**)**b**)における水の添加量(mL)

V_{11}: (**4.2**)**a**)において加水分解に供した抽出液の分取量(mL)

W_2: (**4.1.1**)**a**)又は(**4.1.2**)**a**)における分析試料の質量(g)

(**4.4.2**) (**4.3**)でほう酸溶液(40 g/L)を用いた場合

a) 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色(12)になるまで滴定する。

b) 未分解試験溶液よりの留出液を **a**)と同様に操作して滴定する。

c) 空試験溶液よりの留出液を **a**)と同様に操作して滴定する。

d) 次の式によって分析試料中の尿素性窒素(U-N)を算出する。

分析試料中の尿素性窒素(U-N) (%(質量分率))

$=(V_{12}-V_{13}-V_{14})\times C_2\times 2\times f_2\times(V_{10}/V_{11})\times(14.01/W_2)\times(100/1000)$

$=(V_{12}-V_{13}-V_{14})\times C_2\times f_2\times(V_{10}/V_{11})\times(2.802/W_2)$

V_{12}: (**4.4.2**)**a**)において滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

V_{13}: (**4.4.2**)**b**)において滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

V_{14}: (**4.4.2**)**c**)において滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_2: 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

f_2: 0.25 mol/L 硫酸のファクター

V_{10}: (**4.1.1**)**c**)における抽出液の定容量(mL)又は(**4.1.2**)**b**)における水の添加量(mL)

V_{11}: (**4.2**)**a**)において加水分解に供した抽出液の分取量(mL)

W_2: (**4.1.1**)**a**)又は(**4.1.2**)**a**)における分析試料の質量(g)

注(12) 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 8. 酸化マグネシウムを用いることにより、抽出液中に炭酸塩に由来する二酸化炭素のために終点が見にくい場合は、蒸留終了後抽出液を 1 分間～2 分間煮沸し、冷却した後滴定するとよい。

備考 9. 自動滴定装置を用いて(**2**)**a**)**標定**、(**2**)**d**)**標定**及び(**4.4**)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

備考 10. ウレアーゼの添加量及び滴定量の一例を次に示す。

尿素の含有量が推定できる場合、(**4.2**)**a**)における抽出液の分取量中の尿素の量は次の式により算出される。

抽出液の分取量中の尿素の推定量(mg)
$=(D_1/100)\times W_2\times(V_{11}/V_{10})$

D_1: 分析試料中の尿素の推定量(%(質量分率))
V_{10}: (**4.1.1**)**c**)又は(**4.1.2**)**c**)における抽出液の定容量(mL)
V_{11}: (**4.2**)**a**)において加水分解に供した抽出液の分取量(mL)
W_2: (**4.1.1**)**a**)又は(**4.1.2**)**a**)における分析試料の質量(g)

尿素の含有量が推定できない場合は、尿素化合物の尿素性窒素の含有許容量又は表示成分量の窒素全量からアンモニア性窒素及び硝酸性窒素を差し引いた窒素量を尿素性窒素(U-N)の含有量の最大量付近として見積もる。この場合、(**4.1.1**)又は(**4.1.1**)の操作後の(**4.2**)**a**)における抽出液の分取量中の尿素の見積量は次の式により算出される。

抽出液の分取量中の尿素の見積量(mg)
$=(D_2/100)\times(60.062/(14.01\times2))\times W_2\times(V_{11}/V_{10})$
$=(D_2/100)\times2.144\times W_2\times(V_{11}/V_{10})$

D_2: 分析試料中の尿素性窒素(U-N)の見積量(%(質量分率))
V_{10}: (**4.1.1**)**c**)又は(**4.1.2**)**c**)における抽出液の定容量(mL)
V_{11}: (**4.2**)**a**)において加水分解に供した抽出液の分取量(mL)
W_2: (**4.1.1**)**a**)又は(**4.1.2**)**a**)における分析試料の質量(g)

ウレアーゼは「0.5 g 以下で尿素 0.25 g を完全に分解するもの」と規定されていることから、尿素 1 mg の分解にはウレアーゼ 2 mg 程度必要となる。抽出液の分取量中の尿素の推定量又は見積量を約 43 mg(尿素性窒素として約 20 mg)とした場合、ウレアーゼは約 86 mg 必要となる。ウレアーゼ(力価 130 unit～150 unit)0.2 g を加えた場合、尿素性窒素(U-N)として 10 mg～100 mg 相当量を含有する抽出液を加水分解することができる。

なお、尿素性窒素として約 20 mg 分取した際、試料溶液からの留出液の滴定値((**4.4.1**)**a**)又は(**4.4.2**)**a**))と未分解試験溶液よりの留出液の滴定値((**4.4.1**)**b**)又は(**4.4.2**)**b**))の差は、滴定液として 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いた場合は 14 mL 程度、0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いた場合は 7 mL 程度、0.25 mol/L 硫酸を用いた場合は 3 mL 程度と推定される。

備考 11. 真度の評価のため、硫黄、化成肥料、イソブチルアルデヒド縮合尿素及びホルムアルデヒド加工尿素入り複合肥料各 1 点に尿素を添加して調製した試料を用いて添加回収試験を行った結果、1.58 %(質量分率)～39.96 %(質量分率)の添加レベルでの平均回収率は 98.7 %～103.7 %であった。

精度の評価のため、尿素及び UF 入り化成肥料各 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。

この試験法の定量下限は、0.4 %（質量分率）程度と推定された。

表1　尿素性窒素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] (%)
尿素	5	43.17	0.36	0.8	0.43	1.0
UF入り化成肥料	5	2.39	0.07	2.9	0.12	5.2

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） 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.56~59, 養賢堂, 東京 (1988)

2） 藤田敏文, 加藤公栄, 新見豊和, 木村康晴, 伊藤浩平, 白井裕治: 尿素性窒素試験法（ウレアーゼ法）の性能調査, ビウレット性窒素等の測定　－単一試験室の妥当性確認－, 肥料研究報告, **10**, 195~207 (2017)

（**5**） **尿素性窒素試験法フローシート**　肥料中の尿素性窒素試験法のフローシートを次に示す。

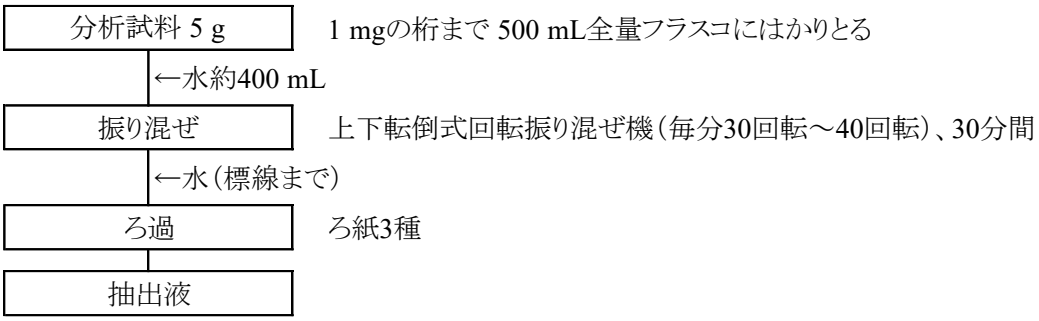


図1-1　尿素性窒素試験法フローシート（抽出操作（4.1.1））

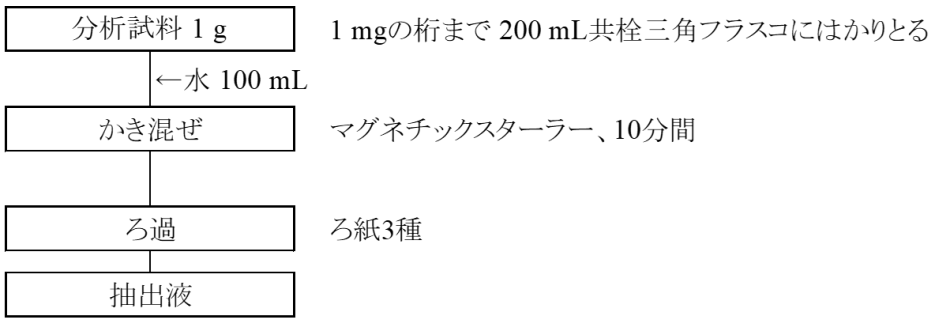


図1-2　尿素性窒素試験法フローシート（抽出操作（4.1.2））

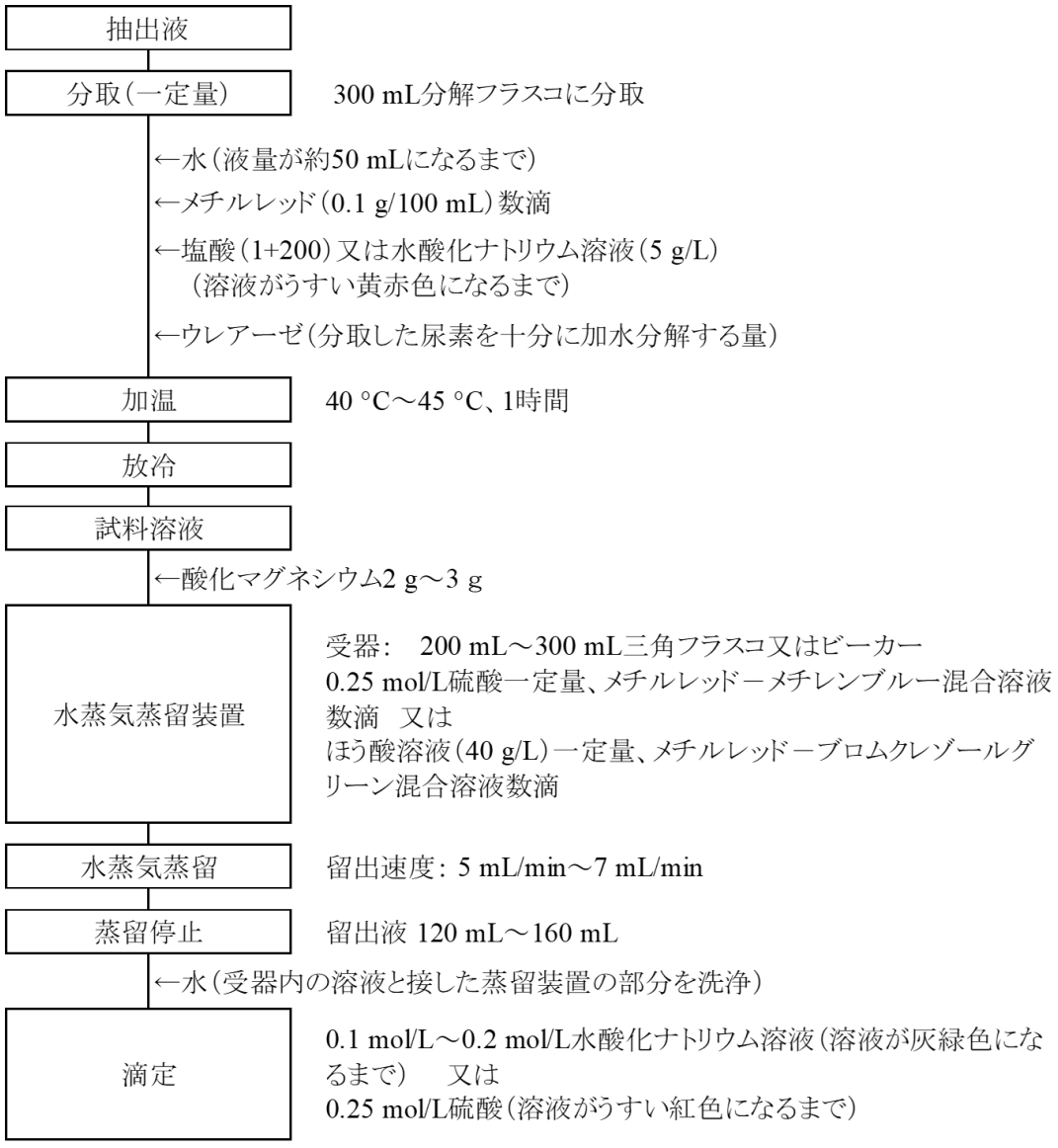


図2　尿素性窒素試験法フローシート（ウレアーゼによる加水分解、蒸留及び測定操作）

6.3 尿素性窒素

6.3.b 高速液体クロマトグラフ法

(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 B であり、その記号は 6.3.b-2017 又は U-N.b-1 とする。

分析試料に水を加えて尿素を抽出し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、弱酸性イオン交換カラムで分離し、波長 190 nm で測定し、分析試料中の尿素性窒素(U-N)を求める。この方法の性能は**備考 5** に示す。

この方法によって、ビウレット性窒素(B-N)ジシアンジアミド性窒素(Dd-N)、グアニジン性窒素(Gd-N)及びグアニル尿素性窒素(GU-N)が同時に測定できる(**備考 4** 参照)。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。

b) りん酸二水素カリウム: JIS K 9007 に規定する特級又は同等の品質のもの。

c) りん酸: JIS K 9005 に規定する特級又は同等の品質のもの。

d) 尿素性窒素標準液(U-N 2000 μg/mL)[1]: JIS K 8731 に規定する尿素 0.429 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

e) 検量線用尿素性窒素標準液(U-N 200 μg/mL): 尿素性窒素標準液(U-N 2000 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) 検量線用尿素性窒素標準液(U-N 50 μg/mL～100 μg/mL): 尿素性窒素標準液(U-N 200 μg/mL)25 mL～50 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。

g) 検量線用尿素性窒素標準液(U-N 1 μg/mL～50 μg/mL): 使用時に尿素性窒素標準液(U-N 100 μg/mL)を 1 mL～50 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、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。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 高速液体クロマトグラフ: JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1) カラム: 内径 7.5 mm、長さ 100 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 μm～10 μm の弱酸性イオン交換樹脂を充てんしたもの。

2) カラム槽: カラム槽温度を 30 °C～45 °C で調節できるもの。

3) 検出器: 吸光光度検出器で波長 190 nm 付近で測定できるもの。

b) マグネチックスターラー

c) 高速遠心分離機: 8000×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

備考 1. カラムは Asahipak ES-502C 7C 等の名称で市販されている。

(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、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b） 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。

c） 静置後、上澄み液(2)を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管(3)に 1.5 mL 程度とる。

d） 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し(4)、上澄み液を試料溶液とする。

注（**2**） 試料溶液中の尿素性窒素（U-N）濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、上澄み液の一定量を水で希釈する。

（**3**） ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

（**4**） 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8100×*g*～10 000×*g* 程度となる。

（**4.1.2**） **液状分析用試料（簡易抽出）**

a） 分析試料 1 g 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 を加えて、振り混ぜる。

c） 標線まで水を加え(5)、1.5 mL 共栓遠心沈殿管(3)に 1.5 mL 程度とる。

d） 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し(4)、上澄み液を試料溶液とする。

注（**5**） 試料溶液中の尿素性窒素（U-N）濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、定容した溶液の一定量を水で希釈する。

備考 2. （**4.1.1**）**c**）～**d**）又は（**4.1.2**）**c**）～**d**）の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 μm 以下）でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

（**4.2**） **測定** 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a） **高速液体クロマトグラフの測定条件**： 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1） **カラム**： 弱酸性イオン交換樹脂カラム（内径 4.0 mm～7.5 mm、長さ 100 mm～150 mm、粒径 5 μm～10 μm）

2） **カラム槽温度**： 40 °C

3） **溶離液**(1)： りん酸二水素カリウム 3.92 g 及びりん酸 0.12 g を水に溶かして 1000 mL とする。親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 μm 以下）でろ過する。

4） **流量**： 0.6 mL/min

5） **注入量**： 10 μL

6） **検出器**： 吸光光度検出器、測定波長 190 nm

備考 3. 溶離液は、りん酸二水素カリウム 19.6 g 及びりん酸 0.584 g を水に溶かして 500 mL とし、冷蔵保存し、使用時にその一定量を 10 倍に希釈し、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 μm 以下）でろ過して調製してもよい。

b） **検量線の作成**

1） 各検量線用標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 190 nm のクロマトグラムを記録し、ピ

ーク高さを求める。

2） 各検量線用標準液の尿素性窒素（U-N）濃度と波長 190 nm のピーク高さとの検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） 試料溶液 10 μL を **b**）**1**）と同様に操作する。

2） ピーク高さから検量線より尿素性窒素（U-N）量を求め、分析試料中の尿素性窒素（U-N）を算出する。

備考 4. この試験法ではビウレット性窒素（B-N）、尿素性窒素（U-N）、ジシアンジアミド性窒素（Dd-N）、グアニジン性窒素（Gd-N）及びグアニル尿素性窒素標準液（GU-N）の同時測定が可能である。その場合は、**5.10.a 備考 5** を参照のこと。

なお、ホルムアルデヒド加工尿素（UF）を含む複合肥料中の尿素性窒素（U-N）の分析に HPLC 用カラムとして Asahipak ES-502C 7C を用いた場合、尿素性窒素（U-N）のピークと UF 由来の成分の夾雑成分のピークが分離されず、尿素性窒素（U-N）の測定ができない。この場合、HPLC 用カラムを PRP-X200 に変えることによって尿素性窒素（U-N）のピークと夾雑成分のピークが分離され、UF を含む複合肥料中の尿素性窒素（U-N）を分析できる。ただし、HPLC 用カラムとして PRP-X200 カラムを用いた場合、尿素性窒素（U-N）とビウレット性窒素（B-N）等との同時測定はできない。

備考 5. 真度の評価のため、アセトアルデヒド縮合尿素肥料、化成肥料、配合肥料、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料各 1 銘柄を用いて添加回収試験を実施した結果、6 %（質量分率）、3 %（質量分率）及び 0.6 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 98.3 %～102.9 %、98.9 %～105.2 %及び 92.3 %～99.9 %であった。

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

表1　尿素性窒素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] (%)[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] (%)
配合肥料	5	6.24	0.03	0.5	0.05	0.8
化成肥料	5	3.01	0.03	1.1	0.04	1.4
家庭園芸用複合肥料	5	0.315	0.003	1.0	0.005	1.7

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2　尿素性窒素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)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	s_R[6)] (%)[3)]	RSD_R[7)] (%)
化成肥料1	8(2)	0.296	0.011	3.6	0.012	4.1
化成肥料2	10(2)	0.589	0.015	2.6	0.024	4.1
化成肥料3	10(2)	3.08	0.04	1.1	0.06	2.0
化成肥料4	10(2)	6.03	0.11	1.7	0.20	3.4
化成肥料5	10(2)	46.47	0.6	1.4	1.3	2.8

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

参考文献

1）惠智正宏, 木村康晴, 白井裕治: 高速液体クロマトグラフ（HPLC）法による肥料中の尿素性窒素, ビウレット性窒素等の測定　－単一試験室の妥当性確認－, 肥料研究報告, **10**, 72~85 (2017)

2）船木紀夫, 木村康晴: 高速液体クロマトグラフ（HPLC）法による肥料中の尿素性窒素, ビウレット性窒素等の測定　－共同試験成績－, 肥料研究報告, **10**, 86~100 (2017)

（**5**）**尿素性窒素試験法フローシート**　肥料中の尿素性窒素試験法のフローシート例を次に示す。

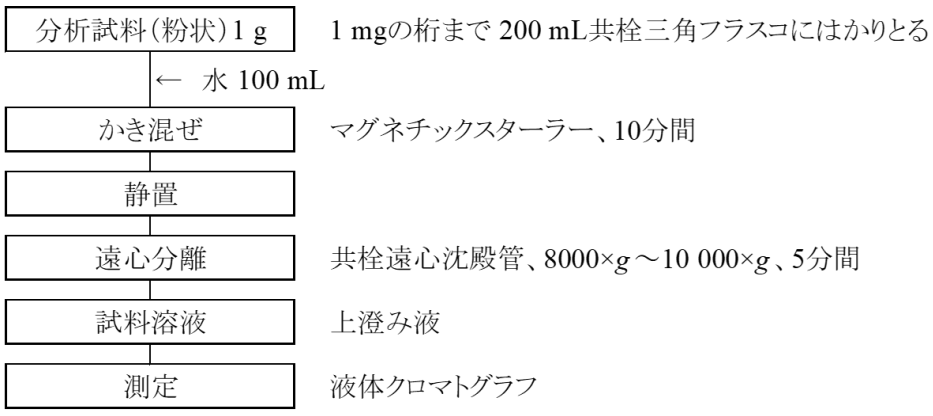


図1　肥料中の尿素性窒素試験法のフローシート（抽出操作（4.1.1）及び測定）

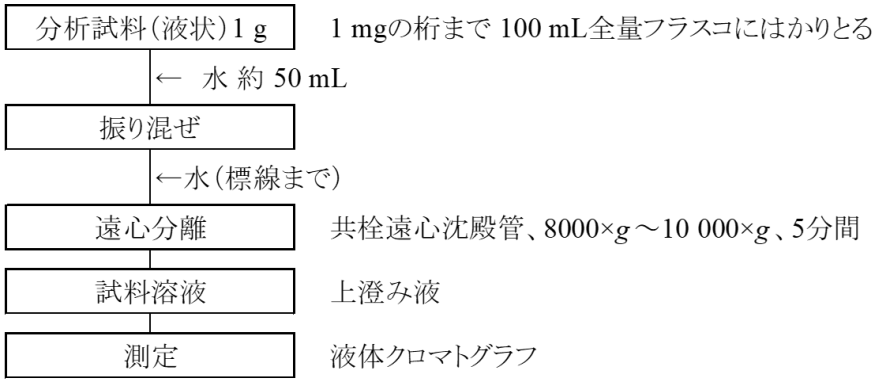
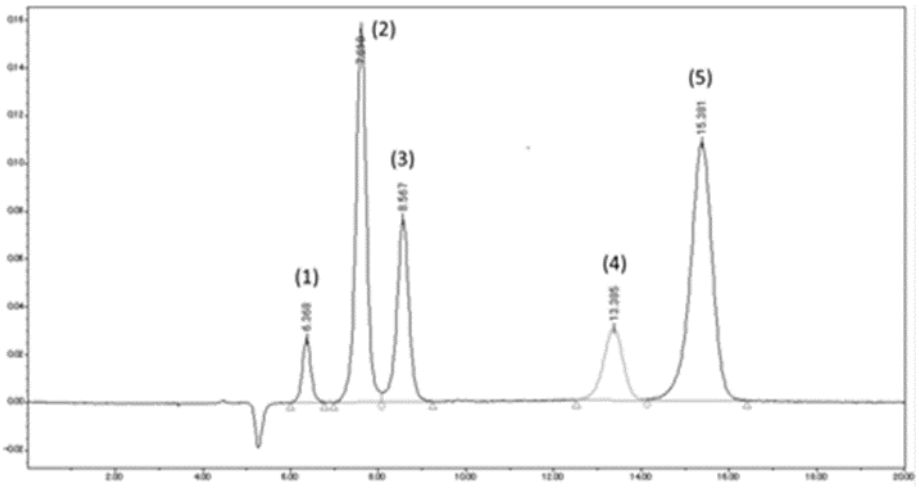


図2　肥料中の尿素性窒素試験法のフローシート(抽出操作(4.1.2)及び測定)

参考　尿素性窒素の検量線用標準液のクロマトグラムを次に示す。



参考図 1　検量線用混合標準液(各 10 µg/mL)の HPLC クロマトグラム

ピーク名

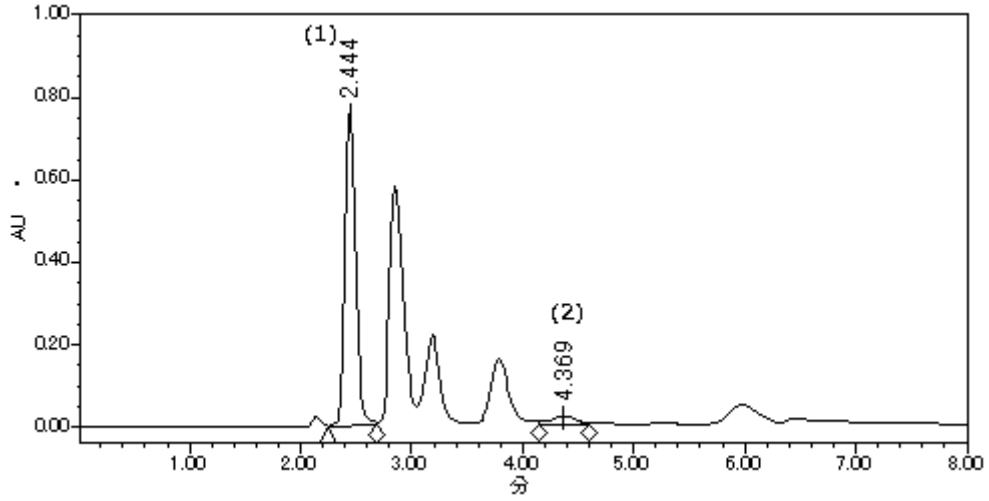
(1)尿素性窒素　(2)ビウレット性窒素　(3)ジシアンジアミド性窒素

(4)グアニジン性窒素　(5)グアニル尿素性窒素

HPLC の測定条件

カラム:　Asahipak ES-502C 7C(内径 7.5 mm、長さ 100 mm、粒径 9 µm)

その他の条件は(**4.2**)**a**)HPLC 測定条件の例示のとおり



参考図 2　検量線用尿素性窒素標準液（20 µg/mL）及びホルムアルデヒド加工尿素肥料の HPLC クロマトグラム

ピーク名

(1)尿素性窒素　(2)ビウレット性窒素

HPLC の測定条件

カラム：PRP-X200（内径 4.1 mm、長さ 150 mm、粒径 10 µm）

その他の条件は（**4.2**）**a**）HPLC 測定条件の例示のとおり

6.3 尿素性窒素

6.3.c *p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド吸光光度法

(1) 概要

この試験法は尿素性窒素を含む肥料に適用する。ただし、イソブチルアルデヒド縮合尿素肥料、ホルムアルデヒド加工尿素肥料、石灰窒素、汚泥肥料等及び特殊肥料は除く。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 6.3.c-2018 又は U-N.c-1 とする。

分析試料に水を加えて尿素を抽出し、ジメチルアミノベンズアルデヒドと反応して生ずる呈色を吸光度で測定し、分析試料中の尿素性窒素(U-N)を求める。この方法の性能は**備考 3** に示す。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。

b) 発色試薬溶液(1): JIS K 8496 に規定する *p*-ジメチルアミノベンズアルデヒド 20 g を JIS K 8101 に規定するエタノール(99.5)1000 mL 及び JIS K 8180 に規定する塩酸 100 mL に溶かし一夜放置する(2)。

c) 尿素性窒素標準液(U-N 2000 μg/mL)(1): JIS K 8731 に規定する尿素 0.429 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

d) 尿素性窒素標準液(U-N 200 μg/mL)(1): 尿素性窒素標準液(U-N 2000 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。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 褐色瓶に入れて保存する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 分光光度計: JIS K 0115 に規定する分光光度計。

b) マグネチックスターラー

(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、200 mL 三角フラスコに入れる。

b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。

c) 静置後、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 1. (**4.1**)の操作は、**6.3.a** の(**4.1.2**)と同様の操作である。

備考 2. (**4.1**)**c**)の試料溶液が着色して定量に影響がある場合は、活性炭 0.5 g 程度を加え、ろ紙 3 種でろ過し、着色が除去できたものを試料溶液とする。

(4.2) 発色 発色は、次のとおり行う。

a) 試料溶液の一定量(U-N として 0.5 mg～5 mg 相当量)を 50 mL 全量フラスコにとる。

b) 発色試薬溶液 20 mL を加え、更に標線まで水を加えた後、約 30 分間放置する。

（**4.3**） **測定**　測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

a） **分光光度計の測定条件**　分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長：450 nm

b） **検量線の作成**

1） 尿素性窒素標準液（U-N 200 µg/mL）2.5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとる。

2） （**4.2**）**b**）と同様の操作を行って U-N 0.5 mg/50 mL～5 mg/50 mL の検量線用尿素性窒素標準液とする。

3） 別の 50 mL 全量フラスコについて、**2**）と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。

4） 検量線用空試験液を対照として検量線用尿素性窒素標準液の波長 450 nm の吸光度を測定する。

5） 検量線用尿素性窒素標準液の尿素性窒素（U-N）濃度と吸光度との検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） （**4.2**）**b**）の溶液について、**b**）**4**）と同様の操作を行って吸光度を測定する。

2） 検量線から尿素性窒素（U-N）量を求め、分析試料中の尿素性窒素（U-N）を算出する。

備考 3. 真度の評価のため、化成肥料、甲殻類質肥料粉末及び調製試料を用いて添加回収試験を実施した結果、尿素性窒素（U-N）として 20 %（質量分率）、10 %（質量分率）及び 3 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.0 %～102.4 %、100.5 %～102.0 %及び 98.0 %～103.3 %であった。

精度の評価のため、尿素、指定配合肥料及び化成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 0.2 %（質量分率）である。

表1　尿素性窒素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] (%)[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] (%)
尿素	7	45.88	0.89	1.9	0.91	2.0
指定配合肥料	7	7.45	0.16	2.1	0.20	2.7
化成肥料	7	1.12	0.02	2.2	0.03	2.9

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） 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.60~62, 養賢堂, 東京 (1988)

2） 髙橋伸英: 吸光光度法による肥料中の尿素性窒素の測定, 肥料研究報告, **11**, 54~62 (2018)

(5) 尿素性窒素試験法フローシート 肥料中の尿素性窒素試験法のフローシートを次に示す。

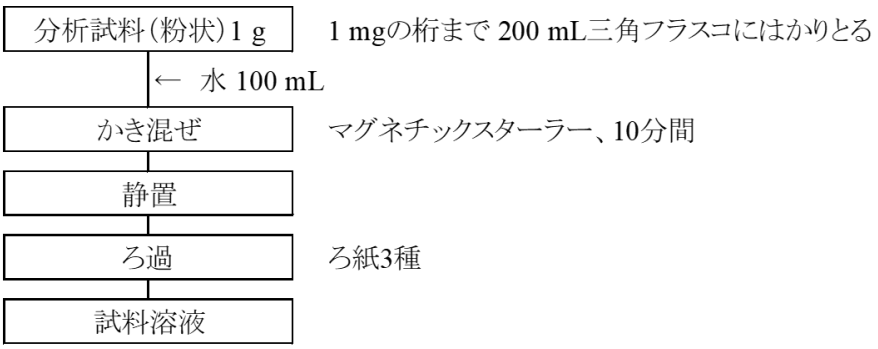


図1　肥料中の尿素性窒素試験法フローシート（抽出操作）

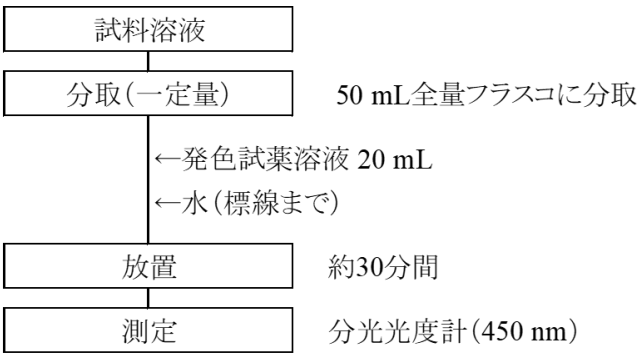


図2　肥料中の尿素性窒素試験法フローシート（測定操作）

6.4 グアニジン性窒素

6.4.a 高速液体クロマトグラフ法

(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 B であり、その記号は 6.4.a-2017 又は Gd-N.a-1 とする。

分析試料に水を加えてグアニジンを抽出し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、弱酸性イオン交換カラムで分離し、波長 190 nm で測定し、分析試料中のグアニジン性窒素(Gd-N)を求める。この方法の性能は**備考 6** に示す。

この方法によって、ビウレット性窒素(B-N)、ジシアンジアミド性窒素(Dd-N)、尿素性窒素(U-N)及びグアニル尿素性窒素(GU-N)が同時に測定できる(**備考 5** 参照)。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。

b) りん酸二水素カリウム: JIS K 9007 に規定する特級又は同等の品質のもの。

c) りん酸: JIS K 9005 に規定する特級又は同等の品質のもの。

d) グアニジン性窒素標準液(Gd-N 2000 μg/mL)(1): グアニジン硫酸塩[$C_2H_{10}N_6 \cdot H_2SO_4$](2)0.515 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

e) 検量線用グアニジン性窒素標準液(Gd-N 200 μg/mL)(1): グアニジン性窒素標準液(Gd-N 2000 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) 検量線用グアニジン性窒素標準液(Gd-N 50 μg/mL～100 μg/mL)(1): グアニジン性窒素標準液(Gd-N 200 μg/mL)25 mL～50 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。

g) 検量線用グアニジン性窒素標準液(Gd-N 1 μg/mL～50 μg/mL)(1): 使用時にグアニジン性窒素標準液(Gd-N 100 μg/mL)を 1 mL～50 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、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) グアニジン硫酸塩として 98 %(質量分率)以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. グアニジン硫酸塩は富士フイルム和光純薬及び関東化学及び東京化成工業より市販されている。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 高速液体クロマトグラフ: JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1) カラム: 内径 7.5 mm、長さ 100 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 μm～10 μm の弱酸性イオン交換樹脂を充てんしたもの。

2) カラム槽: カラム槽温度を 30 °C～45 °C で調節できるもの。

3) 検出器: 吸光光度検出器で波長 190 nm 付近で測定できるもの。

b) マグネチックスターラー

c) 高速遠心分離機: 8000×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

備考 2. カラムは Asahipak ES-502C 7C 等の名称で市販されている。

(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、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。

c) 静置後、上澄み液(3)を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管(4)に 1.5 mL 程度とる。

d) 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し(5)、上澄み液を試料溶液とする。

注(3) 試料溶液中のグアニジン性窒素(Gd-N)濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、上澄み液の一定量を水で希釈する。

(4) ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

(5) 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8100×*g*～10 000×*g* 程度となる。

(4.1.2) 液状分析用試料(簡易抽出)

a) 分析試料 1 g 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 を加えて(6)、振り混ぜる。

c) 標線まで水を加え、1.5 mL 共栓遠心沈殿管(4)に 1.5 mL 程度とる。

d) 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し(5)、上澄み液を試料溶液とする。

注(6) 試料溶液中のグアニジン性窒素(Gd-N)濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、定容した溶液の一定量を水で希釈する。

備考 3. (**4.1.1**)**c**)～**d**)又は(**4.1.2**)**c**)～**d**)の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a) 高速液体クロマトグラフの測定条件: 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1) カラム: 弱酸性イオン交換樹脂カラム(内径 4.0 mm～7.5 mm、長さ 100 mm～150 mm、粒径 5 μm～10 μm)

2) カラム槽温度: 40 °C

3) 溶離液(1): りん酸二水素カリウム 3.92 g 及びりん酸 0.12 g を水に溶かして 1000 mL とする。親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過する。

4) 流量: 0.6 mL/min

5) 注入量: 10 μL

6) 検出器: 吸光光度検出器、測定波長 190 nm

備考 4. 溶離液は、りん酸二水素カリウム 19.6 g 及びりん酸 0.584 g を水に溶かして 500 mL とし、冷蔵保存し、使用時にその一定量を 10 倍に希釈し、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)で

ろ過して調製してもよい。

b） 検量線の作成

1） 各検量線用標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 190 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク高さを求める。

2） 各検量線用標準液のグアニジン性窒素（Gd-N）濃度と波長 190 nm のピーク高さとの検量線を作成する。

c） 試料の測定

1） 試料溶液 10 μL を **b）1**）と同様に操作する。

2） ピーク高さから検量線よりグアニジン性窒素（Gd-N）量を求め、分析試料中のグアニジン性窒素（Gd-N）を算出する。

備考 5. この試験法ではビウレット性窒素（B-N）、尿素性窒素（U-N）、ジシアンジアミド性窒素（Dd-N）、グアニジン性窒素（Gd-N）及びグアニル尿素性窒素標準液（GU-N）の同時測定が可能である。その場合は、**5.10.a 備考 5** を参照のこと。

備考 6. 真度の評価のため、グアニル尿素肥料用調製試料 1 銘柄を用いて添加回収試験を実施した結果、3.71 %（質量分率）、1.85 %（質量分率）及び 0.371 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 91.2 %、94.0 %及び 100.0 %であった。

精度の評価のため、グアニル尿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 0.02 %（質量分率）程度と推定された。

表1　グアニジン性窒素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] (%)[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] (%)
グアニル尿素肥料	5	1.81	0.01	0.8	0.04	2.0

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2　グアニジン性窒素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)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	s_R[6)] (%)[3)]	RSD_R[7)] (%)
化成肥料1	12(0)	4.91	0.18	3.7	0.29	5.8
化成肥料2	12(0)	3.94	0.16	4.2	0.27	6.8
化成肥料3	11(1)	3.03	0.06	2.0	0.12	4.0
化成肥料4	11(1)	2.05	0.05	2.6	0.09	4.2
グアニル尿素肥料	11(1)	5.13	0.21	4.0	0.19	3.6

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)　惠智正宏, 木村康晴, 白井裕治:　高速液体クロマトグラフ(HPLC)法による肥料中の尿素性窒素, ビウレット性窒素等の測定　－単一試験室の妥当性確認－, 肥料研究報告, **10**, 72~85 (2017)

2)　船木紀夫, 木村康晴:　高速液体クロマトグラフ(HPLC)法による肥料中の尿素性窒素, ビウレット性窒素等の測定　－共同試験成績－, 肥料研究報告, **10**, 86~100 (2017)

(**5**)　**グアニジン性窒素試験法フローシート**　肥料中のグアニジン性窒素試験法のフローシート例を次に示す。

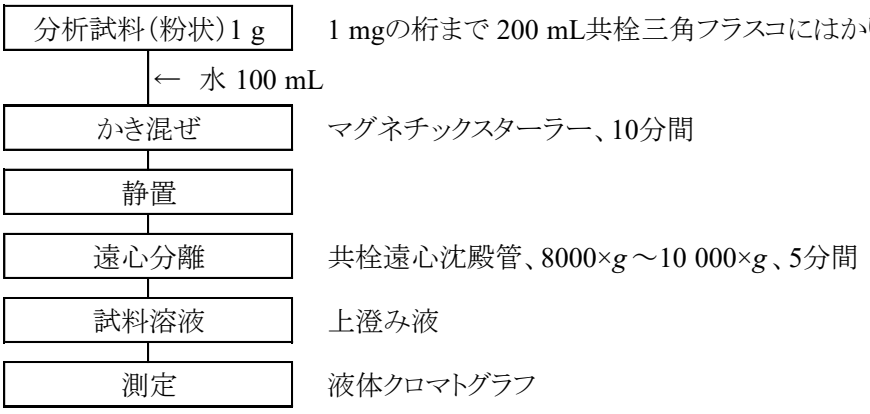


図1　肥料中のグアニジン性窒素試験法のフローシート (抽出操作(4.1.1)及び測定)

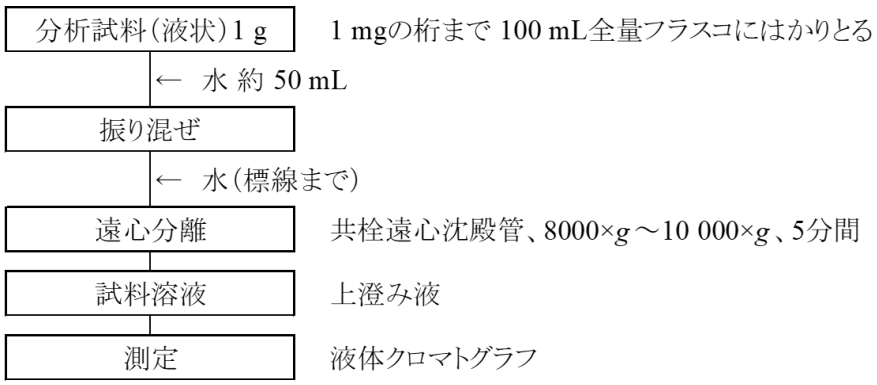
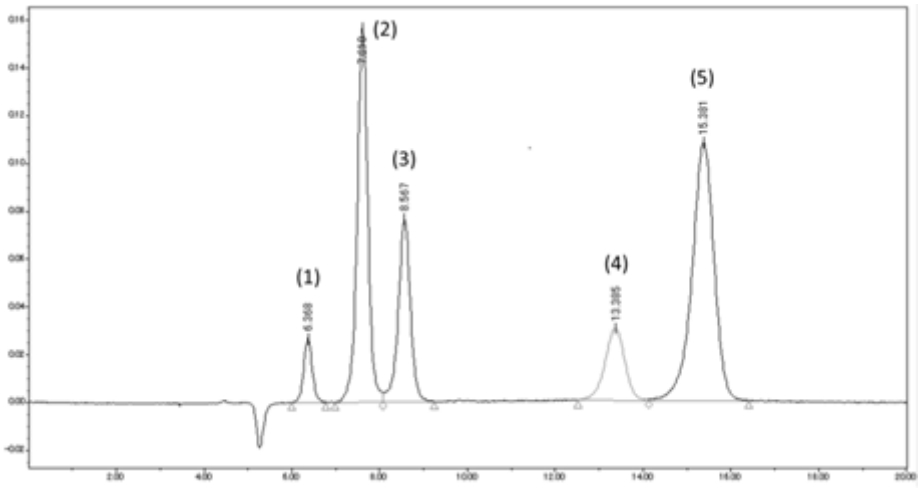


図2　肥料中のグアニジン性窒素試験法のフローシート (抽出操作(4.1.2)及び測定)

参考　グアニジン性窒素の検量線用標準液のクロマトグラムを次に示す。



参考図　検量線用混合標準液(各 10 µg/mL)の HPLC クロマトグラム

ピーク名

(1)尿素性窒素　(2)ビウレット性窒素　(3)ジシアンジアミド性窒素

(4)グアニジン性窒素　(5)グアニル尿素性窒素

HPLC の測定条件

カラム:　Asahipak ES-502C 7C(内径 7.5 mm、長さ 100 mm、粒径 9 µm)

その他の条件は(**4.2**)**a**)HPLC 測定条件の例示のとおり

6.5 冷緩衝液可溶性窒素（水に溶ける窒素）

6.5.a 冷緩衝液法

（1） 概要

この試験法はホルムアルデヒド加工尿素肥料に適用する。この試験法の分類は Type A（Def-M）であり、その記号は 6.5.a-2017 又は Buf(C)-N.a-1 とする。

りん酸塩溶液（冷緩衝液）を分析試料に加えて抽出し、硫酸銅（II）五水和物、硫酸及び硫酸カリウムを加え、ケルダール法で前処理して冷緩衝液可溶性窒素をアンモニウムイオンにし、水酸化ナトリウム溶液を加えて水蒸気蒸留する。分離したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で（中和）滴定し、分析試料中の冷緩衝液可溶性窒素（水に溶ける窒素）を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを 0.25 mol/L 硫酸で（中和）滴定し、分析試料中の冷緩衝液可溶性窒素（水に溶ける窒素）を求める。

（2） 試薬 試薬は、次による。

a） 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液(1)： 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4 日間～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定： JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える(1)。この液一定量を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてブロモチモールブルー溶液（0.1 g/100 mL）数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1\ \text{mol/L}\sim0.2\ \text{mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) = (W_1 \times A \times 0.01/97.104) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$$

W_1： 採取したアミド硫酸の質量（g）

A： アミド硫酸の純度（%（質量分率））

V_1： 分取したアミド硫酸溶液の容量（mL）

V_2： アミド硫酸溶液の定容量（250 mL）

V_3： 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量（mL）

C_1： 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度（mol/L）

b） 硫酸： JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c） 0.25 mol/L 硫酸(1)： 硫酸約 14 mL をあらかじめ水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

標定： 0.25 mol/L 硫酸一定量(2)を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、メチルレッド－メチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色(3)になるまで滴定する。次の式（1）によって 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量を算出する。又は、次の式（2）によって 0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)

$= V_4/V_5$ ····· (1)

0.25 mol/L 硫酸のファクター(f_2)

$= (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2)$ ····· (2)

V_4: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_5: 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

C_2: 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

d) ほう酸溶液(40 g/L): JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。

e) 水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)(1): JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g～250 g を水に溶かして 500 mL とする。

f) ブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8842 に規定するブロモチモールブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。

g) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

h) メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8897 に規定するメチレンブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

i) メチルレッドーメチレンブルー混合溶液: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)1 容量を加える。

j) ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL): JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

k) メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)を加える。

l) りん酸塩溶液: JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウム 3.63 g 及び JIS K 9020 に規定するりん酸水素二ナトリウム 5.68 g を水 1000 mL に溶かす(4)。使用に際して、液温を約 25 °C に調整する(冷緩衝液)

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 5 mL～10 mL

(3) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

(4) pH 7.0±pH 0.2

備考 1. (**2**)**a**)の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. (**2**)**c**)の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a） **上下転倒式回転振り混ぜ機**： 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。

b） **水蒸気蒸留装置**

c） **分解フラスコ**： 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ

（**4**） **試験操作**

（**4.1**） **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料(5) 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(6)。

b） りん酸塩溶液 200 mL を加え、毎分 30 回転～40 回転で 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、抽出液とする。

注（**5**） 分析用試料は**備考 3** により調製する。

（**6**） 抽出中は約 25 °C に保つこと。

備考 3. 目開き 850 μm のふるいを通過するまで、試験品を乳鉢、乳棒等を用いて圧し砕く。

備考 4. 加水分解のおそれのない分析試料の場合は、りん酸溶液に代えて水を用いてもよい。

備考 5. （**4.1**）**b**）～**d**）の操作における溶液の温度は 26 °C 以下とする。

（**4.2**） **ケルダール分解** 分解は、次のとおり行う。

a） 試料溶液の一定量（冷緩衝液可溶性窒素として 0.5 g 相当量以下）を 300 mL 分解フラスコに入れる。

b） JIS K 8962 に規定する硫酸銅（II）五水和物(7) 0.1 g を加え、更に硫酸 5 mL を加えて振り混ぜ、徐々に加熱して水分を蒸発させる。

c） 放冷後、JIS K 8962 に規定する硫酸カリウム 1 g を加え、加熱して分解する。

d） 更に 30 分間強熱する。

e） 放冷後、液量が約 30 mL になるまで振り混ぜなから水を加え、冷却して分解液とする。

注（**7**） 必要に応じて粉末にする。

（**4.3**） **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

a） 0.25 mol/L 硫酸の一定量(8)を受器(9)にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液（40 g/L）の一定量(8)を受器(9)にとり、メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。

b） 水酸化ナトリウム溶液（200 g/L～500 g/L）適量(10)を分解液に加え、この分解フラスコを水蒸気蒸留装置に速やかに連結する。

c） 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min～7 mL/min で蒸留を行う。

d） 120 mL～160 mL が留出したら蒸留を止める。

e） 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

注(**8**) 5 mL～20 mL

(**9**) 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液(40 g/L)に浸せる200 mL～300 mL 三角フラスコ又はビーカーを用いる。

(**10**) 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。青色が生ずる。

(**4.4**) **測定** 測定は、次のとおり行う。

(**4.4.1**) (**4.3**)で0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

a) 留出液を0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色(4)になるまで滴定する。

b) 次の式によって分析試料中の冷緩衝液可溶性窒素を算出する。

分析試料中の冷緩衝液可溶性窒素(%(質量分率))

$=(B\times V_6-V_7)\times C_1\times f_1\times(V_8/V_9)\times(14.01/W_2)\times(100/1000)$

$=(B\times V_6-V_7)\times C_1\times f_1\times(V_8/V_9)\times(1.401/W_2)$

B: 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V_6: (**4.2**)**a**)において受器にとった0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

V_7: 滴定に要した0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_8: (**4.1**)**c**)における抽出液の定容量(mL)

V_9: (**4.2**)**a**)においてケルダール分解に供した抽出液の分取量(mL)

W_2: 分析試料の質量(g)

(**4.4.2**) (**4.3**)でほう酸溶液(40 g/L)を用いた場合

a) 留出液を0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色(11)になるまで滴定する。

b) 次の式によって分析試料中の冷緩衝液可溶性窒素を算出する。

分析試料中の冷緩衝液可溶性窒素(%(質量分率))

$=V_{10}\times C_2\times 2\times f_2\times(V_{11}/V_{12})\times(14.01/W_2)\times(100/1000)$

$=V_{10}\times C_2\times f_2\times(V_{11}/V_{12})\times(2.802/W_2)$

V_{10}: 滴定に要した0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_2: 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

f_2: 0.25 mol/L 硫酸のファクター

V_{11}: (**4.1**)**c**)における抽出液の定容量(mL)

V_{12}: (**4.2**)**a**)においてケルダール分解に供した抽出液の分取量(mL)

W_2: 分析試料の質量(g)

注(11) 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 6. 自動滴定装置を用いて(**2**)**a**)**標定**、(**2**)**c**)**標定**及び(**4.4**)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

参考文献

1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.67~68, 養賢堂, 東京 (1988)

(**5**) **冷緩衝液可溶性窒素試験法フローシート** ホルムアルデヒド加工尿素肥料中の冷緩衝液可溶性窒素試験法のフローシートを次に示す。

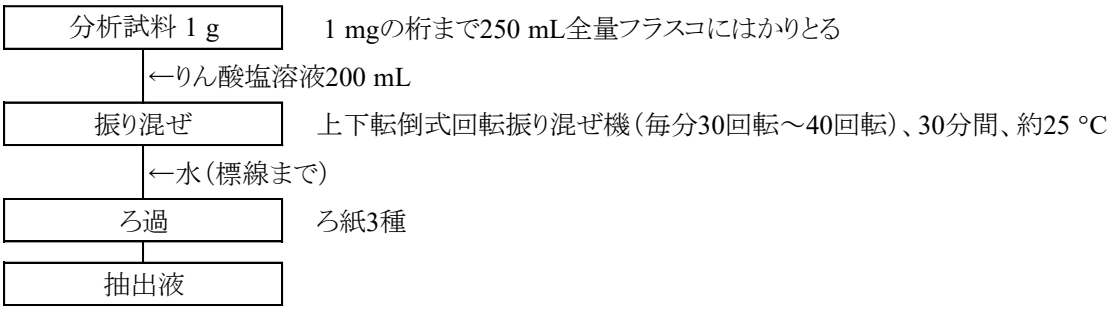


図1 ホルムアルデヒド加工尿素肥料中の冷緩衝液可溶性窒素試験法フローシート
(抽出操作)

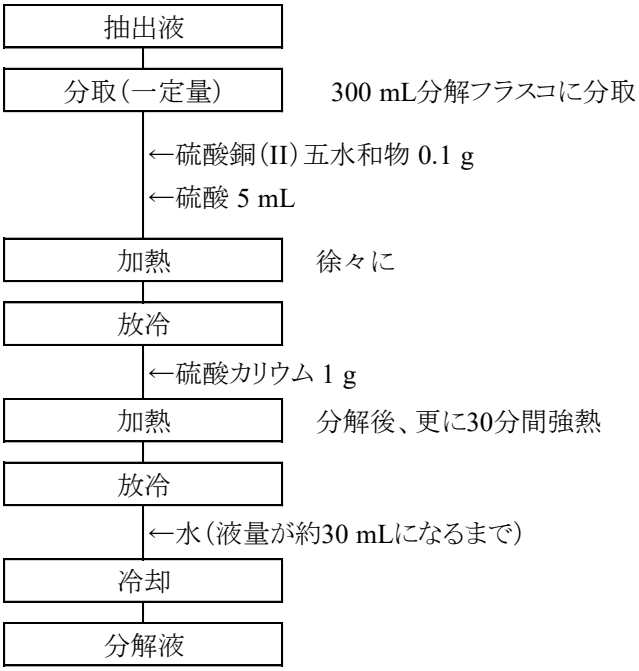


図2 ホルムアルデヒド加工尿素肥料中の冷緩衝液可溶性窒素試験法フローシート
(ケルダール分解操作)

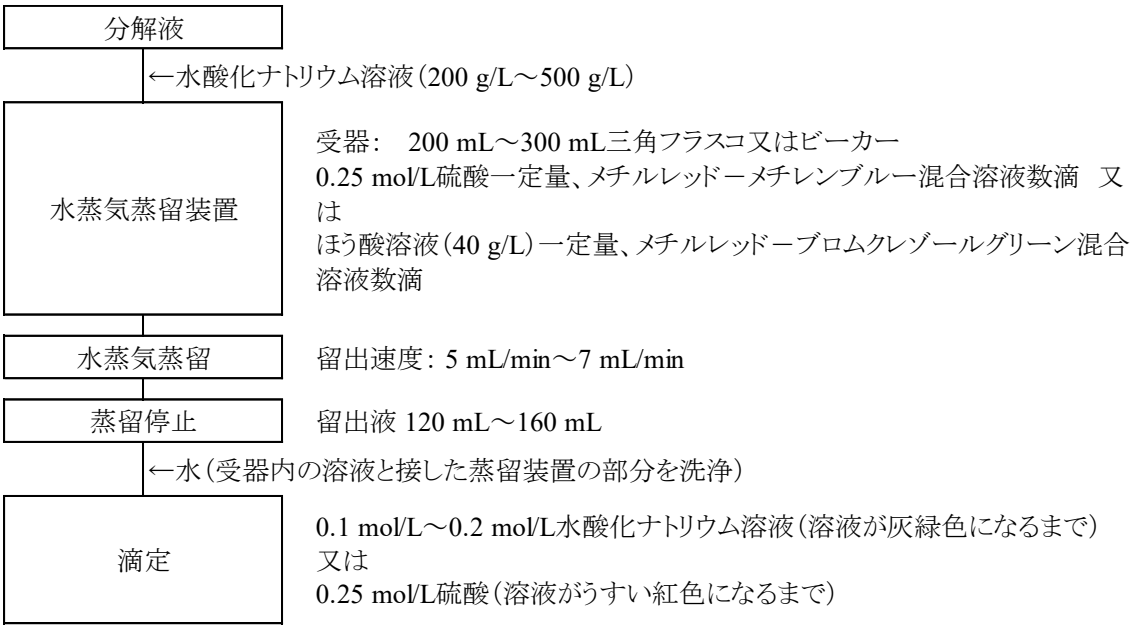


図3　ホルムアルデヒド加工尿素肥料中の冷緩衝液可溶性窒素試験法フローシート
（蒸留及び測定操作）

6.6 熱緩衝液可溶性窒素（熱水に溶出する窒素）

6.6.a 熱緩衝液法

（1） 概要

この試験法はメチロール尿素重合肥料に適用する。この試験法の分類は Type A（Def-M）であり、その記号は 6.6.a-2017 又は Buf(H)-N.a-1 とする。

熱りん酸塩溶液（熱緩衝液）を分析試料に加えて熱緩衝液可溶性窒素を溶離し、不溶解物を硫酸カリウム及び硫酸銅（II）五水和物及び硫酸を加え、ケルダール法で前処理して熱緩衝液不溶性窒素をアンモニウムイオンにし、水酸化ナトリウム溶液を加えて水蒸気蒸留する。分離したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で（中和）滴定し、分析試料中の熱緩衝液不溶性窒素を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを 0.25 mol/L 硫酸で（中和）滴定し、分析試料中の熱緩衝液不溶性窒素を求める。別途 **4.1.1** により測定した窒素全量（T-N）から熱緩衝液不溶性窒素を差し引き、熱緩衝液可溶性窒素（熱水に溶出する窒素）を算出する。

（2） 試薬 試薬は、次による。

a） 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液(1)： 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4 日間～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定： JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える(1)。この液一定量を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてブロモチモールブルー溶液（0.1 g/100 mL）数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター（f_1）

$$= (W_1 \times A \times 0.01/97.104) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$$

W_1： 採取したアミド硫酸の質量（g）

A： アミド硫酸の純度（%（質量分率））

V_1： 分取したアミド硫酸溶液の容量（mL）

V_2： アミド硫酸溶液の定容量（250 mL）

V_3： 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量（mL）

C_1： 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度（mol/L）

b） 硫酸： JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c） 0.25 mol/L 硫酸(1)： 硫酸約 14 mL をあらかじめ水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

標定： 0.25 mol/L 硫酸一定量(2)を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、メチルレッド－メチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色(3)になるまで滴定する。次の式（1）によって 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

を算出する。又は、次の式(2)によって 0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)

$= V_4/V_5$ ・・・・・ (1)

0.25 mol/L 硫酸のファクター(f_2)

$= (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2)$ ・・・・・ (2)

V_4: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

V_5: 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

C_2: 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

d) ほう酸溶液(40 g/L): JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。

e) 分解促進剤(4): JIS K 8962 に規定する硫酸カリウムと JIS K 8983 に規定する硫酸銅(II)五水和物(5)を 9 対 1 の割合で混合する。

f) 水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)(1): JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g～250 g を水に溶かして 500 mL とする。

g) ブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8842 に規定するブロモチモールブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。

h) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

i) メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8897 に規定するメチレンブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

j) メチルレッド－メチレンブルー混合溶液: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)1 容量を加える。

k) ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL): JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

l) メチルレッド－ブロムクレゾールグリーン混合溶液: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)を加える。

m) 熱りん酸塩溶液: JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウム 3.63 g 及び JIS K 9020 に規定するりん酸水素二ナトリウム 5.68 g を水 1000 mL に溶かす(6)。使用に際して、沸騰するまで加熱する(熱緩衝液)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 5 mL～10 mL

(3) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

(4) 錠剤が市販されている。

(5) 必要に応じて粉末にする。

(6) pH 7.0±pH 0.2

備考 1. （**2**）**a**）の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. （**2**）**c**）の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

（**3**） **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a） **水浴**： 水を沸騰させることができるもの。

b） **水蒸気蒸留装置**

c） **分解フラスコ**： 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ

d） **蒸留フラスコ**： 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

（**4**） **試験操作**

（**4.1**） **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料(7) 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） 熱りん酸塩溶液 100 mL を加え、静かにかき混ぜる。

c） トールビーカーを時計皿で覆い、沸騰水浴中で 10 分ごとに 5 秒間かき混ぜながら 30 分間加熱する。

d） 直ちにろ紙 3 種でろ過し、熱りん酸塩溶液 100 mL で不溶解物を全てろ紙上に移し入れ洗浄する。

e） 熱水で不溶解物を洗浄する。

注（**7**） 分析用試料は**備考 3** により調製する。

備考 3. 目開き 850 μm のふるいを通過するまで、試験品を乳鉢及び乳棒を用いて圧し砕く。

（**4.2**） **ケルダール分解** 分解は、次のとおり行う。

a） （**4.1**）**d**）の不溶解物をろ紙ごとを 300 mL～500 mL 分解フラスコに入れる。

b） 分解促進剤 5 g～10 g を加え、更に硫酸 20 mL～40 mL を加えて振り混ぜ、穏やかに加熱する。

c） 泡が生じなくなってから硫酸の白煙が発生するまで加熱する。

d） 有機物が完全に分解するまで強熱する(8)。

e） 放冷後、少量の水を加えて良く振り混ぜ、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れ(9)、更に振り混ぜる。

f） 放冷後、標線まで水を加え、分解液とする。

注（**8**） 溶液の色が変化しなくなってから、更に 2 時間以上加熱する。

（**9**） 測定で試料溶液を全量使用する場合は、全量フラスコに移し入れる操作は必要ない。

（**4.3**） **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

a） 0.25 mol/L 硫酸の一定量(10)を受器(11)にとり、メチルレッド－メチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液（40 g/L）の一定量(10)を受器(11)にとり、メチルレッド－ブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。

b） 分解液の一定量を 300 mL 蒸留フラスコにとり、水酸化ナトリウム溶液（200 g/L～500 g/L）適量(12)を加え、

この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に速やかに連結する。

c） 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min～7 mL/min で蒸留を行う。

d） 120 mL～160 mL が留出したら蒸留を止める。

e） 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

注（**10**） 5 mL～20 mL

（**11**） 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液（40 g/L）に浸せる 200 mL～300 mL 三角フラスコ又はビーカーを用いる。

（**12**） 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。青色が生ずる。

（**4.4**） **測定** 測定は、次のとおり行う。

（**4.4.1**） （**4.3**）で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

a） 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色(3)になるまで滴定する。

b） 次の式によって分析試料中の熱緩衝液不溶性窒素を算出する。

c） 別途 **4.1.1** により測定した窒素全量（T-N）から熱緩衝液不溶性窒素を差し引いて熱緩衝液可溶性窒素を求める(13)。

分析試料中の熱緩衝液不溶性窒素（%（質量分率））

$$= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (14.01/W_2) \times (100/1000)$$

$$= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (1.401/W_2)$$

B： 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V_6： （**4.2**）**a**）において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量（mL）

V_7： 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量（mL）

C_1： 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度（mol/L）

f_1： 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_8： （**4.2**）**f**）における分解液の定容量（mL）

V_9： （**4.3**）**b**）において蒸留に供した抽出液の分取量（mL）

W_2： 分析試料の質量（g）

注（**13**） 窒素全量（T-N）及び熱緩衝液不溶性窒素は数値の丸めを実施しない生データを用いる。

（**4.4.2**） （**4.3**）でほう酸溶液（40 g/L）を用いた場合

a） 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色(14)になるまで滴定する。

b） 次の式によって分析試料中の熱緩衝液不溶性窒素を算出する。

c） 別途 **4.1.1** により測定した窒素全量（T-N）から熱緩衝液不溶性窒素を差し引いて熱緩衝液可溶性窒素を求める。

分析試料中の熱緩衝液不溶性窒素（%（質量分率））

$= V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (14.01/W_2) \times (100/1000)$
$= V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (2.802/W_2)$

V_{10}: 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)
C_2: 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)
f_2: 0.25 mol/L 硫酸のファクター
V_{11}: (**4.2**)**f**)における分解液の定容量(mL)
V_{12}: (**4.3**)**b**)において蒸留に供した抽出液の分取量(mL)
W_2: 分析試料の質量(g)

注(14) 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 4. 自動滴定装置を用いて(**2**)**a**)**標定**、(**2**)**c**)**標定**及び(**4.4**)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

参考文献

1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.68~69, 養賢堂, 東京 (1988)

(**5**) **熱緩衝液可溶性窒素試験法フローシート** メチロール尿素重合肥料中の熱緩衝液可溶性窒素試験法のフローシートを次に示す。

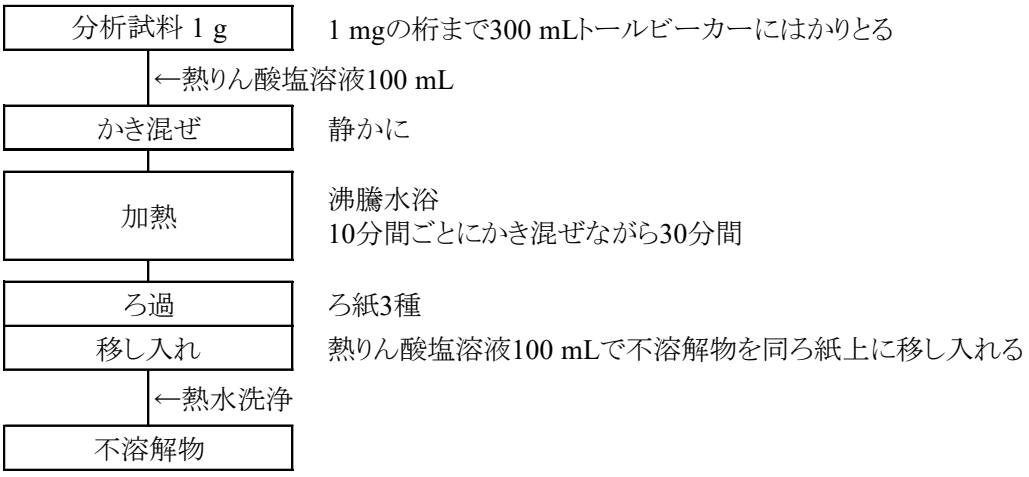


図1 メチロール尿素重合肥料中の熱緩衝液可溶性窒素試験法フローシート
(抽出操作)

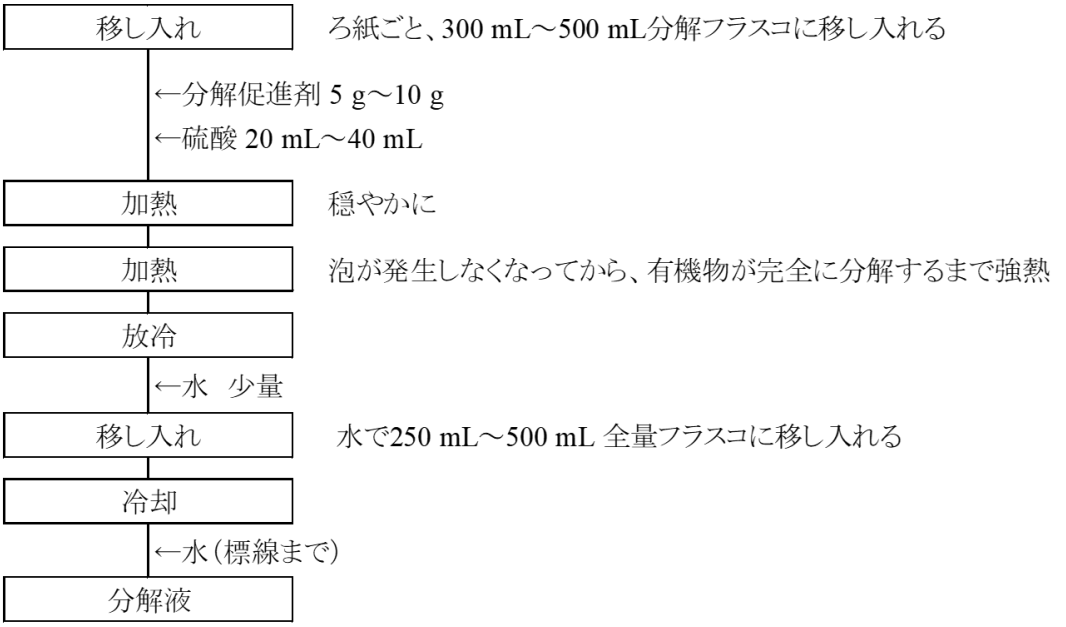


図2　メチロール尿素重合肥料中の熱緩衝液可溶性窒素試験法フローシート
（ケルダール分解操作）

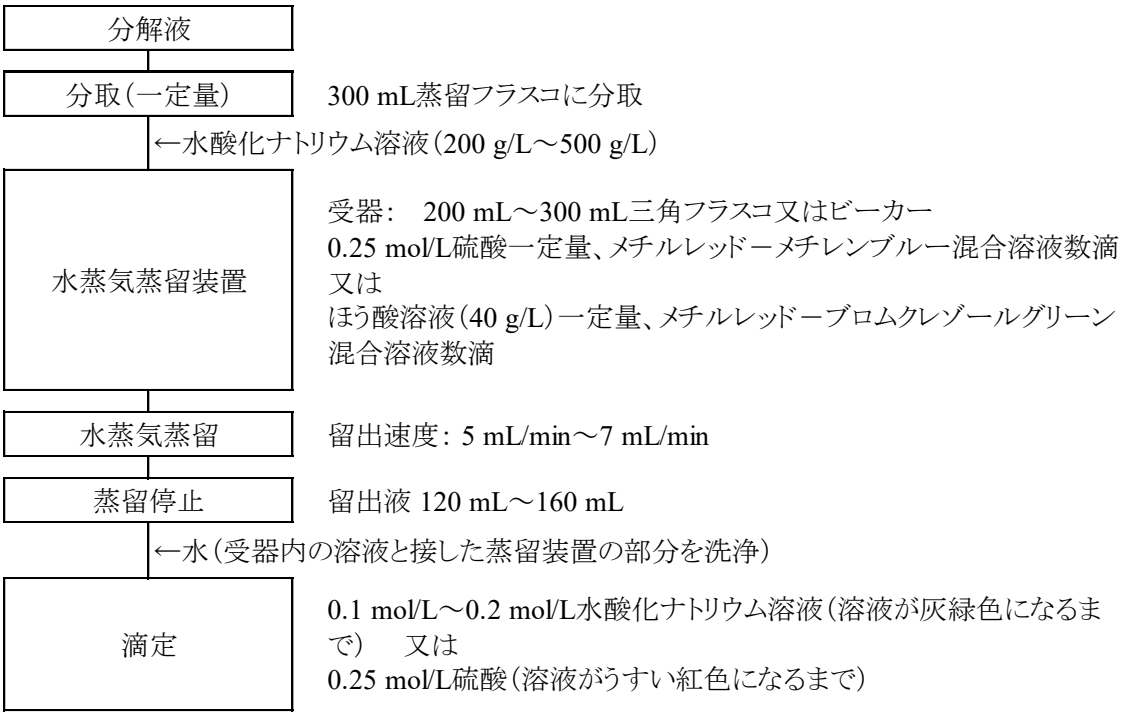


図3　メチロール尿素重合肥料中の熱緩衝液可溶性窒素試験法フローシート
（蒸留及び測定操作）

6.7 窒素の活性係数

6.7.a 緩衝液法

(1) 概要

この試験法はホルムアルデヒド加工尿素肥料に適用する。この試験法の分類は Type A(Def-M)であり、その記号は 6.7.a-2017 又は AI-N.a-1 とする。

分析試料に水を加えて冷水可溶性窒素を溶離し、不溶解物を硫酸カリウム及び硫酸銅(II)五水和物及び硫酸を加え、ケルダール法で前処理して冷水不溶性窒素をアンモニウムイオンにし、水酸化ナトリウム溶液を加えて水蒸気蒸留する。分離したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中の冷水不溶性窒素を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを 0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、分析試料中の冷水可溶性窒素を求める。別途、熱りん酸塩溶液(熱緩衝液)を分析試料に加えて熱緩衝液可溶性窒素を溶離し、以下同様の操作を行って分析試料中の熱緩衝液不溶性窒素を求める。冷水不溶解物から熱緩衝液不溶性窒素を差し引いた値を冷水不溶解物で除して窒素の活性係数を算出する。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液(1): 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4 日間～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、250 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える(1)。この液一定量を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、指示薬としてブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター(f_1)

$$= (W_1 \times A \times 0.01/97.104) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$$

W_1: 採取したアミド硫酸の質量(g)

A: アミド硫酸の純度(%(質量分率))

V_1: 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

V_2: アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

V_3: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

b) 硫酸: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 0.25 mol/L 硫酸(1): 硫酸約 14 mL を予め水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

標定: 0.25 mol/L 硫酸一定量(2)を 200 mL～300 mL 三角フラスコにとり、メチルレッド－メチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色(3)になるまで滴定する。

次の式(1)によって 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量を算出する。又は、次の式(2)によって 0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)
$= V_4/V_5$ ····· (1)

0.25 mol/L 硫酸のファクター(f_2)
$= (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2)$ ····· (2)

V_4: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)
V_5: 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)
C_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)
C_2: 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

d) ほう酸溶液(40 g/L): JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。

e) 分解促進剤(4): JIS K 8962 に規定する硫酸カリウムと JIS K 8983 に規定する硫酸銅(II)五水和物(5)を 9 対 1 の割合で混合する。

f) 水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)(1): JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g～250 g を水に溶かして 500 mL とする。

g) ブロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8842 に規定するブロモチモールブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。

h) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

i) メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8897 に規定するメチレンブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

j) メチルレッドーメチレンブルー混合溶液: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)1 容量を加える。

k) ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL): JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。

l) メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)を加える。

m) 熱りん酸塩溶液: JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウム 1.43 g 及び JIS K 9017 に規定するりん酸水素二カリウム 9.10 g を水 1000 mL に溶かす(6)。使用に際して、沸騰するまで加熱する(熱緩衝液)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。
(2) 5 mL～10 mL
(3) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。
(4) 錠剤が市販されている。
(5) 必要に応じて粉末にする。
(6) pH 7.5±pH 0.2

備考 1. (**2**)**a**)の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

備考 2. (**2**)**c**)の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(**3**) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) **水浴**: 水を沸騰させることができるもの。

b) **水蒸気蒸留装置**

c) **分解フラスコ**: 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ

d) **蒸留フラスコ**: 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

(**4**) **試験操作**

(**4.1**) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。(**4.1.1**)**f**)及び(**4.2**)**d**)の不溶解物をそれぞれ(**4.2**)**ケルダール分解**に供する。

(**4.1.1**) **冷水による抽出**

a) 分析試料[7]1 g を 1 mg の桁まではかりとり、50 mL ビーカーに入れる。

b) 少量の JIS K 8101 に規定するエタノールを加えて潤し、25 °C±2 °C の水 20 mL を加え、かき混ぜる。

c) 5 分間ごとにかき混ぜながら 15 分間放置する。

d) 上澄み液をろ紙 2 種でろ過する。

e) 不溶解物を 25 °C±2 °C の水で 5 回洗浄し、上澄み液をろ過する。

f) 25 °C±2 °C の水で不溶解物を全てろ紙上に移し入れ、更に同温度の水で不溶解物をろ液が 250 mL になるまで洗浄する。

注(**7**) 分析用試料は**備考 3** により調製する。

備考 3. 目開き 850 μm のふるいを通過するまで、試験品を乳鉢、乳棒等を用いて圧し砕く。

(**4.1.2**) **熱りん酸塩溶液による抽出**

a) 冷水不溶解物窒素 0.12 g 相当量の分析試料[7]を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL トールビーカーに入れる。

b) 熱りん酸塩溶液 100 mL を加え、かき混ぜる。

c) トールビーカーを時計皿で覆い、沸騰水浴中で 10 分ごとに約 5 秒間かき混ぜながら 30 分間加熱する。

d) 直ちにろ紙 2 種でろ過し[8]、容器を沸騰した水で不溶解物を全てろ紙上に移し入れる。

e) 沸騰した水 100 mL で不溶解物を洗浄する。

注(**8**) ろ過操作に 4 分間以上の時間を要した場合は、新たに**備考 4** により抽出操作を実施する。

備考 4. (**4.1.2**)**a**)～**c**)の操作を実施した後、けい藻土 1 g を加えてかき混ぜ、(**4.1.2**)**d**)の操作を実施する。

（**4.2**） **ケルダール分解**　分解は、次のとおり行う。

a） （**4.1.1**）**f**）及び（**4.1.2**）**d**）の不溶解物をろ紙ごとそれぞれの 300 mL～500 mL 分解フラスコに入れる。

b） 分解促進剤 5 g～10 g を加え、更に硫酸 20 mL～40 mL を加えて振り混ぜ、穏やかに加熱する。

c） 泡が生じなくなってから硫酸の白煙が発生するまで加熱する。

d） 有機物が完全に分解するまで強熱する(9)。

e） 放冷後、少量の水を加えて良く振り混ぜ、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れ(10)、更に振り混ぜる。

f） 冷却した後、標線まで水を加え、分解液とする。

注（**9**） 溶液の色が変化しなくなってから、更に 2 時間以上加熱する。

（**10**） 測定で試料溶液を全量使用する場合は、全量フラスコに移し入れる操作は必要ない。

（**4.3**） **蒸留**　蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

a） 0.25 mol/L 硫酸の一定量(11)を受器(12)にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液（40 g/L）の一定量(11)を受器(12)にとり、メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。

b） 分解液の一定量を 300 mL 蒸留フラスコにとり、水酸化ナトリウム溶液（200 g/L～500 g/L）適量(13)を加え、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に速やかに連結する。

c） 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min～7 mL/min で蒸留を行う。

d） 120 mL～160 mL が留出したら蒸留を止める。

e） 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

注（**11**） 5 mL～20 mL

（**12**） 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液（40 g/L）に浸せる 200 mL～300 mL 三角フラスコ又はビーカーを用いる。

（**13**） 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。青色が生ずる。

（**4.4**） **測定**　測定は、次のとおり行う。

（**4.4.1**）（**4.3**）で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

a） 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色(3)になるまで滴定する。

b） 次の式（3）によって分析試料中の冷水不溶解窒素（N_1）及び熱緩衝液不溶性窒素（N_2）をそれぞれ算出する。

c） 次の式（4）によって分析試料中の窒素の活性係数を求める(14)。

分析試料中の冷水不溶性窒素（N_1）又は熱緩衝液不溶性窒素（N_2）（%（質量分率））

$$= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (14.01/W_2) \times (100/1000)$$

$$= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (1.401/W_2) \quad \cdots\cdots \quad (3)$$

B: 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V_6: (**4.2**)**a**)において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

V_7: 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f_1: 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

V_8: (**4.2**)**f**)における分解液の定容量(mL)

V_9: (**4.3**)**b**)において蒸留に供した抽出液の分取量(mL)

W_2: 分析試料の質量(g)

窒素の活性係数(%)

$$=((N_1-N_2)/N_1)\times 100 \qquad \cdots\cdots \quad (4)$$

N_1: 冷水不溶性窒素(%(質量分率))

N_2: 熱緩衝液不溶性窒素(%(質量分率))

注(**14**) 冷水不溶性窒素(N_1)又は熱緩衝液不溶性窒素(N_2)は数値の丸めを実施しない生データを用いる。

(**4.4.2**) (**4.3**)でほう酸溶液(40 g/L)を用いた場合

a) 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色[15]になるまで滴定する。

b) 次の式(5)によって分析試料中の冷水不溶解窒素(N_1)及び熱緩衝液不溶性窒素(N_2)をそれぞれ算出する。

c) (**4.4.1**)の式(4)によって分析試料中の窒素の活性係数を求める[14]。

分析試料中の冷水不溶性窒素(N_1)又は熱緩衝液不溶性窒素(N_2)(%(質量分率))

$$=V_{10}\times C_2\times 2\times f_2\times (V_{11}/V_{12})\times (14.01/W_2)\times (100/1000)$$

$$=V_{10}\times C_2\times f_2\times (V_{11}/V_{12})\times (2.802/W_2) \qquad \cdots\cdots \quad (3)$$

V_{10}: 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C_2: 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

f_2: 0.25 mol/L 硫酸のファクター

V_{11}: (**4.2**)**f**)における分解液の定容量(mL)

V_{12}: (**4.3**)**b**)において蒸留に供した抽出液の分取量(mL)

W_2: 分析試料の質量(g)

注(**15**) 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 5. 自動滴定装置を用いて(**2**)**a**)**標定**、(**2**)**c**)**標定**及び(**4.4**)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

参考文献

1） 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.68~69, 養賢堂, 東京 (1988)

（**5**） **窒素の活性係数試験法フローシート** ホルムアルデヒド加工尿素肥料の窒素の活性係数試験法のフローシートを次に示す。

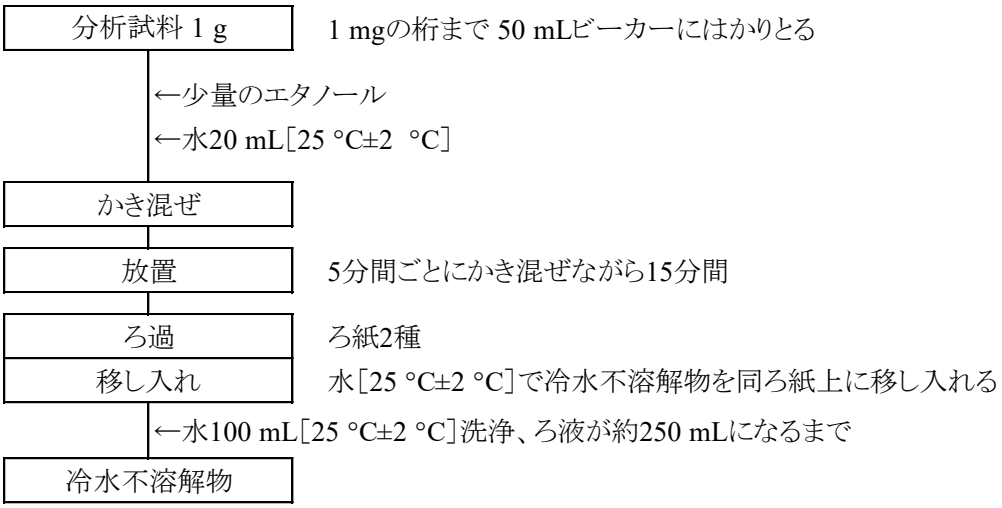


図1-1 ホルムアルデヒド加工尿素肥料の窒素の活性係数試験法フローシート
（冷水による抽出操作(4.1.1)）

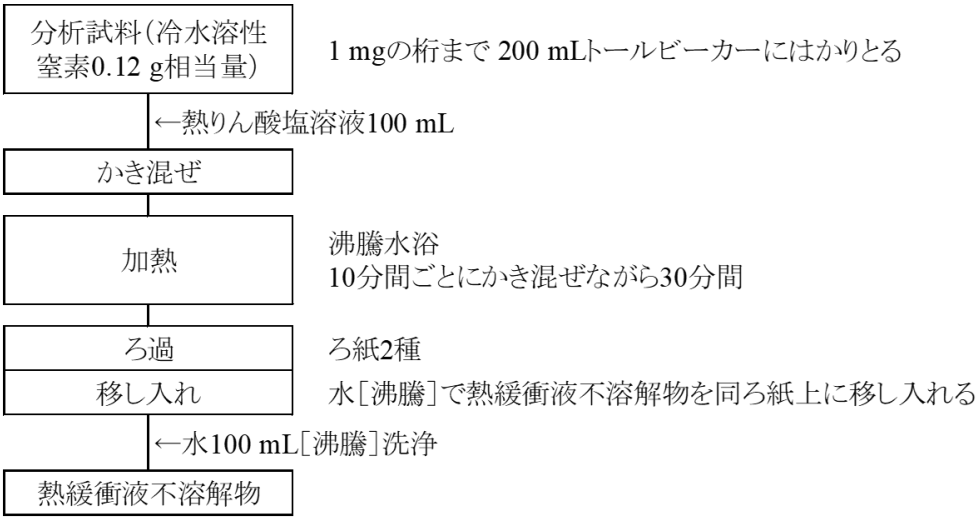


図1-2 ホルムアルデヒド加工尿素肥料の窒素の活性係数試験法フローシート
（熱りん酸塩溶液による抽出操作(4.1.2)）

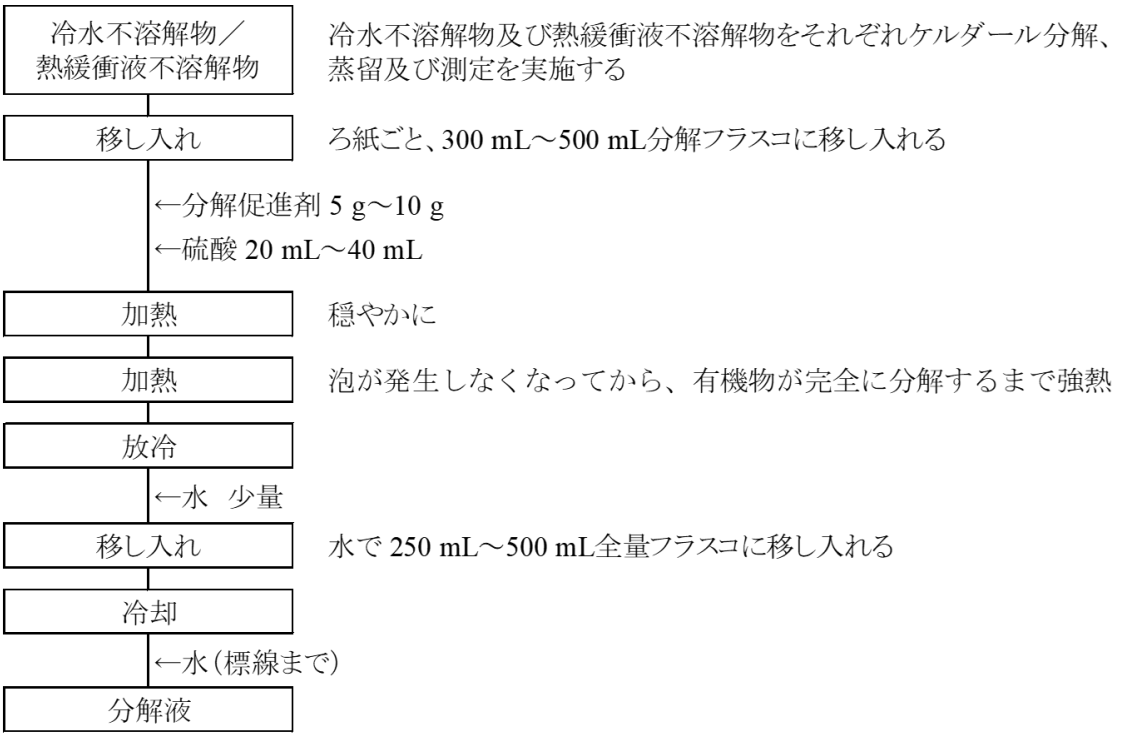


図2　ホルムアルデヒド加工尿素肥料の窒素の活性係数試験法フローシート
（ケルダール分解操作）

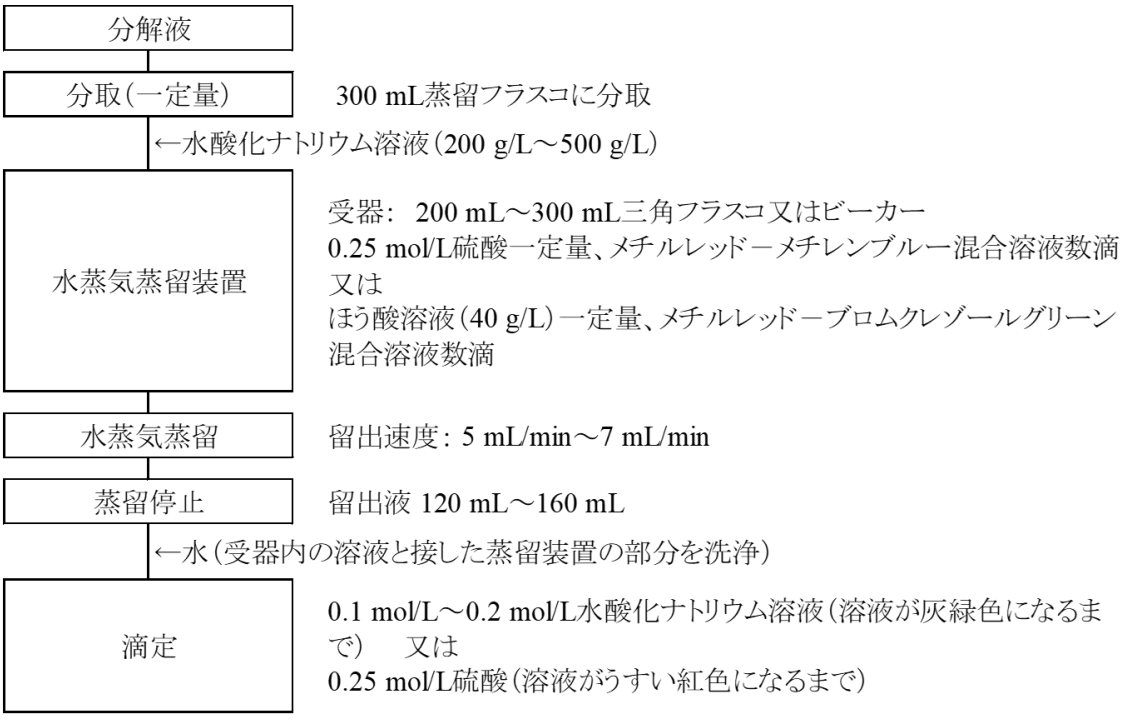


図3　ホルムアルデヒド加工尿素肥料の窒素の活性係数試験法フローシート
（蒸留及び測定操作）

6.8 初期溶出率

6.8.a 水中静置法

(1) 概要

この試験法は被覆肥料に適用する。この試験法の分類は Type A (Def-E) であり、その記号は 6.8.a-2017 又は SDR.a-1 とする。

初期溶出率は被覆肥料の速効性成分であり、対象成分として窒素全量 (T-N)、アンモニア性窒素 (A-N)、硝酸性窒素 (N-N)、水溶性りん酸 (W-P_2O_5)、水溶性加里 (W-K_2O) 及び水溶性苦土 (W-MgO) がある。

試験品に水を加え、24 時間 30 °C の水中で保温静置し、対象成分の初期溶出量を求める。別途 **4.1.1**、**4.1.2**、**4.1.3**、**4.2.4**、**4.3.3** 又は **4.6.3** により該当する成分量を求める。対象成分の初期溶出量を該当する成分量で除して初期溶出率を算出する。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 窒素全量用試薬液: 窒素全量を測定する場合 **4.1.1** の各項の試薬。

b) アンモニア性窒素用試薬液: アンモニア性窒素を測定する場合は **4.1.2** の各項の試薬。

c) 硝酸性窒素用試薬液: 硝酸性窒素を測定する場合は **4.1.3** の各項の試薬。

d) 水溶性りん酸用試薬液: 水溶性りん酸を測定する場合は **4.2.4** の各項の試薬。

e) 水溶性加里用試薬液: 水溶性加里を測定する場合は **4.3.3** の各項の試薬。

f) 水溶性苦土用試薬液: 水溶性苦土を測定する場合は **4.6.4** の各項の試薬。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 恒温器: 30 °C±1 °C に調節できるもの。

b) 窒素全量: 窒素全量を測定する場合 **4.1.1** の各項の器具及び装置。

c) アンモニア性窒素: アンモニア性窒素を測定する場合は **4.1.2** の各項の器具及び装置。

d) 硝酸性窒素: 硝酸性窒素を測定する場合は **4.1.3** の各項の器具及び装置。

e) 水溶性りん酸: 水溶性りん酸を測定する場合は **4.2.4** の各項の器具及び装置。

f) 水溶性加里: 水溶性加里を測定する場合は **4.3.3** の各項の器具及び装置。

g) 水溶性苦土: 水溶性苦土を測定する場合は **4.6.4** の各項の器具及び装置。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

a) 試験品 12.5 g を 10 mg の桁まではかりとり、300 mL 共栓付き三角フラスコに入れる(1)。

b) 30 °C±1 °C の水 250 mL を加え、30 °C±1 °C の恒温器に入れ、24 時間静置する(2)。

c) ろ紙 3 種でろ過し(3)、ろ液を振り混ぜて試料溶液とする。

注 (1) 粉砕操作を実施せず、均質化されていない試験品を用いるため、3 点～5 点併行で試験を実施し、定量値の信頼性を高めることが望ましい。

(2) 試験品が水中で振動すると初期溶出量が高く見積もられるため、水は静かに加え、**c)** のろ過が終了するまで試料溶液を振り混ぜないこと。

(3) 不溶解物は三角フラスコに残すようにして、大部分の溶液をろ過する。

(**4.2**) **測定**　対象成分の初期溶出量の測定は該当する **a**)～**f**)のそれぞれの項のとおり行う。なお、各成分の具体的な測定操作は対応する各項による。

a) **窒素全量**: 試料溶液の一定量をとり、**4.1.1** の各項により窒素全量を定量し、初期溶出量とする。

b) **アンモニア性窒素**: 試料溶液の一定量をとり、**4.1.2** の各項によりアンモニア性窒素を定量し、初期溶出量とする。

c) **硝酸性窒素**: 試料溶液の一定量をとり、**4.1.3** の各項により硝酸性窒素を定量し、初期溶出量とする。

d) **水溶性りん酸**: 試料溶液の一定量をとり、**4.2.4** の各項により水溶性りん酸を定量し、初期溶出量とする。

e) **水溶性加里**: 試料溶液の一定量をとり、**4.3.3** の各項により水溶性加里を定量し、初期溶出量とする。

f) **水溶性苦土**: 試料溶液の一定量をとり、**4.6.4** の各項により水溶性苦土を定量し、初期溶出量とする。

(**5**) **初期溶出率の計算**

a) (**4.2**)で求めた対象成分の初期溶出量及び別途測定した[4]該当する成分量を用い、次の式によって初期溶出率(%)を算出する[5]。

初期溶出率(%)

$= (C_1/C_2) \times 100$

C_1: 対象成分の初期溶出量(%(質量分率))

C_2: 該当する成分量(%(質量分率))

注(4) **2.3 分析用試料の調製**によって調製した分析用試料を用いて、**4.1.1**、**4.1.2**、**4.1.3**、**4.2.4**、**4.3.3** 又は **4.6.4** により窒素全量(T-N)、アンモニア性窒素(A-N)、硝酸性窒素(N-N)、水溶性りん酸(W-P_2O_5)、水溶性加里(W-K_2O)又は水溶性苦土(W-MgO)を測定する。

(**5**) 初期溶出量及び該当する成分量は数値の丸めを実施しない生データを用いる。

参考文献

1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.288~290, 養賢堂, 東京 (1988)

(**6**) **初期溶出率試験法フローシート**　被覆肥料の初期溶出率試験法のフローシートを次に示す。

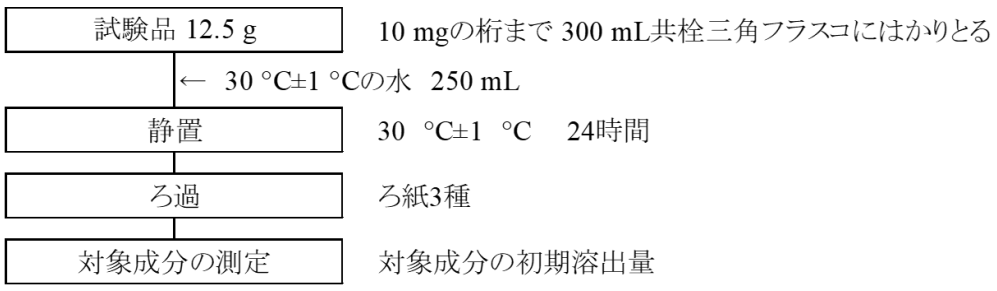


図　被覆肥料の初期溶出率試験法フローシート

6.9 腐植酸（酸不溶アルカリ可溶分）

6.9.a 重量法

（1） 概要

この試験法は腐植酸塩肥料に適用する。この試験法の分類はType A（Def-M）であり、その記号は6.9.a-2017又はH-acid.a-1とする。

分析試料に塩酸（1+9）を加えて酸溶解物を溶離し、不溶解物をろ過し、不溶解物の質量を測定し、分析試料中の酸不溶解物を求める。別途分析試料に塩酸（1+9）を加えて酸溶解物を溶離し、不溶解物に水酸化ナトリウム液（10 g/L）を加えてアルカリ溶解物を溶離し、不溶解物をろ過し、分析試料中の酸不溶アルカリ不溶解物を求める。酸溶解物から酸不溶アルカリ不溶解物を差し引き、腐植酸（酸不溶アルカリ可溶分）を算出する。

（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） 水酸化ナトリウム： JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

（3） 装置 装置は、次のとおりとする。

a） 振り混ぜ機

b） 乾燥器： 105 °C～110 °C に調節できるもの。

c） るつぼ形ガラスろ過器： JIS R 3503 に規定するるつぼ形ガラスろ過器 1G4。予め 105 °C～110 °C の乾燥器で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。

d） 共栓はかり瓶(1)： JIS R 3503 に規定する平形はかり瓶 50 mm×30 mm。予め 105 °C～110 °C の乾燥器で加熱乾燥した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。

注（1） 飼料分析法・解説－2009－に記載されているアルミニウム製ひょう量皿を用いてもよい。

（4） 試験操作

（4.1） 酸不溶解物

（4.1.1） 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、100 mL 共栓遠心沈殿管に入れる。

b） 塩酸（1+9）50 mL を加え、振り混ぜ機を用いて(2) 1 時間振り混ぜる。

c） 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(3)、上澄み液を除去する(4)。

d） 水を加えてかき混ぜ(5)、遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(3)、上澄み液を除去する(4)。

e） **d）**の操作を 3 回繰り返す。

注（2） 上下転倒式回転振り混ぜ機を使用する場合は、毎分 30 回転～40 回転に調整する。

（3） 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

（4） 駒込ピペット等を用いて取り除く。

（5） ガラス棒を用いてかき混ぜ、ガラス棒に付着した不溶解物を水で洗浄し、洗浄液を遠心沈殿管に加える。

（**4.1.2**） **測定**　測定は、次のとおり行う。

a） 水で（**4.1.1**）**e**）の不溶解物を全てるつぼ形ガラスろ過器中に移し入れ、減圧ろ過する。

b） 不溶解物をるつぼ形ガラスろ過器とともに乾燥器に入れ、105 ℃～110 ℃ で 3 時間加熱する。

c） 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。

d） 放冷後、るつぼ形ガラスろ過器をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。

（**4.2**） 酸不溶－アルカリ不溶解物

（**4.2.1**） **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、100 mL 共栓遠心沈殿管に入れる。

b） 塩酸（1+9）50 mL を加え、振り混ぜ機を用いて(2)1 時間振り混ぜる。

c） 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(3)、上澄み液を除去する(4)。

d） 水を加えてかき混ぜ(5)、遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(3)、上澄み液を除去する(4)。

e） **d**）の操作を 3 回繰り返す。

f） 水酸化ナトリウム溶液（10 g/L）50 mL を加え、振り混ぜ機を用いて(2)1 時間振り混ぜる。

g） 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(3)、上澄み液を除去する(4)。

h） 水を加えてかき混ぜ(5)、遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(3)、上澄み液を除去する(4)。

i） **h**）の操作を 3 回繰り返す。

（**4.2.2**） **測定**　測定は、次のとおり行う。

a） 不溶解物を共栓はかり瓶とともに乾燥器に入れて加熱する(6)。

b） 放冷後、不溶解物を共栓はかり瓶に移し替える。

c） 不溶解物を共栓はかり瓶とともに乾燥器に入れ、105 ℃～110 ℃ で 3 時間加熱する。

d） 加熱後、共栓はかり瓶に蓋をし、速やかにデシケーターに移して放冷する。

e） 放冷後、共栓はかり瓶をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。

注（**6**）（**4.2.2**）**b**）の操作が可能になる程度の温度で乾燥する。

（**5**） 腐植酸の計算

a） 次の式によって腐植酸を算出する。

$$\text{腐植酸（\%（質量分率））} = (A_1/W_1) \times 100 - (A_2/W_2) \times 100 \quad \cdots\cdots \quad (1)$$

A_1：（**4.1.2**）**d**）で測定した酸不溶解物の質量（g）

W_1：（**4.1.1**）**a**）で採取した分析試料の質量（g）

A_2：（**4.2.2**）**e**）で測定した酸不溶アルカリ不溶解物の質量（g）

W_2：（**4.2.1**）**a**）で採取した分析試料の質量（g）

参考文献

1） 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.316~317, 養賢堂, 東京 (1988)

(**5**) **腐植酸試験法フローシート**　腐植酸試験法のフローシートを次に示す。

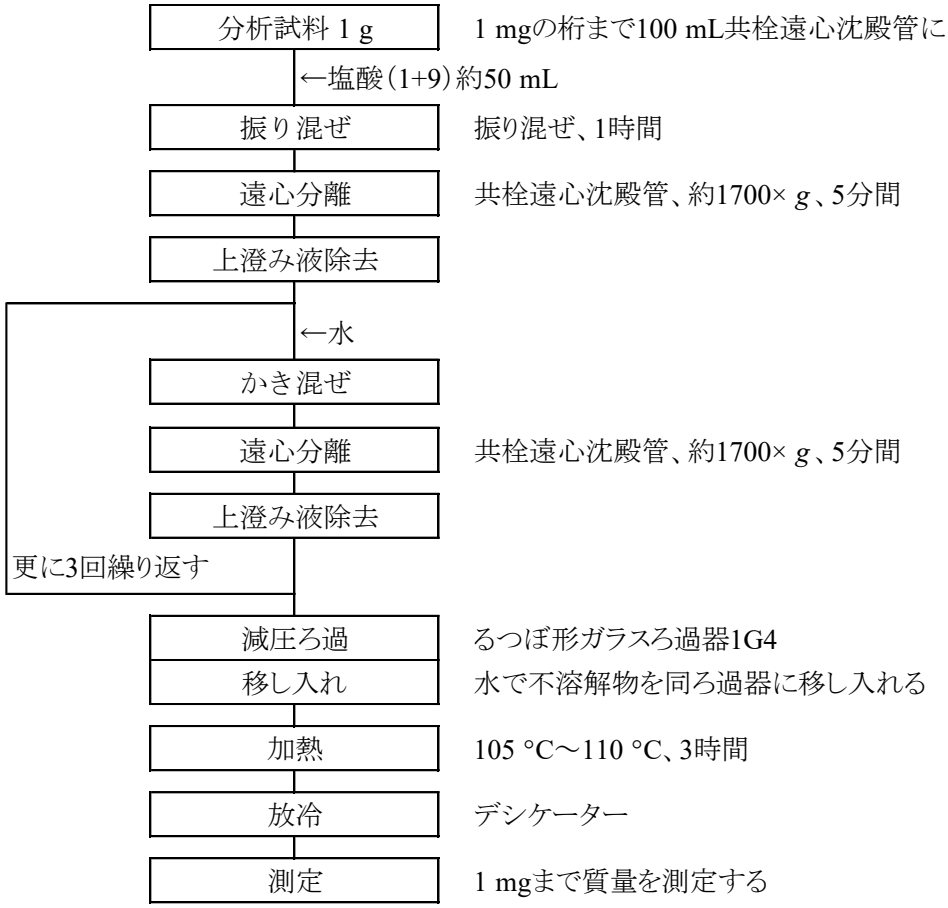


図1　腐植酸塩肥料中の腐植酸試験法フローシート
（酸不溶解物の試験操作(4.1)）

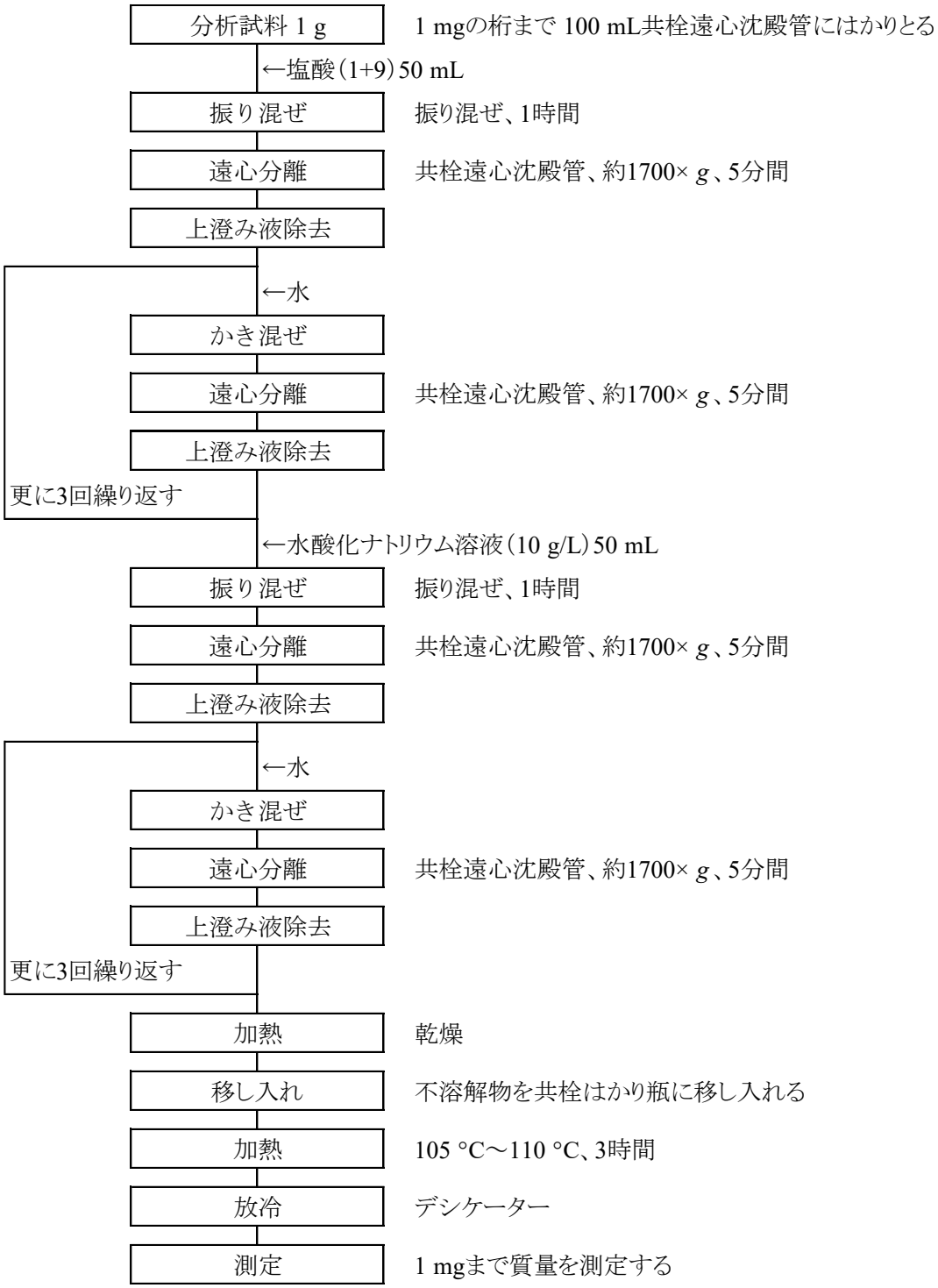


図2　腐植酸塩肥料中の腐植酸試験法フローシート
（酸不溶アルカリ不溶解物の試験操作（4.2））

6.10 硫酸

6.10.1 （欠番）

6.10.2 硫酸塩

6.10.2.a 塩化バリウム法

肥料分析法（1992 年版）の 5.29.2 硫酸塩の分析法による。

参考文献

1） 農林水産省農業環境技術研究所： 肥料分析法（1992 年版）, p.145~147, 日本肥糧検定協会, 東京 (1992)

2） 越野正義： 第二改訂詳解肥料分析法, p.285~286, 養賢堂, 東京 (1988)

6.11 二酸化炭素

6.11.a 塩化バリウム法

肥料分析法（1992 年版）の 5.20 二酸化炭素の分析法による。

参考文献

1） 農林水産省農業環境技術研究所： 肥料分析法（1992 年版）, p.121~123, 日本肥糧検定協会, 東京 (1992)

2） 越野正義： 第二改訂詳解肥料分析法, p.259~261, 養賢堂, 東京 (1988)

7. 硝酸化成抑制材

7.1 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン（AM）

7.1.a 高速液体クロマトグラフ法

（1） 概要

この試験法は 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン（AM）を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type C であり、その記号は 7.1.a-2017 又は AM.a-1 とする。

分析試料にメタノール－水（1+1）を加えて 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジンを抽出し、高速液体クロマトグラフ（HPLC）に導入し、オクタデシルシリル化シリカゲルカラムで分離し、波長 295 nm で測定し、分析試料中の 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン（AM）を求める。なお、この試験法の性能は**備考 6** 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） メタノール： JIS K 8891 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c） メタノール： 高速液体クロマトグラフの溶離液に使用するメタノールは高速液体クロマトグラフ用又は同等の品質の試薬。

d） 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン標準液（1000 μg/mL）(1)： 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン［$C_5H_6ClN_3$］(2) 0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。メタノール－水（1+1）を加えて溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで同溶媒を加える。冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

e） 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン標準液（100 μg/mL）： 使用時に 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン標準液（1000 μg/mL）10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線までメタノール－水（1+1）を加える。

f） 検量線用 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン標準液（10 μg/mL～50 μg/mL）： 使用時に 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン標準液（100 μg/mL）の 5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までメタノール－水（1+1）を加える。

g） 検量線用 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン標準液（1 μg/mL～10 μg/mL）： 使用時に検量線用 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン標準液（20 μg/mL）の 2.5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までメタノール－水（1+1）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） 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジンとして 98 %（質量分率）以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジンは富士フイルム和光純薬及び関東化学より市販されている。

（3） 装置 装置は、次のとおりとする。

a） 高速液体クロマトグラフ： JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1） カラム： 内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm のステンレス鋼のカラム管にオクタデシル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。

2） カラム槽： カラム槽温度を 30 °C～45 °C で調節できるもの。

3） 検出部： 吸光光度検出器で波長 295 nm 付近で測定できるもの。

b） マグネチックスターラー

c） **遠心分離機**： 1700×*g* で遠心分離可能なもの。

d） **高速遠心分離機**： 8000×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

e） **酸性アルミナカートリッジカラム**： 酸性アルミナ 500 mg～1 g を充てんしたもの(3)に注射筒 10 mL を連結し、メタノール 3 mL を入れ、流下させる。

注（**3**） 容量 3 mL～6 mL のカラムにシリカゲル 500 mg～1 g を充てんしたカートリッジを用いてもよい。

備考 2. カラムは Inertsil ODS、Mightysil RP-18、L-column ODS、Shim-pack VP-ODS、シリカ C18M 4D、Puresil C_{18}、COSMOSIL 5C18-MS-II等の名称で市販されている。

備考 3. 酸性アルミナカートリッジは Bond Elut AL-A、Sep-Pak Alumina-A、Supelclean LC-Alumina-A 等の名称で市販されている。

（**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、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b） メタノール－水（1+1）100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 30 分間かき混ぜる。

c） 静置後、上澄み液を 50 mL 共栓遠心沈殿管に 50 mL 程度とる。

d） 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(4)、上澄み液を抽出液(5)とする。

注（**4**） 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

（**5**） 試料溶液中の 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、抽出液の一定量をメタノール－水（1+1）で希釈する。

（**4.2**） **クリーンアップ** クリーンアップは、次のとおり行う。

a） 抽出液を酸性アルミナカートリッジカラムに入れる。

b） 初めの流出液約 3 mL を捨て、その後の流出液約 2 mL を試験管にとる。

c） 流出液を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管(6)に 1.5 mL 程度とる。

d） 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し(7)、上澄み液を試料溶液とする。

注（**6**） ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

（**7**） 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8100×*g*～10 000×*g* 程度となる。

備考 4. （**4.2**）**c**）～**d**）の操作に代えて、PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 μm 以下）でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

備考 5. 有機物を含有しない肥料の場合には、次の方法で試験することができる。

（**4.1**）**c**）～**d**）及び（**4.2**）**a**）～**b**）の操作を省略し、（**4.2**）**c**）の「流出液」を「静置後、上澄み液」に変えて操作する。

（**4.3**） **測定** 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a） **高速液体クロマトグラフの測定条件**： 高速液体クロマトグラフの測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1） **カラム**： オクタデシル基を化学結合したシリカゲルカラム（内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm、粒径 5 μm）

2） **カラム槽温度**： 30 °C～40 °C

3） **溶離液**： メタノール－水（4+6）

4） **流量**： 1 mL/min

5） **検出器**： 吸光光度検出器、測定波長 295 nm

b） **検量線の作成**

1） 各検量線用 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 295 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積又は高さを求める。

2） 各検量線用 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン標準液の濃度と波長 295 nm のピーク面積又は高さとの検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） 試料溶液 10 μL を **b**）**1**）と同様に操作する。

2） 検量線から 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン量を求め、分析試料中の 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン（AM）を算出する。

備考 6. 化成肥料（1 点）及び配合肥料（2 点）を用いて回収試験を実施した結果、2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジンとして 1.0 %（質量分率）、0.4 %（質量分率）及び 0.1 %（質量分率）の濃度レベルでの平均回収率は 99.1 %～100.5 %、99.3 %～101.6 %及び 100.2 %～100.7 %であった。

なお、この試験法の定量下限は 0.005 %（質量分率）程度と推定された。

参考文献

1） 白井裕治： 高速液体クロマトグラフィーによる肥料中の 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジンの定量法について, 肥検回報, **44 (3)**, 26~41(1991)

(5) 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン(AM)試験法フローシート 肥料中の 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン試験法のフローシートを次に示す。

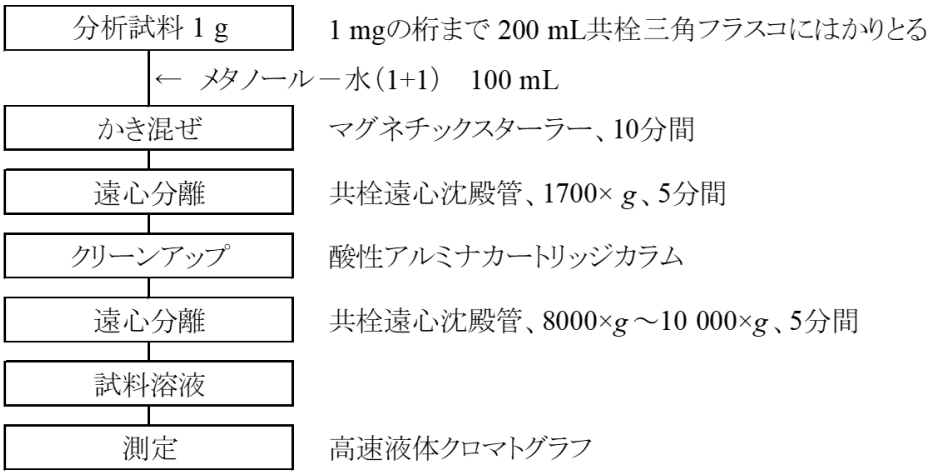
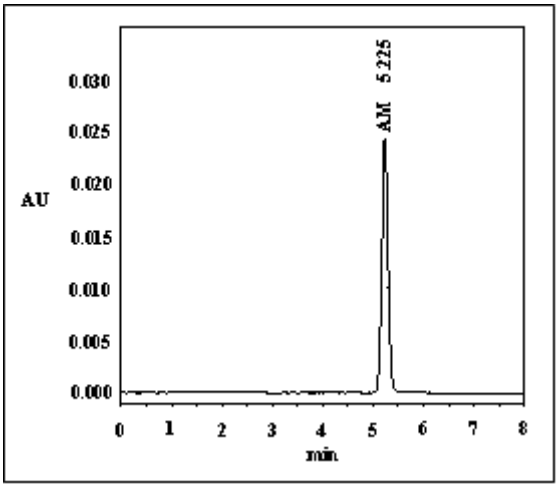


図 肥料中の2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン(AM)試験法フローシート

参考 検量線用 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン(AM)標準液の HPLC クロマトグラム例を次に示す。



参考図 2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン(AM)標準液の HPLC クロマトグラム

HPLC の測定条件

カラム: Mightysil RP-18 GP(内径 4.6 mm、長さ 150 mm、粒径 5 μm)

2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン標準液(100 ng 相当量)

その他の条件は(**4.3**)**a**)HPLC の測定条件の例示のとおり

7.2 1-アミジノ-2-チオ尿素（ASU）

7.2.a 高速液体クロマトグラフ法

（1） 概要

この試験法は 1-アミジノ-2-チオ尿素（ASU）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 7.2.a-2017 又は ASU.a-1 とする。

水を分析試料に加えて 1-アミジノ-2-チオ尿素を抽出し、高速液体クロマトグラフ（HPLC）に導入し、オクタデシルシリル化シリカゲルカラムで分離し、波長 262 nm で測定し、分析試料中の 1-アミジノ-2-チオ尿素（ASU）を求める。なお、この試験法の性能は**備考 4** 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） メタノール： 高速液体クロマトグラフの溶離液に使用するメタノールは高速液体クロマトグラフ用又は同等の品質の試薬。

c） 1-ヘキサスルホン酸ナトリウム： イオンペアークロマトグラフィー用又は同等の品質の試薬。

d） 酢酸： 高速液体クロマトグラフ用又は同等の品質の試薬。

e） 1-アミジノ-2-チオ尿素標準液（1000 μg/mL）(1)： 1-アミジノ-2-チオ尿素 ［$C_2H_6N_4S$］(2) 0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。水を加えて溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

f） 1-アミジノ-2-チオ尿素標準液（100 μg/mL）： 使用時に 1-アミジノ-2-チオ尿素標準液（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。

g） 検量線用 1-アミジノ-2-チオ尿素標準液（10 μg/mL～50 μg/mL）： 使用時に 1-アミジノ-2-チオ尿素標準液（100 μg/mL）の 5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで水を加える。

h） 検量線用 1-アミジノ-2-チオ尿素標準液（1 μg/mL～10 μg/mL）： 使用時に検量線用 1-アミジノ-2-チオ尿素標準液（20 μg/mL）の 2.5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、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） 1-アミジノ-2-チオ尿素として 98 %（質量分率）以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. 1-アミジノ-2-チオ尿素はグアニルチオ尿素として東京化成工業より、アミジノチオ尿素として関東化学より市販されている。

（3） 装置 装置は、次のとおりとする。

a） 高速液体クロマトグラフ： JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1） カラム： 内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm のステンレス鋼のカラム管にオクタデシル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。

2） カラム槽： カラム槽温度を 30 °C～45 °C で調節できるもの。

3） 検出部： 吸光光度検出器で波長 262 nm 付近で測定できるもの。

b） マグネチックスターラー

c） 高速遠心分離機： 8000×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

備考 2. カラムは Inertsil ODS、Mightysil RP-18、L-column ODS、Shim-pack VP-ODS、シリカ C18M 4D、Puresil C_{18}、COSMOSIL 5C18-MS-II等の名称で市販されている。

(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、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーで約 10 分間かき混ぜる。

c) 静置後、上澄み液(3)を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管(4)に 1.5 mL 程度とる。

d) 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し(5)、上澄み液を試料溶液とする。

注(3) 試料溶液中の 1-アミジノ-2-チオ尿素濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、上澄み液の一定量を水で希釈する。

(4) ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

(5) 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8100×*g*～10 000×*g* 程度となる。

備考 3. (**4.1**)**c**～**d**)の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a) 高速液体クロマトグラフの測定条件: 高速液体クロマトグラフの測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1) カラム: オクタデシル基を化学結合したシリカゲルカラム(内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm、粒径 5 μm)

2) カラム槽温度: 30 °C～45 °C

3) 溶離液: メタノール－水(2+8)1000 mL に 1-ヘキサスルホン酸ナトリウム 0.94 g を溶かし、酢酸で pH 3.15 に調整し、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過する(1)。

4) 流量: 1 mL/min

5) 検出器: 吸光光度検出器、測定波長 262 nm

b) 検量線の作成

1) 各検量線用 1-アミジノ-2-チオ尿素標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 262 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積又は高さを求める。

2) 各検量線用 1-アミジノ-2-チオ尿素標準液の濃度と波長 262 nm のピーク面積又は高さとの検量線を作成する。

c) 試料の測定

1) 試料溶液 10 μL を **b**)**1**)と同様に操作する。

2) 検量線から 1-アミジノ-2-チオ尿素量を求め、分析試料中の 1-アミジノ-2-チオ尿素(ASU)を算出する。

備考 4. 化成肥料(2 点)を用いて 3 点併行で回収試験を実施した結果、1-アミジノ-2-チオ尿素として 1.0 %

（質量分率）、0.5 %（質量分率）及び 0.25 %（質量分率）の濃度レベルでの平均回収率は 99.0 %～104.3 %、97.7 %～100.7 %及び 99.7 %～101.3 %であった。

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 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.005 %（質量分率）程度と推定された。

表1　1-アミジノ-2-チオ尿素（ASU）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)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	s_R[6)] (%)[3)]	RSD_R[7)] (%)
化成肥料1	10(0)	0.093	0.009	9.1	0.010	11.2
化成肥料2	10(0)	0.246	0.021	8.6	0.021	8.6
化成肥料3	10(0)	0.511	0.018	3.6	0.025	4.9
化成肥料4	10(0)	0.759	0.039	5.1	0.040	5.3
化成肥料5	10(0)	1.020	0.039	3.8	0.044	4.3

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） 千葉一則: 高速液体クロマトグラフィーによる肥料中の硝酸化成抑制材 1-アミジノ-2-チオウレア（ASU）の分析法について, 肥検回報, **43 (4)**, 15~22 (1990)

2） 甲斐茂浩, 渡部絵里菜: 化成肥料中の硝酸化成抑制材 1-アミジノ-2-チオ尿素の測定－共同試験成績－, 肥料研究報告, **6**, 36~32 (2013)

（5） 1-アミジノ-2-チオ尿素試験法フローシート　肥料中の 1-アミジノ-2-チオ尿素（ASU）試験法のフローシートを次に示す。

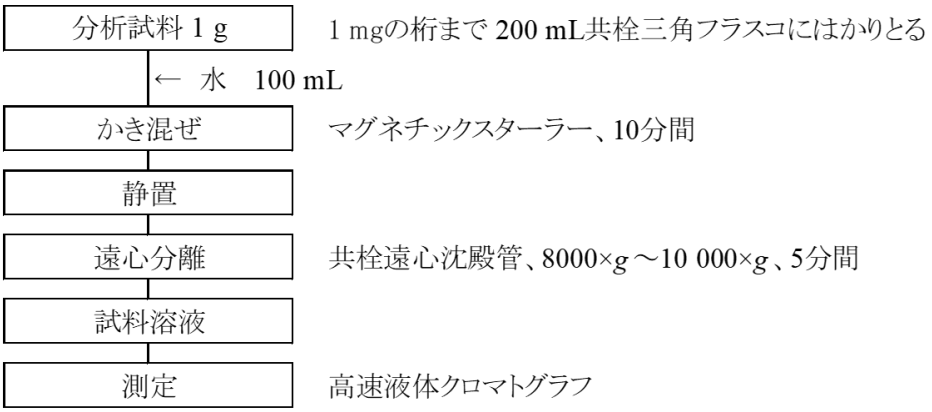
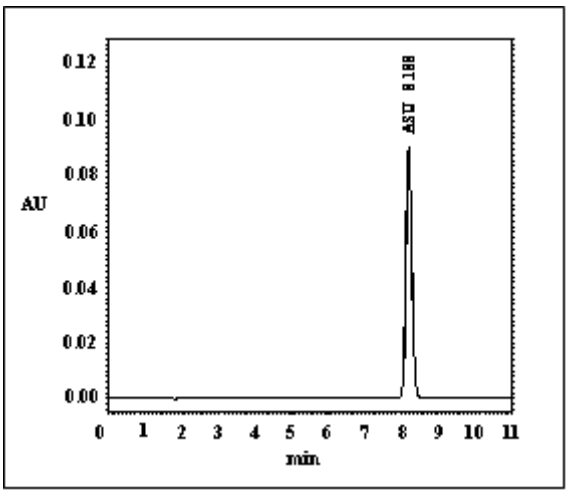


図　肥料中の1-アミジノ-2-チオ尿素（ASU）試験法フローシート

参考 検量線用 1-アミジノ-2-チオ尿素（ASU）標準液の HPLC クロマトグラム例を次に示す。



参考図　1-アミジノ-2-チオ尿素（ASU）標準液の HPLC クロマトグラム

HPLC の測定条件

カラム:　Mightysil RP-18 GP（内径 4.6 mm、長さ 150 mm、粒径 5 μm）

1-アミジノ-2-チオ尿素標準液（200 ng 相当量）

その他の条件は（**4.2**）**a**）HPLC の測定条件の例示のとおり

7.3 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩（ATC）

7.3.a 高速液体クロマトグラフ法

（1） 概要

この試験法は4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩（ATC）を含み有機物を含まない肥料に適用する。この試験法の分類は Type C であり、その記号は 7.3.a-2017 又は ATC.a-1 とする。

メタノールを分析試料に加えて4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩を抽出し、高速液体クロマトグラフ（HPLC）に導入し、アミノプロピルシリカゲルカラムで分離し、波長 220 nm で測定し、分析試料中の 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩（ATC）を求める。なお、この試験法の性能は**備考 4** に示す。

（2） 試薬 試薬は、次による。

a） メタノール： JIS K 8891 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

b） メタノール： 高速液体クロマトグラフの溶離液に使用するメタノールは高速液体クロマトグラフ用又は同等の品質の試薬。

c） アセトニトリル： 高速液体クロマトグラフの溶離液に使用するアセトニトリルは高速液体クロマトグラフ用又は同等の品質の試薬。

d） 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール標準液（1000 μg/mL）[(1)(2)]： 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール ［$C_2H_4N_4$］[(3)] 0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。メタノールを加えて溶かし、100 mL 褐色全量フラスコに移し入れ、標線までメタノールを加える。冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

e） 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール標準液（100 μg/mL）： 使用時に 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール標準液（1000 μg/mL）10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線までメタノールを加える。

f） 検量線用 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール標準液（10 μg/mL～50 μg/mL）： 使用時に 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール標準液（100 μg/mL）の 5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までメタノールを加える。

g） 検量線用 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール標準液（1 μg/mL～10 μg/mL）： 使用時に検量線用 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール標準液（20 μg/mL）の 2.5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までメタノールを加える。

注（1） 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩として 1.434 mg/mL を含有している。

（2） 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

（3） 4-アミノ-1,2,4-トリアゾールとして 98 %（質量分率）以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. 4-アミノ-1,2,4-トリアゾールは4-アミノ-1,2,4-トリアゾールとして富士フイルム和光純薬及び東京化成工業より、4-アミノ-4H-1,2,4-トリアゾールとして関東化学より市販されている。

（3） 装置 装置は、次のとおりとする。

a） 高速液体クロマトグラフ： JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1） カラム： 内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm のステンレス鋼のカラム管にアミノ基又はアミノプロピル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。

2） カラム槽： カラム槽温度を 30 ℃～45 ℃ で調節できるもの。

3） **検出部**： 吸光光度検出器で波長 220 nm 付近で測定できるもの。

b） **マグネチックスターラー**

c） **高速遠心分離機**： 8000×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

備考 2. カラムは Hibar LiChrosorb NH_2、Inertsil NH_2、Unison UK-Amino、Mightysil NH_2、Shim-pack CLC-NH_2、Shodex NH-5A、Unisil Q NH_2 等の名称で市販されている。

（**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、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b） メタノール 100 mL を加え、マグネチックスターラーで約 10 分間かき混ぜる。

c） 静置後、上澄み液を(4) 1.5 mL 共栓遠心沈殿管(5) に 1.5 mL 程度とる。

d） 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し(6)、上澄み液を試料溶液とする。

注（**4**） 試料溶液中の 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、上澄み液の一定量を水で希釈する。

（**5**） ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

（**6**） 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8100×*g*～10 000×*g* 程度となる。

備考 3. （**4.1**）**c**）～**d**）の操作に代えて、PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 μm 以下）でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

（**4.2**） **測定** 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a） **高速液体クロマトグラフの測定条件**： 高速液体クロマトグラフの測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1） **カラム**： アミノ基又はアミノプロピル基を化学結合したシリカゲルカラム（内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm、粒径 5 μm）

2） **カラム槽温度**： 30 °C～40 °C

3） **溶離液**： アセトニトリル－メタノール（9+1）

4） **流量**： 1 mL/min

5） **検出器**： 吸光光度検出器、測定波長 220 nm

b） **検量線の作成**

1） 各検量線用 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 220 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積又は高さを求める。

2） 各検量線用 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール標準液の濃度と波長 220 nm のピーク面積又は高さとの検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） 試料溶液 10 μL を **b**）**1**）と同様に操作する。

2） 検量線から 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール量を求め、分析試料中の 4-アミノ-1,2,4-トリアゾールを算出する。

3） 次の式によって 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩（ATC）を算出する。

分析試料中の 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩（%（質量分率））
＝A×1.434

A: 分析試料中の 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール（%（質量分率））

備考 4. 化成肥料（2 点）を用いて回収試験を実施した結果、4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩として 0.5 %（質量分率）、0.3 %（質量分率）及び 0.2 %（質量分率）の濃度レベルでの平均回収率は 100.2 %～104.9 %、100.8 %～103.0 %及び 100.7 %～104.2 %であった。

なお、この試験法の定量下限は 0.005 %（質量分率）程度と推定された。

参考文献

1） 坂上光一: 高速液体クロマトグラフィーによる 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩の分析法について, 肥検回報, **40 (4)**, 9~16 (1987)

（**5**） **4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩（ATC）試験法フローシート** 肥料中の 4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩試験法のフローシート例を次に示す。

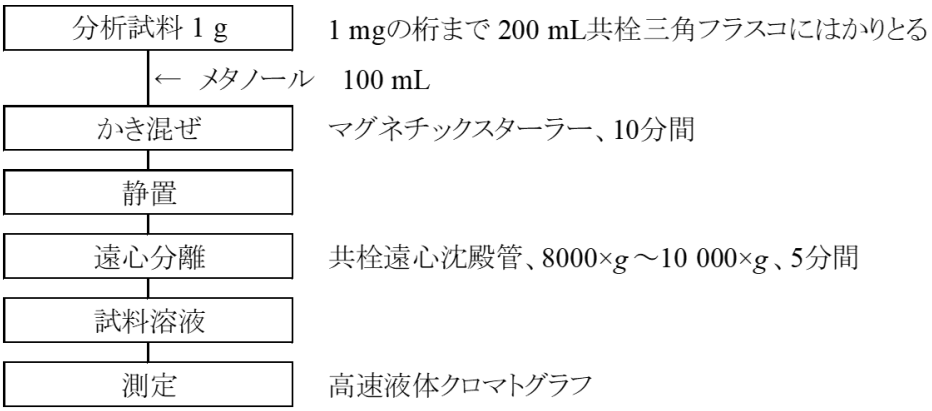


図 肥料中の4-アミノ-1,2,4-トリアゾール塩酸塩（ATC）試験法フローシート

7.4 N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸（DCS）

7.4.a 高速液体クロマトグラフ法

（1） 概要

この試験法は N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸（DCS）を含み有機物を含まない肥料に適用する。この試験法の分類は Type C であり、その記号は 7.4.a-2017 又は DCS.a-1 とする。

メタノール－りん酸 (996+4)と水を分析試料に加えて N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸を抽出し、高速液体クロマトグラフ（HPLC）に導入し、オクタデシルシリル化シリカゲルカラムで分離し、波長 246 nm で測定し、分析試料中の N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸（DCS）を求める。なお、この試験法の性能は**備考 4** 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） メタノール： JIS K 8891 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c） メタノール： 高速液体クロマトグラフの溶離液に使用するメタノールは高速液体クロマトグラフ用又は同等の品質の試薬。

d） りん酸： JIS K 9005 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

e） N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液（1000 μg/mL）(1)： N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸［$C_{10}H_9Cl_2NO_3$］0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。メタノールを加えて溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線までメタノールを加える。冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

f） N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液（100 μg/mL）： 使用時に N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液（1000 μg/mL）10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線までメタノールを加える。

g） 検量線用 N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液（10 μg/mL～50 μg/mL）： 使用時に N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液（100 μg/mL）の 5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までメタノールを加える。

h） 検量線用 N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液（1 μg/mL～10 μg/mL）： 使用時に検量線用 N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液（20 μg/mL）の 2.5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までメタノールを加える。

注（1） 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸は Merck より 2',5'-ジクロロフェニルスクシンアミド酸として市販されている。

（3） 装置 装置は、次のとおりとする。

a） 高速液体クロマトグラフ： JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1） カラム： 内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm のステンレス鋼のカラム管にオクタデシル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。

2） カラム槽： カラム槽温度を 30 ℃～45 ℃ で調節できるもの。

3） 検出部： 吸光光度検出器で波長 246 nm 付近で測定できるもの。

b） マグネチックスターラー

c） **高速遠心分離機**： 8000×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

備考 2. カラムは Inertsil ODS、Mightysil RP-18、L-column ODS、Shim-pack VP-ODS、シリカ C18M 4D、Puresil C_{18}、COSMOSIL 5C18-MS-II等の名称で市販されている。

（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、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b） メタノール－りん酸 (996+4) 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 30 分間かき混ぜる。

c） 静置後、上澄み液(2)を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管(3)に 1.5 mL 程度とる。

d） 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し(4)、上澄み液を試料溶液とする。

注（2） 試料溶液中の N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、流出液の一定量をメタノールで希釈する。

（3） ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

（4） 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8100×*g*～10 000×*g* 程度となる。

備考 3. （**4.1**）**c**）～**d**）の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 μm 以下）でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

（4.2） 測定 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a） **高速液体クロマトグラフの測定条件**： 高速液体クロマトグラフの測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1） **カラム**： オクタデシル基を化学結合したシリカゲルカラム（内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm、粒径 5 μm）

2） **カラム槽温度**： 30 °C～40 °C

3） **溶離液**： メタノール－水(5)（55+45）

4） **流量**： 0.8 mL/min

5） **検出器**： 吸光光度検出器、測定波長 246 nm

注（5） 使用する水は、予めりん酸で pH 3 に調整する。

b） **検量線の作成**

1） 各検量線用 N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 246 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積又は高さを求める。

2） 各検量線用 N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液の濃度と波長 246 nm のピーク面積又は高さとの検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） 試料溶液 10 μL を **b**）**1**）と同様に操作する。

2） 検量線から N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸量を求め、分析試料中の N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸（DCS）を算出する。

備考 4. 化成肥料（2 点）及び配合肥料（1 点）を用いて回収試験を実施した結果、N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸として 0.4 %（質量分率）、0.2 %（質量分率）及び 0.1 %（質量分率）の濃度レベルでの平均回収率は 100.9 %～101.4 %、100.8 %～101.4 %及び 101.2 %～103.4 %であった。

なお、この試験法の定量下限は 0.005 %（質量分率）程度と推定された。

参考文献

1） 久保 明: 高速液体クロマトグラフィーによる肥料中の硝酸化成抑制材 N-2,5-ジクロルフェニルスクシナミド酸の分析法の検討について, 肥検回報, **44 (4)**, 25~36 (1991)

（5） N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸（DCS）試験法フローシート 肥料中の N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸（DCS）試験法のフローシートを次に示す。

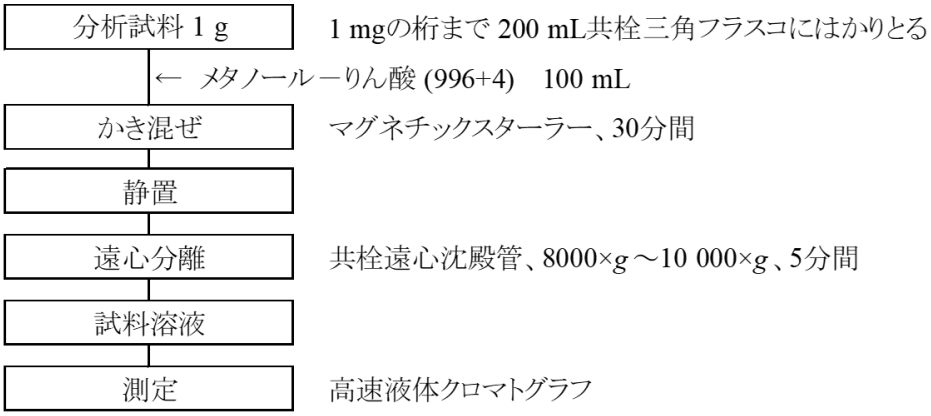
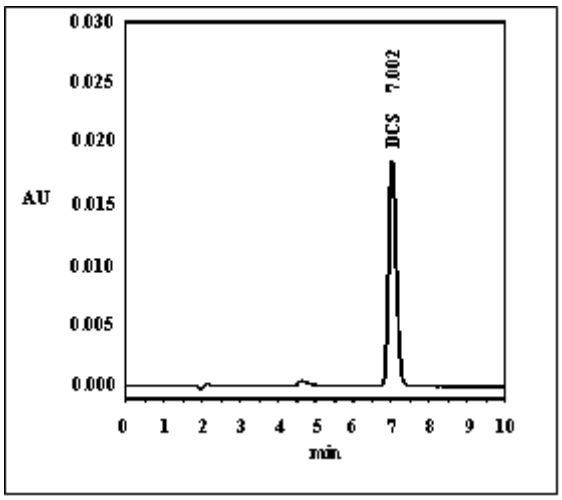


図 肥料中のN-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸（DCS）試験法フローシート

参考 検量線用 N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸（DCS）標準液の HPLC クロマトグラム例を次に示す。



参考図　N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸の HPLC クロマトグラム

HPLC の測定条件

カラム：　Mightysil RP-18 GP（内径 4.6 mm、長さ 150 mm、粒径 5 μm）

N-2,5-ジクロロフェニルスクシナミド酸標準液（100 ng 相当量）

その他の条件は（**4.2**）**a**）HPLC の測定条件の例示のとおり

7.5 ジシアンジアミド(Dd)

7.5.a 高速液体クロマトグラフ法

(1) 概要

この試験法はジシアンジアミド(Dd)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 7.5.a-2017 又は Dd.a-1 とする。

分析試料に水を加えて少時放置した後、メタノールを加えてジシアンジアミドを抽出し、シリカゲルカートリッジカラムで妨害物質を除去した後、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、アミノプロピルシリカゲルカラムで分離し、波長 215 nm で測定し、分析試料中のジシアンジアミド(Dd)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 5** 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) メタノール: JIS K 8891 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) メタノール: 高速液体クロマトグラフの溶離液に使用するメタノールは高速液体クロマトグラフ用又は同等の品質の試薬。

d) アセトニトリル: 高速液体クロマトグラフ用又は同等の品質の試薬。

e) ジシアンジアミド標準液(1000 μg/mL)(1): ジシアンジアミド[$C_2H_4N_4$](2) 0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量のメタノールを加えて溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで同溶媒を加える。冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

f) ジシアンジアミド標準液(100 μg/mL): 使用時にジシアンジアミド標準液(1000 μg/mL)10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線までメタノールを加える。

g) 検量線用ジシアンジアミド標準液(10 μg/mL～50 μg/mL): 使用時にジシアンジアミド標準液(100 μg/mL)の 5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までメタノールを加える。

h) 検量線用ジシアンジアミド標準液(1 μg/mL～10 μg/mL): 使用時に検量線用ジシアンジアミド標準液(20 μg/mL)の 2.5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までメタノールを加える。

i) 硫酸ナトリウム: JIS K 8987 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) ジシアンジアミドとして 98 %以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. ジシアンジアミドは東京化成工業より市販されている。また、富士フイルム和光純薬及び関東化学よりジシアノジアミドとして市販されている。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) 高速液体クロマトグラフ: JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1) カラム: 内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm のステンレス鋼のカラム管にアミノ基又はアミノプロピル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。

2) カラム槽: カラム槽温度を 30 °C～40 °C で調節できるもの。

3) 検出部: 吸光光度検出器で波長 215 nm 付近で測定できるもの。

b) 垂直往復振り混ぜ機: フラスコ用アダプターを用いて 200 mL 共栓三角フラスコを毎分 300 往復(振幅 40

mm）で垂直往復振り混ぜできるもの。

c） **遠心分離機**： 1700×*g* で遠心分離可能なもの。

d） **高速遠心分離機**： 8000×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

e） **シリカゲルカートリッジカラム**： シリカゲル 500 mg～1 g を充てんしたもの(3)に注射筒 10 mL を連結し、メタノール 3 mL を入れ、流下させる。

注（**3**） 容量 3 mL～6 mL のカラムにシリカゲル 500 mg～1 g を充てんしたカートリッジを用いてもよい。

備考 2. カラムは Hibar LiChrosorb NH_2、Inertsil NH_2、Unison UK-Amino、Mightysil NH_2、Shim-pack CLC-NH_2、Shodex NH-5A、Unisil Q NH_2 等の名称で市販されている。

備考 3. シリカゲルカートリッジカラムは Sep-Pak Plus Silica、InertSep Si 等の名称で市販されている。

（**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、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b） 水 1 mL を加え(4)、約 5 分間放置する。

c） メタノール 100 mL を加え、毎分 300 往復（振幅 40 mm）で約 10 分間振り混ぜる。

d） 硫酸ナトリウム適量(5)を加える。

e） 静置後、上澄み液を 50 mL 共栓遠心沈殿管に 50 mL 程度とる。

f） 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(6)、上澄み液を抽出液(7)とする。

注（**4**） 試料がすべて水と触れるようによく混ぜる。

（**5**） 5 g～10 g 程度。

（**6**） 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

（**7**） 試料溶液中のジシアンジアミド濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、抽出液の一定量をメタノールで希釈する。

（**4.2**） **クリーンアップ** クリーンアップは、次のとおり行う。

a） 抽出液をシリカゲルカートリッジカラムに入れる。

b） 初めの流出液 3 mL を捨て、その後の流出液約 2 mL を試験管にとる。

c） 流出液を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管(8)に 1.5 mL 程度とる。

d） 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し(9)、上澄み液を試料溶液とする。

注（**8**） ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

（**9**） 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8100×*g*～10 000×*g* 程度となる。

備考 4. （**4.2**）**c**）～**d**）の操作に代えて、PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 μm 以下）でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

（**4.3**） **測定** 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマト

グラフの操作方法による。

a) 高速液体クロマトグラフの測定条件: 高速液体クロマトグラフの測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1) カラム: アミノ基又はアミノプロピル基を化学結合したシリカゲルカラム(内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm、粒径 5 μm)

2) カラム槽温度: 30 °C～40 °C

3) 溶離液: アセトニトリル－メタノール(6+1)

4) 流量: 0.5 mL/min～1 mL/min

5) 検出器: 吸光光度検出器、測定波長 215 nm

b) 検量線の作成

1) 各検量線用ジシアンジアミド標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 215 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積又は高さを求める。

2) 各検量線用ジシアンジアミド標準液の濃度と波長 215 nm のピーク面積又は高さとの検量線を作成する。

c) 試料の測定

1) 試料溶液 10 μL を **b)1)**と同様に操作する。

2) 検量線からジシアンジアミド量を求め、分析試料中のジシアンジアミド(Dd)を算出する。

備考 5. 無機化成肥料(2 点)及び有機入り化成肥料(3 点)を用いて回収試験を実施した結果、2 %(質量分率)及び 0.2 %(質量分率)の濃度レベルでの回収率は 101.2 %～102.6 %及び 98.4 %～100.6 %であった。

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 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.01 %(質量分率)程度と推定された。

表1 ジシアンジアミド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] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (%)[3]	RSD_R[7] (%)
化成肥料1	11(2)	0.263	0.009	3.2	0.019	7.4
化成肥料2	11(2)	2.04	0.04	1.7	0.07	3.2
化成肥料3	13(0)	0.548	0.011	2.0	0.033	6.0
化成肥料4	12(1)	0.423	0.013	3.2	0.022	5.2
化成肥料5	12(1)	1.02	0.01	1.4	0.04	4.3

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) 齊木雅一: 肥料中の硝酸化成抑制材ジシアンジアミド測定 －高速液体クロマトグラフ法の改良－, 肥料研究報告, **3**, 43~50 (2010)

2) 齊木雅一: 高速液体クロマトグラフィーによる肥料中の硝酸化成抑制材ジシアンジアミド測定 －共同試験－, 肥料研究報告, **4**, 16~22 (2011)

(5) ジシアンジアミド(Dd)試験法フローシート 肥料中のジシアンジアミド(Dd)試験法のフローシートを次に示す。

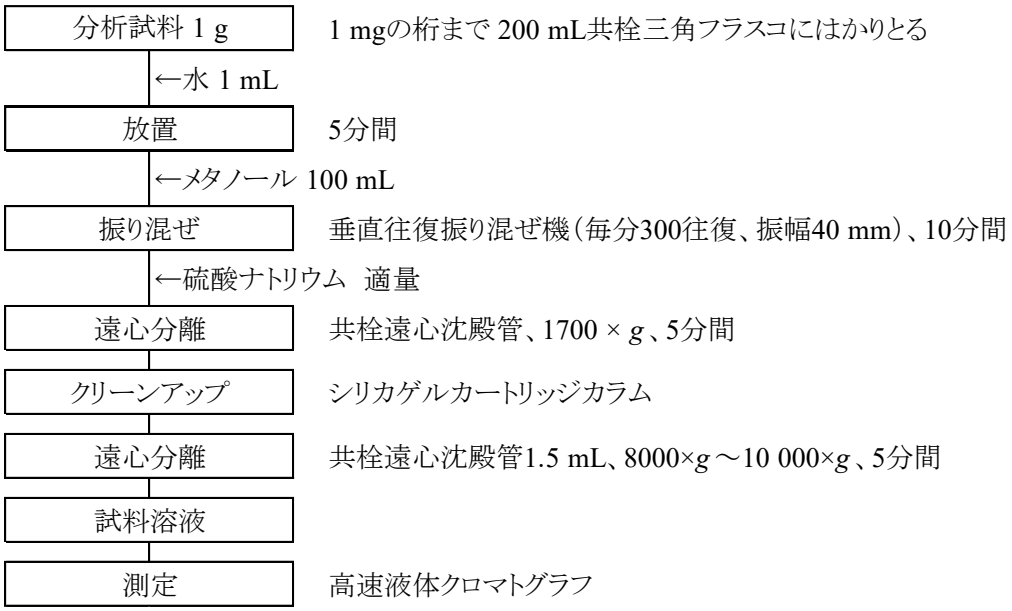
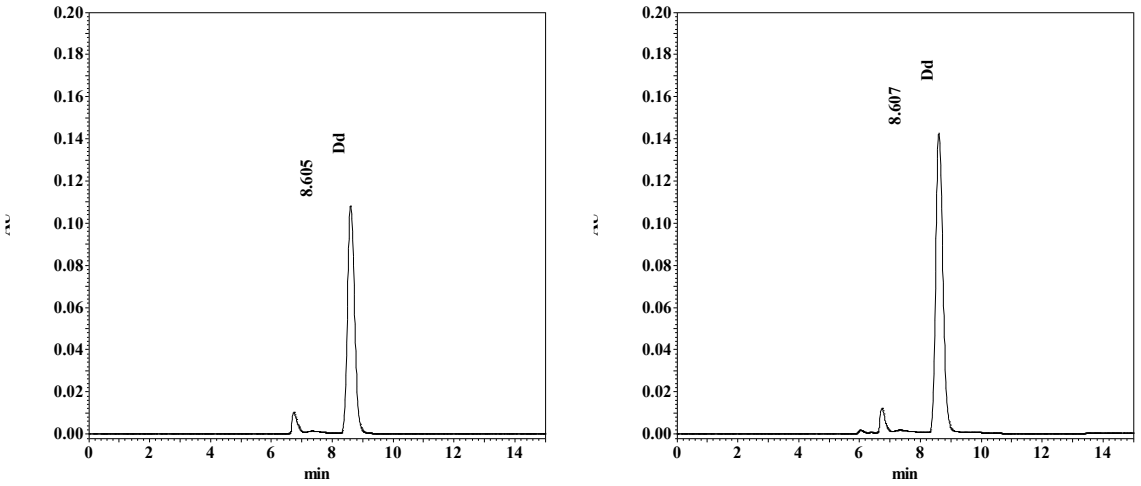


図 肥料中のジシアンジアミド(Dd)試験法のフローシート

参考 検量線用ジシアンジアミド(Dd)標準液及び試料溶液(化成肥料)の HPLC クロマトグラム例を次に示す。



1) 標準液　　2) 試料溶液

参考図　ジシアンジアミド(Dd)の HPLC クロマトグラム

1) ジシアンジアミド標準液(ジシアンジアミド 100 ng 相当量(10 µg/mL、10 µL))
2) 試料溶液(化成肥料)

HPLC の測定条件

カラム:　Inertsil NH_2(内径 4.6 mm、長さ 250 mm、粒径 5 µm)
カラム槽温度:　30 °C
流量:　0.5 mL/min
その他の条件は(**4.3**)**a**)HPLC の測定条件の例示のとおり

7.6 2-スルファニルアミドチアゾール（ST）

7.6.a 高速液体クロマトグラフ法

（1） 概要

この試験法は 2-スルファニルアミドチアゾール（ST）を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type C であり、その記号は 7.6.a-2017 又は ST.a-1 とする。

メタノール－水（1+1）を分析試料に加えて 2-スルファニルアミドチアゾールを抽出し、高速液体クロマトグラフ（HPLC）に導入し、オクタデシルシリル化シリカゲルカラムで分離し、波長 285 nm で測定し、分析試料中の 2-スルファニルアミドチアゾール（ST）を求める。なお、この試験法の性能は**備考 6** 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） メタノール： JIS K 8891 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c） メタノール： 高速液体クロマトグラフの溶離液に使用するメタノールは高速液体クロマトグラフ用又は同等の品質の試薬。

d） 2-スルファニルアミドチアゾール標準液（1000 μg/mL）(1)： 2-スルファニルアミドチアゾール ［$C_9H_9N_3O_2S_2$］(2)0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。水を加えて溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、標線までメタノール－水（1+1）を加える。冷蔵庫で保存し、調製後 6 ヶ月間以上経過したものは使用しない。

e） 2-スルファニルアミドチアゾール標準液（100 μg/mL）： 使用時に 2-スルファニルアミドチアゾール標準液（1000 μg /mL）10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線までメタノール－水（1+1）を加える。

f） 検量線用 2-スルファニルアミドチアゾール標準液（10 μg/mL～50 μg/mL）： 使用時に 2-スルファニルアミドチアゾール標準液（100 μg/mL）の 5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までメタノール－水（1+1）を加える。

g） 検量線用 2-スルファニルアミドチアゾール標準液（1 μg/mL～10 μg/mL）： 使用時に検量線用 2-スルファニルアミドチアゾール標準液（20 μg/mL）の 2.5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までメタノール－水（1+1）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） 2-スルファニルアミドチアゾールとして 98 %（質量分率）以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. 2-スルファニルアミドチアゾールは東京化成工業、富士フイルム和光純薬及び関東化学よりスルファチアゾールとして市販されている。

（3） 装置 装置は、次のとおりとする。

a） 高速液体クロマトグラフ： JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1） カラム： 内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm のステンレス鋼のカラム管にオクタデシル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。

2） カラム槽： カラム槽温度を 30 °C～45 °C で調節できるもの。

3） 検出部： 吸光光度検出器で波長 285 nm 付近で測定できるもの。

b） マグネチックスターラー

c） **遠心分離機**： 1700×*g* で遠心分離可能なもの。

d） **高速遠心分離機**： 8000×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

e） **酸性アルミナカートリッジカラム**： 酸性アルミナ 500 mg～1 g を充てんしたもの(3)に注射筒 10 mL を連結し、メタノール 3 mL を入れ、流下させる。

注（**3**） 容量 3 mL～6 mL のカラムにシリカゲル 500 mg～1 g を充てんしたカートリッジを用いてもよい。

備考 2. カラムは Inertsil ODS、Mightysil RP-18、L-column ODS、Shim-pack VP-ODS、シリカ C18M 4D、Puresil C_{18}、COSMOSIL 5C18-MS-II等の名称で市販されている。

備考 3. 酸性アルミナカートリッジは Bond Elut AL-A、Sep-Pak Alumina-A、Supelclean LC-Alumina-A 等の名称で市販されている。

（**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、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b） メタノール－水（1+1）100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 15 分間かき混ぜる。

c） 静置後、上澄み液を 50 mL 共栓遠心沈殿管に 50 mL 程度とる。

d） 遠心力 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(4)、上澄み液を抽出液(5)とする。

注（**4**） 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

（**5**） 試料溶液中の 2-スルファニルアミドチアゾール濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、抽出液の一定量をメタノールで希釈する。

（**4.2**） **クリーンアップ** クリーンアップは、次のとおり行う。

a） 抽出液を酸性アルミナカートリッジカラムに入れる。

b） 初めの流出液約 3 mL を捨て、その後の流出液約 2 mL を試験管にとる。

c） 流出液を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管(6)に 1.5 mL 程度とる。

d） 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し(7)、上澄み液を試料溶液とする。

注（**6**） ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

（**7**） 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8100×*g*～10 000×*g* 程度となる。

備考 4. （**4.2**）**c**）～**d**）の操作に代えて、PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 μm 以下）でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

備考 5. 有機物を含有しない肥料の場合には、次の方法で試験することができる。

（**4.1**）**c**）～**d**）及び（**4.2**）**a**）～**b**）の操作を省略し、（**4.2**）**c**）の「流出液」を「静置後、上澄み液」に変えて操作する。

（**4.3**） **測定** 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a） **高速液体クロマトグラフの測定条件**： 高速液体クロマトグラフの測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1） **カラム**： オクタデシル基を化学結合したシリカゲルカラム（内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm、粒径 5 μm）

2） **カラム槽温度**： 30 °C～40 °C

3） **溶離液**： メタノール－水（2+8）

4） **流量**： 1 mL/min

5） **検出器**： 吸光光度検出器、測定波長 285 nm

b） **検量線の作成**

1） 各検量線用 2-スルファニルアミドチアゾール標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 285 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積又は高さを求める。

2） 各検量線用 2-スルファニルアミドチアゾール標準液の濃度と波長 285 nm のピーク面積又は高さとの検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） 試料溶液 10 μL を **b**）**1**）と同様に操作する。

2） 検量線から 2-スルファニルアミドチアゾール量を求め、分析試料中の 2-スルファニルアミドチアゾール（ST）を算出する。

備考 6. 化成肥料（1 点）及び配合肥料（2 点）を用いて回収試験を実施した結果、2-スルファニルアミドチアゾールとして 1.0 %（質量分率）、0.4 %（質量分率）及び 0.1 %（質量分率）の濃度レベルでの平均回収率は 101.2 %～102.1 %、99.6 %～101.7 %及び 99.4 %～101.0 %であった。

なお、この試験法の定量下限は 0.005 %（質量分率）程度でと推定された。

参考文献

1） 白井裕治： 高速液体クロマトグラフィーによる肥料中の 2-スルファニルアミドチアゾールの定量法について, 肥検回報, **44 (1)**, 10~20 (1991)

(5) 2-スルファニルアミドチアゾール(ST)試験法フローシート 肥料中の 2-スルファニルアミドチアゾール(ST)試験法のフローシートを次に示す。

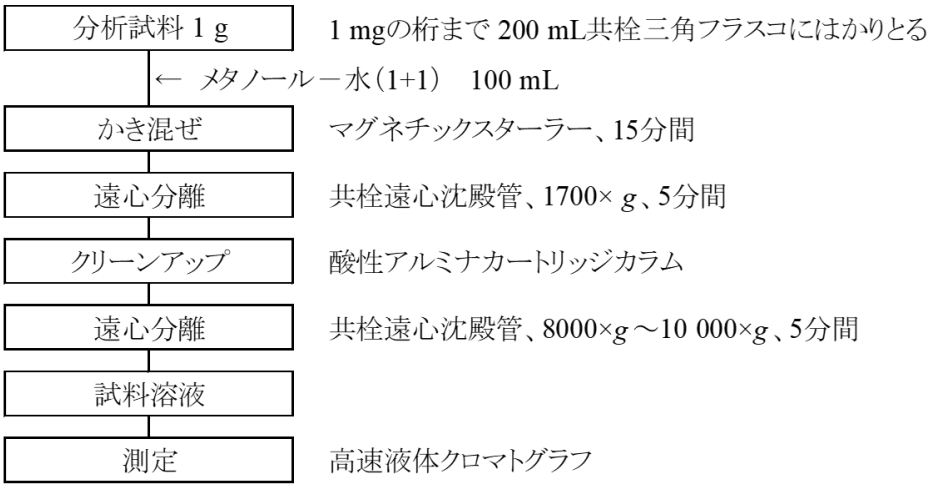
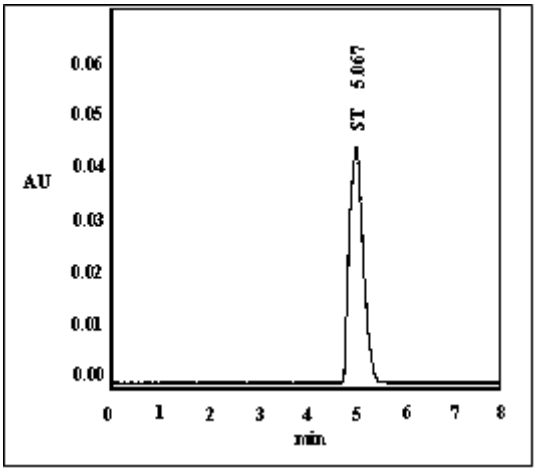


図　肥料中の2-スルファニルアミドチアゾール(ST)試験法フローシート

参考 検量線用 2-スルファニルアミドチアゾール(ST)標準液の HPLC クロマトグラム例を次に示す。



参考図 2-スルファニルアミドチアゾール(ST)の HPLC クロマトグラム

HPLC の測定条件

カラム: Mightysil RP-18 GP(内径 4.6 mm、長さ 150 mm、粒径 5 μm)

2-スルファニルアミドチアゾール標準液(200 ng 相当量)

その他の条件は(**4.3**)**a**)HPLC の測定条件の例示のとおり

7.7 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩（DMPP）

7.7.a 高速液体クロマトグラフ法

（1） 概要

この試験法は 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩（DMPP）を含む固形肥料に適用する。ただし、有機質を含む肥料及びホルムアルデヒド加工尿素肥料は適用範囲から除く。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 7.7.a-2021 又は DMPP.a-1 とする。

分析試料に水を加えて 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩（DMPP）を抽出し、高速液体クロマトグラフ（HPLC）に導入し、オクタデシルシリル化シリカゲルカラムで分離し、波長 224 nm で測定し、分析試料中の 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩（DMPP）を求める。なお、この方法の性能は**備考 5** 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） りん酸二水素ナトリウム二水和物： JIS K 9009 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c） アセトニトリル： 高速液体クロマトグラフ用又は同等の品質の試薬。

d） 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩（DMPP）標準液（2000 μg/mL）(1)： 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩（DMPP）［$C_5H_{11}N_2O_4P$］(2)0.2 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて 100 mL 全量フラスコに移し入れ、超音波発生器を用いて超音波処理して溶かし、標線まで水を加える。

e） 検量線用 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩（DMPP）標準液（200 μg/mL）(1)： 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩標準液（DMPP 2000 μg/mL）20 mL を 200 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。

f） 検量線用 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩（DMPP）標準液（50 μg/mL～100 μg/mL）(1)： 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩標準液（DMPP 200 μg/mL）25 mL～50 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで水を加える。

g） 検量線用 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩（DMPP）標準液（5 μg/mL～25 μg/mL）(1)： 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩標準液（DMPP 100 μg/mL）5 mL～25 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで水を加える。

h） 検量線用 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩（DMPP）標準液（0.5 μg/mL～2.5 μg/mL）(1)： 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩標準液（DMPP 10 μg/mL）5 mL～25 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、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。なお、3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩（DMPP）標準液は不安定なので、**e**）～**h**）については用時調製すること。**d**）については冷蔵環境下で 1 ヶ月程度は使用可能である。

（2） 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩（DMPP）として 98 %（質量分率）以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩は東京化成工業より市販されている。また、富士フイルム和光純薬よりりん酸 3,4-ジメチルピラゾールとして市販されている。また、3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩（DMPP）に換えて、3,4-ジメチルピラゾール（DMP）を用いて検量線用 DMP 標準液を調製することもできる。この場合、検量線用標準液の濃度（DMP）又は（4.3）で得られた測定値（DMP）に換算係数（2.019）を乗じて分析試料中の 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩（DMPP）を算出する。

(**3**) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) **高速液体クロマトグラフ**: JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1) **カラム**: 内径 4.6 mm、長さ 150 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 μm のオクタデシル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。

2) **カラム槽**: カラム槽温度を 30 °C～45 °C で調節できるもの。

3) **検出器**: 吸光光度検出器で波長 224 nm 付近で測定できるもの。

b) **マグネチックスターラー**

c) **高速遠心分離機**: 8000×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

備考 2. カラムは Discovery C18、Inert Sustain C18、シリカ C18M 4D、Mightysil RP-18GP、STR ODS-II、TSKgel ODS-100Z 等の名称で市販されている。

(**4**) **試験操作**

(**4.1**) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料(3) 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。

c) 静置後、上澄み液(4)を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管(5)に 1.5 mL 程度とる。

d) 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し(6)、上澄み液を試料溶液とする。

注(**3**) 一部の肥料においては未粉砕での保管中に 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩(DMPP)含有量が低下するため、試料は入手後速やかに粉砕すること。

(**4**) 試料溶液中の 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩(DMPP)濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、上澄み液の一定量を水で希釈する。

(**5**) ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

(**6**) 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8000×*g*～10 000×*g* 程度となる。

備考 3. (**4.1.1**)**c**)～**d**)の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

(**4.2**) **測定** 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a) **高速液体クロマトグラフの測定条件**: 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1) **カラム**: オクタデシルシリル化シリカゲルカラム(内径 4.6 mm、長さ 150 mm、粒径 5 μm)

2) **カラム槽温度**: 40 °C

3) **溶離液**(1): りん酸二水素ナトリウム二水和物 1.56 g を水に溶かして 1000 mL とし、これにアセトニトリル 175 mL を混合する。親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過する。

4) **流量**: 0.7 mL/min

5) **注入量**: 10 μL

6) **検出器**: 吸光光度検出器、測定波長 224 nm

備考 4. 溶離液は、りん酸二水素ナトリウム二水和物 15.6 g を水に溶かして 1000 mL としたものを冷蔵保存（1 °C～8 °C）し、使用時にその一定量を 10 倍に希釈し、これに 0.175 倍量のアセトニトリルを混合した後、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 µm 以下）でろ過して調製してもよい。この冷蔵保存したりん酸二水素ナトリウム二水和物溶液は 6 か月使用可能だが、使用にあたっては、浮遊物が無いこと、標準液の保持時間及びピーク面積に異常がないことを確認すること。

b） 検量線の作成

1） 検量線用標準液 10 µL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 224 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積を求める。

2） 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩（DMPP）の濃度と波長 224 nm のピーク面積との比で検量線を作成する。

c） 試料の測定

1） 試料溶液 10 µL を **b**）**1**）と同様に操作してピーク面積を求める。

2） 検量線から 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩（DMPP）の濃度を求め、分析試料中の 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩（DMPP）を算出する。

備考 5. 真度評価のため、3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩（DMPP）非含有の尿素、化成肥料及び配合肥料各 1 銘柄を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、0.01 %（質量分率）～0.5 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率は 96.9 %～101.3 %であった。

尿素、混合窒素肥料、化成肥料（4 点）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推定した結果を表 1 に示す。

また、試験法の性能を評価するため、国際的に標準とされる妥当性確認方法で室間共同試験を実施し、併行精度及び室間再現精度を推定した解析結果を表 2 に示す。この試験法の定量下限は 0.003 %（質量分率）程度と推定された。なお、室間共同試験には事前に 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩（DMPP）含有量の経時変化が小さい試料を用いた。

表1　DMPP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] (%)[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] (%)
尿素	5	0.258	0.0011	0.4	0.0036	1.4
混合窒素肥料	5	0.145	0.0011	0.8	0.0039	2.7
化成肥料1	5	0.105	0.0004	0.4	0.0044	4.1
化成肥料2	5	0.0533	0.0004	0.7	0.0019	3.5
化成肥料3	5	0.0372	0.0003	0.8	0.0012	3.3
化成肥料4	5	0.0325	0.0004	1.4	0.0006	1.9
配合肥料	5	0.0184	0.0004	2.4	0.0005	2.8

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

表2　3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩（DMPP）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] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (%)[3]	RSD_R[7] (%)
調製試料1	11(0)	1.63	0.030	1.8	0.045	2.8
調製試料2	9(2)	0.277	0.010	3.8	0.017	6.0
尿素	10(1)	0.283	0.005	1.9	0.009	3.1
混合窒素肥料	11(0)	0.130	0.004	3.0	0.004	3.3
化成肥料	9(2)	0.0825	0.003	4.0	0.007	8.9
調製試料3	10(1)	0.0184	0.001	5.1	0.001	6.3

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） 船木紀夫: HPLC を用いた肥料中の DMPP（硝酸化成抑制材）の分析法の開発, 肥料研究報告, **14**, 39~52 (2021)

2） 平田絵理香, 橋本良美, 大島舞弓: HPLC を用いた肥料中の DMPP（硝酸化成抑制材）の分析法の性能評価 －室間共同試験による妥当性確認－, 肥料研究報告, **15**, 54~65(2022)

(5) 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩(DMPP)試験法フローシート 肥料中の 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩(DMPP)試験法のフローシートを次に示す。

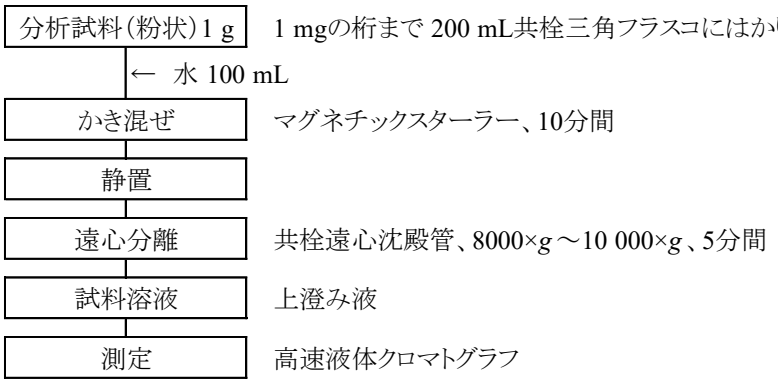
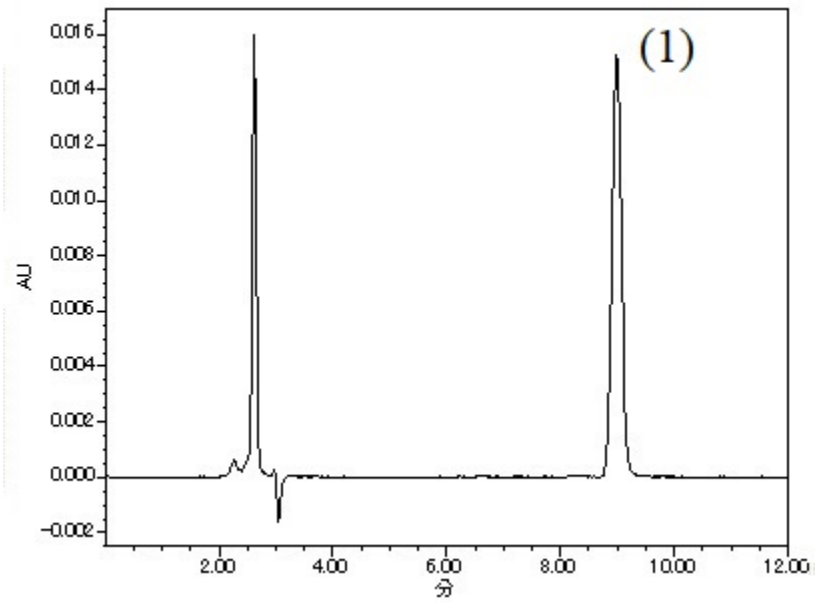


図 肥料中の3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩(DMPP)試験法のフローシート (抽出操作(4.1.1)及び測定)

参考 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩（DMPP）の検量線用標準液のクロマトグラム例を次に示す。



参考図　検量線用標準液（10 µg/mL）の HPLC クロマトグラム

ピーク名

（1） 3,4-ジメチルピラゾールりん酸塩（DMPP）

HPLC の測定条件

カラム： Discovery C18（内径 4.6 mm、長さ 150 mm、粒径 5 µm）

その他の条件は（**4.2**）**a**）HPLC 測定条件の例示のとおり

8. その他

8.1 メラミン及びその関連物質

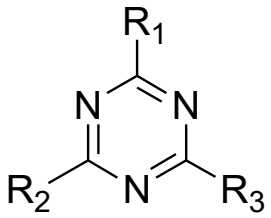
8.1.a ガスクロマトグラフ質量分析法

(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 8.1.a-2017 又は Mel.a-1 とする。

有機物及び有機物を含む肥料中のメラミン及びその関連物質(以下、「メラミン等」という。)をジエチルアミン－水－アセトニトリル(1+4+5)で抽出し、BSTFA－TMCS(99+1)で誘導体化した後ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて測定し、分析試料中のメラミン等を求める。なお、この試験法の性能は**備考 8** に示す。

備考 1. メラミン及びその関連物質の構造式は図 1 のとおりである。メラミンの製造過程において R_1～R_3 の-NH_2 が-OH に置き換わった副産物が生ずることがある。



	R_1	R_2	R_3	MW
メラミン	NH_2	NH_2	NH_2	126.12
アンメリン	OH	NH_2	NH_2	127.10
アンメリド	OH	OH	NH_2	128.09
シアヌル酸	OH	OH	OH	129.07

図1 メラミン及びその関連物質の構造式

(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) アセトニトリル: JIS K 8039 に規定する残留農薬・PCB 試験用(濃縮 300 以上)又は同等の品質の試薬。

c) ジエチルアミン: 特級又は同等の品質の試薬。

d) ピリジン(脱水)(1): 純度 99.5 %(質量分率)以上及び水分 50 μg/mL 以下の有機合成用又は同等の品質の試薬。

e) 誘導体化試薬(2): ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド－トリメチルクロロシラン(99+1)。

f) メラミン等標準液(500 μg/mL): メラミン[$C_3H_6N_6$](3)、アンメリン[$C_3H_5N_5O$](3)、アンメリド[$C_3H_4N_4O_2$](3)及びシアヌル酸[$C_3H_3N_3O_3$](3)約 0.05 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量のジエチルアミン－水(1+4)で溶かし、それぞれ 100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで同溶媒を加える。

g) 混合標準液(50 μg/mL)(3): 各メラミン等標準液(500 μg/mL)5 mL を 50 mL 全量フラスコにとり、標線までジエチルアミン－水－アセトニトリル(1+4+5)を加える。

注(1) 開封後は、硫酸ナトリウム(無水)適量を加えて密栓して保管する。

(2) 混合された誘導体化試薬は BSTFA－TMCS(99+1)の名称で市販されている。

(3) メラミン、アンメリン、アンメリド及びシアヌル酸としてそれぞれ標準試薬が市販されている。

備考 2. BSTFA－TMCS(99+1)は SUPELCO から 1 mL のアンプルで販売されている。開封後は、その日のうちに使用する。

備考 3. メラミン、アンメリン、アンメリド及びシアヌル酸の標準試薬は富士フイルム和光純薬、関東化学及び林純薬工業より販売されている。

(**3**) **装置** 装置は、次のとおりとする。

a) **ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)**: JIS K 0123 に規定する GC/MS で次の要件を満たすもの。

1) **ガスクロマトグラフ**:

① 試料導入部: スプリットレス方式が可能なもの。

② キャピラリーカラム: 内径 0.25 mm～0.32 mm、長さ 30 m の溶融シリカ製のキャピラリーカラム。5 %フェニル 95 %メチルポリシロキサンを 0.25 μm 厚さでキャピラリーカラム内表面へ化学結合し、質量分析計仕様のもの。

③ キャリヤーガス: 純度 99.999 %(体積分率)以上の高純度ヘリウム

2) **質量分析計**:

① イオン化法: 電子衝撃イオン化(EI)法

② イオン検出方式: 選択イオン検出(SIM)法

b) **超音波発生器**: 超音波洗浄器を用いることができる。

c) **高速遠心分離機**: 8000×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

d) **濃縮器**: 70 °C±2 °C に調節できる遠心エバポレーター

e) **水浴**: 70 °C±2 °C に調節できるもの。

備考 4. キャピラリーカラムは DB-5ms、Rtx-5ms、HP-5ms、SLB-5ms、BPX-5、CP-Sil 8CB low Bleed/MS、TC-5HT for GC/MS 等の名称で市販されている。

(**4**) **試験操作**

(**4.1**) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料 0.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b) ジエチルアミン－水－アセトニトリル(1+4+5)160 mL～200 mL を加え、超音波発生器を用いて約 30 分間超音波処理する。

c) 1.5 mL 共栓遠心沈殿管[4]に 1.5 mL 程度とり、遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離する[5]。

d) 上澄み液 1 mL を 5 mL～50 mL 全量フラスコにとり、標線までジエチルアミン－水－アセトニトリル(1+4+5)を加え、抽出液とする。

注(**4**) ポリプロピレン製等で試験に影響しないことを確認する。

(**5**) 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8100×*g*～10 000×*g* 程度となる。

備考 5. 500 μm のふるいを通過するまで粉砕して分析用試料を調製する。

備考 6. 分析試料 0.5 g をはかりとり、ジエチルアミン－水－アセトニトリル(1+4+5)200 mL で抽出し、**d**)の操作で 50 倍に希釈した場合は、分析試料中のメラミン等の定量範囲は 0.2 %(質量分率)～10 %(質量分率)となる。その定量範囲未満のメラミン等を測定する場合は **d**)の操作の希釈倍率を下げる。また、メラミン等の含有量がそれぞれ 10 %(質量分率)を超える場合は分析試料の採取量を減らす必要がある。

（**4.2**） **誘導体化**　誘導体化は、次のとおり行う。

a） 抽出液 0.2 mL を 5 mL～10 mL スクリュー栓付き試験管にとる。

b） 試験管を濃縮器にいれ、70 °C±2 °C で減圧濃縮し、完全に溶媒を揮散させる(6)。

c） ピリジン（脱水）(1)0.3 mL 及び誘導体化試薬(2)0.2 mL を残留物に加えて混合し、栓をして密封する。

d） 70 °C±2 °C の水浴中で約 45 分間加熱した(7)後、放冷し、試料溶液とする(8)。

注（**6**） 吹きつけ型濃縮機等を用いることができる。

（**7**） **b**）の操作で水分が残留した場合又は **c**）の操作で使用する試薬に水分が含まれていた場合は、**d**）における誘導体化の反応が十分に進まないことがある。

（**8**） 必要に応じて、試料溶液を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管(4)に 1.5 mL 程度とり、8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離する(5)。

（**4.3**） **測定**　測定は、JIS K 0123 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用するガスクロマトグラフ質量分析計の操作方法による。

a） **ガスクロマトグラフ質量分析計の測定条件**　ガスクロマトグラフ質量分析計の測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1） **ガスクロマトグラフ**:

① 試料導入方法： スプリットレス注入法（1 min）

② 試料導入部温度： 280 °C

③ キャピラリーカラム： 5 %フェニル 95 %メチルポリシロキサンをキャピラリーカラム内表面へ化学結合した溶融シリカ製のキャピラリーカラム（内径 0.25 mm～0.32 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μm）

④ カラム槽温度： 100 °C（1 min）→（15 °C /min）→320 °C（3 min）

⑤ GC/MS 接続部温度： 250 °C

⑥ キャリヤーガス： ヘリウム、流量： 1.5 mL/min

2） **質量分析計**:

① イオン化法： 電子衝撃イオン化（EI）法

② イオン化電圧： 70 V

③ イオン源温度： 230 °C

④ イオン検出方式： 選択イオン検出（SIM）法

⑤ 測定イオン： 表 1 のとおり

表1　測定対象物質のフラグメントイオン

測定対象物質	測定フラグメントイオン（*m*/*z*）				
	定量用	確認用	確認用	確認用	確認用
メラミン	342	344	327	285	213
アンメリン	328	345	343	285	214
アンメリド	344	346	329	214	198
シアヌル酸	345	347	330	215	188
DACP（I.S.）	288	289	290	273	275

b) 検量線の作成

1) 混合標準液(50 μg/mL)5 mL を 50 mL 全量フラスコにとり、標線までジエチルアミン－水－アセトニトリル(1+4+5)を加え、混合標準液(5 μg/mL)とする。

2) 混合標準液(5 μg/mL)1 mL～20 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までジエチルアミン－水－アセトニトリル(1+4+5)を加え、混合標準液(0.1 μg/mL～2 μg/mL)とする。

3) 混合標準液(0.1 μg/mL～2 μg/mL)を(**4.2**)**b**)～**d**)の操作を行って 0.04 μg/mL～0.8 μg/mL 相当量の検量線用混合標準液とする。

4) 各検量線用混合標準液 1 μL を GC/MS に注入し、測定対象物質の定量用イオン(*m*/*z*)及び確認用イオン(*m*/*z*)のクロマトグラムを記録し、それぞれのピーク面積又は高さを求める。

5) 各測定対象物質の定量用イオン(*m*/*z*)と確認用イオン(*m*/*z*)のピーク面積比又は高さ比を算出する。

6) 各検量線用混合標準液の測定対象物質濃度と定量用イオン(*m*/*z*)のピーク面積又は高さとの検量線を作成する。

c) 試料の測定

1) 試料溶液を 1 μL を **b**)**4**)～**5**)と同様に操作する[9]。

2) 検量線から各測定対象物質量を求め、分析試料中の各測定対象物質を算出する。

注(9) 試料溶液の定量用イオン(*m*/*z*)と確認用イオン(*m*/*z*)のピーク面積比又は高さ比が、標準液のピーク面積比又は高さ比に対して±30 %程度の範囲内であることを確認する。なお、ピーク面積比又は高さ比は濃度によって異なることがある。

備考 7. メラミン等の感度の変動が確認された場合は、次の **a**)又は **b**)の方法により測定を行う。

a) (**4.3**)**c**)**1**)の操作で試料溶液を GC/MS に一定回数注入した後、(**4.3**)**b**)**4**)～**6**)に従って操作し検量線を修正する。

b) 内標準物質として 2,6-ジアミノ-4-クロロピリミジン(0.5 μg 相当量)を標準液及び試料溶液に加え、(**4.2**)**c**)～**d**)、(**4.3**)**b**)**4**)～**6**)及び **c**)**1**)と同様の操作をする。ただし、各測定対象物質と内標準物質の定量用イオン(*m*/*z*)のピーク面積比又は高さ比から検量線の作成及び分析試料中の各測定対象物質濃度を算出する。

備考 8. 大豆油かす、魚粉、魚廃物加工肥料、混合有機質肥料、配合肥料及び化成肥料におけるメラミン等の回収試験の結果は、10 %(質量分率)及び 0.2 %(質量分率)の添加レベルで平均回収率が 92.1 %～102.9 %及び 90.3 %～102.2 %であった。

なお、この試験法のメラミン等の定量下限はそれぞれ 0.01 %(質量分率)程度と推定された。

参考文献

1) 白井裕治, 大木 純: ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)法による肥料中のメラミン及びその関連物質の同時測定, 肥料研究報告, **1**, 114~121 (2008)

(5) メラミン等の試験法フローシート 肥料中のメラミン等の試験法のフローシートを次に示す。

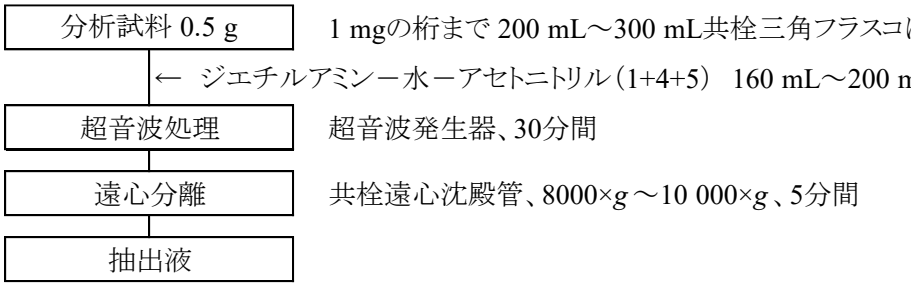


図1 肥料中のメラミン及びその関連物質の試験法フローシート(抽出操作)

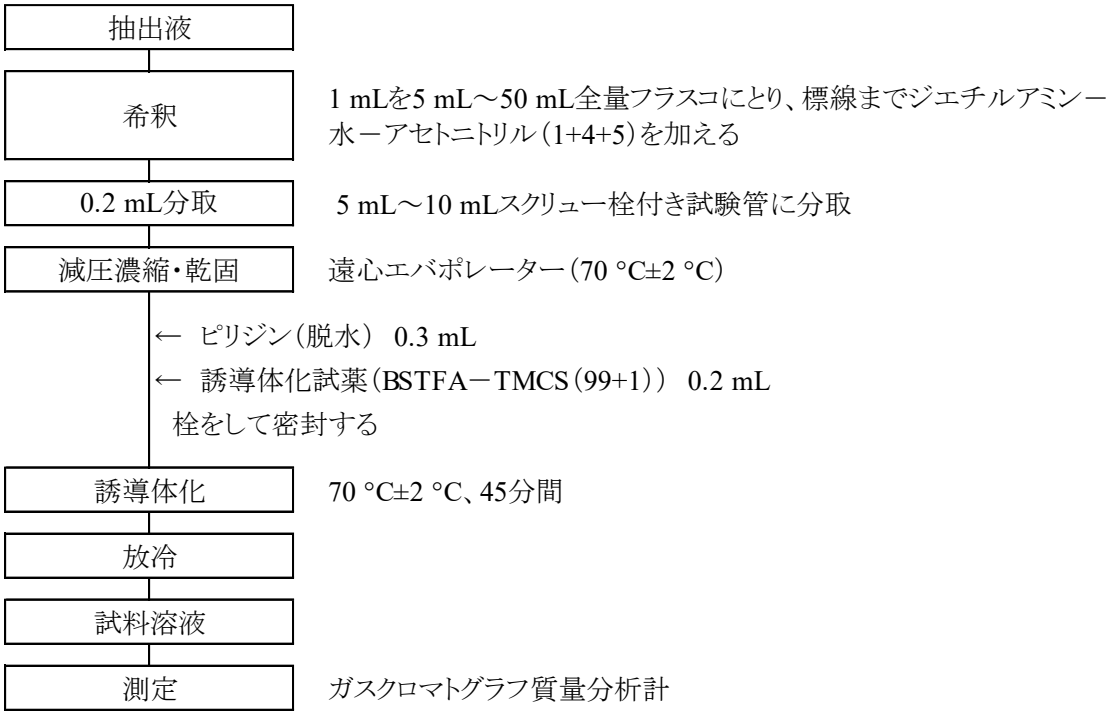


図2 肥料中のメラミン及びその関連物質の試験法フローシート (誘導体化及び測定操作)

参考 メラミン等の検量線用混合標準液の GC/MS の全イオンのクロマトグラム（TIC）例を次に示す。

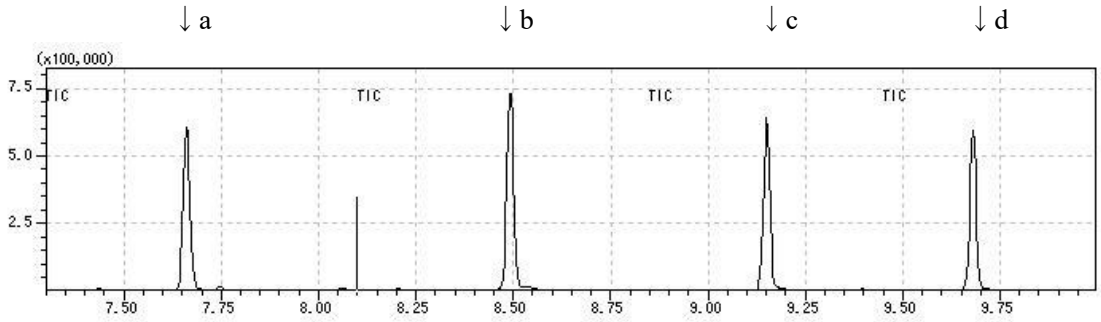


図 3 メラミン及びその関連物質の GC/MS の全イオンのクロマトグラム（TIC）

GC/MS の測定条件

キャピラリーカラム： Rtx-5ms（内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μm）

その他の条件は（**4.3**）**a**）ガスクロマトグラフ質量分析計の測定条件の例示のとおり

各全イオンクロマトグラムのピーク名

a） シアヌル酸　　b） アンメリド

c） アンメリン　　d） メラミン

GC/MS に導入した試料及び導入量

導入した試料： メラミン及びその関連物質の検量線用混合標準液（各 2 μg/mL 相当量）

導入量： 1 μL（メラミン及びその関連物質各 2 ng 相当量）

8.1 メラミン及びその関連物質

8.1.b （欠番）

8.1 メラミン及びその関連物質

8.1.c 高速液体クロマトグラフ法（有機物を含まない肥料）

（1） 概要

この試験法は有機物を含まない肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 8.1.c-2017 又は Mel.c-1 とする。

塩酸（1+15）を分析試料に加えてメラミン及びその関連物質（以下、「メラミン等」という。）を抽出し、高速液体クロマトグラフ（HPLC）に導入し、カルバモイル基を化学結合したシリカゲルカラムで分離し、波長 214 nm で測定し、分析試料中のメラミン等を求める。なお、この試験法の性能は**備考 4** に示す。

（2） 試薬 試薬及び水は、次による。

a） 水： JIS K 0557 に規定する A3 の水。

b） アセトニトリル： JIS K 8032 に規定する特級又は同等の品質の試薬。なお、高速液体クロマトグラフの溶離液には高速液体クロマトグラフ用試薬を使用。

c） 塩酸： 特級又は同等の品質の試薬。

d） りん酸塩緩衝液(1)： JIS K 9020 に規定するりん酸水素二ナトリウム 0.237 g 及び JIS K 9009 に規定するりん酸二水素ナトリウム二水和物 0.520 g を水に溶かして 1000 mL とする(2)。高速液体クロマトグラフの溶離液に使用する場合は、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 μm 以下）でろ過する。

e） メラミン等標準液（500 μg/mL）： メラミン［$C_3H_6N_6$］(3)、アンメリン［$C_3H_5N_5O$］(3)、アンメリド［$C_3H_4N_4O_2$］(3)及びシアヌル酸［$C_3H_3N_3O_3$］(3)約 0.05 g をそれぞれひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の塩酸（1+15）で溶かし、それぞれ 100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで同溶液を加える。

f） 混合標準液（50 μg/mL）(1)： 各メラミン等標準液（500 μg/mL）5 mL を 50 mL 全量フラスコにとり、標線までアセトニトリル－りん酸塩緩衝液（4+1）を加える。

g） 検量線用混合標準液（1 μg/mL～5 μg/mL）： 使用時に混合標準液（50 μg/mL）の 1 mL～5 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までアセトニトリル－りん酸塩緩衝液（4+1）を加える。

h） 検量線用混合標準液（0.05 μg/mL～0.5 μg/mL）： 使用時に混合標準液（1 μg/mL）の 2.5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までアセトニトリル－りん酸塩緩衝液（4+1）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） りん酸塩緩衝液は pH 6.7±pH 0.2 となる。

（3） メラミン、アンメリン、アンメリド及びシアヌル酸としてそれぞれ標準試薬が市販されている。

備考 1. メラミン、アンメリン、アンメリド及びシアヌル酸の標準試薬は富士フイルム和光純薬、関東化学、林純薬工業及び東京化成工業より販売されている。

（3） 装置 装置は、次のとおりとする。

a） 高速液体クロマトグラフ： JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1） カラム： 内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm のステンレス鋼のカラム管にカルバモイル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。

2） カラム槽： カラム槽温度を 40 °C±1 °C で調節できるもの。

3） 検出部： 吸光光度検出器で波長 214 nm 付近で測定できるもの。

b） **超音波発生器**： 超音波洗浄機を用いることができる。

c） **遠心分離機**： 1700×*g* で遠心分離可能なもの。

d） **高速遠心分離機**： 8000×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

備考 2. カラムは TSKgel Amide-80 等の名称で市販されている。メラミン、アンメリン、アンメリド及びシアヌル酸を完全に分離できることが確認されたカラムを使用すること。

（**4**） **試験操作**

（**4.1**） **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 0.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b） 塩酸（1+15）100 mL を加え、超音波発生器を用いて約 30 分間超音波処理する。

c） 静置後、上澄み液を 50 mL 共栓遠心沈殿管に 50 mL 程度とる。

d） 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(4)、上澄み液を抽出液とする。

e） 抽出液 5 mL(5)を 50 mL 全量フラスコにとり、標線までアセトニトリル－りん酸塩緩衝液（4+1）を加えて希釈する。

f） 希釈液を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管(6)に 1.5 mL 程度とる。

g） 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し(7)、上澄み液を試料溶液とする。

注（**4**） 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

（**5**） 試料溶液中のメラミン等の濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、上澄み液の分取量 1 mL～2.5 mL とする。

（**6**） ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

（**7**） 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8100×*g*～10 000×*g* 程度となる。

備考 3. （**4.1**）**f**）～**g**）の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 μm 以下）でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

（**4.2**） **測定** 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a） **高速液体クロマトグラフの測定条件**： 高速液体クロマトグラフの測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1） **カラム**： カルバモイル基を化学結合したシリカゲルカラム（内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm、粒径 5 μm）

2） **カラム槽温度**： 40 °C±1 °C

3） **溶離液**： アセトニトリル－りん酸塩緩衝液（4+1）

4） **流量**： 1 mL/min

5） **検出器**： 吸光光度検出器、測定波長 214 nm

b） **検量線の作成**

1） 各検量線用混合標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 214 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積又は高さを求める。

2） 各検量線用混合標準液の濃度と波長 214 nm のピーク面積又は高さとの検量線を作成する。

c） **試料の測定**

1） 試料溶液を 10 μL を **b**）**1**）と同様に操作する。

2） 検量線から各メラミン等の量を求め、分析試料中の各メラミン等を算出する。

備考 4. 石灰窒素 3 銘柄、石灰窒素入り化成肥料 1 銘柄、石灰窒素を含まない化成肥料 2 銘柄、硫安 1 銘柄及び尿素 1 銘柄を用いて回収試験を実施した結果、メラミン等として 4 %（質量分率）及び 0.1 %（質量分率）の濃度レベルでの回収率は 90.5 %～106.3 %及び 92.2 %～107.0 %であった。

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 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限はメラミン、シアヌル酸で 0.02 %（質量分率）程度、アンメリン、アンメリドで 0.01 %（質量分率）程度と推定されたが、アンメリド及びシアヌル酸については、アンメリドで 0.188 %（質量分率）～1.10 %（質量分率）の範囲で、シアヌル酸で 0.105 %（質量分率）～1.15 %（質量分率）の範囲で十分な室間再現精度を有していた。

表1 メラミン及びその関連物質試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

農薬名	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)] (%)
メラミン	石灰窒素1	9(2)	2.83	0.04	1.4	0.12	4.3
	石灰窒素2	10(1)	0.391	0.003	0.8	0.023	5.8
	石灰窒素入り化成肥料	9(2)	0.845	0.019	2.2	0.036	4.2
	化成肥料	11(0)	0.198	0.005	2.6	0.012	6.2
	硫酸アンモニア	10(1)	0.0343	0.0015	4.5	0.0040	11.6
アンメリン	石灰窒素1	9(2)	1.60	0.02	1.3	0.06	3.8
	石灰窒素2	10(1)	0.105	0.001	1.3	0.002	2.3
	石灰窒素入り化成肥料	9(2)	0.629	0.027	4.3	0.023	3.7
	化成肥料	11(0)	0.195	0.004	2.1	0.009	4.5
	硫酸アンモニア	10(1)	0.0346	0.0013	3.7	0.0024	6.9
アンメリド	石灰窒素1	9(2)	1.10	0.02	2.1	0.08	7.6
	石灰窒素2	11(0)	0.361	0.008	2.2	0.023	6.5
	石灰窒素入り化成肥料	9(2)	0.188	0.004	2.2	0.014	7.5
	化成肥料	11(0)	0.718	0.028	3.9	0.052	7.2
	硫酸アンモニア	11(0)	0.0345	0.0031	8.9	0.0056	16.1
シアヌル酸	石灰窒素1	9(2)	1.15	0.06	4.8	0.09	7.7
	石灰窒素2	10(1)	0.390	0.018	4.5	0.029	7.4
	石灰窒素入り化成肥料	9(2)	0.105	0.003	2.9	0.014	13.2
	化成肥料	9(2)	0.788	0.026	3.2	0.054	6.8
	硫酸アンモニア	10(1)	0.0365	0.0015	4.2	0.0067	18.3

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） 坂東悦子, 白井裕治: 高速液体クロマトグラフ（HPLC）法による肥料中のメラミン及びその関連物質の同時測定, 肥料研究報告, **6**, 27~35 (2013)

2） 坂東悦子, 甲斐茂浩: 高速液体クロマトグラフ（HPLC）法による肥料中のメラミン及びその関連物質の同時測定 －共同試験－, 肥料研究報告, **7**, 10~21 (2014)

（**5**） **メラミン等の試験法フローシート** 肥料中のメラミン及びその関連物質の試験法のフローシートを次に示す。

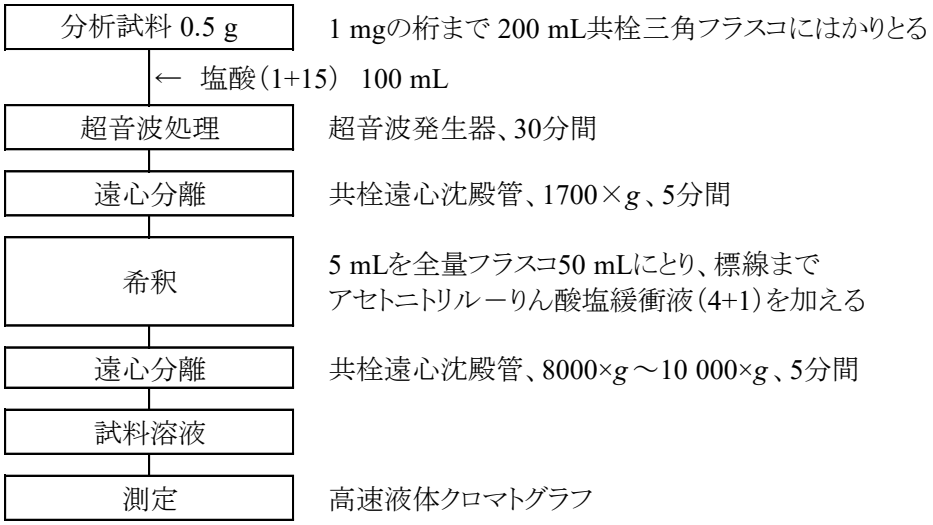
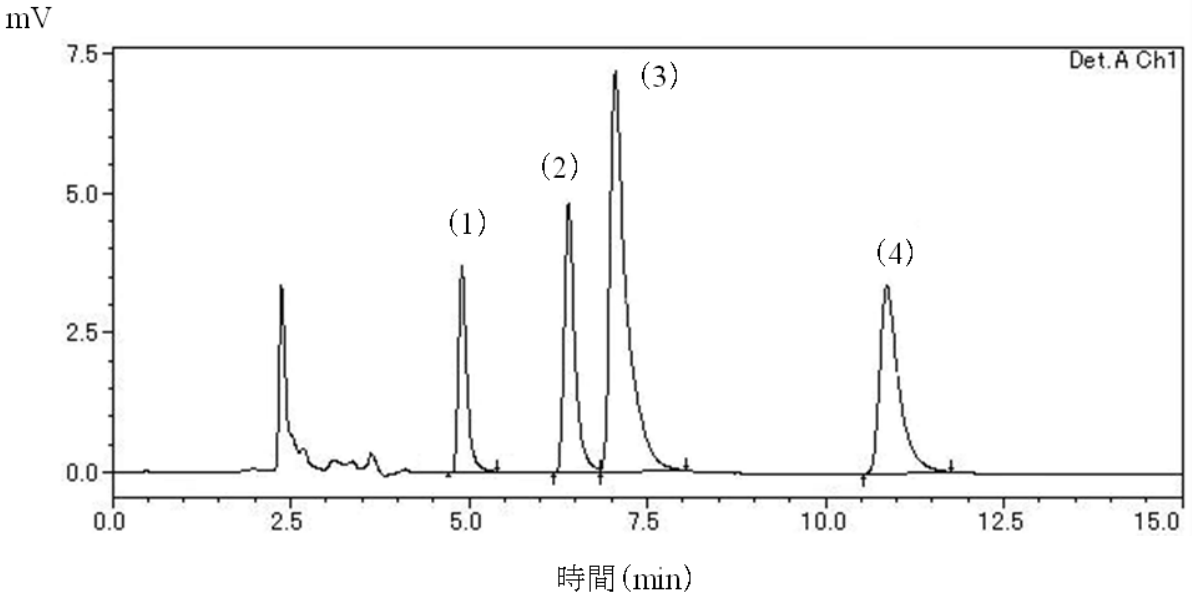


図　肥料中のメラミン及びその関連物質の試験法フローシート

参考 メラミン等の検量線用混合標準液の HPLC クロマトグラム例を次に示す。



参考図 メラミン及びその関連物質の HPLC クロマトグラム

各ピークの物質名

(1) シアヌル酸　(2) アンメリド　(3) メラミン　(4) アンメリン

HPLC の測定条件

カラム: TSKgel Amide-80（内径 4.6 mm、長さ 250 mm、粒径 5 μm）

メラミン及びその関連物質の検量線用混合標準液（各 10 ng 相当量（1 μg/mL、10 μL））

その他の条件は（**4.2**）**a**）HPLC の測定条件の例示のとおり

8.1 メラミン及びその関連物質

8.1.d 高速液体クロマトグラフ法（有機物を含む肥料）

（1） 概要

この試験法は有機質肥料及び有機物を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 8.1.d-2017 又は Mel.d-1 とする。

水を分析試料に加えてメラミンを抽出し、高速液体クロマトグラフ（HPLC）に導入し、カルバモイル基を化学結合したシリカゲルカラムで分離し、波長 214 nm で測定し、分析試料中のメラミンを求める。メラミン関連物質であるシアヌル酸、アンメリド及びアンメリンは測定対象成分から除く。この方法の性能は**備考 4** に示す。

（2） 試薬 試薬及び水は、次による。

a） 水： JIS K 0557 に規定する A3 の水。

b） アセトニトリル： JIS K 8032 に規定する特級又は同等の品質の試薬。なお、高速液体クロマトグラフの溶離液には高速液体クロマトグラフ用試薬を使用。

c） りん酸塩緩衝液(1)： JIS K 9020 に規定するりん酸水素二ナトリウム 0.237 g 及び JIS K 9009 に規定するりん酸二水素ナトリウム二水和物 0.520 g を水に溶かして 1000 mL とする(2)。高速液体クロマトグラフの溶離液に使用する場合は、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 µm 以下）でろ過する。

d） メラミン標準液（500 µg/mL）： メラミン［$C_3H_6N_6$］(3)約 0.05 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

e） メラミン標準液（50 µg/mL）(1)： メラミン標準液（500 µg/mL）5 mL を全量フラスコに 50 mL とり、標線までアセトニトリル－りん酸塩緩衝液（82+18）を加える。

f） 検量線用メラミン標準液（1 µg/mL～5 µg/mL）： 使用時にメラミン標準液（50 µg/mL）の 1 mL～5 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までアセトニトリル－りん酸塩緩衝液（82+18）を加える。

g） 検量線用メラミン標準液（0.05 µg/mL～0.5 µg/mL）： 使用時にメラミン標準液（1 µg/mL）の 2.5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までアセトニトリル－りん酸塩緩衝液（82+18）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） りん酸塩緩衝液の pH は 6.7±0.2 となる。

（3） メラミンとして標準試薬が市販されている。

備考 1. メラミンの標準試薬は富士フイルム和光純薬、関東化学及び林純薬工業より販売されている。

（3） 装置 装置は、次のとおりとする。

a） 高速液体クロマトグラフ： JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1） カラム： 内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm のステンレス鋼のカラム管にカルバモイル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。

2） カラム槽： カラム槽温度を 40 °C±1 °C で調節できるもの。

3） 検出部： 吸光光度検出器で波長 214 nm 付近で測定できるもの。

b） 超音波発生器： 超音波洗浄機を用いることができる。

c） 遠心分離機： 1700×*g* で遠心分離可能なもの。

d） **高速遠心分離機**： 8000×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

備考 2. カラムは TSKgel Amide-80 等の名称で市販されている。メラミン、アンメリン、アンメリド及びシアヌル酸を完全に分離できることが確認されたカラムを使用すること。

（**4**） **試験操作**

（**4.1**） **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 0.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b） 水 100 mL を加え、超音波発生器を用いて約 10 分間超音波処理する。

c） 静置後、上澄み液を 50 mL 共栓遠心沈殿管に 50 mL 程度とる。

d） 遠心力 1700×*g* で約 10 分間遠心分離し(4)、上澄み液を抽出液とする。

e） 抽出液 5 mL(5)を 50 mL 全量フラスコにとり、標線までアセトニトリル－りん酸塩緩衝液（82+18）を加えて希釈する。

f） 希釈液を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管(6)に 1.5 mL 程度とる。

g） 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し(7)、上澄み液を試料溶液とする。

注（**4**） ローター半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

（**5**） 試料溶液中のメラミン等の濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、上澄み液の分取量 1 mL～2.5 mL とする。

（**6**） ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの

（**7**） ローター半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8100×*g*～10 000×*g* 程度となる。

備考 3. （**4.1**）**f**）～**g**）の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 μm 以下）でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

（**4.2**） **測定** 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a） **高速液体クロマトグラフの測定条件**： 高速液体クロマトグラフの測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1） **カラム**： カルバモイル基を化学結合したシリカゲルカラム（内径 4 mm～6 mm、長さ 150 mm～250 mm、粒径 5 μm）

2） **カラム槽温度**： 40 °C±1 °C

3） **溶離液**： アセトニトリル－りん酸塩緩衝液（82+18）

4） **流量**： 1 mL/min

5） **検出器**： 吸光光度検出器、測定波長 214 nm

b） **検量線の作成**

1） 各検量線用メラミン標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 214 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積又は高さを求める。

2） 各検量線用メラミン標準液の濃度と波長 214 nm のピーク面積又は高さとの検量線を作成する。

c） 試料の測定

1） 試料溶液を 10 μL を **b）1）**と同様に操作する。

2） 検量線からメラミンの量を求め、分析試料中のメラミンを算出する。

備考 4. 真度の評価のため、なたね油かす、大豆油かす、石灰窒素有機入り化成肥料、有機入り化成肥料及び有機入り配合肥料（各 1 銘柄）を用いて添加回収試験を実施した結果、2 %（質量分率）、0.4 %（質量分率）及び 0.1 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 94.6 %～99.8 %、92.4 %～98.5 % 及び 93.1 %～98.4 %であった。

精度の評価のため、大豆油かす及び有機入り化成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 1 を表に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.02 %（質量分率）程度と推定された。

表1　メラミン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] (%)[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] (%)
大豆油かす	5	1.91	0.03	1.7	0.04	2.2
有機入り化成肥料	5	0.100	0.001	1.4	0.002	2.5

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） 船水悦子： 高速液体クロマトグラフ（HPLC）法による有機質肥料及びそれを含む肥料中のメラミンの測定，肥料研究報告，**9**，33~42 (2016)

(5) メラミン等の試験法フローシート 肥料中のメラミン等の試験法のフローシートを次に示す。

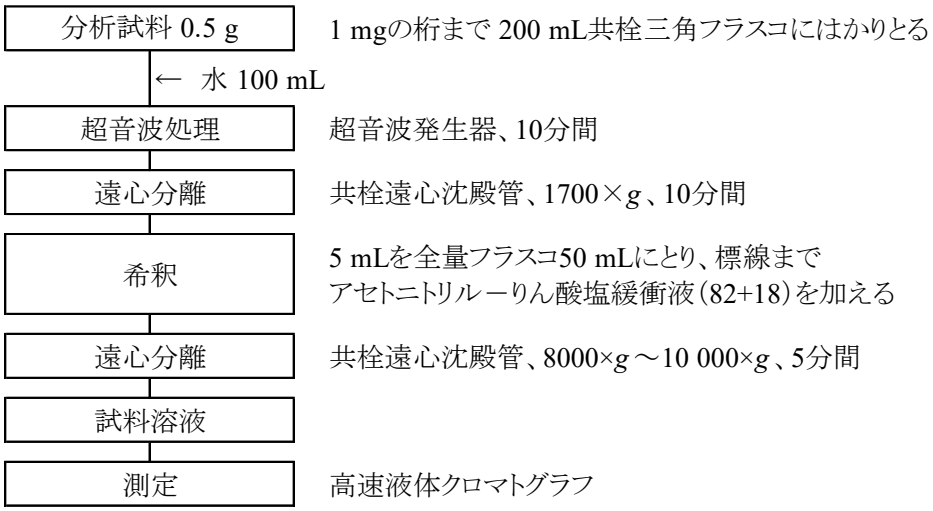
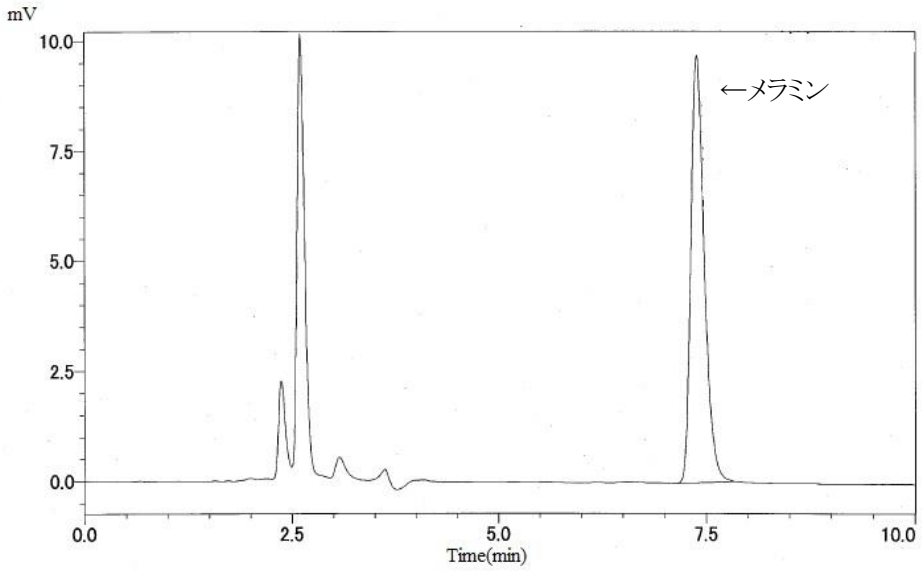


図　有機物を含む肥料中のメラミンの試験法フローシート

参考 メラミンの検量線用標準液の HPLC クロマトグラム例を次に示す。



参考図　メラミンの HPLC クロマトグラム

HPLC の測定条件

カラム:　TSKgel Amide-80(内径 4.6 mm、長さ 250 mm、粒径 5 μm)

メラミンの検量線用標準液(各 10 ng 相当量(1 μg/mL、10 μL))

その他の条件は(**4.2**)**a**)HPLC の測定条件の例示のとおり

8.2 クロピラリド及びその関連物質

8.2.a 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法（クロピラリド等 3 成分同時分析法）

（1） 概要

この試験法は堆肥及び汚泥発酵肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 8.2.a-2017 又は CLP.a-1 とする。

肥料中のクロピラリド、アミノピラリド及びピクロラムをアルカリ性下でメタノール抽出し、酸性とアルカリ性で溶出挙動が変わることを利用して、クリーンアップカートリッジを用いて精製後、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計（LC-MS/MS）を用いて測定し、分析試料中のクロピラリド、アミノピラリド及びピクロラムを求める。なお、この試験法の性能は**備考 6** に示す。

備考 1. クロピラリド、アミノピラリド及びピクロラムの構造式は図 1 のとおりである。

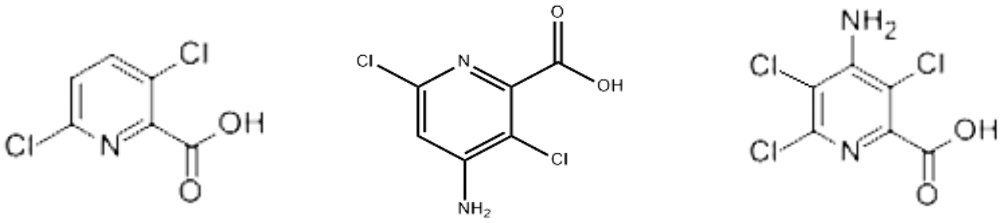


図1 クロピラリド、アミノピラリド及びピクロラムの構造式

（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。ただし、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計に導入する溶離液については A4 の水を使用する。

b） アセトニトリル： JIS K 8039 に規定する残留農薬・PCB 試験用（濃縮 300 以上）又は同等の品質の試薬。

c） メタノール： 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d） メタノール： 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計の溶離液に使用するメタノールは LC-MS 用又は同等の品質の試薬。

e） 水酸化ナトリウム： JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

f） 塩酸： JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

g） アンモニア水： JIS K 8085 に規定する 28 %（質量分率）の特級試薬又は同等の品質のもの。

h） ぎ酸： JIS K 8264 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

i） アンモニア溶液（0.0028 %（質量分率））(1)： アンモニア水 0.1 mL を水 1000 mL に加える。

j） 各農薬標準液（100 μg/mL）(1)： クロピラリド［$C_6H_3Cl_2NO_2$］(2)、アミノピラリド［$C_6H_4Cl_2N_2O_2$］(2)及びピクロラム［$C_6H_3Cl_3N_2O_2$］(2)約 0.01 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量のアセトニトリルで溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで同溶媒を加える。

k） 混合標準液（100 ng/mL）(1)： 各農薬標準液（100 μg/mL）の一定量をぎ酸（1+1000）で希釈し、混合標準液（100 ng/mL）を調製する。

l） 検量線用混合標準液（5 ng/mL～50 ng/mL）(1)： 使用時に混合標準液（100 ng/mL）の 2.5 mL～25 mL を

50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までぎ酸(1+1000)を加える。

m) 検量線用混合標準液(0.5 ng/mL～5 ng/mL)[(1)]: 使用時に検量線用混合標準液(10 ng/mL)の 2.5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までぎ酸(1+1000)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) 標準試薬が市販されている。

備考 2. クロピラリド、アミノピラリド及びピクロラムの標準試薬は富士フイルム和光純薬、関東化学及び林純薬工業より販売されている。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 高速液体クロマトグラフ質量分析計: JIS K 0136 に規定する高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計で次の要件を満たすもの。

1) 高速液体クロマトグラフ:

① カラム槽: カラム槽温度を 30 °C～45 °C で調節できるもの。

② カラム: 内径 2 mm～3 mm、長さ 50 mm～150 mm、粒径 1.6 μm～2.2 μm のステンレス鋼のカラム管にオクタデシル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。質量分析計仕様のもの。

2) 質量分析計:

① イオン化法: エレクトロスプレーイオン化(ESI)法

② イオン検出方式: 選択反応検出法

b) 垂直往復振り混ぜ機: フラスコ用アダプターを用いて 200 mL～300 mL 共栓三角フラスコを毎分 300 往復(振幅 40 mm)で垂直往復振り混ぜできるもの。

c) マニホールド

d) 遠心分離機: 1700×*g* で遠心分離可能なもの。

e) 高速遠心分離機: 8000×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

f) 濃縮器: 40 °C±2 °C に調節できるエバポレーター

g) コポリマーカートリッジカラム: ジビニルベンゼン-N-ビニルピロリドン共重合体ミニカラム(200 mg)

備考 3. カラムは ACQUITY UPLC HSS C18 等の名称で市販されている。

備考 4. コポリマーカートリッジは Oasis HLB 6cc(200 mg)、Oasis PRiME HLB Plus Short Cartridge(225 mg)等の名称で市販されている。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b) 水酸化ナトリウム溶液(40 g/L) 1 mL、メタノール 99 mL を加え[(3)]、毎分 300 往復(振幅 40 mm)で約 30 分間振り混ぜる。

c) 静置後、上澄み液を 50 mL 共栓遠心沈殿管に 50 mL 程度とる。

d) 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し[(4)]、上澄み液を抽出液とする。

注(**3**) 水酸化ナトリウム溶液(40 g/L)－メタノール〔1+99〕100 mL を加えてもよい。

(**4**) 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

備考 5. 目開き 500 μm のふるいを通過するまで粉砕して分析用試料を調製する。

(**4.2**) **クリーンアップ(1)**[5] クリーンアップ(1)は、次のとおり行う。

a) コポリマーカートリッジカラムを予めメタノール約 5 mL 及び水約 5 mL で洗浄する。

b) 100 mL なすフラスコ[6]をカートリッジカラムの下に置き、抽出液 5 mL 又は 10 mL[7]をカートリッジカラムに入れ、液面が充てん剤の上端に達するまで流出させる。

c) 水酸化ナトリウム溶液(0.4 g/L)－メタノール〔1+1〕約 5 mL を 2 回カートリッジカラムに加え、同様に流出させる.。

d) メタノール 5 mL を加える。

注(**5**) (**4.2**)及び(**4.3**)の操作は、必要に応じて減圧装置を用いる。

(**6**) 多検体の分析試料を前処理する場合は、液量 20 mL の溶液を入れることのできる自立形の容器を用いてもよい。この場合は、**d**)の操作に換えて、流出液を 100 mL なす形フラスコに入れ、容器をメタノール 2.5 mL で 2 回洗浄し、洗浄液を先の流出液に加える。

(**7**) Oasis HLB 6cc(200 mg)を用いた場合、抽出液 5 mL を 2 回負荷する。

(**4.3**) **クリーンアップ(2)**[5] クリーンアップ(2)は、次のとおり行う。

a) 新たなコポリマーカートリッジカラムを予めアセトニトリル約 5 mL 及び塩酸(1+120)約 5 mL で洗浄する。

b) (**4.2**)**d**)の流出液を 40 °C 以下の水浴上で 5 mL 以下まで減圧濃縮する。

c) 塩酸(1+11)3 mL を加え、カートリッジカラムに入れ、液面が充てん剤の上端に達するまで流出させる。

d) なすフラスコを塩酸(1+120)約 5 mL で 2 回洗浄し、洗液を順次カートリッジカラムに加える。

e) 次に、塩酸(1+120)－アセトニトリル〔9+1〕約 5 mL 及び水約 5 mL を順次カートリッジカラム加えて流出させる。

f) 5 mL 全量フラスコをカートリッジカラムの下に置き、アンモニア溶液(0.0028 %(質量分率))－アセトニトリル〔9+1〕4 mL をカートリッジカラムに加えてクロピラリド、アミノピラリド及びピクロラムを速やかに溶出させる。

g) 標線までぎ酸(1+1000)を加え[8]、1.5 mL 共栓遠心沈殿管[9]に 1.5 mL 程度とる。

h) 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し[10]、上澄み液を試料溶液とする。

注(**8**) 試料溶液中のクロピラリド、アミノピラリド及びピクロラム濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、流出液の一定量をぎ酸(1+1000)で希釈する。

(**9**) ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

(**10**) 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8100×*g*～10 000×*g* 程度となる。

(**4.4**) **測定** 測定は、JIS K 0136 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計の操作方法による。

a) **高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計の測定条件** 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計の測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1）高速液体クロマトグラフ:

① カラム: オクタデシル基を化学結合したシリカゲルカラム(内径 2 mm～3 mm、 長さ 50 mm～150 mm、粒径 1.6 μm～2.2 μm)

② 流量: 0.2 mL/min～0.5 mL/min

③ 溶離液: A: ぎ酸(1+1000)　B: メタノール

④ グラジエント: 0 min (5 %B)→5 min (60 %B)→6 min (95 %B)→7 min (5 %B)

⑤ カラム恒温槽: 40 ℃

⑥ 注入量: 5 μL

2）質量分析計:

① イオン化法: エレクトロスプレーイオン化(ESI)法

② モード: ポジティブ

③ モニターイオン: 表 1 のとおり

表1 各農薬のモニターイオン

農薬名	質量イオン比(*m*/*z*)		
	プレカーサーイオン	プロダクトイオン(定量用)	プロダクトイオン(確認用)
クロピラリド	192	146	110
アミノピラミド	207	161	189
ピロラム	241	195	223

b）検量線の作成

1) 各検量線用混合標準液 5 μL を LC-MS/MS に注入し、クロピラリド、アミノピラリド及びピクロラムの定量用イオン(*m*/*z*)及び確認用イオン(*m*/*z*)のクロマトグラムを記録し、それぞれのピーク面積を求める。

2) クロピラリド、アミノピラリド及びピクロラムの定量用イオン(*m*/*z*)と確認用イオン(*m*/*z*)のピーク面積比又は高さ比を算出する。

3) 各検量線用混合標準液の各農薬濃度と定量用イオン(*m*/*z*)のピーク面積との検量線を作成する。

c）試料の測定

1) 試料溶液を 5 μL を **b**)**2**)～**3**)と同様に操作する[11]。

2) 検量線から測定対象物質量を求め、分析試料中の測定対象物質濃度を算出する。

注(11) 試料溶液の定量用イオン(*m*/*z*)と確認用イオン(*m*/*z*)のピーク面積比又は高さ比が、標準液のピーク面積比又は高さ比に対して±30 %程度の範囲内であることを確認する。なお、ピーク面積比又は高さ比は濃度によって異なることがある。

備考 6. 牛ふん堆肥(2 種類)、牛ふん含有汚泥発酵肥料(2 種類)及び豚ぷん含有汚泥発酵肥料(1 種類)を用いたクロピラリド、アミノピラリド及びピクロラムの添加回収試験の結果は、1000 μg/kg 、400 μg/kg 及び 40 μg/kg の添加レベルで平均回収率が 78.1 %～90.0 %、81.0 %～117.6 %及び 71.2 %～101.3 %であった。

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、この試験法のクロピラリド、アミノピラリド及びピクロラムの定量下限は各 10 μg/kg 程度と推定された。

表2　クロピラリド及びその関連物質試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

農薬名	試料名	試験室数[1)]	平均値[2)] (μg/kg)	s_r[3)] (μg/kg)	RSD_r[4)] (%)	s_R[5)] (μg/kg)	RSD_R[6)] (%)
クロピラリド	堆肥1	10(0)	128	6	4.5	21	16.4
	堆肥2	10(0)	835	41	4.9	100	11.9
	汚泥発酵肥料1	9(1)	16.2	1.7	10.6	5.2	31.8
	汚泥発酵肥料2	10(0)	89.6	11.3	12.6	11.3	12.6
	汚泥発酵肥料3	10(0)	339	28	8.3	28	8.3
アミノピラリド	堆肥1	8(2)	324	15	4.5	39	12.0
	堆肥2	8(2)	21.2	5.2	24.7	6.4	30.3
	汚泥発酵肥料1	7(2)	5.4	1.4	26.2	2.2	41.2
	汚泥発酵肥料2	10(0)	701	146	20.8	263	37.6
	汚泥発酵肥料3	9(1)	59.5	8.9	15.0	16.6	28.0
ピクロラム	堆肥1	10(0)	840	50	5.9	175	20.8
	堆肥2	9(1)	37.7	3.5	9.4	10.3	27.3
	汚泥発酵肥料1	9(1)	90.2	11.1	12.3	30.3	33.5
	汚泥発酵肥料2	8(2)	341	19	5.6	67	19.8
	汚泥発酵肥料3	8(2)	182	16	8.6	56	31.0

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

参考文献

1） 八木寿治, 関根優子, 白井裕治: 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計（LC/MS/MS）によるたい肥及び汚泥肥料中のクロピラリド測定, 肥料研究報告, **3**, 51~59 (2010)

2） 顯谷久典, 八木寿治, 橋本良美, 白井裕治: 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計（LC-MS/MS）による堆肥及び汚泥肥料中のクロピラリド, アミノピラミド及びピクロラム測定, 肥料研究報告, **7**, 1~9 (2014)

3） 小塚健志, 大島舞弓, 橋本良美, 田丸直子, 白井裕治: 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計（LC-MS/MS）法による堆肥及び汚泥発酵肥料中のクロピラリド及びその関連物質の測定　－共同試験成績－, 肥料研究報告, **10**, 61~71 (2017)

(5) クロピラリド及びその関連物質試験法フローシート 堆肥及び汚泥発酵肥料中のクロピラリド及びその関連物質の試験法のフローシートを次に示す。

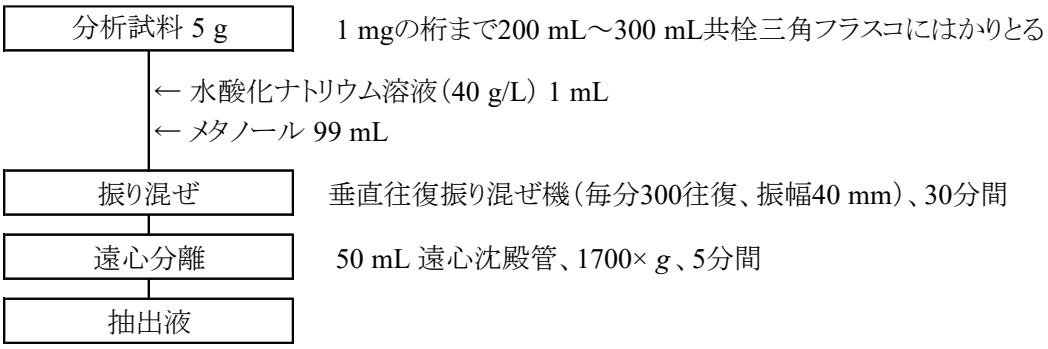


図1　堆肥及び汚泥発酵肥料中のクロピラリド及びその関連物質の試験法フローシート
(抽出操作)

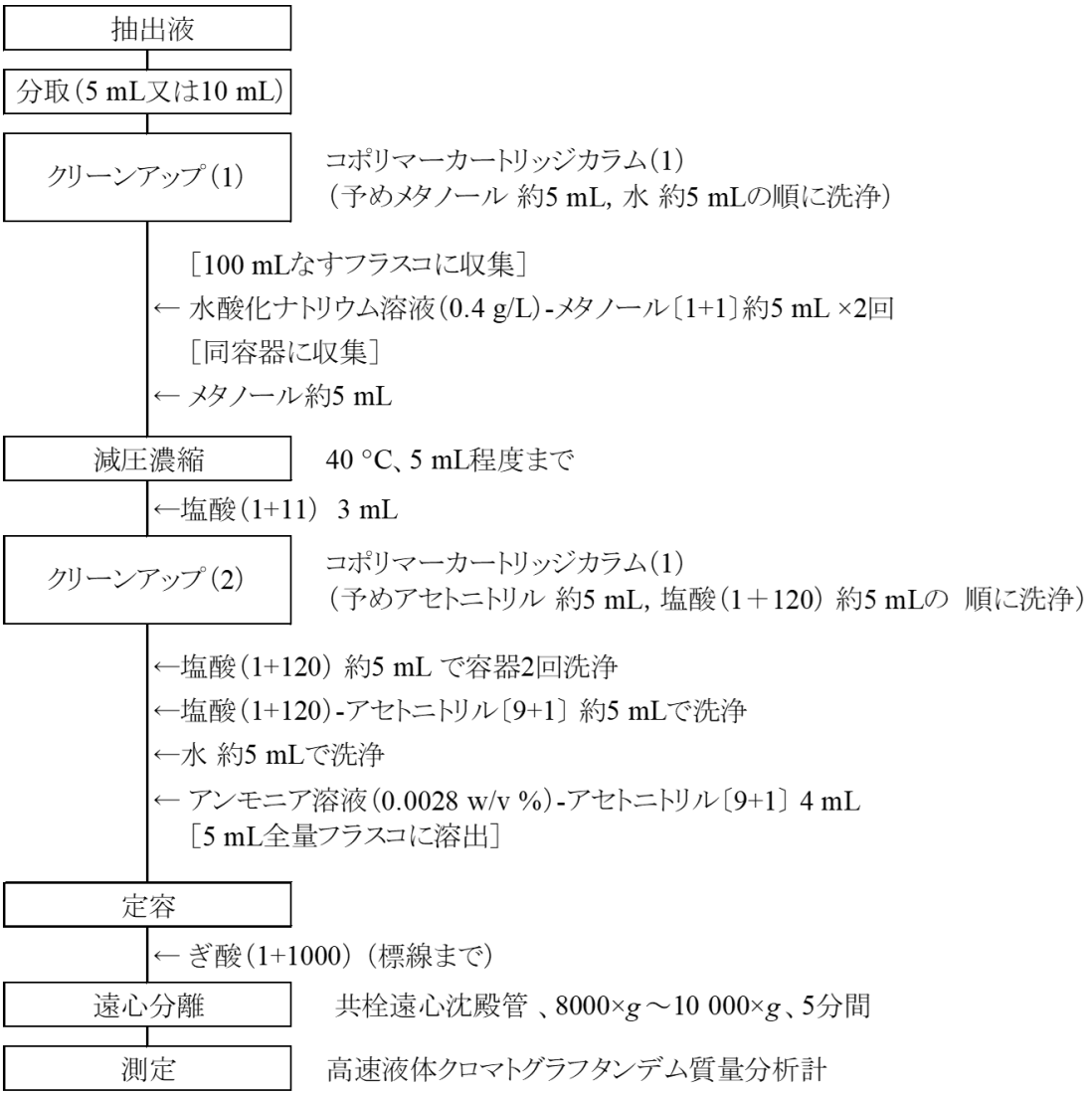
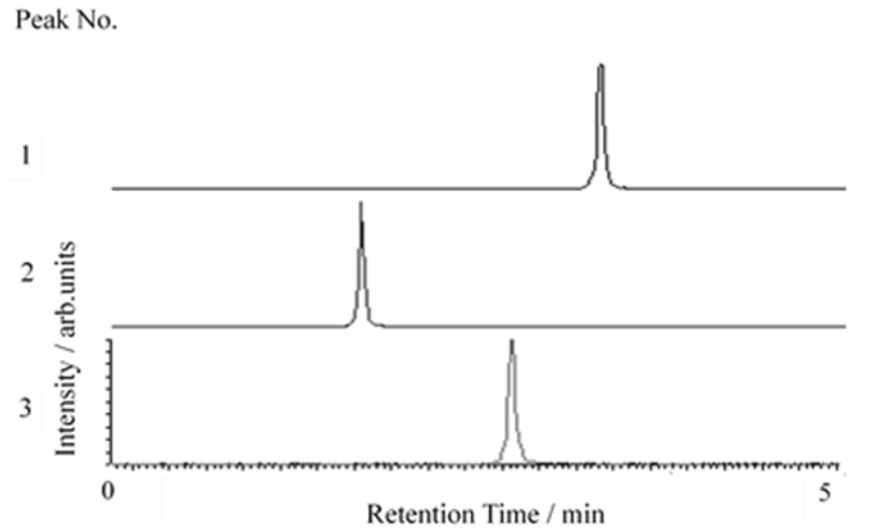


図2　堆肥及び汚泥発酵肥料中のクロピラリド及びその関連物質の試験法フローシート
(クリーンアップ(1)、クリーンアップ(2)及び測定操作)

参考 検量線用混合標準液及び試料溶液（牛ふん堆肥）の選択反応検出クロマトグラム例を次に示す。



Peak No.1: ピクロラム
No.2: アミノピラリド
No.3: クロピラリド

参考図　各農薬の SRM クロマトグラム
混合標準液（各農薬として 200 pg 相当量）

LC-MS/MS の測定条件

カラム： ACQUITY UPLC HSS C18（内径 2.1 mm、長さ 100 mm、粒径 1.8 μm）
流量： 0.4 mL/min
キャピラリー電圧： 1.0 kV
イオン源温度： 120 °C
デソルベーション温度： 400 °C
コーン電圧： 参考表のとおり
コリジョンエネルギー： 参考表のとおり
その他の条件は（**4.4**）**a**）LC-MS/MS の測定条件の例示のとおり

参考表　質量分析計のパラメーター

農薬名		質量電荷比 (m/z)		コーン電圧	コリジョンエネルギー
		プレカーサーイオン	プロダクトイオン	(V)	(eV)
クロピラリド	測定用	192	146	20	20
	確認用	192	110	20	30
アミノピラミド	測定用	207	161	22	22
	確認用	207	189	22	16
ピロラム	測定用	241	195	28	22
	確認用	241	223	28	16

8.2 クロピラリド及びその関連物質

8.2.b 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法（微量クロピラリド分析法（1））

（1） 概要

この試験法は堆肥および汚泥発酵肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 8.2.b-2018 又は CLP.b-1 とする。

堆肥および汚泥発酵肥料中のクロピラリドをアルカリ性下でメタノール抽出し、酸性とアルカリ性で溶出挙動が変わることを利用して、クリーンアップカートリッジ及びジクロロメタンを用いて精製後、高速液体クロマトグラフ質量分析計（LC-MS/MS）を用いて測定し、分析試料中のクロピラリドを求める。なお、この試験法の性能は**備考 10** に示す。

備考 1. クロピラリドの構造式は図 1 のとおりである。

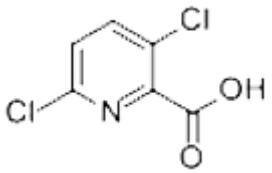


図 1 クロピラリドの構造式

（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。ただし、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計に導入する溶離液については A4 の水を使用する。

b） アセトニトリル： JIS K 8039 に規定する残留農薬・PCB 試験用（濃縮 300 以上）又は同等の品質の試薬。

c） メタノール： 残留農薬・PCB 試験用（濃縮 300 以上）又は同等の品質の試薬。

d） メタノール： 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計の溶離液に使用するメタノールは LC-MS 用又は同等の品質の試薬。

e） 水酸化ナトリウム： JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

f） 塩酸： JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

g） アンモニア水： JIS K 8085 に規定する 28 %（質量分率）の特級試薬又は同等の品質のもの。

h） ぎ酸： JIS K 8264 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

i） ぎ酸： 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計の溶離液に使用するぎ酸は LC-MS 用又は同等の品質の試薬。

j） ジクロロメタン： JIS K 8117 に規定する残留農薬・PCB 試験用（濃縮 300 以上）又は同等の品質の試薬。

k） 硫酸： JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

l） アセトン： JIS K 8040 に規定する残留農薬・PCB 試験用（濃縮 300 以上）又は同等の品質の試薬。

m） アンモニア溶液（0.0028 %（質量分率））(1)： アンモニア水 0.1 mL を水 1000 mL に加える。

n） クロピラリド標準液（100 µg/mL）(1)： クロピラリド［$C_6H_3C_{12}NO_2$］(2)約 0.01 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量のアセトニトリルで溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで同溶媒を加える。

o） クロピラリド標準液（100 ng/mL）(1)： クロピラリド標準液（100 µg/mL）の一定量をぎ酸（1+1000）で希釈し、

クロピラリド標準液（100 ng/mL）を調製する。

p） 検量線用クロピラリド標準液（5 ng/mL～50 ng/mL）(1)： 使用時にクロピラリド標準液（100 ng/mL）の 2.5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までぎ酸（1+1000）を加える。

q） 検量線用クロピラリド標準液（0.5 ng/mL～5 ng/mL）(1)： 使用時に検量線用クロピラリド標準液（10 ng/mL）の 2.5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までぎ酸（1+1000）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） 標準試薬が市販されている。

備考 2. クロピラリドの標準試薬は富士フイルム和光純薬、関東化学及び林純薬工業より販売されている。

（3） 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a） 高速液体クロマトグラフ質量分析計： JIS K 0136 に規定する高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計で次の要件を満たすもの。

1） 高速液体クロマトグラフ：

① カラム槽： カラム槽温度を 30 ℃～45 ℃ で調節できるもの。

② カラム： 内径 2 mm～3 mm、長さ 50 mm～150 mm、粒径 1.6 μm～2.2 μm のステンレス鋼のカラム管にオクタデシル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。質量分析計仕様のもの。

2） 質量分析計：

① イオン化法： エレクトロスプレーイオン化（ESI）法

② イオン検出方式： 選択反応検出法

b） 垂直往復振り混ぜ機： 100 mL ねじ口遠心沈殿管を毎分 300 往復（振幅 40 mm）で垂直往復振り混ぜできるもの。

c） マニホールド

d） 遠心分離機： 700×*g*～2000×*g* で遠心分離可能なもの。

e） 高速遠心分離機： 8000×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

f） 濃縮器： 40 ℃±2 ℃ に調節できるエバポレーター

g） コポリマーカートリッジカラム： ジビニルベンゼン-N-ビニルピロリドン共重合体ミニカラム（200 mg 又は 335 mg）

h） ろ過器： 減圧ろ過用漏斗（適合ろ紙径 60 mm）。

i） カラス繊維ろ紙： ガラス繊維製（ろ紙径 60 mm）で粒子径 0.8μm を保持できるもの。

j） 試験管ミキサー： ボルテックスミキサー

備考 3. カラムは ACQUITY UPLC HSS C18 等の名称で市販されている。

備考 4. コポリマーカートリッジは Oasis HLB 6cc（200 mg）、Oasis PRiME HLB Plus Short Cartridge（225 mg）等の名称で市販されている。

備考 5. 減圧ろ過用漏斗は桐山ロート SB-60、桐山ロート SU-60 等の名称で市販されている。

備考 6. ガラス繊維ろ紙はクラスファイバーろ紙 GFP-60 等の名称で市販されている。

（4） 試験操作

(**4.1**) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、100 mL ねじ口遠心沈殿管[3][4]に入れる。

b) 水酸化ナトリウム溶液(40 g/L)－メタノール〔1+99〕50 mL を加え、毎分 300 往復(振幅 40 mm)で約 30 分間振り混ぜる。

c) 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し[5]、上澄み液を 100 mL 三角フラスコにとる。

d) 水酸化ナトリウム溶液(40 g/L)－メタノール〔1+99〕40 mL を残留物に加え、毎分 300 往復(振幅 40 mm)でで約 30 分間振り混ぜる。

e) 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離する[5]。

f) 100 mL 太首全量フラスコを受器[6]とし、**c**)及び **e**)の上澄み液をカラス繊維ろ紙を乗せたろ過器で減圧ろ過する。

g) 容器及び残留物を少量の水酸化ナトリウム溶液(40 g/L)－メタノール〔1+99〕で数回洗浄し、洗液を先のろ過器に入れて減圧ろ過する。

h) 標線まで水酸化ナトリウム溶液(40 g/L)－メタノール〔1+99〕を加えて抽出液とする。

注(**3**) 抽出操作に用いる容器はガラス製又はポリプロピレン製で振り混ぜ機及び遠心分離機での操作を行えるもの。

(**4**) 100 mL～200 mL 共栓又はねじ口三角フラスコを用いることもできるが、この場合 **c**)及び **e**)の操作の前に懸濁液を 50 mL 共栓又はねじ口遠心沈殿管に 50 mL 程度移し入れる操作を行う。

(**5**) 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×g 程度となる。

(**6**) 三角フラスコ等を用いることもできるが、この場合 **h**)の操作の前にろ液を 100 mL 全量フラスコに移し入れる操作を行う。

備考 7. 目開き 500 μm のふるいを通過するまで粉砕して分析用試料を調製する。

(**4.2**) **クリーンアップ(1)**[7] クリーンアップ(1)は、次のとおり行う。

a) カートリッジカラムを予めメタノール約 5 mL 及び水約 5 mL で洗浄する。

b) 100 mL なすフラスコ[8]をカートリッジカラムの下に置き、抽出液 10 mL[9]をカートリッジカラムに入れ、液面が充てん剤の上端に達するまで流出させる。

c) 水酸化ナトリウム溶液(0.4 g/L)－メタノール〔1+1〕約 5 mL を 2 回カートリッジカラムに加え、同様に流出させる。

d) メタノール 5 mL を加える。

注(**7**) (**4.2**)及び(**4.3**)の操作は、必要に応じて減圧装置を用いる。

(**8**) 多検体の分析試料を前処理する場合は、液量 20 mL の溶液を入れることのできる自立形の容器を用いてもよい。この場合は、**d**)の操作に換えて、流出液を 100 mL なす形フラスコに入れ、容器をメタノール 2.5 mL で 2 回洗浄し、洗浄液を先の流出液に加える。

(**9**) Oasis HLB 6cc(200 mg)を用いた場合、抽出液 5 mL を 2 回負荷する。

(**4.3**) **クリーンアップ(2)**[7] クリーンアップ(2)は、次のとおり行う。

a) 新たなカートリッジカラムを予めアセトニトリル約 5 mL 及び塩酸(1+120)約 5 mL で洗浄する。

b） （**4.2**）**d**）の流出液を 40 °C 以下の水浴上で 5 mL 以下まで減圧濃縮する。

c） 塩酸（1+11）3 mL を加え、カートリッジカラムに入れ、液面が充てん剤の上端に達するまで流出させる。

d） なす形フラスコを塩酸（1+120）約 5 mL で 2 回洗浄し、洗液を順次カートリッジカラムに加えて流出させる。

e） 次に、塩酸（1+120）－アセトニトリル〔9+1〕約 5 mL 及び水約 5 mL を順次カートリッジカラム加えて流出させる。

f） 10 mL ねじ口円錐型遠心沈殿管(10)をカートリッジカラムの下に置き、アンモニア溶液（0.0028 %（質量分率））－アセトニトリル〔9+1〕4 mL をカートリッジカラムに加えてクロピラリドを溶出させる。

注（**10**） 底から 2 mL 以下の部分が円錐の形状のもの

（**4.4**） **クリーンアップ（3）** クリーンアップ（3）は、次のとおり行う。

a） （**4.3**）**f**）の溶出液に水酸化ナトリウム（40 g/L）0.1 mL を加え、試験管ミキサーで振り混ぜる。

b） ジクロロメタン 2 mL を加え、試験管ミキサーで 30 秒間振り混ぜる。

c） 遠心力約 740×*g* で約 3 分間遠心分離し(11)、下層をパスツールピペット(12)又はシリンジで除く。

d） **b**）～**c**）の操作を更に 1 回繰返す。

e） 硫酸（1+2）0.15 mL を加え、試験管ミキサーで振り混ぜる。

f） ジクロロメタン 2 mL を加え、試験管ミキサーで 30 秒間振り混ぜる(13)。

g） 遠心力約 740×*g* で約 5 分間遠心分離し(11)、下層をパスツールピペット(14)又はシリンジで 50 mL なす形フラスコに入れる。

h） **f**）～**g**）の操作を更に 2 回繰返す。ただし、下層は同じなす形フラスコに加える。

i） アセトン 5 mL を加える。

j） 40 °C 以下の水浴上でほとんど乾固するまで減圧濃縮し、窒素ガスを送って乾固させる。

k） ぎ酸（1+1000）を 1 mL を加え、1.5 mL 共栓遠心沈殿管(15)に移し入れる。

l） 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し(16)、上澄み液を試料溶液とする(17)。

注（**11**） 回転半径 16.5 cm 及び回転数 2000 rpm で遠心力 740×*g* 程度となる。なお、使用する 10 mL ねじ口円錐底遠心沈殿管の遠心力の許容範囲を確認すること。

（**12**） パスツールピペットを使用する場合は、**c**）～**d**）の一連操作を同じパスツールピペットを使用する。

（**13**） ジクロロメタンをよく分散させる。ジクロロメタン層が固まった状態での振り混ぜ操作ではクロピラリドの抽出効率が低下して、測定値に影響する。

（**14**） パスツールピペットを使用する場合は、**g**）～**h**）の一連操作を同じパスツールピペットを使用する。なお、**注**（**12**）で使用したパスツールピペットは使用しない。

（**15**） ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

（**16**） 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8100×*g*～10 000×*g* 程度となる。

（**17**） 試料溶液中のクロピラリド濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、試料溶液の一定量をぎ酸（1+1000）で希釈する。

備考 8. （**4.4**）**k**）～**l**）の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 μm 以下）でろ過、または、遠心式フィルターユニット（Ultrafree-MC PVDF membrane（0.22 μm）等）を用いて遠心ろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

備考 9. 定量下限を確保するために更に濃縮が必要な場合は、**j**)の操作の濃縮物をアセトンで加えて溶かし、同溶媒で窒素濃縮管に移し入れ、窒素を送って乾固させ、ぎ酸(1+1000)を 0.2 mL を加え、遠心式フィルターユニット(Ultrafree-MC PVDF membrane(0.22 μm)等)を用いて遠心ろ過してろ液を試料溶液とする。この場合、**i**)の操作は行わない。

(**4.5**) **測定** 測定は、JIS K 0136 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフ質量分析計の操作方法による。

a) **高速液体クロマトグラフ質量分析計の測定条件** 高速液体クロマトグラフ質量分析計の測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1) **高速液体クロマトグラフ**:

① カラム: オクタデシル基を化学結合したシリカゲルカラム(内径 2 mm～3 mm、長さ 50 mm～150 mm、粒径 1.6 μm～2.2 μm)

② 流量: 0.2 mL/min～0.5 mL/min

③ 溶離液: A: ぎ酸(1+1000)　B: メタノール

④ グラジエント: 0 min (5 %B)→5 min (60 %B)→6 min (95 %B)→7 min (5 %B)

⑤ カラム恒温槽: 40 °C

⑥ 注入量: 5 μL

2) **質量分析計**:

① イオン化法: エレクトロスプレーイオン化(ESI)法

② モード: ポジティブ

③ モニターイオン: プリカーサーイオン *m*/*z* 192

プロダクトイオン 定量用 *m*/*z* 146、確認用 *m*/*z* 110

b) **検量線の作成**

1) 各検量線用クロピラリド標準液 5 μL を高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計に注入し、クロピラリドの定量用イオン(*m*/*z*)及び確認用イオン(*m*/*z*)のクロマトグラムを記録し、それぞれのピーク面積を求める。

2) クロピラリドの定量用イオン(*m*/*z*)と確認用イオン(*m*/*z*)のピーク面積比又は高さ比を算出する。

3) 各検量線用混合標準液の各農薬濃度と定量用イオン(*m*/*z*)のピーク面積の検量線を作成する。

c) **試料の測定**

1) 試料溶液を 5 μL を **b**)**2**)～**3**)と同様に操作する[18]。

2) 検量線からクロピラリド量を求め、分析試料中のクロピラリド濃度を算出する。

注(**18**) 標準液のピーク面積比又は高さ比に対して±30 %程度の範囲内であることを確認する。なお、ピーク面積比又は高さ比は濃度によって異なることがある。

備考 10. 牛ふん堆肥(1 種類)、を用いたクロピラリドの添加回収試験の結果は、50 μg/kg、10 μg/kg 及び 2 μg/kg の添加レベルで平均回収率が 78.9 %、78.3 %及び 71.5 %であった。また、豚ぷん堆肥(1 種類)、鶏ふん堆肥(1 種類)及び汚泥発酵肥料(1 種類)を用いたクロピラリドの添加回収試験の結果は、200 μg/kg、2 μg/kg 及び 80 μg/kg の添加レベルで平均回収率が 88.6 %、81.2 %及び 94.2 %であった。

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 1 に示す。

なお、この試験法のクロピラリドの定量下限は 2 μg/kg 程度と推定された。

表1　クロピラリド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)] (μg/kg)	s_r[3)] (μg/kg)	RSD_r[4)] (%)	s_R[5)] (μg/kg)	RSD_R[6)] (%)
牛ふん堆肥1	10(0)	128	10	7.9	15	11.4
牛ふん堆肥2	10(0)	2.28	0.35	15.3	0.40	17.6
豚ぷん堆肥	9(1)	22.5	2.3	10.3	3.4	15.3
鶏ふん堆肥	9(1)	1.20	0.06	5.0	0.14	12.0
汚泥発酵肥料	9(1)	48.1	1.2	2.5	5.6	11.6

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

参考文献

1） 国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構農業環境変動研究センター： 牛ふん堆肥中クロピラリドの高感度分析法（参考法）
< http://www.naro.affrc.go.jp/publicity_report/pub2016_or_later/pamphlet/tech-pamph/078229.html>

2） 伊藤浩平, 小塚健志, 青山恵介, 白井裕治： 液体クロマトグラフタンデム質量分析（LC-MS/MS）法による堆肥等中のクロピラリドの測定　－微量試験法の適用範囲拡大－, 肥料研究報告, **11**, 63~74 (2018)

3） 伊藤浩平, 小塚健志, 秋元里乃, 坂井田里子, 大島舞弓, 中村信仁, 白井裕治： 液体クロマトグラフタンデム質量分析（LC-MS/MS）法による堆肥等中のクロピラリドの測定　－微量試験法の共同試験成績－, 肥料研究報告, **11**, 75~85 (2018)

(5) クロピラリド試験法フローシート 堆肥中のクロピラリドの試験法のフローシートを次に示す。

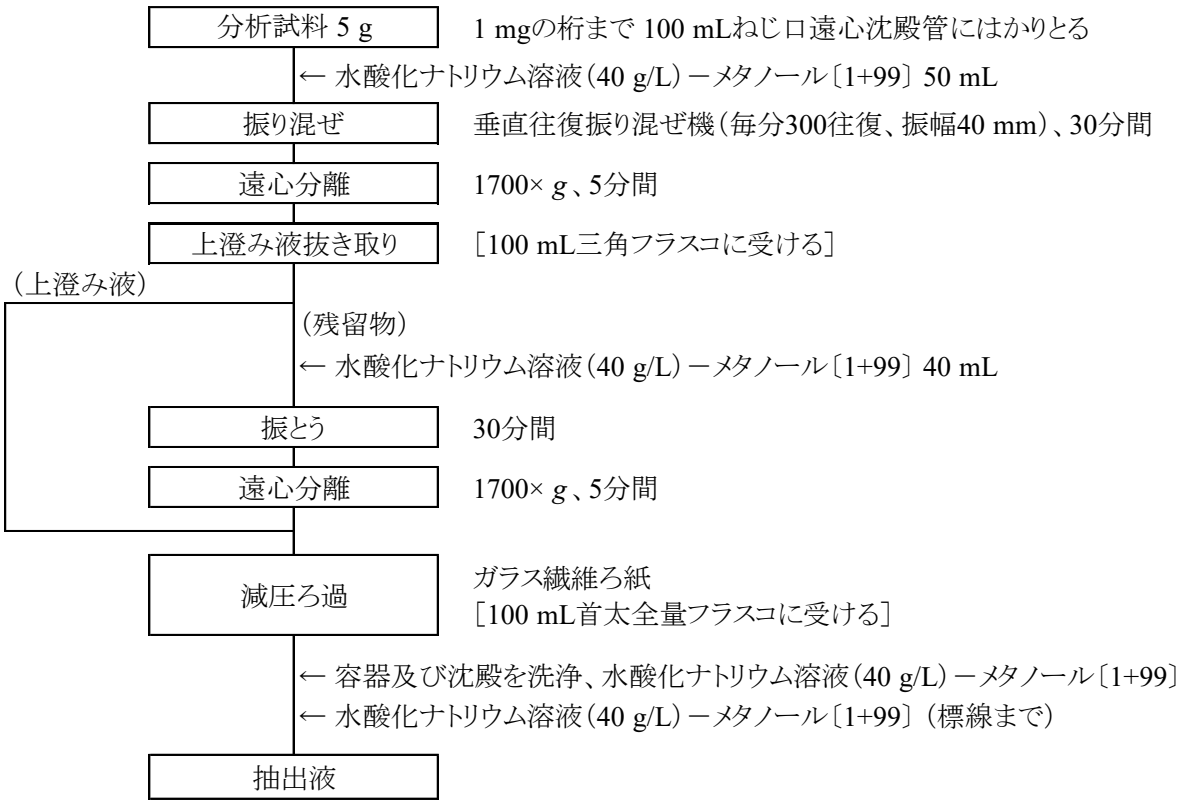


図1　堆肥及び汚泥発酵肥料中のクロピラリド試験法フローシート（抽出操作）

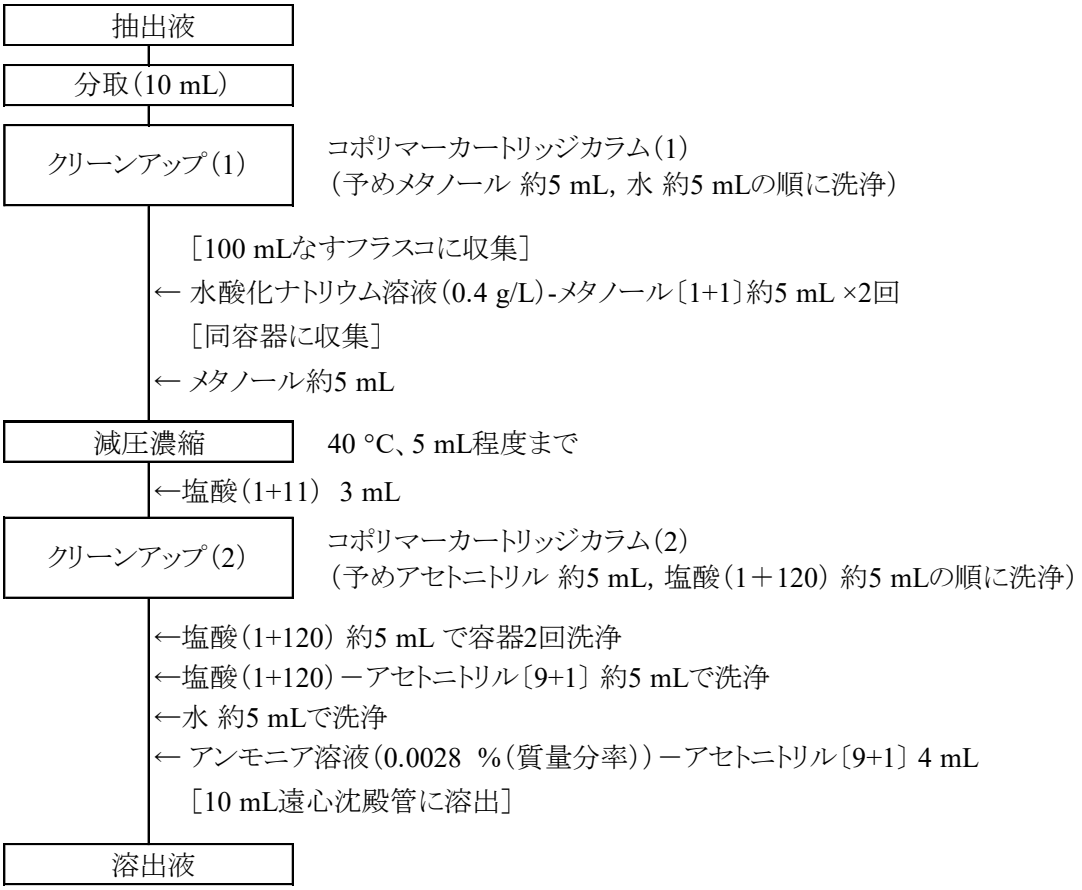


図2　堆肥及び汚泥発酵肥料中のクロピラリド試験法フローシート
（クリーンアップ（1）及びクリーンアップ（2）操作）

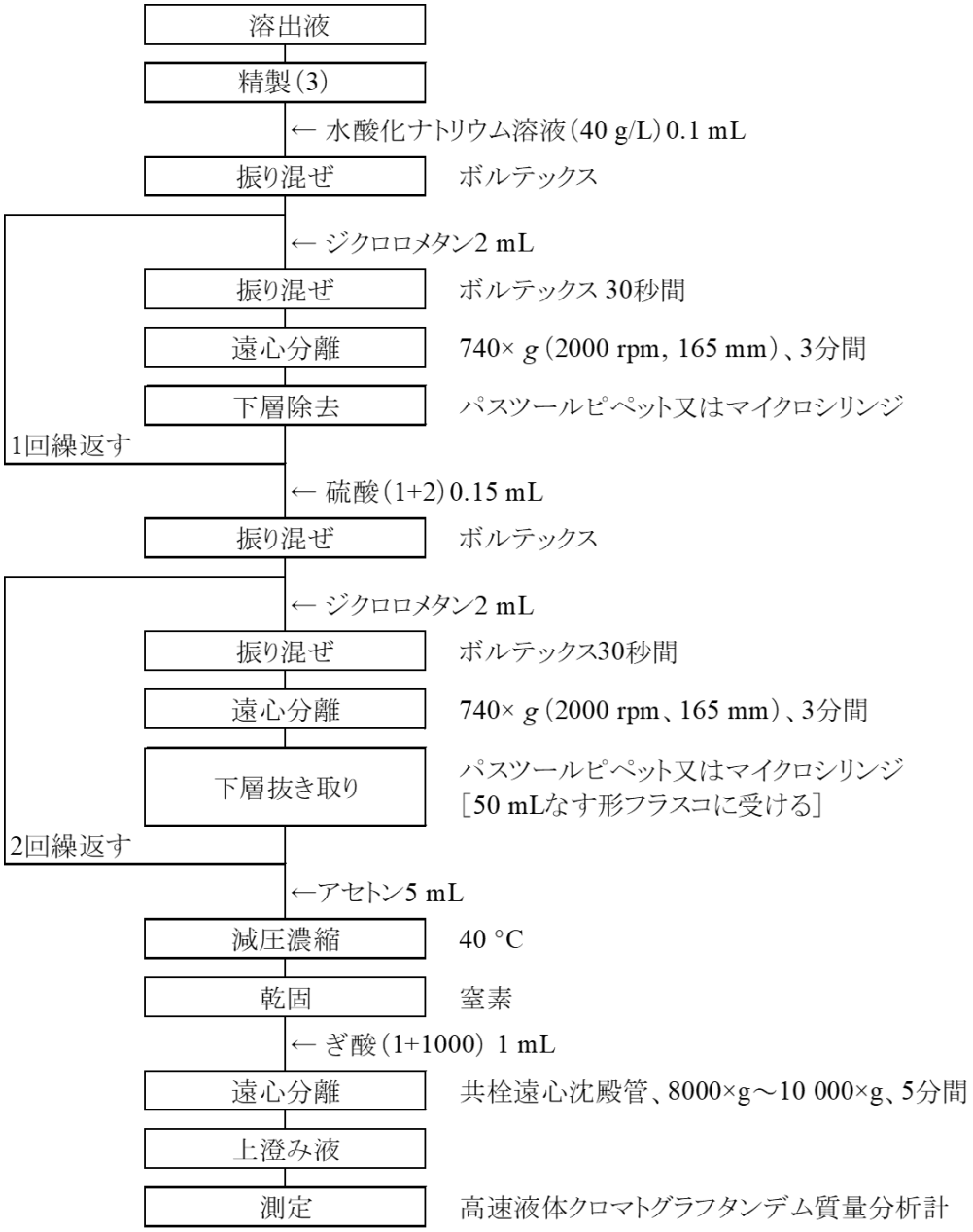
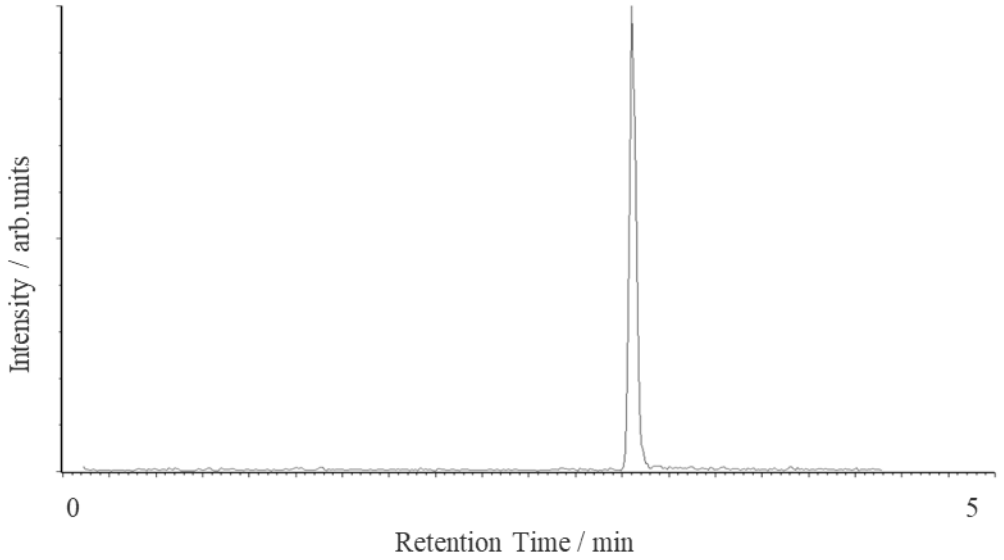


図3　堆肥及び汚泥発酵肥料中のクロピラリド試験法フローシート
(クリーンアップ(3)及び測定操作)

参考 （検量線用クロピラリド標準液）の選択反応検出クロマトグラム例を次に示す。



参考図　クロピラリドの SRM クロマトグラム
クロピラリド標準液（クロピラリドとして 100 pg 相当量）

LC-MS/MS の測定条件

カラム：　ACQUITY　UPLC　HSS　C18（内径 2.1 mm、長さ 100 mm、粒径 1.8 µm）
流量：　0.4 mL/min
キャピラリー電圧：　1.0 kV
イオン源温度：　120 °C
デソルベーション温度：　400 °C
コーン電圧：　20 V
コリジョンエネルギー：　定量用　20 eV、確認用　30 eV
その他の条件は（**4.4**）**a**）LC-MS/MS の測定条件の例示のとおり

8.2 クロピラリド及びその関連物質

8.2.c 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法（微量クロピラリド分析法（2））

（1） 概要

堆肥及び汚泥発酵肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 8.2.c-2021 又は CLP.c-2 とする。

堆肥及び汚泥発酵肥料中のクロピラリドをアルカリ性下でメタノール抽出し、酸性とアルカリ性で溶出挙動が変わることを利用して、2 種類のクリーンアップカートリッジを用いて精製後、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計（LC-MS/MS）を用いて測定し、分析試料中のクロピラリドを求める。なお、この試験法の性能は**備考 9** に示す。

備考 1. クロピラリドの構造式は図 1 のとおりである。

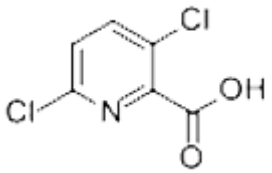


図 1 クロピラリドの構造式

（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。ただし、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計に導入する溶離液については A4 の水を使用する。

b） アセトニトリル： JIS K 8039 に規定する残留農薬・PCB 試験用（濃縮 300 以上）又は同等の品質の試薬。

c） メタノール： 残留農薬・PCB 試験用（濃縮 300 以上）又は同等の品質の試薬。ただし、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計の溶離液には LC-MS 用又は同等の品質のものを使用する。

d） 水酸化ナトリウム： JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

e） 塩酸： JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

f） アンモニア水： JIS K 8085 に規定する 28 %（質量分率）の特級試薬又は同等の品質のもの。

g） ぎ酸： JIS K 8264 に規定する特級又は同等の品質の試薬。ただし、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計の溶離液には LC-MS 用又は同等の品質のものを使用する。

h） アンモニア溶液（0.0028 %（質量分率））(1)： アンモニア水 0.1 mL を水 1000 mL に加える。

i） クロピラリド標準液（100 μg/mL）(1)： クロピラリド［$C_6H_3Cl_2NO_2$］(2) 約 0.01 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量のアセトニトリルで溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで同溶媒を加える。

j） クロピラリド標準液（100 ng/mL）(1)： クロピラリド標準液（100 μg/mL）の一定量をぎ酸（1+1000）で希釈し、クロピラリド標準液（100 ng/mL）を調製する。

k） 検量線用クロピラリド標準液（5 ng/mL～50 ng/mL）(1)： 使用時にクロピラリド標準液（100 ng/mL）の 2.5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までぎ酸（1+1000）を加える。

l） 検量線用クロピラリド標準液（0.5 ng/mL～5 ng/mL）(1)： 使用時に検量線用クロピラリド標準液（10 ng/mL）の 2.5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までぎ酸（1+1000）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**） 標準試薬が市販されている。

備考 2. クロピラリドの標準試薬は富士フイルム和光純薬、関東化学及び林純薬工業より販売されている。

（**3**） **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a） **高速液体クロマトグラフ質量分析計**： JIS K 0136 に規定する高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計で次の要件を満たすもの。

1） **高速液体クロマトグラフ**：

① カラム槽： カラム槽温度を 30 ℃～45 ℃ で調節できるもの。

② カラム： 内径 2 mm～3 mm、長さ 50 mm～150 mm、粒径 1.6 μm～2.2 μm のステンレス鋼のカラム管にオクタデシル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。質量分析計仕様のもの。

2） **質量分析計**：

① イオン化法： エレクトロスプレーイオン化（ESI）法

② イオン検出方式： 選択反応検出法

b） **垂直往復振り混ぜ機**： 50 mL ねじ口遠心沈殿管を毎分 300 往復（振幅 40 mm）で垂直往復振り混ぜできるもの。

c） **マニホールド**

d） **遠心分離機**： 700×*g*～2000×*g* で遠心分離可能なもの。

e） **高速遠心分離機**： 8000×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

f） **濃縮器**： 40 ℃±2 ℃ に調節できるエバポレーター

g） **コポリマーカートリッジカラム**： ジビニルベンゼン-N-ビニルピロリドン共重合体 500 mg を注射筒 12 mL に充てんしたもの又は N 含有ビニルポリマー含有スチレンジビニルベンゼン複合ポリマー500 mg を注射筒 20 mL に充てんしたもの。

h） **ジルコニアコートシリカゲルカートリッジカラム**： ジルコニア基を被覆したシリカゲル 500 mg 注射筒 6 mL に充てんしたもの。

備考 3. カラムは ACQUITY UPLC HSS C18、ACQUITY UPLC HSS C18、ACQUITY UPLC HSS T3、InertSustain AQ-C18、Shim-pack Scepter C18-120、C18U 2B、ZORBAX Eclipse Plus C18 等の名称で市販されている。

備考 4. コポリマーカートリッジカラムは Oasis HLB 12 cc（500 mg）、InertSep HLB FF 500 mg/20 mL 等の名称で市販されている。

備考 5. ジルコニアコートシリカゲルカートリッジカラムは HybrideSPE®-Phospholipid（500 mg）等の名称で市販されている。

（**4**） **試験操作**

（**4.1**） **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 2 g を 1 mg の桁まではかりとり、50 mL ねじ口遠心沈殿管(3)に入れる。

b） 水酸化ナトリウム溶液（40 g/L）－メタノール〔1+99〕25 mL を加え、毎分 300 往復（振幅 40 mm）で約 30 分

間振り混ぜる。

c） 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(4)、上澄み液を 200 mL なす形フラスコに移す(5)。

d） 水酸化ナトリウム溶液（40 g/L）－メタノール〔1+99〕10 mL を残留物に加え、振り混ぜる。

e） 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(4)、上澄み液を **c**）の上澄み液に加える(5)。

f） **d**）～**e**）の操作を更に 2 回実施し、なす形フラスコの接続部に付着した溶液をメタノールで洗い入れ、抽出液とする。

注（**3**） 抽出操作に用いる容器はガラス製又はポリプロピレン製で振り混ぜ機及び遠心分離機での操作を行えるもの。

（**4**） 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

（**5**） デカンテーションで移す。

備考 6. 目開き 500 μm のふるいを通過するまで粉砕して分析用試料を調製する。

備考 7. （**4.2**）の操作においてコポリマーカートリッジカラムが詰まる要因を軽減するため、**c**）及び **e**）の遠心分離操作の前に、ねじ口遠心沈殿管を回転させて壁に付いた試料を落とし、上澄み液を移す又は加える操作で固形分をできるだけ入れないようにする。

（**4.2**） **クリーンアップ（1）**(6)　クリーンアップ（1）は、次のとおり行う。

a） コポリマーカートリッジカラムを予めアセトニトリル約 5 mL 及び塩酸（1+120）約 5 mL で洗浄する。

b） 抽出液を 40 °C 以下の水浴上で 3 mL 以下まで減圧濃縮する。

c） 塩酸（1+11）3 mL を加え、10 mL 共栓遠心沈殿管(7)（以下、10 mL 遠心沈殿管）に移し入れる(8)。

d） 遠心力約 740×*g* で約 5 分間遠心分離する(9)。

e） 上澄み液をカートリッジカラムに負荷(8)し、液面が充てん剤の上端に達するまで流出させる。

f） なす形フラスコを塩酸（1+120）約 5 mL で洗浄し、洗液を先の 10 mL 遠心沈殿管に移し入れる(8) (10)。

g） 遠心力約 740×*g* で約 5 分間遠心分離する(9)。

h） 上澄み液及び洗液を順次カートリッジカラムに加えて流出させる。

i） f）～h）の操作を更に 1 回実施する。

j） 次に、塩酸（1+120）－アセトニトリル〔9+1〕約 10 mL 及び水約 5 mL を順次カートリッジカラム加えて流出させる。

k） 10 mL 共栓試験管をカートリッジカラムの下に置き、アンモニア溶液（0.0028 %（質量分率））－アセトニトリル〔9+1〕8 mL をカートリッジカラムに加えてクロピラリドを溶出させる。

l） ぎ酸（1+1000）2 mL を溶出液に加え、混合する。

注（**6**） （**4.2**）及び（**4.3**）は必要に応じて減圧装置を用いるか、又は加圧する。

（**7**） ねじ口遠心沈殿管を用いてもよい。

（**8**） 使用したパスツールピペット等は、一連の操作で同じものを使用する。

（**9**） 回転半径 16.5 cm 及び回転数 2000 rpm で遠心力 740×*g* 程度となる。なお、使用する 10 mL 遠心沈殿管の遠心力の許容範囲を確認すること。

（**10**） コポリマーカートリッジカラムが詰まる要因を軽減するため、遠心分離で生じた沈殿物をできるだけ崩さないようにする。

(**4.3**) **クリーンアップ(2)**[5]　クリーンアップ(2)は、次のとおり行う。

a) ジルコニアコートシリカゲルカートリッジカラムを予めアセトニトリル約 5 mL 及びぎ酸(1+1000)約 5 mL で洗浄する。

b) (**4.2**)**f**)の溶液をカートリッジカラムに負荷[6]し、液面が充てん剤の上端に達するまで流出させる。

c) 共栓試験管をアセトニトリル 5 mL で洗浄し、洗液を同じカラムに負荷し充てん剤の上端に達するまで流出させる。

d) 50 mL なす形フラスコ[11]をカートリッジカラムの下に置き、ぎ酸－アセトニトリル〔2+98〕[12]10 mL をカートリッジカラムに加えて溶出させる。

e) 溶出液を 40 °C 以下の水浴上でほとんど乾固するまで減圧濃縮し、窒素ガスを送って乾固させる。

f) ぎ酸(1+1000)4 mL を加え、1.5 mL 共栓遠心沈殿管に 1.5 mL 程度とる[13]。

g) 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し[14]、上澄み液を試料溶液とする[15]。

注(**11**) 多検体の分析試料を前処理する場合は、10 mL 試験管を用いてもよい。この場合は、溶出液を **e**)の操作の前に溶出液を 50 mL なす形フラスコに入れ、先の試験管をアセトニトリル 2.5 mL で 2 回洗浄し、洗浄液を先の溶出液に加える。

(**12**) 用事調製すること。1 日経過したものを使用すると測定結果に影響を及ぼす。

(**13**) ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

(**14**) 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8100×*g*～10 000×*g* 程度となる。

(**15**) 試料溶液中のクロピラリド濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、試料溶液の一定量をぎ酸(1+1000)で希釈する。

備考 8. (**4.3**)**f**)～**g**)の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

(**4.4**) **測定**　測定は、JIS K 0136 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフ質量分析計の操作方法による。

a) **高速液体クロマトグラフ質量分析計の測定条件**　高速液体クロマトグラフ質量分析計の測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1) **高速液体クロマトグラフ**:

① カラム: オクタデシル基を化学結合したシリカゲルカラム(内径 2 mm～3 mm、長さ 50 mm～150 mm、粒径 1.6 μm～3.0 μm)

② 流量: 0.2 mL/min～0.5 mL/min

③ 溶離液: A: ぎ酸(1+1000)　B: メタノール

④ グラジエント: 0 min (5 %B)→5 min (60 %B)→6 min (95 %B)→7 min (5 %B)

⑤ カラム恒温槽: 40 °C

⑥ 注入量: 5 μL

2) **質量分析計**:

① イオン化法: エレクトロスプレーイオン化(ESI)法

② モード: ポジティブ

③ モニターイオン: プリカーサーイオン *m/z* 192
プロダクトイオン 定量用 *m/z* 146、確認用 *m/z* 110

b) 検量線の作成

1) 各検量線用クロピラリド標準液 5 µL を高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計に注入し、クロピラリドの定量用イオン(*m/z*)及び確認用イオン(*m/z*)のクロマトグラムを記録し、それぞれのピーク面積を求める[16]。

2) クロピラリドの定量用イオン(*m/z*)と確認用イオン(*m/z*)のピーク面積比又は高さ比を算出する。

3) 各検量線用クロピラリド標準液の各クロピラリド濃度と定量用イオン(*m/z*)のピーク面積の検量線を作成する。

c) 試料の測定

1) 試料溶液を 5 µL を **b)1)**～**2)**と同様に操作する[17]。

2) 検量線から測定対象物質量を求め、分析試料中の測定対象物質濃度を算出する。

注(16) 装置の感度によっては、定量用イオンを確認用イオンとし、確認用イオンを定量用イオンとしても差し支えない。

注(17) 試料溶液の定量用イオン(*m/z*)と確認用イオン(*m/z*)のピーク面積比又は高さ比が、標準液のピーク面積比又は高さ比に対して±30 %程度の範囲内であることを確認する。なお、ピーク面積比又は高さ比は濃度によって異なることがある。

備考 9. 真度評価のため、牛ふん堆肥(5 点)、馬ふん堆肥(2 点)、豚ふん堆肥(4 点)、鶏ふん堆肥(4 点)及び汚泥発酵肥料(5 点)を用いて微量クロピラリド分析法(2)の測定値(y_i: 1.5 µg/kg～88.5 µg/kg)及び微量クロピラリド分析法(1)の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=-0.43+1.005x$ であり、その相関係数(r)は 0.996 であった。

精度評価のため、堆肥及び汚泥発酵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。

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、この試験法のクロピラリドの定量下限は 2 µg/kg 程度と推定された。

表1 クロピラリド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] (µg/kg)	併行精度 s_r[3] (µg/kg)	併行精度 RSD_r[4] (%)	中間精度 $s_{I(T)}$[5] (µg/kg)	中間精度 $RSD_{I(T)}$[6] (%)
牛ふん堆肥	5	87.2	3.6	4.1	3.6	4.1
豚ぷん堆肥	5	2.79	0.29	10.3	0.29	10.3
鶏ふん堆肥	5	20.5	0.8	3.8	3.2	15.8
汚泥発酵肥料	5	6.27	0.36	5.8	0.46	7.3

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　クロピラリド試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

測定方法[1]	試料名	試験室数[2]	平均値[3] (μg/kg)	s_r[4] (μg/kg)	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (μg/kg)	RSD_R[7] (%)
m/z 146 面積	鶏ふん堆肥	11(1)	5.30	0.73	13.8	1.50	28.4
	豚ぷん堆肥	12(0)	50.3	2.8	5.6	9.1	18.0
	牛ふん堆肥1	12(0)	115	14	12.6	22	19.1
	牛ふん堆肥2	11(1)	6.67	0.44	6.5	1.48	22.1
	馬ふん堆肥	12(0)	22.6	3.2	14.1	3.4	15.0
	汚泥発酵肥料	12(0)	15.3	1.0	6.4	4.2	27.5
m/z 146 高さ	鶏ふん堆肥	11(1)	5.30	0.70	13.1	1.62	30.6
	豚ぷん堆肥	12(0)	50.6	2.6	5.1	9.9	19.6
	牛ふん堆肥1	12(0)	115	15	12.8	23	20.2
	牛ふん堆肥2	11(1)	6.53	0.49	7.5	1.45	22.2
	馬ふん堆肥	10(2)	21.7	3.3	15.3	3.3	15.3
	汚泥発酵肥料	11(1)	14.4	0.9	6.1	3.0	20.5
m/z 110 面積	鶏ふん堆肥	11(1)	5.25	0.61	11.5	1.48	28.1
	豚ぷん堆肥	12(0)	50.4	2.5	4.9	9.3	18.5
	牛ふん堆肥1	12(0)	115	14	12.2	22	19.4
	牛ふん堆肥2	11(1)	6.49	0.41	6.3	1.57	24.2
	馬ふん堆肥	10(2)	21.5	3.1	14.3	3.1	14.3
	汚泥発酵肥料	11(1)	14.4	0.8	5.6	2.8	19.2
m/z 110 高さ	鶏ふん堆肥	11(1)	5.19	0.63	12.2	1.26	24.3
	豚ぷん堆肥	12(0)	51.2	2.5	4.9	9.9	19.3
	牛ふん堆肥1	12(0)	116	15	12.6	22	19.4
	牛ふん堆肥2	11(1)	6.36	0.53	8.4	1.20	18.8
	馬ふん堆肥	10(2)	21.7	3.2	14.9	3.2	14.9
	汚泥発酵肥料	11(1)	14.5	0.8	5.8	3.0	20.4

1）上段 測定したプロダクトイオン、
　下段 クロピラリド量を算出したピークの面積または高さ
2）有効試験室数（外れ値を報告した試験室数）
3）総平均値(n=有効試験室数×試料数(2))
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） 中村信仁, 小塚健志, 白井裕治： 液体クロマトグラフタンデム質量分析（LC-MS/MS）法による堆肥等中のクロピラリドの測定方法の改良, 肥料研究報告, **12**, 69~83 (2019)

2） 加藤まどか, 白井裕治： 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計を用いた堆肥等中のクロピラリドの測定－精製操作の改良－, 肥料研究報告, **14**, 99~108 (2021)

3） 加藤まどか, 白井裕治： 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計を用いた堆肥等中のクロピラリドの分析－室間共同試験による妥当性確認－, 肥料研究報告, **14**, 109~122 (2021)

(5) クロピラリド試験法フローシート 堆肥及び汚泥発酵肥料中のクロピラリドの試験法のフローシートを次に示す。

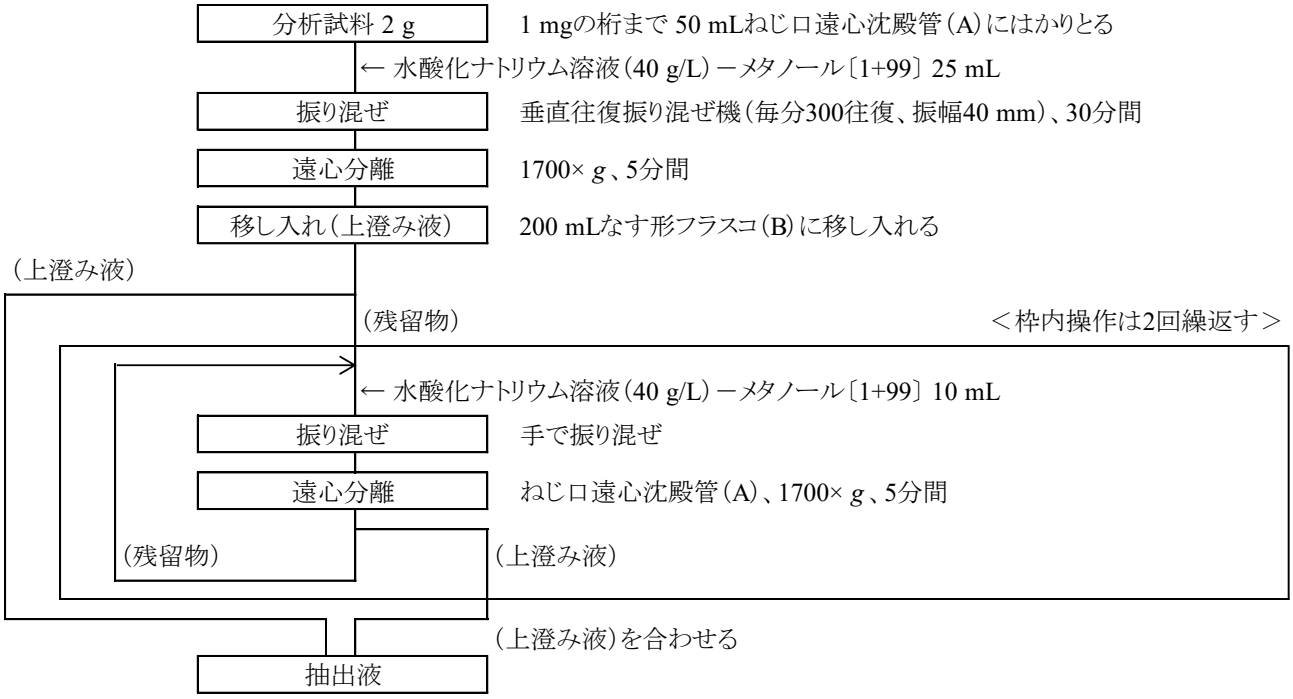


図2-1　堆肥及び汚泥肥料中のクロピラリド試験法フローシート (抽出操作)

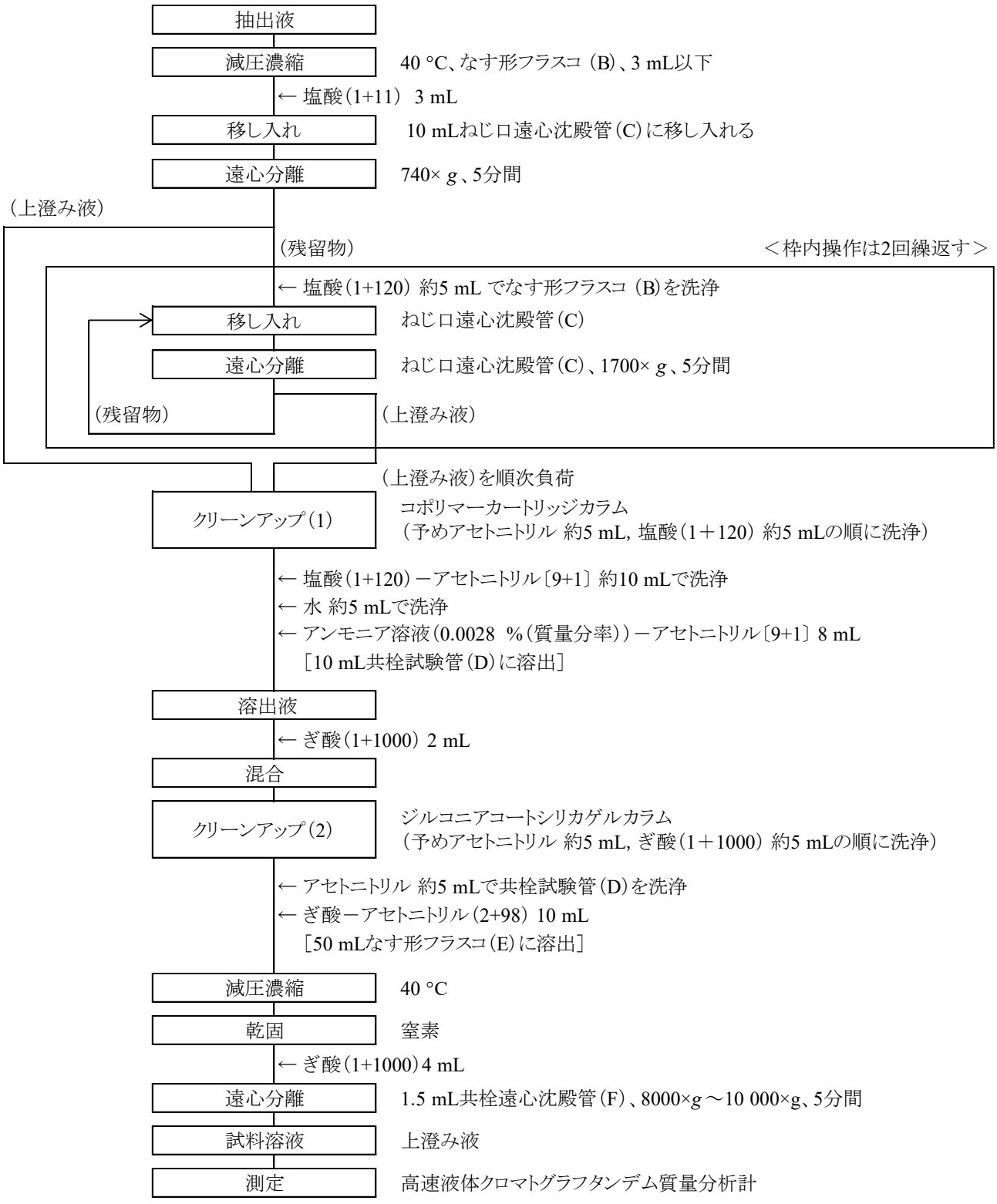
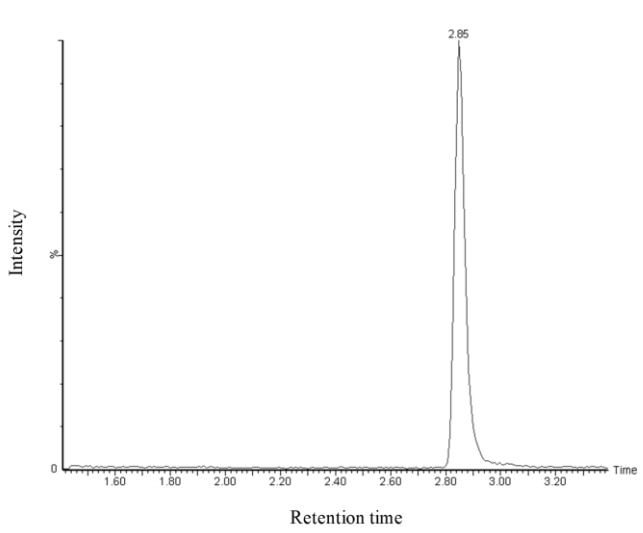


図2-2 堆肥及び汚泥肥料中のクロピラリド試験法フローシート
（クリーンアップ（1）操作、クリーンアップ（2）操作及び測定操作）

参考 検量線用クロピラリド標準液の選択反応検出クロマトグラム例を次に示す。



参考図　クロピラリドの SRM クロマトグラム
クロピラリド標準液（クロピラリドとして 50 pg 相当量）

LC-MS/MS の測定条件

カラム：　ACQUITY　UPLC　HSS　C18（内径 2.1 mm、長さ 100 mm、粒径 1.8 µm）
流量：　0.4 mL/min
キャピラリー電圧：　1.0 kV
イオン源温度：　120 °C
デソルベーション温度：　400 °C
コーン電圧：　20 V
コリジョンエネルギー：　定量用　20 eV、確認用　30 eV
その他の条件は（**4.4**）**a**）LC-MS/MS の測定条件の例示のとおり

8.3 残留農薬（多成分）

8.3.1 残留農薬多成分分析（その 1）

8.3.1.a 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法

（1） 分析対象化合物　アバメクチン: アバメクチン B1a、イベルメクチン: 22, 23-ジヒドロアベルメクチン B1a（別名イベルメクチン B1a）、エプリノメクチン: エプリノメクチン B1a、ロテノン: ロテノン、ピペロニルブトキシド: ピペロニルブトキシド、ピレトリン: ピレトリンI及びピレトリンII

（2） 概要

この試験法は液状の家庭園芸用複合肥料及び液状複合肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 8.3.1.a-2017 又は AG-C-1.a-1 とする。

肥料中の各農薬をアセトニトリル及び水にて溶解・抽出し、二種類のクリーンアップカートリッジを用いて精製後、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計（LC-MS/MS）を用いて測定し、分析試料中の分析対象化合物を求める。なお、この試験法の性能は**備考 3** に示す。

（3） 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） アセトニトリル: JIS K 8039 に規定する残留農薬・PCB 試験用（濃縮 300 以上）又は同等の品質の試薬。

c） メタノール: JIS K 8891 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d） メタノール: 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計の溶離液に使用するメタノールは LC/MS 用又は同等の品質の試薬。

e） 酢酸エチル: JIS K 8361 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

f） トルエン: JIS K 8680 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

g） ぎ酸アンモニウム: 特級（純度 95 %（質量分率）以上）又は同等の品質の試薬。

h） ぎ酸アンモニウム溶液（0.1 mol/ L）(1): ぎ酸アンモニウム 6.306 g を水 1000 mL に加える。

i） ぎ酸アンモニウム溶液（0.1 mmol/ L）(1): ぎ酸アンモニウム溶液（0.1 mol/L）1 mL を水 1000 mL に加える。

j） ぎ酸: JIS K 8264 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

k） ぎ酸溶液（0.1 v/v%）(1): ぎ酸 1 mL を水 1000 mL に加える。

l） ぎ酸アセトニトリル溶液（0.1 v/v%）(1): ぎ酸 1 mL をアセトニトリル 1000 mL に加える。

m） 各農薬標準液（100 μg/mL）(1): アバメクチン［$C_{48}H_{72}O_{14}$］(2)、イベルメクチン［$C_{48}H_{74}O_{14}$］(2)、エプリノメクチン［$C_{50}H_{75}NO_{14}$］(2)、ロテノン［$C_{23}H_{22}O_6$］(2)、ピペロニルブトキシド［$C_{19}H_{30}O_5$］(2)及びピレトリン［ピレトリンI:$C_{21}H_{28}O_3$ 及びピレトリンII:$C_{22}H_{28}O_5$］(2)約 0.01 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量のメタノールで溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで同溶媒を加える（ただし、ピレトリンに関してはピレトリンI・IIの合量として 100 μg/mL を含有する。）。

n） 混合標準液（10 μg/mL）: 各農薬標準液 10 mL を 100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線までメタノールを加える。

o） 混合標準液（1000 ng/mL）: 混合標準液（10 μg/mL）10 mL を 100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線までメタノールを加える。

p） 検量線用混合標準液（50 ng/mL～500 ng/mL）: 使用時に混合標準液（1000 ng/mL）の 2.5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までメタノールを加える。

q） **検量線用混合標準液（5 ng/mL～50 ng/mL）**： 使用時に混合標準液（100 ng/mL）の 2.5 mL～25 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までメタノールを加える。

注（**1**） 調製例であり、必要に応じた量を調製する。
（**2**） 標準試薬が市販されている。

備考 1. 各農薬の標準試薬は富士フイルム和光純薬、関東化学及び林純薬工業等より販売されている。

（**4**） **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a） **高速液体クロマトグラフ質量分析計**： JIS K 0136 に規定する高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計で次の要件を満たすもの。

1） **高速液体クロマトグラフ**：

① カラム槽： カラム槽温度を 30 ℃～45 ℃ で調節できるもの。

② カラム： 内径 2 mm～3 mm、 長さ 50 mm～150 mm、 粒径 1.6 μm～3.0 μm のステンレス鋼のカラム管にオクタデシル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。質量分析計仕様のもの(3)。

2） **質量分析計**：

① イオン化法： エレクトロスプレーイオン化（ESI）法

② イオン検出方式： 選択反応検出法

b） **超音波発生器**： 超音波洗浄器を用いることができる。

c） **濃縮器**： 40 ℃ まで調節できるエバポレーター

d） **多孔性けいそう土カートリッジカラム**： 多孔性けいそう土を充てんしたもの（保持容量 5 mL）(4)。

e） **グラファイトカーボン－NH_2 積層カートリッジカラム**： グラファイトカーボン 500 mg 及びアミノプロピルシリル化シリカゲル 500 mg を 6 mL 注射筒に積層したもの(5)。

注（**3**） ACQUITY UPLC HSS C18 等の名称で市販されている。
（**4**） Chem Elut （5 mL）等の名称で市販されている。
（**5**） Envi-carb/LC-NH_2 （500 mg/500 mg、6 mL）等の名称で市販されている。

（**5**） **試験操作**

（**5.1**） **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 5.00 mL(6)を、10 mL 全量フラスコに入れる。

b） アセトニトリル 3 mL を同全量フラスコに加え、標線まで水を加えてよく振り混ぜる。

c） 超音波発生器を用いて 5 分間超音波処理をし(7)、抽出液とする。

注（**6**） 試料の比重を量り測定終了後、分析試料中の対象物質濃度を算出する。
（**7**） 超音波処理の結果、溶液の体積が膨張することがあるので注意する。膨張の際にはしばらく常温にて放置するとよい。

備考 2. 比重（密度）の測定は 10 mL 全量フラスコを電子天秤に乗せ、ゼロ合わせを行い、分析試料 5.00 mL を当該フラスコに入れ、秤量値を読み取り算出することができる。

(**5.2**) **クリーンアップ(1)** クリーンアップ(1)は、次のとおり行う。

a) 抽出液 5 mL を、多孔性けいそう土カートリッジカラムに入れ、約 5 分間保持させる。

b) 100 mL なすフラスコを同カートリッジカラムの下に置き、酢酸エチル約 5 mL を 4 回、順次同カートリッジカラムに加え、液面が充てん剤の上端に達するまで溶出させる[8]。

c) 溶出液を 40 °C 以下の水浴でほとんど乾固するまで減圧濃縮した後、窒素ガスを送って乾固し[9]、アセトニトリル－トルエン(3+1)2 mL を加えて残留物を溶かす。

注(**8**) 試験導入前には溶出確認をすること。

(**9**) 乾固させすぎると農薬が揮散するおそれがある。

(**5.3**) **クリーンアップ(2)** クリーンアップ(2)は、次のとおり行う。

a) グラファイトカーボン－NH_2 積層カートリッジカラムを予めアセトニトリル－トルエン(3+1)約 10 mL で洗浄する。

b) 100 mL なすフラスコを同カートリッジカラムの下に置き、(**5.2**)**c**)の溶解液を同カートリッジカラムに入れ、液面が充てん剤の上端に達するまで流出させる。

c) 容器をアセトニトリル－トルエン(3+1)約 5 mL で 5 回洗浄し、洗液を順次同カートリッジに加え流出させる。

d) 流出液を 40 °C 以下の水浴でほとんど乾固するまで減圧濃縮した後、窒素ガスを送って乾固し[10]、メタノール 5 mL[11]を加えて残留物を溶かす。溶解液の一定量を正確にとり、メタノールで正確に 5 倍に希釈し、当該溶液を試料溶液とする。

注(**10**) 乾固させすぎると農薬が揮散するおそれがある。

(**11**) 試料溶液中の各農薬濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、試料溶液の一定量をメタノールで希釈する。

(**5.4**) **測定** 測定は、JIS K 0136 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフ質量分析計の操作方法による。

a) **高速液体クロマトグラフ質量分析計の測定条件** 高速液体クロマトグラフ質量分析計の測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1) **高速液体クロマトグラフ**:

① カラム: オクタデシル基を化学結合したシリカゲルカラム(内径 2 mm～3 mm、長さ 50 mm～150 mm、粒径 1.6 μm～3.0 μm)

② 流量: 0.2 mL/min～0.5 mL/min

③ 溶離液: A: ぎ酸アンモニウム溶液(0.1 mmol/L)－ぎ酸溶液(0.1 v/v%)〔1+1〕
B: ぎ酸アセトニトリル溶液(0.1 v/v%)

④ グラジエント: 0 min (50 %B)→15 min (95 %B)→20 min (98%B)→30 min (50 %B)

⑤ カラム恒温槽: 40 °C

⑥ 注入量: 5 μL

2) **質量分析計**:

① イオン化法: エレクトロスプレーイオン化(ESI)法

② モード: ポジティブ

③ モニターイオン: 表 1 のとおり

表1 各農薬のモニターイオン

農薬名	質量イオン比(*m/z*)		
	プレカーサーイオン	プロダクトイオン（定量用）	プロダクトイオン（確認用）
アバメクチンB1a	891	305	567
イベルメクチンB1a	893	307	551
エプリノメクチンB1a	915	186	298
ロテノン	395	213	192
ピペロニルブトキシド	356	177	147
ピレトリンI	329	161	133
ピレトリンII	373	161	133

b） 検量線の作成

1） 各検量線用混合標準液 5 µL を高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計に注入し、測定対象物質の定量用イオン(*m/z*)及び確認用イオン(*m/z*)のクロマトグラムを記録する。

2） 測定対象物質の定量用イオン(*m/z*)と確認用イオン(*m/z*)のピーク面積比又は高さ比を算出する。

3） 各検量線用混合標準液の測定対象物質濃度と定量用イオン(*m/z*)のピーク面積又は高さとの検量線を作成する。検量線の作成は、試料の測定時に行う。

c） 試料の測定

1） 試料溶液を 5 µL を **b**）**2**）～**3**）と同様に操作する[12]。

2） ピーク面積又は高さから検量線より測定対象物質量を求め、分析試料中の測定対象物質を算出する。

注（**12**） 試料溶液の定量用イオン(*m/z*)と確認用イオン(*m/z*)のピーク面積比又は高さ比が、標準液のピーク面積比又は高さ比に対して±30 %程度の範囲内であることを確認する。なお、ピーク面積比又は高さ比は濃度によって異なることがある。

（5.5） 計算

次の式によって分析試料中の各農薬濃度を算出する。

分析試料中の各農薬濃度(µg/kg)＝(*A*×*B*×10)/*C*

A: 検量線から求めた最終試料溶液中の各測定対象物質濃度(ng/mL)

B: 検量線上限を超えたために最終試料溶液をさらに希釈した場合の希釈倍率

C: 分析試料における比重(密度)(g/mL)

備考 3. 液状の家庭園芸用複合肥料(3 種類)、液状複合肥料(2 種類)の回収試験の結果は、4000 µg/kg 及

び 400 μg/kg（ただし、ピレトリンに関してはピレトリンI・IIの合量として 4000 μg/kg 及び 400 μg/kg）の添加レベルで平均回収率が 77.0 %～104.5 %及び 85.6 %～107.9 %であった。

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、この試験法の各農薬の定量下限は 10 μg/kg 程度と推定された。

表2 残留農薬多成分分析試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

農薬名	試料名	試験室数[1)]	平均値[2)] (μg/kg)	添加量 (μg/kg)	回収率 (%)	RSD_r[3)] (%)	RSD_R[4)] (%)
アバメクチン	家庭園芸用複合肥料1	8(0)	286.8	333.3	86.1	13.3	14.4
Bla	家庭園芸用複合肥料2	8(0)	358.9	416.7	86.1	13.4	14.8
	家庭園芸用複合肥料3	8(0)	425.8	500.0	85.2	8.6	11.6
	液状複合肥料1	8(0)	288.6	333.3	86.6	7.1	8.5
	液状複合肥料2	8(0)	405.5	500.0	81.1	7.1	7.2
イベルメクチン	家庭園芸用複合肥料1	8(0)	298.9	333.3	89.7	14.9	15.0
Bla	家庭園芸用複合肥料2	8(0)	382.5	416.7	91.8	14.1	19.3
	家庭園芸用複合肥料3	8(0)	431.1	500.0	86.2	9.8	10.9
	液状複合肥料1	8(0)	298.8	333.3	89.6	10.1	12.8
	液状複合肥料2	8(0)	405.2	500.0	81.0	3.8	5.8
エプリノメクチン	家庭園芸用複合肥料1	8(0)	293.5	333.3	88.1	7.0	10.4
Bla	家庭園芸用複合肥料2	8(0)	361.9	416.7	86.9	9.2	14.3
	家庭園芸用複合肥料3	8(0)	425.3	500.0	85.1	7.0	10.0
	液状複合肥料1	8(0)	277.3	333.3	83.2	9.0	12.0
	液状複合肥料2	8(0)	398.2	500.0	79.6	7.5	11.6
ロテノン	家庭園芸用複合肥料1	8(0)	276.8	333.3	83.1	5.7	7.8
	家庭園芸用複合肥料2	8(0)	353.5	416.7	84.8	9.8	12.5
	家庭園芸用複合肥料3	8(0)	426.6	500.0	85.3	6.6	8.5
	液状複合肥料1	8(0)	263.5	333.3	79.1	11.0	12.3
	液状複合肥料2	8(0)	385.2	500.0	77.0	5.7	12.1

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） 併行相対標準偏差

4） 室間再現相対標準偏差

表2（続き）

農薬名	試料名	試験室数[1)]	平均値[2)] (μg/kg)	添加量 (μg/kg)	回収率 (%)	RSD_r[3)] (%)	RSD_R[4)] (%)
ピペロニルブトキシド	家庭園芸用複合肥料1	8(0)	318.2	333.3	95.5	8.1	13.2
	家庭園芸用複合肥料2	8(0)	395.6	416.7	94.9	8.4	13.6
	家庭園芸用複合肥料3	8(0)	450.3	500.0	90.1	4.6	9.3
	液状複合肥料1	8(0)	299.7	333.3	89.9	7.4	11.0
	液状複合肥料2	8(0)	435.8	500.0	87.2	5.8	7.4
ピレトリンⅠ	家庭園芸用複合肥料1	8(0)	160.7	186.0	86.4	9.3	11.9
	家庭園芸用複合肥料2	8(0)	202.2	232.5	87.0	12.6	12.8
	家庭園芸用複合肥料3	8(0)	228.6	279.0	81.9	5.4	8.8
	液状複合肥料1	8(0)	158.2	186.0	85.1	6.8	10.4
	液状複合肥料2	8(0)	223.1	279.0	80.0	8.5	9.1
ピレトリンⅡ	家庭園芸用複合肥料1	8(0)	131.1	147.3	89.0	6.5	9.7
	家庭園芸用複合肥料2	8(0)	163.2	184.2	88.6	10.8	13.6
	家庭園芸用複合肥料3	8(0)	182.0	221.0	82.4	5.4	8.9
	液状複合肥料1	8(0)	126.2	147.3	85.7	7.8	11.4
	液状複合肥料2	8(0)	180.2	221.0	81.5	6.3	8.3

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） 併行相対標準偏差
4） 室間再現相対標準偏差

参考文献

1） 八木寿治，山西正将，白井裕治： 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計（LC/MS/MS）による液状肥料中の農薬の同時測定，肥料研究報告，**4**，36~48 (2011)

2） 八木寿治，山西正将，白井裕治，柴田政人： 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計（LC-MS/MS）による液状肥料中の 6 種農薬の同時測定 －共同試験成績－，肥料研究報告，**5**，48~59 (2012)

（6） 6 種農薬一斉試験法フローシート 肥料中の 6 種農薬の一斉試験法のフローシートを次に示す。

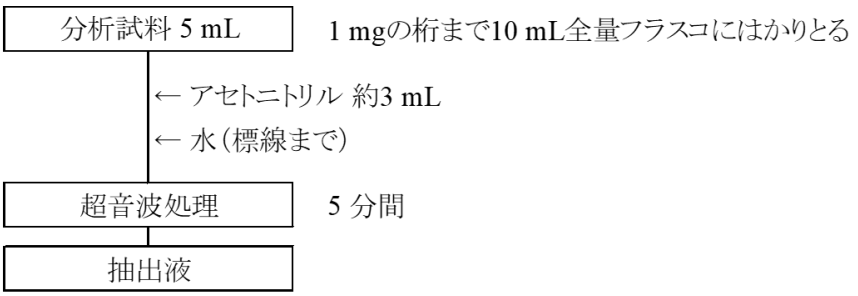


図1 肥料中の残留農薬多成分分析（その1：6種農薬の一斉試験法）フローシート（抽出操作）

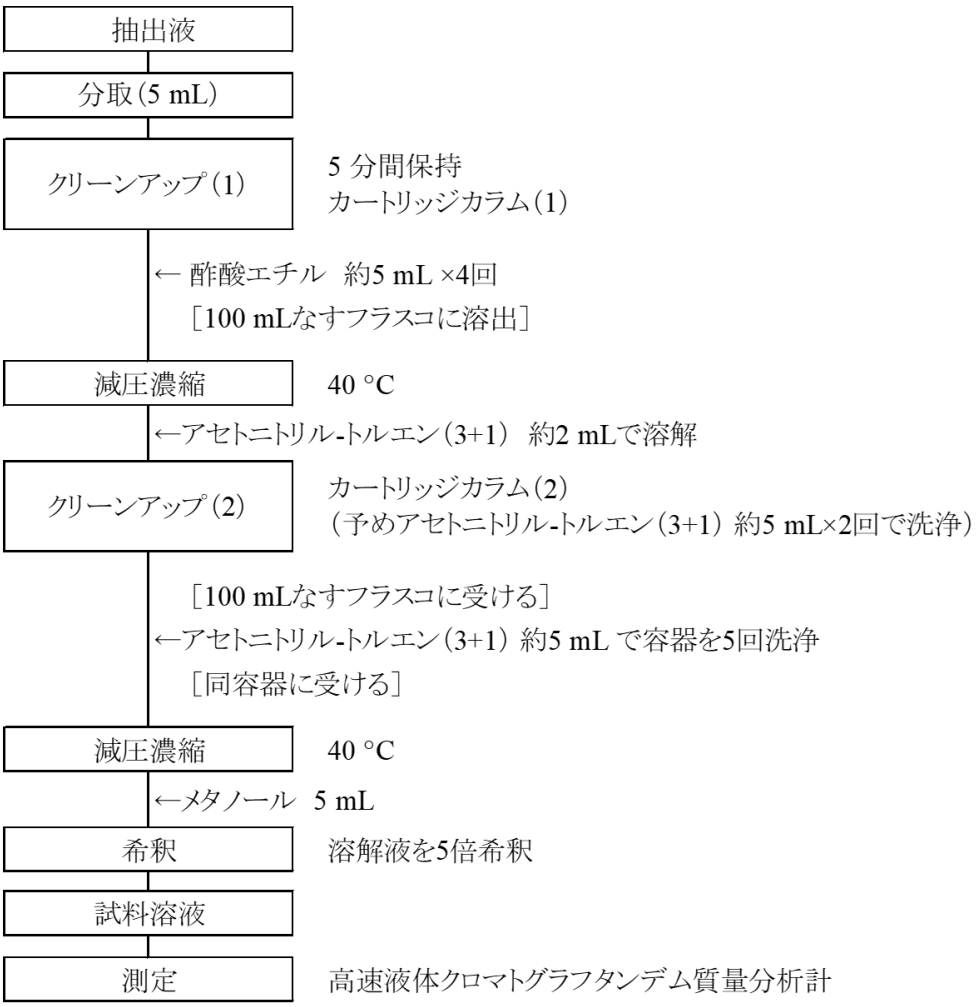
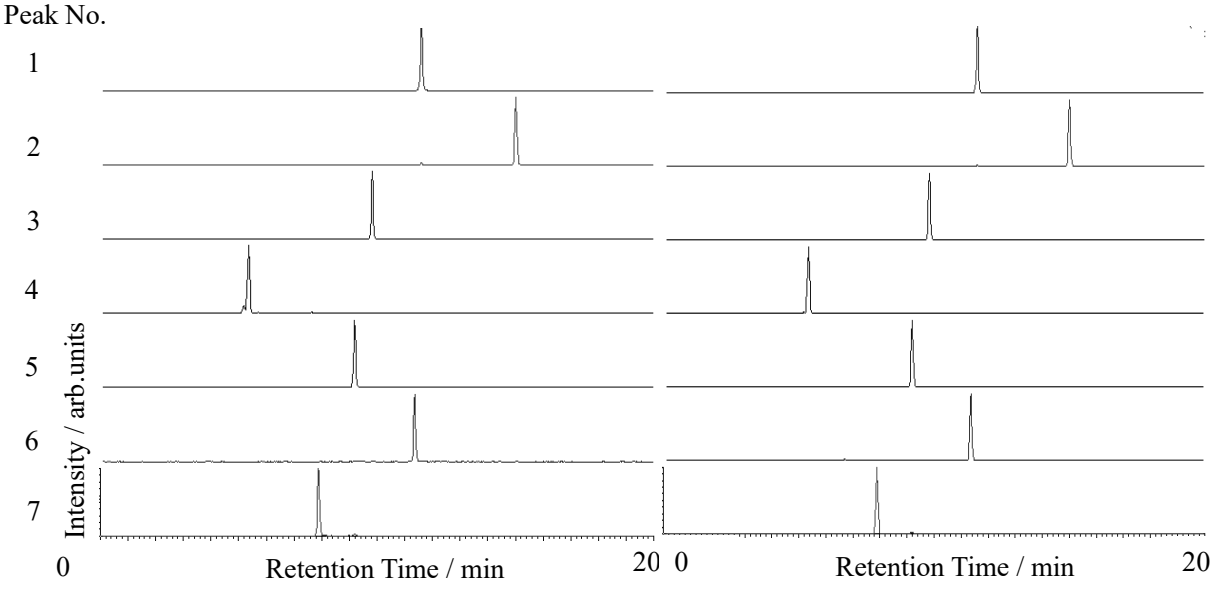


図2　肥料中の残留農薬多成分分析（その1：6種農薬の一斉試験法）フローシート
（クリーンアップ（1）、クリーンアップ（2）及び測定操作）

参考 検量線用混合標準液及び試料溶液（液状の家庭園芸用複合肥料）の選択反応検出クロマトグラム例を次に示す。



Peak No.1: アバメクチン B1a
No.2: イベルメクチン B1a
No.3: エプリノメクチン B1a
No.4: ロテノン
No.5: ピペロニルブトキシド
No.6: ピレトリンI
No.7: ピレトリンII

1） 混合標準液　　2） 試料溶液

参考図　各農薬の選択反応検出クロマトグラム

1） 混合標準液（各農薬として 2500 pg 相当量）
（ピレトリンに関してはピレトリンI・IIの合量として 2500 pg 相当量）
2） 試料溶液（液状の家庭園芸用複合肥料、試料中 400 µg/kg 相当量添加）
（ピレトリンに関してはピレトリンI・IIの合量として 400 µg/kg 相当量）

LC-MS/MS の測定条件

カラム： ACQUITY UPLC HSS C18（内径 2.1 mm、長さ 100 mm、粒径 1.8 µm）
流量： 0.2 mL/min
キャピラリー電圧： 3.0 kV
イオン源温度： 120 °C
デソルベーション温度： 400 °C
コーン電圧： 表 1 のとおり

コリジョンエネルギー： 参考表のとおり

その他の条件は（**5.4**）**a**）LC-MS/MS の測定条件の例示及び参考表のとおり

参考表　質量分析計のパラメーター

農薬名	質量イオン比（*m*/*z*）			コーン電圧	コリジョンエネルギー
	プレカーサーイオン	プロダクトイオン（定量用）	プロダクトイオン（確認用）	（V）	（eV）
アバメクチンB1a	891	305	567	20	25
イベルメクチンB1a	893	307	551	25	25
エプリノメクチンB1a	915	186	298	20	20
ロテノン	395	213	192	35	25
ピペロニルブトキシド	356	177	147	20	15
ピレトリンⅠ	329	161	133	20	10
ピレトリンⅡ	373	161	133	20	10

8.3.2 残留農薬多成分分析（その 2）

8.3.2.a ガスクロマトグラフ法

（1） **分析対象化合物**　*β*-HCH（*β*-BHC）、*γ*-HCH（*γ*-BHC）、*o,p'*-DDD、*p,p'*-DDD、*o,p'*-DDE、*p,p'*-DDE、*o,p'*-DDT、*p,p'*-DDT、アルドリン、エンドリン、ディルドリン、*trans*-クロルデン、*cis*-クロルデン、*trans*-ノナクロル、*cis*-ノナクロル、ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシド及びヘキサクロロベンゼン

（2） **概要**

この試験法は堆肥及びその原料となる藁に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 8.3.2.a-2017 又は AG-C-2.a-1 とする。

肥料又は原料中の各農薬をアセトニトリル及び水で抽出し、多孔性けいそう土カラム、ゲル浸透クロマトグラフ及び合成けい酸マグネシウムカートリッジカラムを用いて精製後、電子捕獲検出器付きガスクロマトグラフを用いて測定し、分析試料中の分析対象化合物を求める。なお、この試験法の性能は**備考 8** に示す。

（3） **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） **アセトニトリル**：JIS K 8039 に規定する残留農薬・PCB 試験用（濃縮 300 以上）又は同等の品質の試薬。

c） **ヘキサン**：JIS K 8825 に規定する（濃縮 300 以上）又は同等の品質の試薬。

d） **塩化ナトリウム**：残留農薬・PCB 試験用又は同等の品質の試薬。

e） **シクロヘキサン**：残留農薬・PCB 試験用（濃縮 300 以上）又は同等の品質の試薬。

f） **アセトン**：JIS K 8040 に規定する残留農薬・PCB 試験用（濃縮 300 以上）又は同等の品質の試薬。

g） **ジエチルエーテル**：JIS K 8357 に規定する残留農薬・PCB 試験用（濃縮 300 以上）又は同等の品質の試薬。

h） **2,2,4-トリメチルペンタン**：高速液体クロマトグラフ用又は同等の品質の試薬。

i） **各農薬標準液（200 μg/mL）**(1)：*β*-HCH（*β*-BHC）[$C_6H_6Cl_6$](2)、*γ*-HCH（*γ*-BHC）[$C_6H_6Cl_6$](2)、*o,p'*-DDD [$C_{14}H_{10}Cl_4$](2)、*p,p'*-DDD [$C_{14}H_{10}Cl_4$](2)、*o,p'*-DDE [$C_{14}H_8Cl_4$](2)、*p,p'*-DDE [$C_{14}H_8Cl_4$](2)、*o,p'*-DDT [$C_{14}H_9Cl_5$](2)、*p,p'*-DDT [$C_{14}H_9Cl_5$](2)、アルドリン [$C_{12}H_8Cl_6$](2)、エンドリン [$C_{12}H_8Cl_6O$](2)、ディルドリン [$C_{12}H_8Cl_6O$](2)、*trans*-クロルデン [$C_{10}H_8Cl_6$](2)、*cis*-クロルデン [$C_{10}H_8Cl_6$](2)、*trans*-ノナクロル [$C_{10}H_5Cl_9$](2)、*cis*-ノナクロル [$C_{10}H_5Cl_9$](2)、ヘプタクロル [$C_{10}H_5Cl_7$](2)、ヘプタクロルエポキシド [$C_{10}H_5Cl_7O$](2)及びヘキサクロロベンゼン [C_6Cl_6](2)約 0.02 g をそれぞれひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。アセトン 20 mL で溶かし、それぞれ 100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで 2,2,4-トリメチルペンタンを加える。

j） **混合標準液（1 μg/mL）**(1)：各農薬標準液 1 mL を 200 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで 2,2,4-トリメチルペンタン－アセトン（4+1）を加える。

k） **検量線用混合標準液（0.02 μg/mL～0.2 μg/mL）**(1)：使用時に混合標準液（1 μg/mL）の 1 mL～10 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで 2,2,4-トリメチルペンタン－アセトン（4+1）を加える。

l） **検量線用混合標準液（0.005 μg/mL～0.02 μg/mL）**(1)：使用時に混合標準液（0.1 μg/mL）の 2.5 mL～10 mL を 50 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで 2,2,4-トリメチルペンタン－アセトン（4+1）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） 標準試薬が市販されている。

備考 1. 各農薬の標準試薬は富士フイルム和光純薬、関東化学及び林純薬工業等より販売されている。

(4) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) **ガスクロマトグラフ(GC)**: JIS K 0114 に規定する GC で次の要件を満たすもの。

1) **試料導入部**: スプリットレス方式が可能なもの。

2) **キャピラリーカラム**: 内径 0.25 mm、長さ 30 m の溶融シリカ製のキャピラリーカラム。14 %シアノプロピルフェニル－86 %ジメチルポリシロキサンを 0.25 μm 厚さでキャピラリーカラム内表面へ化学結合したもの。

3) **検出器**: 電子捕獲検出器(ECD)

b) **ゲル浸透クロマトグラフ(GPC)**: JIS K 0135 に規定する分取液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。なお、検出器は必要としない。

1) **試料導入部**: 試料溶液を 5 mL を注入できるもの。

2) **カラム**: 内径 20 mm、長さ 300 mm のステンレス鋼のカラム管にスチレンジビニルベンゼン共重合対系ハードゲルを充てんしたもの。

3) **ガードカラム**: 内径 20 mm、長さ 100 mm のステンレス鋼のカラム管にスチレンジビニルベンゼン共重合対系ハードゲルを充てんしたもの。

4) **分画部**: 農薬成分が溶出する画分を設定できるフラクションコレクター

c) **振り混ぜ機**

d) **濃縮器**: 40 °C まで調節できるエバポレーター

e) **ろ過器**: 減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 60 mm)。

f) **多孔性けいそう土カートリッジカラム**: 多孔性けいそう土を充てんしたもの(保持容量 20 mL)。

g) **合成けい酸マグネシウムカートリッジカラム**: 合成けい酸マグネシウム 910 mg を充てんしたもの。

h) **メンブレンフィルター**: PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)。

備考 2. GC 用カラムは DB-1701、Rtx-1701、SPB-1701 等の名称で市販されている。分析対象化合物を完全に分離できることが確認されたカラムを使用すること。

備考 3. GPC は、物質の分子の大きさにより GPC 用カラムの充てん剤でふるい分けられ分離した測定対象物質の画分をフラクションコレクターで収集する分取液体クロマトグラフである。GPC 用カラムは Shodex CLNpak EV-2000 AC 等の名称で市販されている。また、GPC 用ガードカラムは Shodex CLNpak EV-G AC 等の名称で市販されている。

備考 4. 減圧ろ過用漏斗は桐山漏斗 SB-60、桐山漏斗 SU-60 等の名称で市販されている。

備考 5. 多孔性けいそう土カートリッジは Chem Elut(20 mL)等の名称で市販されている。

備考 6. 合成けい酸マグネシウムは Sep-Pak Florisil Plus Long Cartridge(910 mg)等の名称で市販されている。

備考 7. メンブレンフィルターは HLC-DISK 25 溶媒系(孔径 0.45 μm)、DISMIC 25JP050、Millex FH(直径 25 mm、孔径 0.45 μm)等の名称で市販されている。

(5) **試験操作**

(5.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b） アセトニトリル－水（3+1）20 mL を加えて潤す。

c） 10 分間放置後、更にアセトニトリル 100 mL を加え、30 分間振り混ぜる。

d） 300 mL なす形フラスコをろ過器の下に置き、抽出液をろ紙（5 種 B）で減圧ろ過する。

e） 先の三角フラスコ及び残留物を順次アセトニトリル 50 mL で洗浄し、同様に減圧ろ過し、**d**）のろ液と合わせて抽出液とする。

（**5.2**） **クリーンアップ（1）** クリーンアップ（1）は、次のとおり行う。

a） 抽出液を 40 °C 以下の水浴でほとんど乾固するまで減圧濃縮する。

b） 塩化ナトリウム飽和溶液 20 mL を加え、多孔性けいそう土カートリッジカラムに入れ、約 5 分間放置させる。

c） 300 mL なすフラスコを同カートリッジカラムの下に置き、容器をヘキサン約 20 mL で 3 回洗浄し、順次同カートリッジカラムに加え、液面が充てん剤の上端に達するまで溶出させる。

d） 更にヘキサン約 60 mL を同カートリッジカラムに加え、液面が充てん剤の上端に達するまで溶出させる。

e） 溶出液を 40 °C 以下の水浴でほとんど乾固するまで減圧濃縮した後、窒素ガスを送って乾固し(3)、シクロヘキサン－アセトン（4+1）10 mL を加えて残留物を溶かす。

f） メンブレンフィルター（孔径 0.5 μm 以下）でろ過する。

注（**3**） 乾固させすぎると農薬が揮散するおそれがある。

（**5.3**） **クリーンアップ（2）** クリーンアップ（2）は、次のとおり行う。

a） （**5.2**）**e**）のろ液 5.0 mL をゲル浸透クロマトグラフに注入し、**b**）の操作条件により定量する各農薬が溶出する画分を 100 mL なす形フラスコに分取する。

b） **ゲル浸透クロマトグラフの操作条件**： ゲル浸透クロマトグラフの操作条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1） **カラム**： スチレンジビニルベンゼン共重合体カラム（内径 20 mm、長さ 300 mm、粒径 15 μm）

2） **ガードカラム**： スチレンジビニルベンゼン共重合体カラム（内径 20 mm、長さ 100 mm、粒径 15 μm）

3） **溶離液**： シクロヘキサン－アセトン（4+1）

4） **流量**： 5 mL/min

5） **分取画分**： 70 mL～120 mL

c） 溶出液を 40 °C 以下の水浴でほとんど乾固するまで減圧濃縮した後、窒素ガスを送って乾固し(3)、ヘキサン 2 mL を加えて残留物を溶かす。

（**5.4**） **クリーンアップ（3）** クリーンアップ（3）は、次のとおり行う。

a） 合成けい酸マグネシウムカートリッジカラム（910 mg）をヘキサン約 5 mL で洗浄する。

b） 50 mL なすフラスコを同カートリッジカラムの下に置き、（**5.3**）**c**）の溶液を同カートリッジカラムに入れ、液面が充てん剤の上端に達するまで流出させる。

c） 容器をヘキサン約 2 mL で 2 回洗浄し、洗液を順次同カートリッジに加え流出させる。

d） 更に、ヘキサン－ジエチルエーテル（9+1）15 mL を同カートリッジに加えて各測定対象物質を溶出させる。

e） 溶出液を 40 °C 以下の水浴でほとんど乾固するまで減圧濃縮した後、窒素ガスを送って乾固し(3)、2,2,4-トリメチルペンタン－アセトン（4+1）1 mL(4)を加えて残留物を溶かし、試料溶液とする。

注（**4**） 試料溶液中の各農薬濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、試料溶液の一定量を2,2,4-トリメチルペンタンーアセトン（4+1）で希釈する。

（**5.5**） **測定** 測定は、JIS K 0114 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用するガスクロマトグラフの操作方法による。

a） **ガスクロマトグラフの測定条件** ガスクロマトグラフの測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1） **試料導入方法**： スプリットレス注入法（1 min）

2） **試料導入部温度**： 250 °C

3） **キャピラリーカラム**： 14 %シアノプロピルフェニルー86 %ジメチルポリシロキサンをキャピラリーカラム内表面へ化学結合した溶融シリカ製のキャピラリーカラム（内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μm）

4） **カラム槽温度**： 60 °C（1 min）→（20 °C/min）→180 °C→（2 °C/min）→260 °C→（5 °C/min）→275 °C（1 min）

5） **キャリヤーガス**： ヘリウム、 **流量**： 1.5 mL/min

6） **付加ガス**： 窒素、 **流量**： 60 mL/min

7） **検出器**： 電子捕獲検出器（ECD）

8） **検出器温度**： 280 °C

b） **検量線の作成**

1） 各検量線用混合標準液 1 μL を GC に注入し、クロマトグラムを記録し、ピーク面積又は高さを求める。

2） 各検量線用混合標準液の濃度とピーク面積又は高さとの検量線を作成する。検量線の作成は、試料の測定時に行う。

c） **試料の測定**

1） 試料溶液を 1 μL を **b**）**1**）と同様に操作する。

2） ピーク面積又は高さから検量線より測定対象物質量を求め、分析試料中の測定対象物質を算出する。

備考 8. 堆肥中の分析対象化合物の回収試験の結果は、20 μg/kg 及び 50 μg/kg の添加レベルで平均回収率が 82.1 %～118.1 %及び 62.5 %～120.2 %であった。

精度の評価のため、堆肥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、同時に検討した *α*-HCH（*α*-BHC）、*δ*-HCH（*δ*-BHC）、オキシクロルデンは満足する回収率が得られなかったので分析対象化合物から外した。

なお、この試験法の各農薬の定量下限は 20 μg/kg 以下である。

表1　残留農薬多成分分析の日を変えた試験成績の解析結果

農薬名	日数[1)]	平均値[2)]	併行精度		中間精度	
			s_r[3)]	RSD_r[4)]	$s_{I(T)}$[5)]	$RSD_{I(T)}$[6)]
	T	(μg/kg)	(μg/kg)	(%)	(μg/kg)	(%)
β-BHC	5	15.7	1.3	8.3	2.0	12.8
γ-BHC	5	14.7	1.3	8.6	1.6	10.9
ヘキサクロロベンゼン	5	15.3	1.4	9.3	2.5	16.0
ヘプタクロル	5	16.9	1.1	6.7	2.4	14.3
アルドリン	5	12.8	1.0	7.8	3.4	26.4
ヘプタクロルエポキシド(1)	5	17.8	2.0	11.1	1.6	9.0
ヘプタクロルエポキシド(2)	5	17.9	1.8	10.1	1.8	10.0
trans-クロルデン	5	17.6	1.7	9.9	1.9	10.8
cis-クロルデン	5	17.8	1.3	7.2	2.0	11.3
trans-ノナクロル	5	15.9	1.3	8.3	1.5	9.6
cis-ノナクロル	5	16.7	1.5	8.8	2.1	12.4
ディルドリン	5	16.6	1.4	8.5	2.0	11.9
エンドリン	5	17.8	1.4	7.9	1.7	9.5
o,*p*'-DDE	5	18.7	2.7	14.4	2.7	14.6
p,*p*'-DDE	5	16.8	1.6	9.8	1.8	10.9
o,*p*'-DDD	5	16.9	1.2	7.3	1.3	7.8
p,*p*'-DDD	5	16.3	1.7	10.7	1.8	10.9
o,*p*'-DDT	5	17.9	1.4	7.8	2.2	12.0
p,*p*'-DDT	5	16.6	1.4	8.1	2.2	13.0

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

参考文献

1) 野崎友春: ガスクロマトグラフ(質量分析計)(GC(-MS))法による堆肥等中の塩素系農薬の測定, 肥料研究報告, **10**, 41~60 (2017)

(6) 塩素系農薬一斉試験法フローシート 肥料中の塩素系農薬の一斉試験法のフローシートを次に示す。

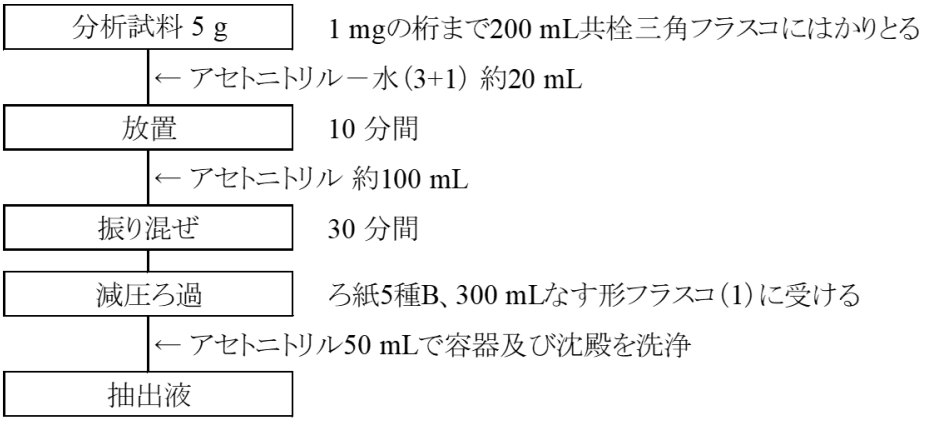


図1　肥料中の残留農薬多成分分析（その2：塩素系農薬の一斉試験法）フローシート（抽出操作）

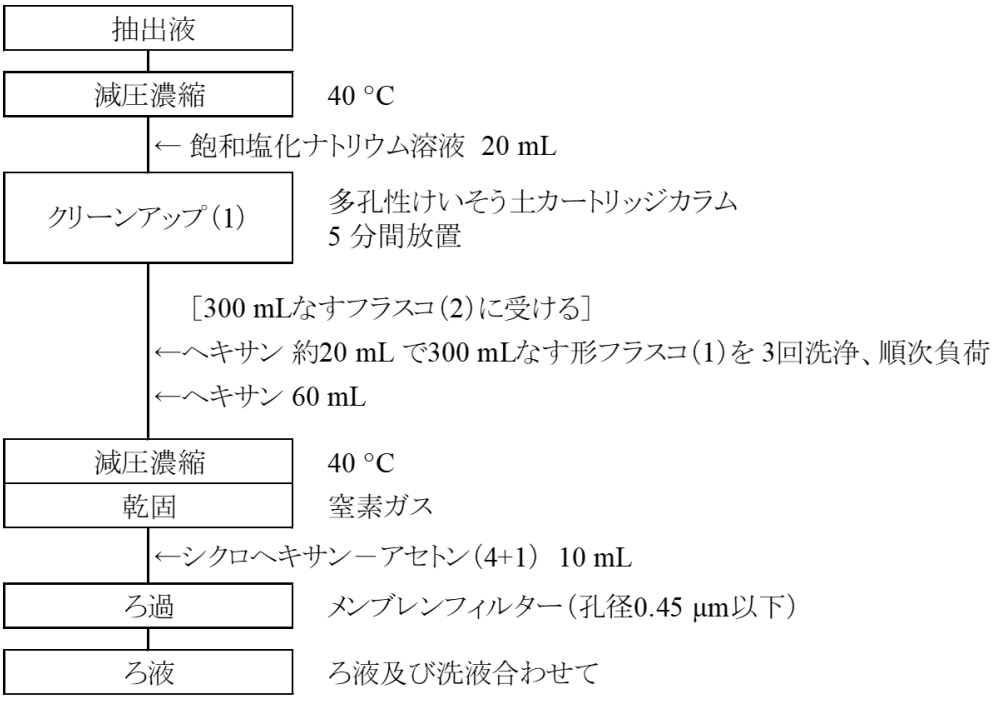


図2　肥料中の残留農薬多成分分析（その2：塩素系農薬の一斉試験法）フローシート（クリーンアップ（1）操作）

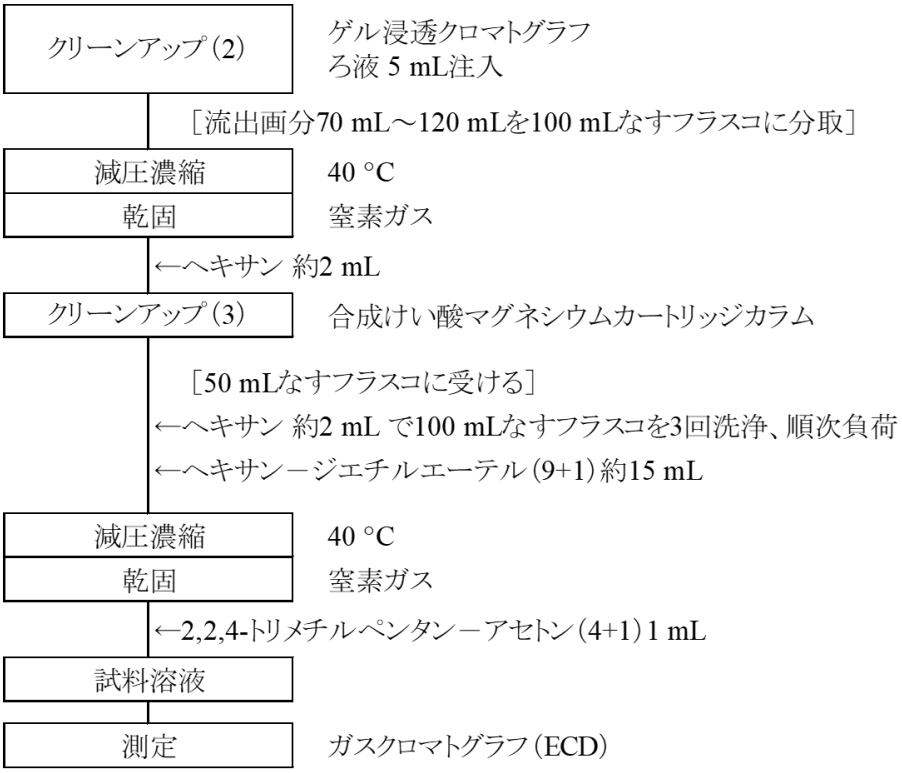


図3　肥料中の残留農薬多成分分析（その2：塩素系農薬の一斉試験法）フローシート（クリーンアップ（2）、クリーンアップ（3）及び測定操作）

8.4 ナトリウム

8.4.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は有機物を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 8.4.a-2017 又は Na.a-1 とする。

分析試料を灰化及び塩酸で前処理した後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、ナトリウムによる原子吸光を波長 589.0 nm 又は 589.6 nm で測定し、分析試料中のナトリウム(Na)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 3** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級試薬又は同等の品質の試薬。

b) ナトリウム標準液(Na 1000 μg/mL)(1): JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウムを 600 °C±10 °C で約 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、2.542 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

c) ナトリウム標準液(Na 100 μg/mL)(1): ナトリウム標準液(Na 1000 μg/mL)の 20 mL を 200 mL 全量フラスコにとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。

d) 検量線用ナトリウム標準液(Na 1 μg/mL～10 μg/mL)(2): ナトリウム標準液(Na 100 μg/mL)の 2.5 mL～25 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: **d)**の操作で使用した塩酸(1+23)(3)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) バーナーヘッドを傾け感度を落とす操作ができない機種にあっては、その機種にあった希釈を行う。(例として 0.1 μg/mL～4 μg/mL)

(3) 保存する場合は、ナトリウムが溶出しにくいポリプロピレン、PTFE 等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (2)**b)**のナトリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな原子吸光用のナトリウム標準液(Na 100 μg/mL、1000 μg/mL 又は 10 000 μg/mL)を用いることもできる。

(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。

1) 光源部: ナトリ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

b) 電気炉: 550 °C±5 °C に調節できるもの。

c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °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 250 °C にできるようにしたもの。

(4) 試験操作

（**4.1**） **抽出**　抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b） トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(4)。

c） 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる(4)。

d） 放冷後、少量の水で残留物を潤し、塩酸約 10 mL を徐々に加え、更に水を加えて約 20 mL とする。

e） トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱し、約 5 分間煮沸する。

f） 放冷後、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる。

g） 標線まで水を加える。

h） ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注（**4**） 炭化及び灰化操作例： 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 550 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

備考 2. （**4.1**）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。

（**4.2**） **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： 589.0 nm 又は 589.6 nm

b） **検量線の作成**

1） 検量線用ナトリ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 589.0 nm 又は 589.6 nm の指示値を読み取る。

2） 検量線用ナトリウム標準液及び検量線用空試験液のナトリ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（Na として 0.1 mg～1 mg 相当量）(5)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。

3） **b**）**1**）と同様に操作して指示値を読み取る。

4） 検量線からナトリウム量を求め、分析試料中のナトリウム（Na）を算出する。

注（**5**） **注**（**2**）の機種については、その機種に応じた一定量を採取する。

備考 3. 魚かす粉末、魚廃物加工肥料、なたね油かす及びその粉末、汚泥発酵肥料及び堆肥を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した結果、ナトリウムの添加濃度が 1 %（質量分率）～10 %（質量分率）の範囲で平均回収率は 97 %～103 %であった。

精度の評価のため、魚かす粉末（塩化ナトリウム添加した試料）及び堆肥を用いた日を変えての分析結果について、一元配置分散分析により解析し、得られた併行精度及び中間精度を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.02 %（質量分率）程度と推定された。

表1　ナトリウ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] (%)[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] (%)
魚かす粉末	5	9.08	0.06	0.6	0.09	1.0
堆肥	5	0.0973	0.0019	2.0	0.0037	3.8

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） 加藤公栄，千田正樹，藤田敏文： 原子吸光分析法による肥料中のナトリウムの測定，肥料研究報告，**8**，61~69 (2015)

（5） ナトリウム試験法フローシート　肥料中のナトリウム試験法のフローシートを次に示す。

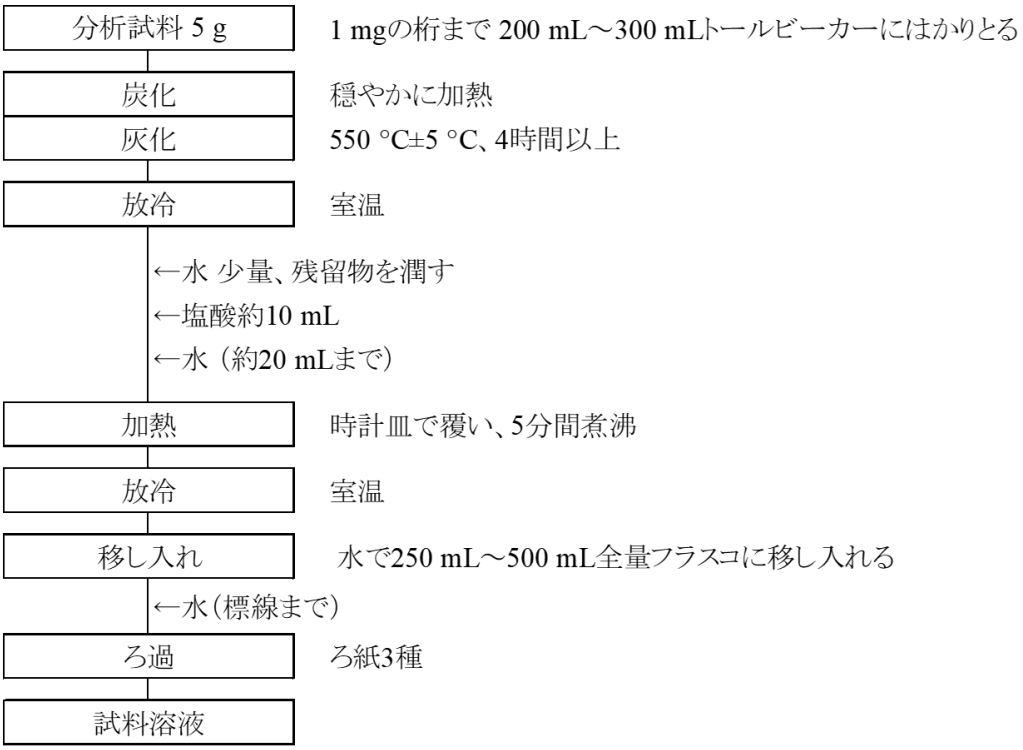


図1　肥料中のナトリウム試験法フローシート（抽出操作）

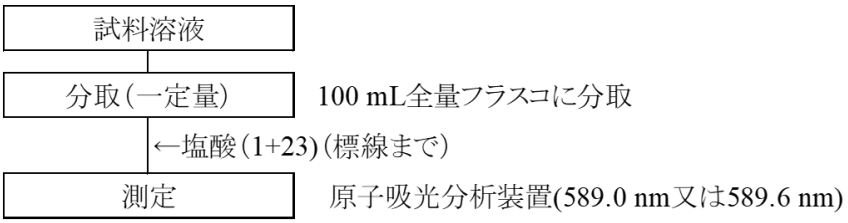


図2　肥料中のナトリウム試験法フローシート（測定操作）

8.5 グアニル尿素性窒素

8.5.a 高速液体クロマトグラフ法

(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 B であり、その記号は 8.5.a-2017 又は GU-N.a-1 とする。

分析試料に水を加えてグアニル尿素を抽出し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、弱酸性イオン交換カラムで分離し、波長 190 nm で測定し、分析試料中のグアニル尿素性窒素(GU-N)を求める。この方法の性能は**備考 6** に示す。

この方法によって、ビウレット性窒素(B-N)、ジシアンジアミド性窒素(Dd-N)、尿素性窒素(U-N)及びグアニジン性窒素(Gd-N)が同時に測定できる(**備考 5** 参照)。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。

b) りん酸二水素カリウム: JIS K 9007 に規定する特級又は同等の品質のもの。

c) りん酸: JIS K 9005 に規定する特級又は同等の品質のもの。

d) グアニル尿素性窒素標準液(GU-N 2000 μg/mL)(1): グアニル尿素硫酸塩[$C_4H_{12}N_8O_2 \cdot H_2SO_4$](2) 0.540 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水を加えて溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加える。

e) グアニル尿素性窒素標準液(GU-N 200 μg/mL): グアニル尿素性窒素標準液(GU-N 2000 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) 検量線用グアニル尿素性窒素標準液(GU-N 50 μg/mL～100 μg/mL): グアニル尿素性窒素標準液(GU-N 200 μg/mL)25 mL～50 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。

g) 検量線用グアニル尿素性窒素標準液(GU-N 1 μg/mL～50 μg/mL): 使用時にグアニル尿素性窒素標準液(GU-N 100 μg/mL)を 1 mL～50 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、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) グアニル尿素硫酸塩として 98 %(質量分率)以上の純度の試薬が市販されている。

備考 1. グアニル尿素硫酸塩は関東化学及び東京化成工業より市販されている。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 高速液体クロマトグラフ: JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1) カラム: 内径 7.5 mm、長さ 100 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 5 μm～10 μm の弱酸性イオン交換樹脂を充てんしたもの。

2) カラム槽: カラム槽温度を 30 °C～45 °C で調節できるもの。

3) 検出器: 吸光光度検出器で波長 190 nm 付近で測定できるもの。

b) マグネチックスターラー

c) 高速遠心分離機: 8000×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

備考 2. カラムは Asahipak ES-502C 7C 等の名称で市販されている。

(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、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b) 水 100 mL を加え、マグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。

c) 静置後、上澄み液(3)を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管(4)に 1.5 mL 程度とる。

d) 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し(5)、上澄み液を試料溶液とする。

注(3) 試料溶液中のグアニル尿素性窒素(GU-N)濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、上澄み液の一定量を水で希釈する。

(4) ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

(5) 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8100×*g*～10 000×*g* 程度となる。

(4.1.2) 液状分析用試料(簡易抽出)

a) 分析試料 1 g 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 を加えて、振り混ぜる。

c) 標線まで水を加え(6)、1.5 mL 共栓遠心沈殿管(4)に 1.5 mL 程度とる。

d) 遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し(5)、上澄み液を試料溶液とする。

注(6) 試料溶液中のグアニル尿素性窒素(GU-N)濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、定容した溶液の一定量を水で希釈する。

備考 3. (**4.1.1**)**c)**～**d)**又は(**4.1.2**)**c)**～**d)**の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a) 高速液体クロマトグラフの測定条件: 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1) カラム: 弱酸性イオン交換樹脂カラム(内径 4.0 mm～7.5 mm、長さ 100 mm～150 mm、粒径 5 μm～10 μm)

2) カラム槽温度: 40 °C

3) 溶離液(1): りん酸二水素カリウム 3.92 g 及びりん酸 0.12 g を水に溶かして 1000 mL とする。親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)でろ過する。

4) 流量: 0.6 mL/min

5) 注入量: 10 μL

6) 検出器: 吸光光度検出器、測定波長 190 nm

備考 4. 溶離液は、りん酸二水素カリウム 19.6 g 及びりん酸 0.584 g を水に溶かして 500 mL とし、冷蔵保存し、使用時にその一定量を 10 倍に希釈し、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5 μm 以下)で

ろ過して調製してもよい。

b） 検量線の作成

1） 各検量線用標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 190 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク高さを求める。

2） 各検量線用標準液のグアニル尿素性窒素（GU-N）濃度と波長 190 nm のピーク高さとの検量線を作成する。

c） 試料の測定

1） 試料溶液 10 μL を **b）1**）と同様に操作する。

2） ピーク高さから検量線よりグアニル尿素性窒素（GU-N）量を求め、分析試料中のグアニル尿素性窒素（GU-N）を算出する。

備考 5. この試験法ではビウレット性窒素（B-N）、尿素性窒素（U-N）、ジシアンジアミド性窒素（Dd-N）、グアニジン性窒素（Gd-N）及びグアニル尿素性窒素標準液（GU-N）の同時測定が可能である。その場合は、**5.10.a 備考 5** を参照のこと。

備考 6. 真度の評価のため、グアニル尿素肥料様調製試料 1 銘柄を用いて添加回収試験を実施した結果、36.7 %（質量分率）、35.2 %（質量分率）及び 33.4 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 103.8 %、104.6 %及び 105.6 %であった。

精度の評価のため、グアニル尿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 0.006 %（質量分率）程度と推定された。

表1　グアニル尿素性窒素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] (%)[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] (%)
グアニル尿素肥料	5	37.0	0.3	0.7	0.3	0.8

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

表2　グアニル尿素性窒素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] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (%)[3]	RSD_R[7] (%)
化成肥料1	12(0)	2.20	0.09	4.2	0.17	7.7
化成肥料2	11(1)	4.38	0.07	1.5	0.19	4.3
化成肥料3	11(1)	5.83	0.08	1.4	0.52	8.9
化成肥料4	12(0)	7.43	0.43	5.7	0.78	10.5
グアニル尿素肥料	12(0)	30.3	0.4	1.5	1.1	3.6

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) 惠智正宏, 木村康晴, 白井裕治: 高速液体クロマトグラフ(HPLC)法による肥料中の尿素性窒素, ビウレット性窒素等の測定　－単一試験室の妥当性確認－, 肥料研究報告, **10**, 72~85 (2017)

2) 船木紀夫, 木村康晴: 高速液体クロマトグラフ(HPLC)法による肥料中の尿素性窒素, ビウレット性窒素等の測定　－共同試験成績－, 肥料研究報告, **10**, 86~100 (2017)

(**5**) **グアニル尿素性窒素試験法フローシート**　肥料中のグアニル尿素性窒素試験法のフローシートを次に示す。

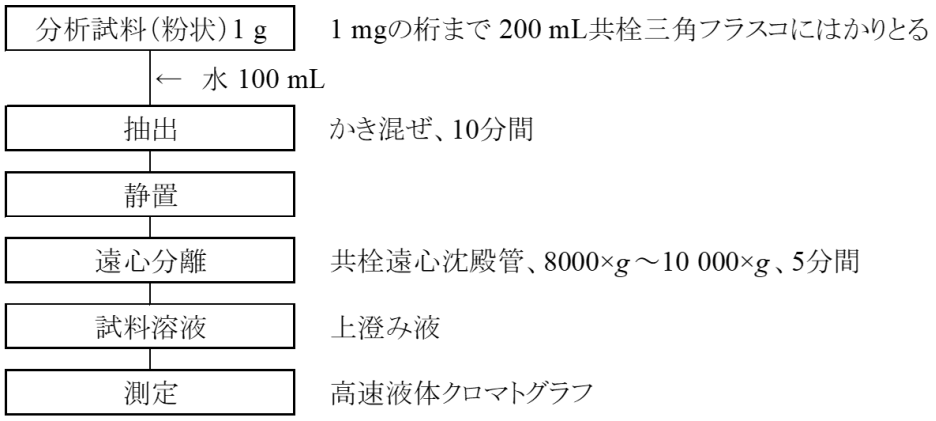


図1　肥料中のグアニル尿素性窒素試験法のフローシート (抽出操作(4.1.1)及び測定)

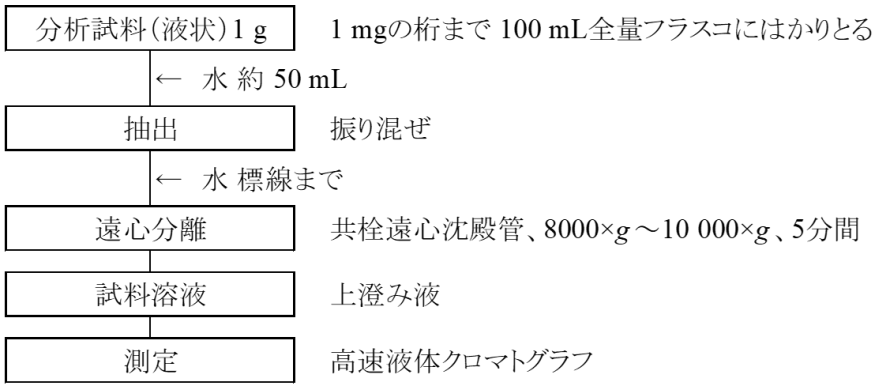
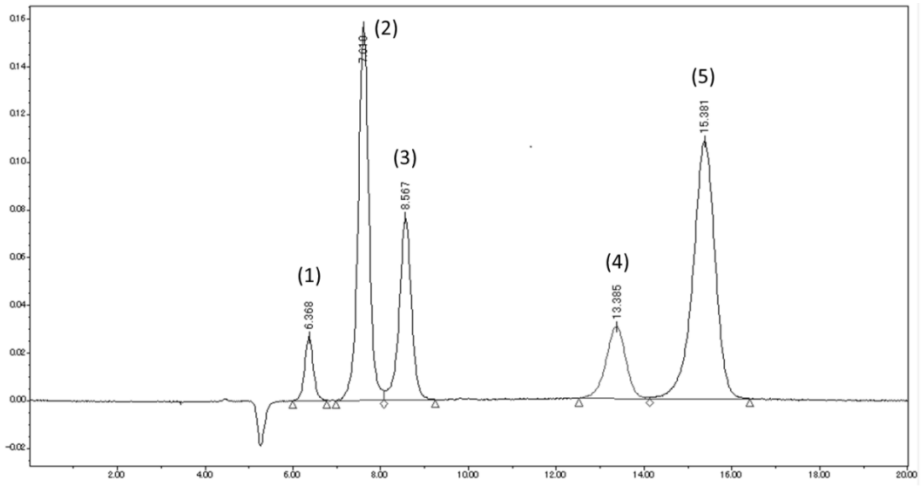


図2　肥料中のグアニル尿素性窒素試験法のフローシート（抽出操作(4.1.2)及び測定）

参考　グアニル尿素性窒素の検量線用標準液のクロマトグラム例を次に示す。



参考図　検量線用混合標準液(各 10 µg/mL)の HPLC クロマトグラム

ピーク名

(1)尿素性窒素　(2)ビウレット性窒素　(3)ジシアンジアミド性窒素

(4)グアニジン性窒素　(5)グアニル尿素性窒素

HPLC の測定条件

カラム:　Asahipak ES-502C 7C(内径 7.5 mm、長さ 100 mm、粒径 9 µm)

その他の条件は(**4.2**)**a**)HPLC 測定条件の例示のとおり

8.6 尿酸

8.6.a 高速液体クロマトグラフ法

(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 8.6.a-2018 又は U-acid.a-1 とする。

分析試料にりん酸塩溶液(pH 8)を加えて尿酸を抽出し、高速液体クロマトグラフ(HPLC)に導入し、マルチモード ODS(逆相+強アニオン交換+強カチオン交換+順相)カラムで分離し、波長 290 nm で測定し、分析試料中の尿酸(U-acid)を求める。この方法の性能は**備考 5** に示す。

(2) 試薬 試薬及び水は、次による。

a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。ただし、高速液体クロマトグラフに導入する溶離液については同 A4 の水を使用する。

b) りん酸二水素カリウム: JIS K 9007 に規定する試薬又は同等の品質のもの。

c) りん酸水素二ナトリウム: JIS K 9020 に規定する試薬又は同等の品質のもの。

d) りん酸塩溶液: りん酸二水素カリウム 9.073 g を水に溶かして 1000 mL としたもの、及びりん酸水素二ナトリウム 9.464 g を水に溶かして 1000 mL としたものを、pH 8.0±0.1 になるよう混合したもの。

e) 炭酸リチウム溶液: 純度 99 %(質量分率)以上の炭酸リチウム(Li_2CO_3)0.739 g を水に溶かして 1000 mL としたもの。

f) 尿酸標準液(U-acid 1000 µg/mL)(1): 尿酸 0.1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の炭酸リチウム溶液に溶かし、100 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで炭酸リチウム溶液を加える。

g) 検量線用尿酸標準液(U-acid 100 µg/mL): 尿酸標準液(U-acid 1000 µg/mL)10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線までりん酸塩溶液を加える。

h) 検量線用尿酸標準液(U-acid 10 µg/mL～50 µg/mL): 尿素性窒素標準液(U-acid 100 µg/mL)10 mL～50 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線までりん酸塩溶液を加える。

i) 検量線用尿酸標準液(U-acid 0.1 µg/mL～5 µg/mL): 使用時に尿酸標準液(U-acid 10 µg/mL)1 mL～50 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線までりん酸塩溶液を加える。

j) 酢酸アンモニウム: JIS K 8359 に規定する試薬又は同等の品質のもの。

k) メタノール: 高速液体クロマトグラフ用又は同等の品質の試薬。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) 高速液体クロマトグラフ: JIS K 0124 に規定する高速液体クロマトグラフで次の要件を満たすもの。

1) カラム: 内径 4.6 mm、長さ 250 mm のステンレス鋼のカラム管に粒径 3 µm のオクタデシル基、強酸性用イオン交換基及び強塩基性陰イオン交換基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。

2) カラム槽: カラム槽温度を 30 °C～45 °C で調節できるもの。

3) 検出器: 吸光光度検出器で波長 290 nm 付近で測定できるもの。

b) 水浴: 60 °C±2 °C に調節できるもの。

c) マグネチックスターラー

d） **遠心分離機**： 1700×*g* で遠心分離可能なもの。

e） **高速遠心分離機**： 8000×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

備考 1. カラムは Scherzo SS-C18 等の名称で市販されている。

（**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、200 mL 共栓三角フラスコに入れる。

b） りん酸塩溶液 100 mL を加え(2)、60 ℃±2 ℃ の水浴中で 10 分ごとに振り混ぜながら(3)30 分間加熱する。

c） 直ちにマグネチックスターラーを用いて約 10 分間かき混ぜる。

d） 静置後、上澄み液を 50 mL 共栓遠心沈殿管(4)に 50 mL 程度とり、遠心力 1700×*g* で約 10 分間遠心分離する(5)。

e） 上澄み液(6)を 1.5 mL 共栓遠心沈殿管(4)に 1.5 mL 程度とり、遠心力 8000×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し(7)、上澄み液を試料溶液とする。

注（**2**） 溶液を加熱するため、ガラス栓に替えてシリコン栓を用いる。

（**3**） 蒸気でシリコン栓が飛び易いので指で軽くシリコン栓を上から押さえながら、フラスコ内壁の水滴をできるだけ落とすように振る。なお、加熱操作前後にもこの操作を行う。

（**4**） ポリプロピレン製等の共栓遠心沈殿管で測定に影響しないもの。

（**5**） 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

（**6**） 試料溶液中の尿酸（U-acid）濃度が検量線の上限を超えるおそれがある場合は、上澄み液の一定量をりん酸塩溶液で希釈する。

（**7**） 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8100×*g*～10 000×*g* 程度となる。

備考 2. （**4.1**）**e**）の操作に代えて、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 μm 以下）でろ過し、ろ液を試料溶液としてもよい。

（**4.2**） **測定** 測定は、JIS K 0124 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフの操作方法による。

a） **高速液体クロマトグラフの測定条件**： 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

1） **カラム**： オクタデシル基、強酸性用イオン交換基及び強塩基性陰イオン交換基を化学結合したシリカゲルカラム（内径 4.6 mm、長さ 250 mm、粒径 3 μm）

2） **カラム槽温度**： 40 °C

3） **溶離液**(1)： 酢酸アンモニウム 1.54 g を水に溶かして 1000 mL としたものを 900 mL とり、メタノール 100 mL と混合する。親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 μm 以下）でろ過する。

4） **流量**： 0.4 mL/min

5） **注入量**： 10 μL

6） **検出器**： 吸光光度検出器、測定波長 290 nm

備考 3. 溶離液は、酢酸アンモニウム 15.4 g を水に溶かして 1000 mL として冷蔵保存し、使用時にその一定

量を 10 倍に希釈し、体積比で 1/9 のメタノールと混合後、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター（孔径 0.5 μm 以下）でろ過して調製してもよい。

b） 検量線の作成

1） 各検量線用標準液 10 μL を高速液体クロマトグラフに注入し、波長 290 nm のクロマトグラムを記録し、ピーク面積または高さを求める。

2） 各検量線用標準液の尿酸（U-acid）濃度と波長 290 nm のピーク面積または高さの検量線を作成する。

c） 試料の測定

1） 試料溶液 10 μL を **b）1**）と同様に操作する。

2） ピーク面積または高さから検量線より尿酸（U-A）量を求め、分析試料中の尿酸（U-A）を算出する。

備考 4. この測定方法（Scherzo SS-C18 カラムを用いた場合）では、尿酸に加えアラントイン及びアラントイン酸を同時に測定することができる。なお、アラントイン及びアラントイン酸の検出波長は 210 nm である。

備考 5. 真度の評価のため、化成肥料、汚泥発酵肥料、混合堆肥複合肥料及び堆肥各 1 銘柄を用いて添加回収試験を実施した結果、0.1 %（質量分率）、0.01 %（質量分率）及び 0.005 %（質量分率）の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 92.4 %～101.8 %、85.3 %～105.0 %及び 92.5 %～114.1 %であった。

精度の評価のため、化成肥料、汚泥発酵肥料、混合堆肥複合肥料及び堆肥各 1 銘柄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 0.0008 %（質量分率）程度と推定された。

表1　尿酸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] (%)[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] (%)
化成肥料	5	0.0989	0.0006	0.6	0.0015	1.6
	5	0.0102	0.0001	0.7	0.00042	4.2
汚泥発酵肥料	5	0.0932	0.0004	0.5	0.0016	1.7
	5	0.00938	0.00009	0.9	0.00031	3.3
混合堆肥複合肥料	5	0.0924	0.0004	0.4	0.0015	1.7
	5	0.00921	0.00005	0.6	0.00032	3.5
堆肥	5	0.101	0.001	1.3	0.0029	2.8
	5	0.00966	0.00018	1.8	0.00049	5.0

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） 船木紀夫： 高速液体クロマトグラフ（HPLC）法による肥料中の尿酸の測定，肥料研究報告，**11**，86~105 (2018)

（**5**） **尿酸試験法フローシート** 肥料中の尿酸試験法のフローシートを次に示す。

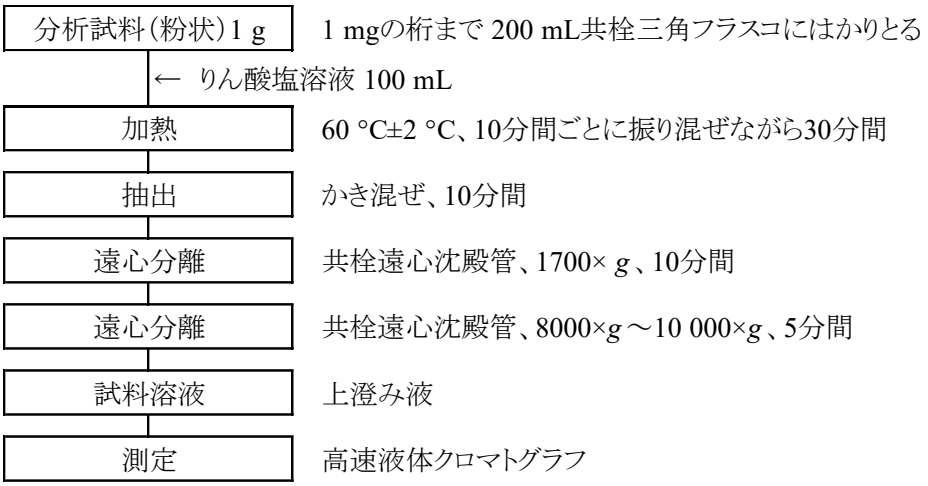
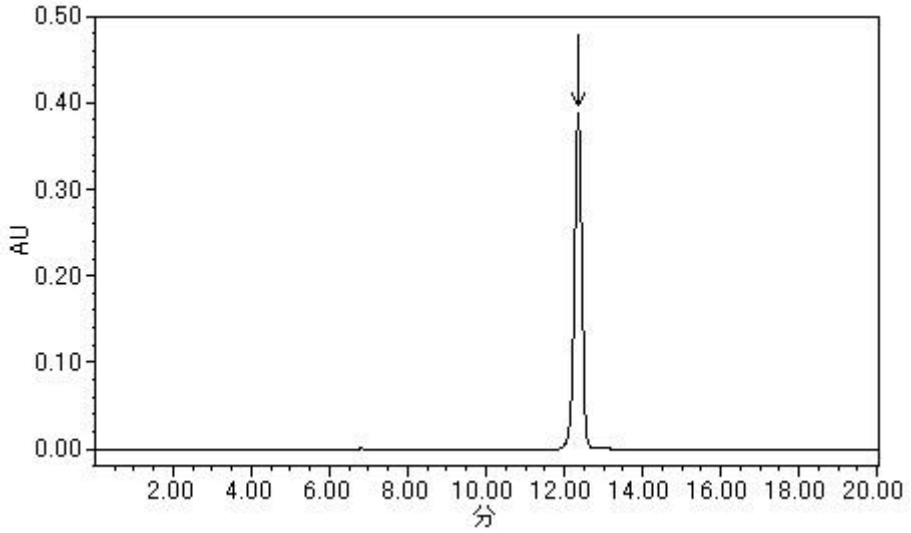


図　肥料中の尿酸試験法のフローシート

参考　尿酸の検量線用標準液のクロマトグラム例を次に示す。



参考図　検量線用尿酸標準液（50 µg/mL）の HPLC クロマトグラム

ピーク名　（↓） 尿酸

HPLC の測定条件

カラム： Scherzo SS-C18（内径 4.6 mm、長さ 250 mm、粒径 3 µm）

その他の条件は（**4.2**）**a**）HPLC 測定条件の例示のとおり

8.7 有機ふっ素化合物

8.7.a 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法

(1) 概要

汚泥肥料等に適用する。この試験法の分類は、有機ふっ素化合物(以下、「PFAS」という)のうち、表 1-1 に示した 4 物質は Type B、表 1-2 に示した 11 物質は Type D であり、その記号は 8.7.a-2026 又は PFC.a-3 とする。また、本法で扱う PFAS は 15 物質であり、各物質名とその略称を同表に示す。

汚泥肥料等中の有機ふっ素化合物を酸性下でメタノール抽出し、クリーンアップカートリッジを用いて精製後、高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計(LC-MS/MS)を用いて測定し、分析試料中の有機ふっ素化合物を求める。なお、この試験法の性能は**備考 20**～**備考 22** に示す。

備考 1. PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA の構造式は図 1-1～図 1-4 のとおりである。

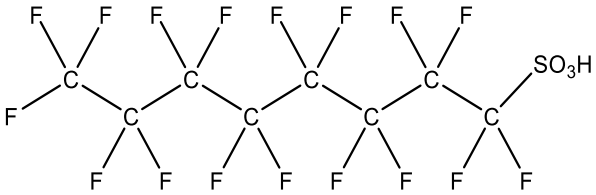


図 1-1 PFOS の構造式

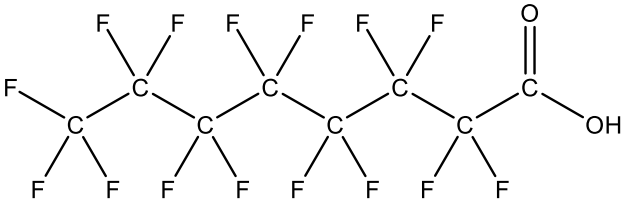


図 1-2 PFOA の構造式

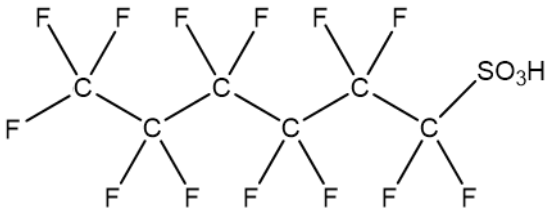


図 1-3 PFHxS の構造式

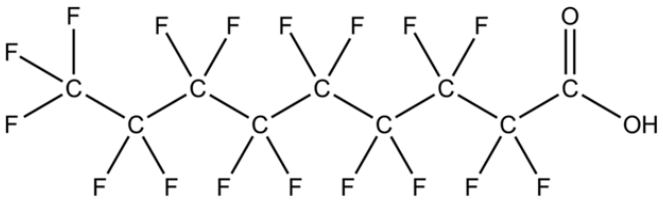


図 1-4 PFNA の構造式

表1-1 本分析法で測定可能な有機ふっ素化合物 (Type B)

物質	略称	炭素数	化学式
Perfluorohexanesulfonic acid	PFHxS	C6	$CF_3(CF_2)_5SO_3H$
Perfluorooctanesulfonic acid	PFOS	C8	$CF_3(CF_2)_7SO_3H$
Perfluorooctanoic acid	PFOA	C8	$CF_3(CF_2)_6COOH$
Perfluorononanoic acid	PFNA	C9	$CF_3(CF_2)_7COOH$

表1-2　本分析法で測定可能な有機ふっ素化合物（Type D）

物質	略称	炭素数	化学式
Perfluorobutanesulfonic acid	PFBS	C4	$CF_3(CF_2)_3SO_3H$
Perfluoropentanesulfonic acid	PFPeS	C5	$CF_3(CF_2)_4SO_3H$
Perfluoroheptanesulfonic acid	PFHpS	C7	$CF_3(CF_2)_6SO_3H$
Perfluorononanesulfonic acid	PFNS	C9	$CF_3(CF_2)_8SO_3H$
Perfluorodecanesulfonic acid	PFDS	C10	$CF_3(CF_2)_9SO_3H$
Perfluorobutanoic acid	PFBA	C4	$CF_3(CF_2)_2COOH$
Perfluoropetanoic acid	PFPeA	C5	$CF_3(CF_2)_3COOH$
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	C6	$CF_3(CF_2)_4COOH$
Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	C7	$CF_3(CF_2)_5COOH$
Perfluorodecanoic acid	PFDA	C10	$CF_3(CF_2)_8COOH$
Perfluoroundecanoic acid	PFUdA	C11	$CF_3(CF_2)_9COOH$

（**2**） **試薬等**　試薬及び水は、次による。

a） **水**：JIS K 0557 に規定する A4 の水。

b） **アセトニトリル**：LC-MS 用又は同等の品質の試薬。

c） **メタノール**：残留農薬・PCB 試験用（濃縮 300 以上）又は同等の品質の試薬。

d） **アンモニア水**：JIS K 8085 に規定する 28 %（質量分率）の特級試薬又は同等の品質のもの。

e） **ぎ酸**：JIS K 8264 に規定する 98 %（質量分率）以上の特級又は同等の品質の試薬。

f） **酢酸アンモニウム溶液（1 mol/L）**：高速液体クロマトグラフ用又は同等の品質の試薬。

g） **酢酸アンモニウム溶液（10 mmol/L）**(1)：酢酸アンモニウム溶液（1 mol/L）10 mL に水を加えて 1000 mL とする。

h） **溶離液**：分離条件に則した組成の溶離液を調製する。参考として附属書 D2 を示した。

i） **PFOS 標準原液**：PFOS［$C_8HF_{17}SO_3$］の濃度及び不確かさが明らかな標準液(2)。

j） **PFOA 標準原液**：PFOA［$C_8HF_{15}O_2$］の濃度及び不確かさが明らかな標準液(2)。

k） **PFHxS 標準原液**：PFHxS［$C_6HF_{13}SO_3$］の濃度及び不確かさが明らかな標準液(2)。

l） **PFNA 標準原液**：PFNA［$C_9HF_{17}O_2$］の濃度及び不確かさが明らかな標準液(2)。

m） **PFOS 標準液（1 μg/mL）**(1)：PFOS 標準原液の一定量をメタノールで希釈し、PFOS 標準液（1 μg/mL）を調製する。

n） **PFOA 標準液（1 μg/mL）**(1)：PFOA 標準原液の一定量をメタノールで希釈し、PFOA 標準液（1 μg/mL）を調製する。

o） **PFHxS 標準液（1 μg/mL）**(1)：PFHxS 標準原液の一定量をメタノールで希釈し、PFHxS 標準液（1 μg/mL）を調製する。

p） **PFNA 標準液（1 μg/mL）**(1)：PFNA 標準原液の一定量をメタノールで希釈し、PFNA 標準液（1 μg/mL）を調製する。

q） **混合標準液（100 ng/mL）**(1)：PFOS 標準液（1 μg/mL）、PFOA 標準液（1 μg/mL）、PFHxS 標準液（1 μg/mL）及び PFNA 標準液（1 μg/mL）の一定量を混合し、メタノール－水（1+1）で希釈し、混合標準液（100 ng/mL）を調製する。

r） **混合標準液（10 ng/mL）**(1)：混合標準液（100 ng/mL）の一定量をメタノール－水（1+1）で希釈し、混合標

準液（10 ng/mL）を調製する。

s） **混合標準液（1 ng/mL）**(1)： 混合標準液（10 ng/mL）の一定量をメタノール－水（1+1）で希釈し、混合標準液（1 ng/mL）を調製する。

t） **^{13}C 標識化 PFOS 内標準原液**：$^{13}C_8$-PFOS［$C_8HF_{17}SO_3$］の濃度及び不確かさが明らかな標準液(2)(3)。

u） **^{13}C 標識化 PFOA 内標準原液**：$^{13}C_8$-PFOA［$C_8HF_{15}O_2$］の濃度及び不確かさが明らかな標準液(2)(3)。

v） **^{13}C 標識化 PFHxS 内標準原液**：$^{13}C_3$-PFHxS［$C_6HF_{13}SO_3$］の濃度及び不確かさが明らかな標準液(2)。

w） **^{13}C 標識化 PFNA 内標準原液**：$^{13}C_9$-PFNA［$C_9HF_{17}O_2$］の濃度及び不確かさが明らかな標準液(2)。

x） **^{13}C 標識化 PFOS 内標準液（1 μg/mL）**(1)： ^{13}C 標識化 PFOS 内標準原液の一定量をメタノールで希釈し、PFOS 内標準液（1 μg/mL）を調製する。

y） **^{13}C 標識化 PFOA 内標準液（1 μg/mL）**(1)： ^{13}C 標識化 PFOA 内標準原液の一定量をメタノールで希釈し、PFOA 内標準液（1 μg/mL）を調製する。

z） **^{13}C 標識化 PFHxS 内標準液（1 μg/mL）**(1)： ^{13}C 標識化 PFHxS 内標準原液の一定量をメタノールで希釈し、PFHxS 内標準液（1 μg/mL）を調製する。

aa） **^{13}C 標識化 PFNA 内標準液（1 μg/mL）**(1)： ^{13}C 標識化 PFNA 内標準原液の一定量をメタノールで希釈し、PFNA 内標準液（1 μg/mL）を調製する。

ab） **^{13}C 標識化混合内標準液（200 ng/mL）**(1)： ^{13}C 標識化 PFOS 内標準液（1 μg/mL）、^{13}C 標識化 PFOA 内標準液（1 μg/mL）、^{13}C 標識化 PFHxS 内標準液（1 μg/mL）及び ^{13}C 標識化 PFNA 内標準液（1 μg/mL）の一定量を混合し、メタノールで希釈し、^{13}C 標識化混合内標準液（200 ng/mL）を調製する。

ac） **^{13}C 標識化混合内標準液（20 ng/mL）**(1)： ^{13}C 標識化混合内標準液（200 ng/mL）の一定量をメタノール－水（1+1）で希釈し、^{13}C 標識化混合内標準液（20 ng/mL）を調製する。

ad） **検量線用混合標準液（0.1 ng/mL～50 ng/mL）**(1)： 混合標準液（100 ng/mL）の 1 mL～5 mL を 10 mL 全量フラスコに段階的にとり、^{13}C 標識化混合内標準液（20 ng/mL）1 mL を加え、標線までメタノール－水（1+1）を加える。

混合標準液（10 ng/mL）の 1 mL～5 mL を 10 mL 全量フラスコに段階的にとり、^{13}C 標識化混合内標準液（20 ng/mL）1 mL を加え、標線までメタノール－水（1+1）を加える。

混合標準液（1 ng/mL）の 1 mL～5 mL を 10 mL 全量フラスコに段階的にとり、^{13}C 標識化混合内標準液（20 ng/mL）1 mL を加え、標線までメタノール－水（1+1）を加える。

ae） **分析試料添加用 ^{13}C 標識化混合内標準液（20 ng/mL）**(1)： ^{13}C 標識化混合内標準液（200 ng/mL）の一定量をメタノールで希釈し、分析試料添加用 ^{13}C 標識化混合内標準液（20 ng/mL）を調製する。

注（**1**） 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

（**2**） 標準試薬が市販されている。

（**3**） PFOS 及び PFOA の分析には $^{13}C_4$-PFOS［$C_8HF_{17}SO_3$］及び $^{13}C_4$-PFOA［$C_8HF_{15}O_2$］を使用してもよい。

備考 2. PFAS 標準原液及び ^{13}C 標識化 PFAS 内標準原液は直鎖体が主なものを用いる。

備考 3. PFAS 標準原液及び ^{13}C 標識化 PFAS 内標準原液は Wellington Laboratories 等より販売されている。ただし、Wellington Laboratories 製以外の製品を用いる場合は、室内精度を含むすべての性能パラメーターを確認する必要がある。

備考 4. PFOS 標準原液、PFHxS 標準原液、^{13}C 標識化 PFOS 内標準原液及び ^{13}C 標識化 PFHxS 内標準

原液は Na 塩又は K 塩で販売されている。PFOS 及び PFHxS の酸としての含有量は、保証書に記載されている酸としての量又は換算係数（[PFOS]Na 塩：0.958、K 塩：0.929、[PFHxS]Na 塩：0.948、K 塩：0.913）を用いて算出する。

備考 5. 酢酸アンモニウム溶液（1 mol/L）の高速液体クロマトグラフ用は富士フイルム和光純薬及び関東化学より販売されている。

備考 6. 表 1-2 に示す PFAS の分析において、PFOS、PFHxS 以外のスルホン酸系化合物は $^{13}C_8$ -PFOS を、PFOA、PFNA 以外のカルボン酸系化合物は $^{13}C_8$-PFOA を内標準物質として使用する。内標準物質としてこれら以外を用いる場合は試験室において妥当性を確認すること。

（**3**） **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a） **高速液体クロマトグラフ質量分析計**： JIS K 0136 に規定する高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計で次の要件を満たすもの。

1） **高速液体クロマトグラフ**：

① カラム槽： カラム槽温度を 30 ℃～50 ℃ で調節できるもの。

② カラム： 内径 2 mm～3 mm、長さ 50 mm～150 mm、粒径 1.6 μm～3.0 μm のステンレス鋼のカラム管にオクタデシル基を化学結合したシリカゲルを充てんしたもの。質量分析計仕様のもの。

2） **質量分析計**：

① イオン化法： エレクトロスプレーイオン化（ESI）法

② イオン検出方式： 選択反応検出法

b） **超音波発生器**： 超音波洗浄機を用いることができる。

c） **マニホールド**

d） **遠心分離機**： 700×*g*～2000×*g* で遠心分離可能なもの。

e） **高速遠心分離機**： 7500×*g*～10 000×*g* で遠心分離可能なもの。

f） **試験管ミキサー**： ボルテックスミキサー

g） **弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラム**： 弱陰イオン交換基を結合したポリマー500 mg を注射筒 6 mL に充てんしたもの。

h） **グラファイトカーボンカートリッジカラム**： グラファイトカーボン 400 mg が充てんされたもの。

i） **ねじ口遠心沈殿管 50 mL**： ポリプロピレン製の 50 mL のねじ口試験管で遠心分離機での操作を行えるもの。

j） **ねじ口試験管 50 mL**： ポリプロピレン製の 50 mL のねじ口試験管で 50 mL に目盛のあるもの。

k） **ねじ口試験管 15 mL**： ポリプロピレン製の 15 mL のねじ口試験管。

l） **目盛付き試験管**： 7 mL～10 mL の試験管で 0.5 mL 及び 1 mL に目盛のあるもの。

m） **標準液及び試料溶液用バイアル**： ポリプロピレン製の 0.3 mL～1 mL のねじ口バイアル。

備考 7. カラムは InertSustain C18、InertSustain C18 HP、InertSustainSwift C18 HP、InertSustain AQ-C18、ACQUITY UPLC C18、ACQUITY UPLC BEH C18、Shim-pack Velox SP-C18、ZORBAX Eclipse Plus C18、Atlantis T3 等の名称で市販されている。

備考 8. 弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムは InertSep MA-2 500 mg/6 mL、Oasis WAX 6 cc（500 mg）、Oasis WAX for PFAS Analysis 6 cc（500 mg）等の名称で市販されている。

備考 9. グラファイトカーボンカートリッジカラムは InertSep Slim GC 400 mg 等の名称で市販されている。

備考 10. 50 mL のねじ口試験管は、DigiTUBEs 等の名称で市販されている。

備考 11. **i**)～**l**)の容器、全量ピペット、パスツールピペット及びピストン式ピペットのチップは、JIS K 8891 に規定するメタノールで洗浄し、メタノールを揮散させる。

備考 12. **i**)～**k**)及び **m**)の容器にはポリエチレン製又はポリプロピレン製ねじ蓋を用い、汚染を防ぐため四ふっ化エチレン樹脂等のパッキンは使用しない。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料 2 g を 1 mg の桁まではかりとり、50 mL ねじ口遠心沈殿管に入れる。

b) 分析試料添加用 ^{13}C 標識化混合内標準液(20 ng/mL)1 mL を加える。

c) メタノール 15 mL 及びぎ酸 0.1 mL を加え、超音波発生器を用いて 20 分間超音波処理する。

d) 遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離し(4)、上澄み液を 50 mL ねじ口試験管に移す(5)。

e) **c**)～**d**)の操作を 2 回実施して上澄み液を合わせる。

f) 50 mL の目盛までメタノールを加え、抽出液とする。

g) 空試験として別のねじ口遠心沈殿管を用いて **b**)～**f**)の操作を実施し、空試験用抽出液を調製する。

注(**4**) 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×*g* 程度となる。

(**5**) デカンテーションで移す。

備考 13. 目開き 500 μm のふるいを通過するまで粉砕して分析用試料を調製する。

(4.2) クリーンアップ(6) クリーンアップは、次のとおり行う。

a) 弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムを予めアンモニア水(7)－メタノール(1+100)約 5 mL、メタノール約 5 mL 及びメタノール－水(1+1)約 5 mL で順次洗浄する。

b) グラファイトカーボンカートリッジカラムを予めメタノール約 5 mL で洗浄する(8)。

c) (**4.1**)**f**)の抽出液 5 mL を 15 mL ねじ口試験管にとり、水 5 mL を加えて振り混ぜる。

d) **c**)の操作で固形分が浮遊又は沈降している場合は、遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離する(4)。

e) **c**)の操作後の溶液又は **d**)の操作で得た上澄み液を弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムに負荷し、液面が充てん剤の上端に達するまで流出させる。

f) 15 mL ねじ口試験管をメタノール－水(1+1)約 5 mL で洗浄し、洗液を同じカラムに負荷し、液面が充てん剤の上端に達するまで流出させる。

g) メタノール約 5 mL を 2 回弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムに加え、順次液面が充てん剤の上端に達するまで流出させる。

h) **b**)で洗浄したグラファイトカーボンカートリッジカラムを弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムの下に連結(9)する。

i) アンモニア水(7)－メタノール(1+100)2 mL を加え、液面が充てん剤の上端に達するまで流出させる。

j) 目盛付き試験管をカートリッジカラムの下に置き、アンモニア水(7)－メタノール(1+100)4 mL をカートリッジカラムに加えて PFOS、PFOA、PFHxS、PFNA 及びそれらの内標準物質を溶出させる。

k) 窒素ガスを溶出液に穏やかに吹き付け、0.5 mL の目盛まで濃縮する。

l) 少量の水(10)を加え、試験管ミキサーで振り混ぜる(11)。

m） 更に 1 mL の目盛まで水を加え、試験管ミキサーで振り混ぜる。

n） 1.5 mL 共栓遠心沈殿管に移し入れ、遠心力 7500×*g*～10 000×*g* で約 5 分間遠心分離し(12)(13)、上澄み液を試料溶液とする。

o） **c**）の操作の（**4.1**）**f**）の抽出液を（**4.1**）**g**）の空試験用抽出液に変えて **a**）～**n**）の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注（**6**） **e**）及び **f**）の操作は必要に応じて減圧装置を用いるか、又は加圧する。

（**7**） アンモニア濃度 28 %（質量分率）のアンモニア水を用いること。

（**8**） リザーバーを用いてメタノールをグラファイトカーボンカートリッジカラムに入れる。

（**9**） グラファイトカーボンカートリッジカラムのリザーバーを取り外し、弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムに直接連結する。

（**10**） 0.4 mL 程度。

（**11**） 析出物を溶かす。

（**12**） **n**）の操作は必要に応じて実施する。ただし、LC-MS/MS の保護のため、可能な範囲の遠心力で遠心分離を実施することが望ましい。

（**13**） 回転半径 7.2 cm～8.9 cm 及び回転数 10 000 rpm で遠心力 8100×*g*～10 000×*g* 程度となる。

備考 14. （**4.1**）**f**）の抽出液、（**4.1**）**g**）の空試験用抽出液、（**4.2**）**n**）の試料溶液及び（**4.2**）**o**）の空試験溶液は安定であるので密封して常温で保存し、後日その後の操作を実施してもよい。

備考 15. **c**）の操作で水を加えると溶液は濁るが、固形分が浮遊又は沈降していない場合は、**e**）以降の操作を実施しても差し支えない。

固形分が浮遊又は沈降している場合は、**d**）の操作の遠心分離を実施し、**e**）及び **f**）の操作においては可能な範囲で固形分を弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムに加えない。また、メタノールは、固形分を溶解するので、**g**）の操作では容器を洗浄せずに直接弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムに加える。

（**4.3**） **測定** 測定は、JIS K 0136 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計の操作方法による。

a） **高速液体クロマトグラフ質量分析計の測定条件**

測定条件の一例を附属書 D2 の表 1 及び表 2 に示す。実際の測定条件は使用する機器やカラム等に合わせて附属書 D2 を参考に以下の項目を設定する。

1） **高速液体クロマトグラフ**:

① カラム： オクタデシル基を化学結合したシリカゲルカラム（内径 2 mm～3 mm、長さ 50 mm～150 mm、粒径 1.6 μm～3.0 μm）

② 流量： 0.2 mL/min～0.5 mL/min

③ 溶離液： A: 酢酸アンモニウム溶液（10 mmol/L）等　B: アセトニトリル又はメタノール

④ グラジエント： 附属書 D2　表 1 及び表 2 参照

⑤ カラム恒温槽： 30 °C～50 °C

⑥ 注入量： 5 μL

2）質量分析計:

① イオン化法: エレクトロスプレーイオン化(ESI)法

② モード: ネガティブ

③ モニターイオン: 表 2 のとおり

表2　測定対象物質及び内標準物質のモニターイオン

	質量電荷比(*m*/*z*)		
物質	プレカーサーイオン	プロダクトイオン(定量用)	プロダクトイオン(確認用)
$^{13}C_4$-PFOS	503	80	99
$^{13}C_8$-PFOS	507	80	99
$^{13}C_4$-PFOA	417	169	372
$^{13}C_8$-PFOA	421	172	376
$^{13}C_3$-PFHxS	402	80	99
$^{13}C_9$-PFNA	472	427	223
PFBS	299	80	99
PFPeS	349	80	99
PFHxS	399	80	99
PFHpS	449	80	99
PFOS	499	80	99
PFNS	549	80	99
PFDS	599	80	99
PFBA	213	169	—
PFPeA	263	219	—
PFHxA	313	269	119
PFHpA	363	319	169
PFOA	413	169	369
PFNA	463	419	219
PFDA	513	469	269
PFUdA	563	519	269

備考 16. 高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計の測定条件は一例である。PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA に加えて、PFDS、PFHxA、PFHpA、PFDA 及び PFUdA には炭素鎖が直鎖状に結合したもの(以下、「直鎖体」とする。)の他に炭素鎖が分岐した構造異性体(以下、「分岐異性体」とする。)が存在する(参考図 3-1～参考図 3-9 を参照)。使用するカラムで各物質の直鎖体と分岐異性体のピークを分離して測定できるように、**1**)の①～⑤の高速液体クロマトグラフの条件を設定する。また、使用する高速液体クロマトグラフ質量分析計に合わせて **2**)の①～③以外の質量分析計のパラメーターを設定する。プレカーサーイオン及びプロダクトイオンは質量分析計の最適化を実施して微調整してもよい。なお、直鎖体と分岐鎖異性体のピーク感度は同等と仮定し、直鎖体と分岐異性体を合量として定量することができる。その際、分析

値とあわせ、合量であることを明記すること。

備考 17. 各物質の保持時間に相当する位置に移動相及び高速液体クロマトグラフ質量分析計由来の不純物のピークが発生する場合は、溶離液の送液ポンプと測定に供する溶液の注入口の間にディレイカラム（内径 2 mm～4.6 mm、長さ 10 mm～50 mm のステンレス鋼のカラム管にオクタデシル基を化学結合したシリカゲル又は高純度活性炭を充てんしたもの）を装着して不純物のピークを試験液中の PFAS のピークから分離する等により、測定に影響しないよう対処することが望ましい。ディレイカラムの例を附属書 D2 の表 1 及び表 2 に示す。

b） 検量線の作成

1） 各検量線用混合標準液 5 µL を高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計に注入し、PFOS、PFOA、PFHxS、PFNA、^{13}C 標識化 PFOS、^{13}C 標識化 PFOA、^{13}C 標識化 PFHxS 及び ^{13}C 標識化 PFNA の定量用イオン（*m*/*z*）及び確認用イオン（*m*/*z*）のクロマトグラムを記録し、それぞれのピーク面積を求める。

2） PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA の定量用イオン（*m*/*z*）のピーク面積と ^{13}C 標識化 PFOS、^{13}C 標識化 PFOA、^{13}C 標識化 PFHxS 及び ^{13}C 標識化 PFNA の定量用イオン（*m*/*z*）のピーク面積の比を算出する。

3） PFOS、PFOA、PFHxS、PFNA、^{13}C 標識化 PFOS、^{13}C 標識化 PFOA、^{13}C 標識化 PFHxS 及び ^{13}C 標識化 PFNA の定量用イオン（*m*/*z*）と確認用イオン（*m*/*z*）のピーク面積の比を算出する。

4） 各検量線用混合標準液の PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA 濃度と **2**）で求めたピーク面積比の検量線を作成する。

c） 試料の測定

1） （**4.2**）**l**）の試料溶液を 5 µL を **b**）**1**）～**3**）と同様に操作する[12]。

2） 検量線から試料溶液中の PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA 濃度を求め、分析試料中の PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA 濃度を算出する。

d） 空試験溶液の測定

1） （**4.2**）**o**）の空試験溶液 5 µL を **b**）**1**）～**3**）と同様に操作する。

2） 検量線から空試験溶液中の PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA 濃度を求め、検量線濃度範囲の下限（0.1 ng/mL）を下回ることを確認する。

注（14） 試料溶液の定量用イオン（*m*/*z*）と確認用イオン（*m*/*z*）のピーク面積比が、標準液のピーク面積比に対して±30 %程度の範囲内であることを確認する。なお、ピーク面積比は濃度によって異なることがある。

備考 18. 分岐異性体の定量を行う場合は、PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA の分岐異性体の定量用イオン（*m*/*z*）のピーク面積と ^{13}C 標識化 PFOS、^{13}C 標識化 PFOA、^{13}C 標識化 PFHxS 及び ^{13}C 標識化 PFNA の定量用イオン（*m*/*z*）のピーク面積の比を算出して定量する。

備考 19. **d**）**2**）で求めた空試験溶液中の PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA 濃度が、検量線濃度範囲の下限（0.1 ng/mL）以上の場合は、原因を調べ測定に支障がないレベルまでブランク値を低減した後、空試験溶液の調製を再度行って、再試験を行う。

備考 20. 真度評価のため、汚泥肥料を用いて添加回収試験を実施した結果、1 µg/kg、5 µg/kg 及び 50 µg/kg の添加レベルでの PFAS 15 物質の回収率は表 3-1 及び表 3-2 に示すとおりであった。

精度評価のため、汚泥肥料 2 種類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 4 に示す。

なお、この試験法の各物質の定量下限は表 5 に示すとおり推定された。

表3-1　添加回収試験による真度 [1](%) の評価（スルホン酸系）

添加濃度（μg/kg）[2]	PFBS	PFPeS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFNS	PFDS
1	87.5	95.6	93.1	93.6	88.8	87.7	71.8
5	83.9	90.8	91.9	90.1	86.7	90.2	79.2
50	82.9	80.3	86.5	83.1	82.4	78.2	70.1

1) n =3の平均値

2) 添加された試料中のPFAS濃度

表3-2　添加回収試験による真度 [1](%) の評価（カルボン酸系）

添加濃度（μg/kg）[2]	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA
1	97.3	90.1	97.7	100.5	88.5	99.3	91.5	76.5
5	89.0	86.3	88.4	89.0	89.7	89.8	81.4	73.8
50	84.6	84.1	85.7	85.4	86.6	85.0	80.8	73.6

1) n =3の平均値

2) 添加された試料中のPFAS濃度

表4 PFAS 15物質の中間精度の統計解析結果

物質	試料名	日数[1]	平均値[2]	併行精度		中間精度	
		T	(μg/kg)	s_r[3] (μg/kg)	RSD_r[4] (%)	$s_{I(T)}$[5] (μg/kg)	$RSD_{I(T)}$[6] (%)
PFBS	汚泥肥料1	5	4.76	0.26	5.5	0.32	6.7
	汚泥肥料2	5	43.3	1.1	2.6	1.9	4.3
PFPeS	汚泥肥料1	5	5.01	0.30	6.0	0.50	10.0
	汚泥肥料2	5	45.1	0.43	0.9	1.7	3.8
PFHxS	汚泥肥料1	5	4.99	0.25	5.0	0.31	6.2
	汚泥肥料2	5	47.8	1.6	3.3	1.7	3.6
PFHpS	汚泥肥料1	5	5.03	0.26	5.1	0.26	5.2
	汚泥肥料2	5	46.9	1.5	3.2	1.9	4.0
PFOS	汚泥肥料1	5	5.04	0.16	3.1	0.29	5.8
	汚泥肥料2	5	46.3	1.1	2.4	1.1	2.4
PFNS	汚泥肥料1	5	4.68	0.21	4.5	0.24	5.1
	汚泥肥料2	5	43.8	1.3	3.0	1.3	3.0
PFDS	汚泥肥料1	5	4.32	0.36	8.3	0.36	8.3
	汚泥肥料2	5	39.9	2.1	5.2	2.6	6.5
PFBA	汚泥肥料1	5	5.14	0.17	3.3	0.32	6.2
	汚泥肥料2	5	46.5	1.5	3.1	2.0	4.3
PFPeA	汚泥肥料1	5	5.15	0.13	2.6	0.21	4.1
	汚泥肥料2	5	46.3	1.2	2.6	1.9	4.1
PFHxA	汚泥肥料1	5	5.44	0.18	3.3	0.22	4.1
	汚泥肥料2	5	47.9	1.4	3.0	1.9	4.0
PFHpA	汚泥肥料1	5	5.22	0.13	2.5	0.28	5.4
	汚泥肥料2	5	48.4	1.2	2.5	1.7	3.6
PFOA	汚泥肥料1	5	5.26	0.07	1.4	0.18	3.5
	汚泥肥料2	5	48.9	1.2	2.4	1.2	2.5
PFNA	汚泥肥料1	5	5.20	0.18	3.4	0.18	3.4
	汚泥肥料2	5	50.0	0.41	0.8	0.85	1.7
PFDA	汚泥肥料1	5	4.76	0.19	4.1	0.27	5.7
	汚泥肥料2	5	45.1	1.8	4.1	1.8	4.1
PFUdA	汚泥肥料1	5	4.27	0.37	8.7	0.44	10.4
	汚泥肥料2	5	40.7	2.3	5.5	2.8	6.8

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5 PFAS 15種の定量下限の推定値（μg/kg）

化合物	定量下限	化合物	定量下限
PFBS	0.5	PFBA	0.6
PFPeS	0.9	PFPeA	0.2
PFHxS	0.6	PFHxA	0.2
PFHpS	0.5	PFHpA	0.3
PFOS	0.5	PFOA	0.4
PFNS	0.5	PFNA	0.3
PFDS	0.7	PFDA	0.2
		PFUdA	0.3

備考 21. PFOS 及び PFOA について、室間再現精度を推定するために国際的に標準とされる共同試験を実施して得られた分析値を用いて統計解析した結果を表 6 に示す。

表6 PFOS及びPFOA分析試験法の妥当性確認のための室間共同試験結果の解析結果

物質[1]	定量	試料名	試験室数[2]	平均値[3] (μg/kg)	s_r[4] (μg/kg)	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (μg/kg)	RSD_R[7] (%)
PFOS $^{13}C_8$-PFOS	直鎖体	汚泥肥料 A	13(0)	12.8	0.63	5.0	1.0	7.8
		汚泥肥料 B	13(0)	49.4	1.1	2.2	3.8	7.7
		汚泥肥料 C	13(0)	5.26	0.40	7.7	0.71	13.5
		汚泥肥料 D	13(0)	17.3	0.78	4.5	1.9	11.2
		汚泥肥料 E	12(1)	3.82	0.23	6.1	0.53	13.9
		乾燥菌体肥料 F	13(0)	1.61	0.18	11	0.27	16.7
	合量[8]	汚泥肥料 A	13(0)	15.8	0.70	4.4	1.4	8.6
		汚泥肥料 B	13(0)	60.2	1.7	2.9	4.5	7.5
		汚泥肥料 C	13(0)	7.30	0.46	6.3	0.95	13.0
		汚泥肥料 D	12(1)	23.8	1.1	4.7	2.1	8.8
		汚泥肥料 E	13(0)	4.93	0.19	3.8	0.77	15.6
		乾燥菌体肥料 F	13(0)	2.28	0.26	11	0.47	20.6
PFOA $^{13}C_8$-PFOA	直鎖体	汚泥肥料 A	13(0)	236	10	4.3	19	7.8
		汚泥肥料 B	13(0)	137	5.2	3.8	10	7.1
		汚泥肥料 C	13(0)	53.2	2.9	5.4	4.8	9.0
		汚泥肥料 D	13(0)	19.0	0.86	4.5	2.1	11.1
		汚泥肥料 E	13(0)	5.87	0.28	4.8	0.77	13.1
		乾燥菌体肥料 F	11(2)	1.13	0.091	8.0	0.21	18.7
	合量[8]	汚泥肥料 A	13(0)	247	11	4.3	19	7.8
		汚泥肥料 B	13(0)	149	5.5	3.7	10	6.4
		汚泥肥料 C	13(0)	53.5	2.8	5.3	4.8	8.9
		汚泥肥料 D	13(0)	19.6	0.91	4.6	2.2	11.3
		汚泥肥料 E	13(0)	6.03	0.31	5.1	0.78	13.0
		乾燥菌体肥料 F	11(2)	1.29	0.15	11.4	0.34	26.6

1) 上段：測定物質，下段：内標準物質
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×試料数(2))
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
8) 直鎖体と分岐異性体の合量

備考 22. PFHxS 及び PFNA について、室間再現精度を推定するために国際的に標準とされる共同試験を実施して得られた分析値を用いて統計解析した結果を表 7 に示す。なお、分岐異性体について、PFHxS は汚泥肥料 6、PFNA は汚泥肥料 5 及び 6 に含まれていた。

表7 PFHxS及びPFNA分析試験法の妥当性確認のための室間共同試験結果の解析結果

物質[1]	定量	試料名	試験室数[2]	平均値[3] (μg/kg)	s_r[4] (μg/kg)	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (μg/kg)	RSD_R[7] (%)
PFHxS $^{13}C_3$-PFHxS	直鎖体	汚泥肥料 1	13(0)	10.2	0.29	2.8	0.52	5.1
		汚泥肥料 2	12(1)	5.17	0.16	3.1	0.47	9.0
		汚泥肥料 3	13(0)	25.3	0.80	3.1	1.3	5.2
		汚泥肥料 4	13(0)	50.4	1.2	2.3	1.8	3.5
		汚泥肥料 5	12(1)	2.21	0.082	3.7	0.24	10.9
	合量[8]	汚泥肥料 6	12(1)	4.49	0.095	2.1	0.22	5.0
PFNA $^{13}C_9$-PFNA	直鎖体	汚泥肥料 1	13(0)	10.3	0.46	4.5	0.46	4.5
		汚泥肥料 2	13(0)	5.07	0.16	3.1	0.26	5.1
		汚泥肥料 3	13(0)	25.1	0.76	3.0	1.4	5.5
		汚泥肥料 4	13(0)	50.6	1.4	2.8	2.3	4.5
	合量[8]	汚泥肥料 5	11(2)	2.46	0.11	4.4	0.12	4.9
		汚泥肥料 6	12(1)	13.0	0.36	2.8	0.81	6.2

1) 上段：測定物質, 下段：内標準物質
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×試料数(2))
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
8) 直鎖体と分岐異性体の合量

参考文献

1） 白井裕治, 沼嵜佳奈子: LC-MS/MS を用いた汚泥肥料中の PFOS 及び PFOA の分析, 肥料研究報告, **14**, 123~140 (2021)

2） 沼嵜佳奈子, 白井裕治: LC-MS/MS を用いた肥料中の PFOS 及び PFOA の分析法の性能評価 －室間共同試験による妥当性確認－, 肥料研究報告, **15**, 66~86 (2022)

3） 白井裕治, 沼嵜佳奈子, 秋元里乃: 有機ふっ素化合物の分析, 肥料研究報告, **15**, 87~107 (2022)

4） 眞鍋典子, 橋本良美: 汚泥肥料中の PFHxS 及び PFNA を含む PFAS 13 物質の分析法開発 －単一試験室による妥当性確認－, 肥料研究報告, **19**, 19~40 (2026)

5） 眞鍋典子, 橋本良美: 汚泥肥料中の PFHxS 及び PFNA の分析法の開発 －室間共同試験による妥当性確認－, 肥料研究報告, **19**, 56~64 (2026)

(5) 有機ふっ素化合物試験法フローシート 汚泥肥料等中有機ふっ素化合物の試験法のフローシートを次に示す。

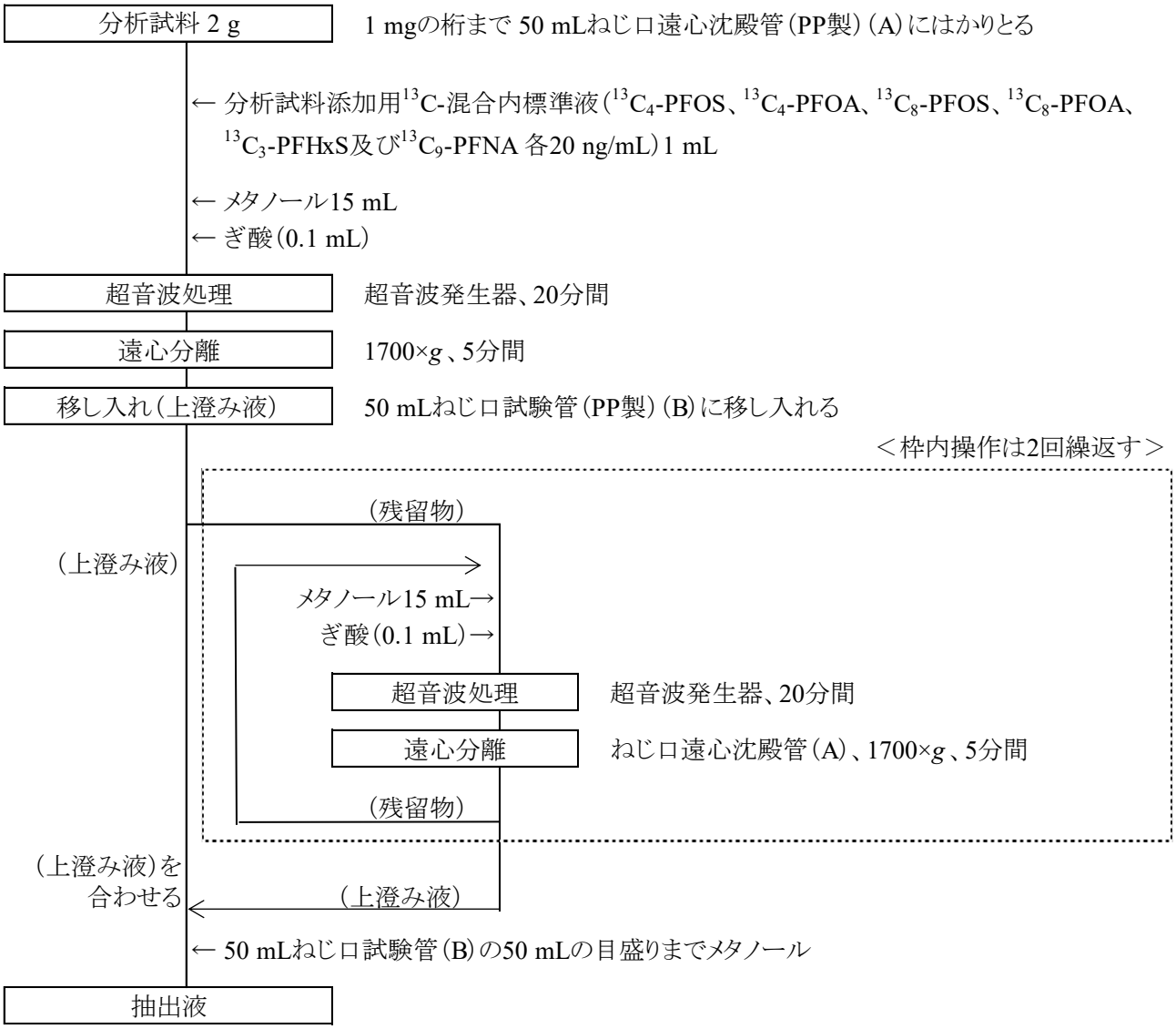


図2-1 汚泥肥料中のPFASの分析法フローシート(抽出操作)

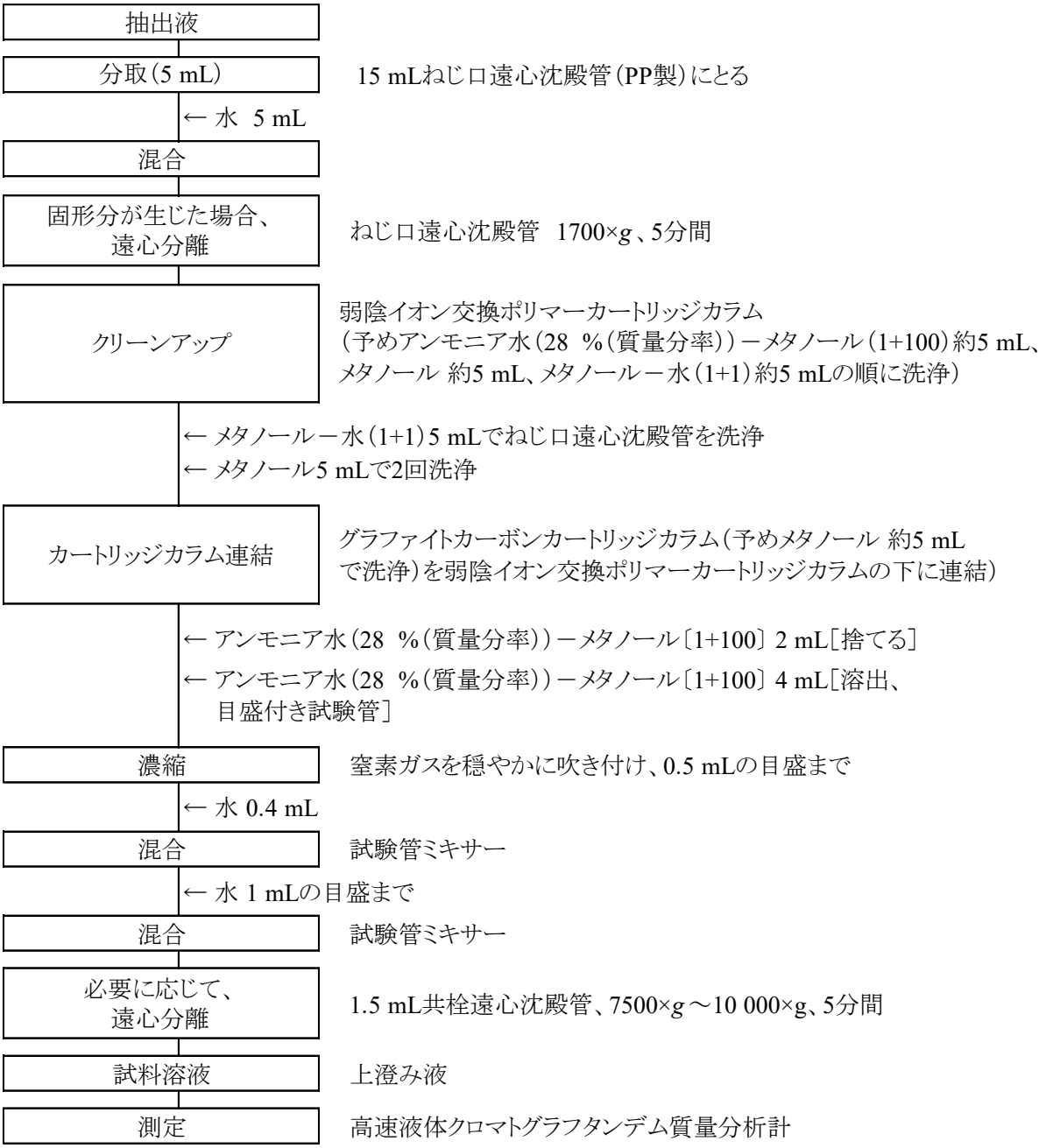


図2-2 汚泥肥料中のPFASの分析法フローシート（クリーンアップ操作及び測定）

参考 検量線用混合標準液及び試料溶液の定量用プロダクトイオンの多重反応モニタリング（MRM：Multiple Reaction Monitoring）クロマトグラム例を次に示す。

LC-MS/MS の測定条件

分離用カラム： InertSustain C18（内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒径 3 µm）

ガードカラム： InertSustain C18（内径 3.0 mm, 長さ 10 mm, 粒径 3 µm）

ディレイカラム： Delay column for PFAS（内径 3 mm、長さ 30 mm）

流量： 0.3 mL/min

溶離液： A：酢酸アンモニウム溶液(10 mmol/L)　B: アセトニトリル

グラジエント： 0 min（20 %B）→2.0 min（20 %B）→15 min（100 %B）→15.1 min（20 %B）→20 min（20 %B）

カラム恒温槽： 40 °C

注入量： 5 µL

プローブ電圧：-1 kV

DL 温度：200 °C

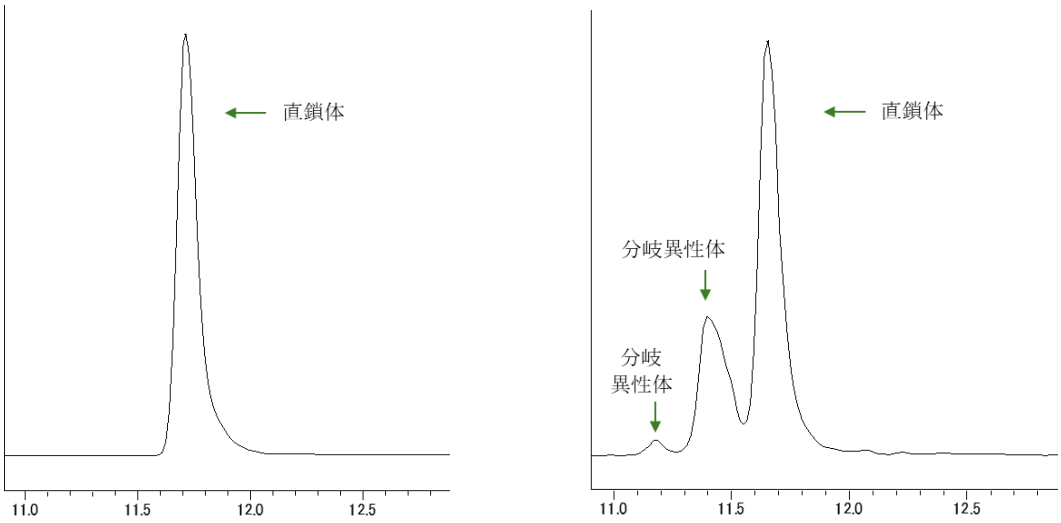
ヒートブロック温度：300 °C

インターフェース温度：300 °C

ネブライザーガス流量：3 L/min

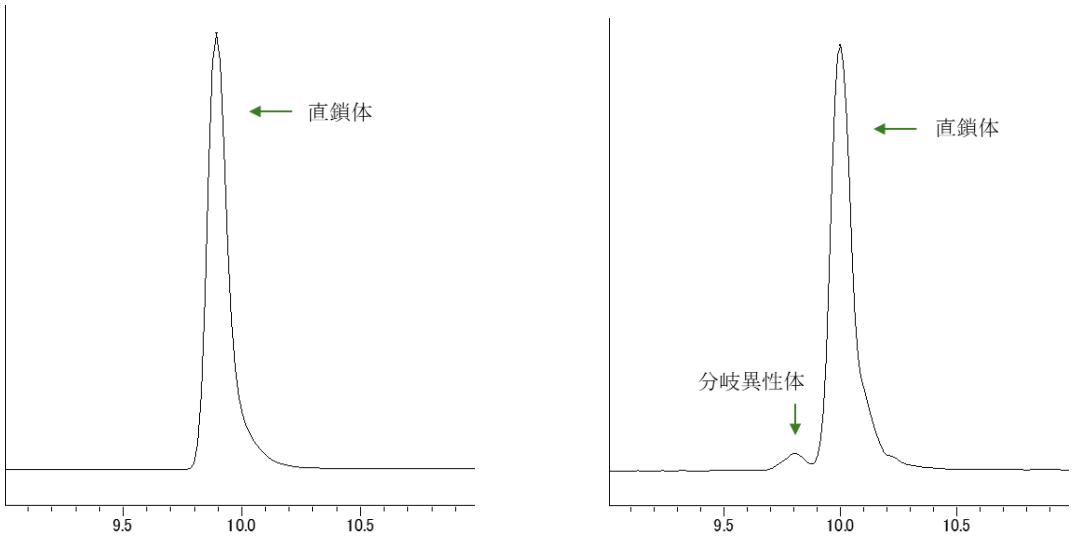
ドライイングガス流量：5 L/min

ヒーティングガス流量：15 L/min



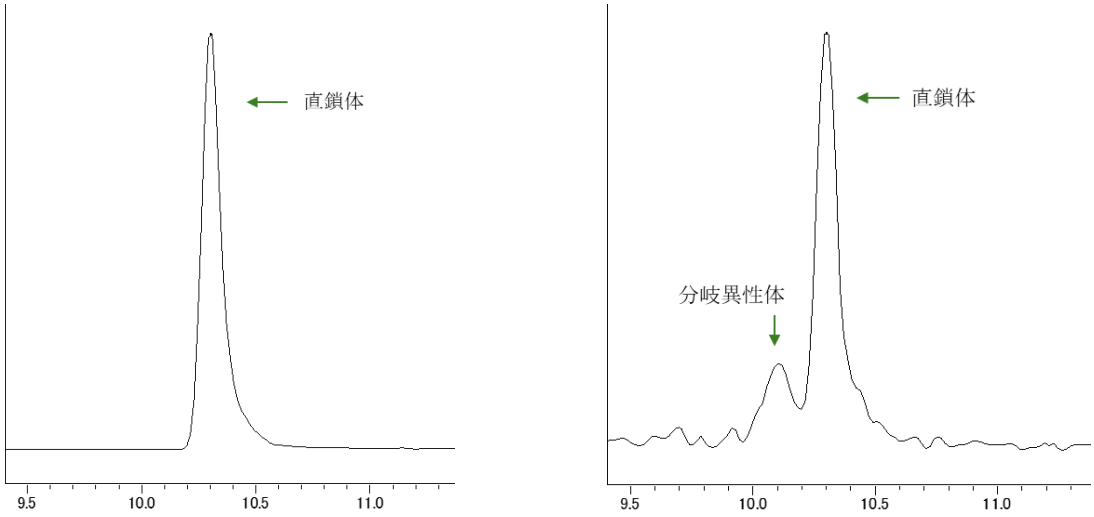
標準液（PFOS として 20 ng/mL）　　試料溶液（汚泥肥料）

参考図 3-1　PFOS の MRM クロマトグラム



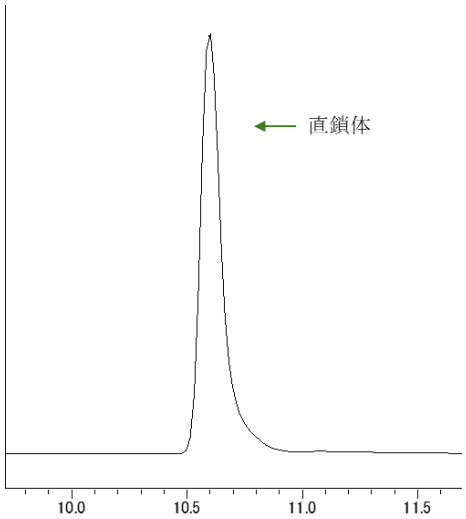
標準液（PFOA として 20 ng/mL）　　試料溶液（汚泥肥料）

参考図 3-2　PFOA の MRM クロマトグラム

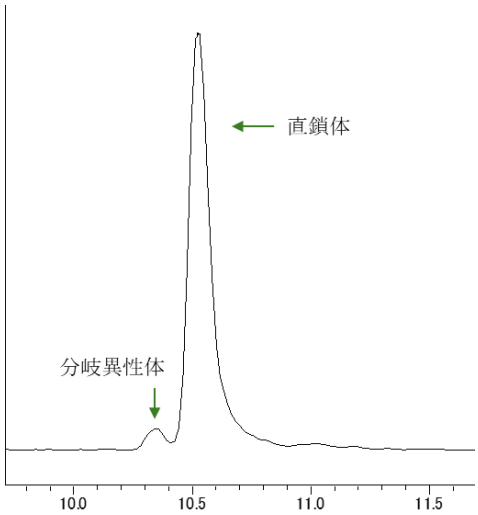


標準液（PFHxS として 20 ng/mL）　　試料溶液（汚泥肥料）

参考図 3-3　PFHxS の MRM クロマトグラム

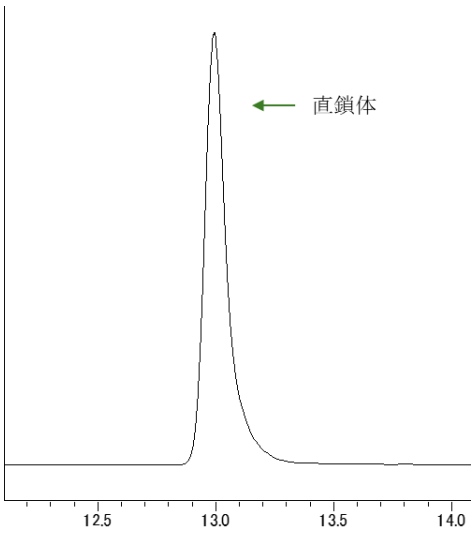


標準液（PFNA として 20 ng/mL）

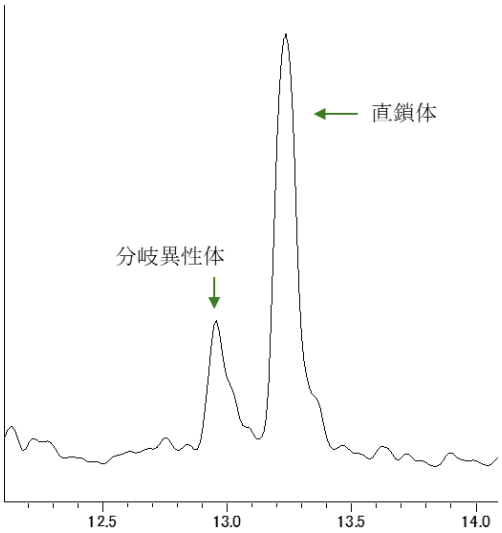


試料溶液（汚泥肥料）

参考図 3-4　PFNA の MRM クロマトグラム

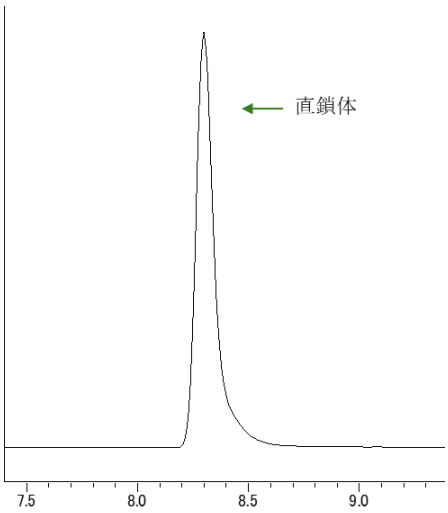


標準液（PFDS として 20 ng/mL）

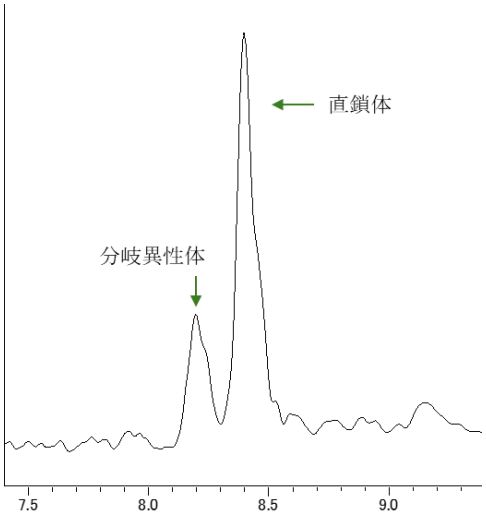


試料溶液（汚泥肥料）

参考図 3-5　PFDS の MRM クロマトグラム

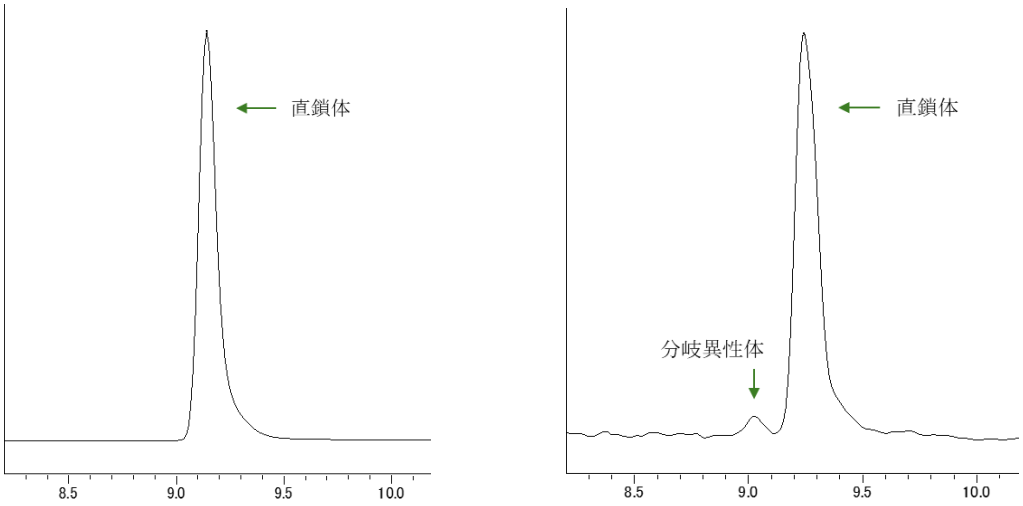


標準液（PFHxA として 20 ng/mL）



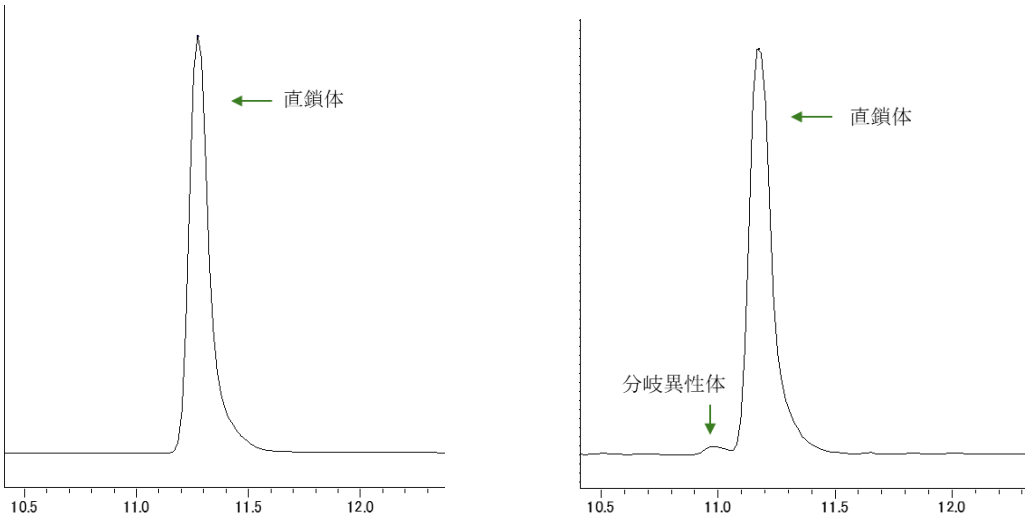
試料溶液（汚泥肥料）

参考図 3-6　PFHxA の MRM クロマトグラム



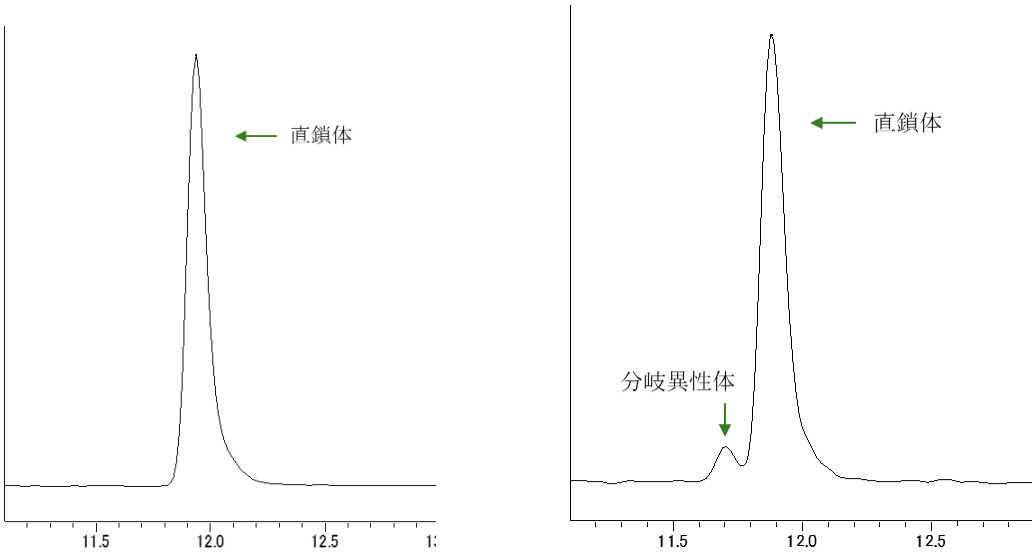
標準液（PFHpA として 20 ng/mL）　　試料溶液（汚泥肥料）

参考図 3-7　PFHpA の MRM クロマトグラム



標準液（PFDA として 20 ng/mL）　　試料溶液（汚泥肥料）

参考図 3-8　PFDA の MRM クロマトグラム



標準液（PFUdA として 20 ng/mL）　　試料溶液（汚泥肥料）

参考図 3-9　PFUdA の MRM クロマトグラム

参考表 最適化後の質量分析計のパラメータ

成分	定量用			確認用		
	プレカーサーイオン *(m/z)*	プロダクトイオン *(m/z)*	コリジョンエネルギー (eV)	プレカーサーイオン *(m/z)*	プロダクトイオン *(m/z)*	コリジョンエネルギー (eV)
$^{13}C_4$-PFOS	502.8	80.0	52.0	502.8	98.9	45.0
$^{13}C_8$-PFOS	506.8	80.0	51.0	506.8	99.0	45.0
$^{13}C_4$-PFOA	416.8	162.0	18.0	416.8	372.0	9.0
$^{13}C_8$-PFOA	420.9	172.0	17.0	421.1	376.0	11.0
$^{13}C_3$-PFHxS	402.0	80.0	40.0	402.0	99.0	34.0
$^{13}C_9$-PFNA	472.0	427.0	11.0	472.0	223.0	17.0
PFBS	299.0	80.0	39.0	299.0	99.0	30.0
PFPeS	349.0	80.0	38.0	349.0	99.0	31.0
PFHxS	399.0	80.0	48.0	399.0	99.0	35.0
PFHpS	448.9	80.0	52.0	448.9	98.9	40.0
PFOS	498.8	80.0	51.0	498.8	98.9	46.0
PFNS	549.0	80.0	62.0	549.0	99.0	45.0
PFDS	599.0	80.0	74.0	599.0	99.0	54.0
PFBA	213.0	169.0	10.0	—	—	—
PFPeA	263.0	219.0	8.0	—	—	—
PFHxA	313.0	269.0	8.0	313.0	119.0	19.0
PFHpA	363.0	319.0	10.0	363.0	169.0	17.0
PFOA	413.0	169.0	18.0	412.8	369.0	10.0
PFNA	463.0	419.0	11.0	463.0	219.0	16.0
PFDA	513.0	469.0	11.0	513.0	269.0	19.0
PFUdA	563.0	519.0	8.0	563.0	269.0	18.0

8.8 苛酷試験

8.8.a 苛酷試験法

(1) 概要

この試験法は、肥料において水溶性成分が非水溶化する現象を意図的に再現させるための前処理方法である。肥料の製造工程あるいは保管状態によって生じる非水溶化を想定する。この試験法の分類は Type A (Def-M)であり、その記号は 8.8.a-2025 又は PSC.a-2 とする。なお、使用する肥料によって加熱温度等の条件を変更した場合には、その条件を結果に付す必要がある。

少量の水と一緒にすりつぶした分析試料を乾燥器で加熱し、分析試料中の水溶性成分の非水溶化が生じた後、水溶性りん酸、水溶性加里、水溶性苦土又は水溶性マンガンを測定し、水溶性成分の低下率等を求める。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) 乾燥器: 85 °C±2 °C に調節できるもの。

(4) 試験操作

(4.1) 加熱処理 加熱処理は、次のとおり行う。

a) 分析試料 5 g(1)を 1 mg の桁まではかりとり、小型乳鉢に入れる(2)。

b) 水約 2.5 mL を加え、乳棒ですりつぶす(3)。

c) 分析試料を入れた小型乳鉢を 85 °C±2 °C の乾燥器に入れ、2 時間加熱する。

d) 加熱後、速やかに乾燥器からとり出し約 30 分間放冷する(4)。

e) 放冷後、水約 400 mL で小型乳鉢内の不溶解物を 500 mL 全量フラスコに移し入れる(5)。

注(1) 水溶性苦土を測定する場合は、分析試料を 1 g とする。

(2) 粉砕されていない肥料を分析試料とする場合は均質化されていないため、3 点～5 点併行で試験を実施し、定量値の信頼性を高めることが望ましい。

(3) すりつぶす回数は 50 回程度を目安とする。

(4) 放冷促進のため、一定量の水を添加するとよい。

(5) 全量フラスコに移し入れた後、該当するそれぞれの試験法により抽出操作(振り混ぜ又は煮沸)以降を続けて実施する。なお、水溶性苦土を測定する際は全量フラスコの代わりにトールビーカーを用いてもよい。

備考 1. (**4.1**)a)の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、小型乳鉢に入れてもよい。その場合は **b**)の操作で水約 1.3 mL を加え、乳棒ですりつぶし、**e**)の操作で水 200 mL で小型乳鉢内の不溶解物を 250 mL 全量フラスコに移し入れる。

備考 2. 各工程は、各試験室の実情に応じて加熱条件、器具等を変更した操作を選択してもよい。なお、その場合には変更した操作を報告書等に記載すること。

(4.2) 抽出及び測定 対象の水溶性成分の抽出及び測定は該当する **a**)～**d**)のそれぞれの項のとおり行う。な

お、各成分の具体的な測定操作は対応する各項による。

a） **水溶性りん酸**： **4.2.4** の各項により水溶性りん酸を抽出及び測定する。

b） **水溶性加里**： **4.3.3** の各項により水溶性加里を抽出及び測定する。

c） **水溶性苦土**： **4.6.4** の各項により水溶性苦土を抽出及び測定する。

d） **水溶性マンガン**： **4.7.3** の各項により水溶性マンガンを抽出及び測定する。

（5） 低下率及び残存率の計算

a） （**4.2**）で求めた加熱処理を行った分析試料の対象成分の分析値及び別途測定した加熱処理を行わない分析試料の対象成分の分析値[6]を用いて、次の式によって低下率及び残存率を算出することができる。

$$対象成分の低下率(D:\%)=(\alpha-\beta)/\alpha\times100 \quad \cdots\cdots A\text{ 式}$$

$$対象成分の残存率(R:\%)=100-D \quad \cdots\cdots B\text{ 式}$$

α:加熱処理を行わない分析試料の対象成分の分析値（%, 質量分率）

β:加熱処理を行った分析試料の対象成分の分析値（%, 質量分率）

注（**6**） **2.3** 分析用試料の調製によって調製した分析試料を用いて **4.2.4**、**4.3.3**、**4.6.4** 又は **4.7.3** により水溶性りん酸（W-P_2O_5）、水溶性加里（W-K_2O）、水溶性苦土（W-MgO）又は水溶性マンガン（W-MnO）を測定する。

参考文献

1） 白澤優子, 奥西茉楠, 小野 貢： 苛酷試験法の実態調査及び試験法の開発 －単一試験室及び室間共同試験による妥当性確認－, 肥料研究報告, **17**, 75~99 (2024)

（6） 苛酷試験法フローシート 固形肥料における苛酷試験法のフローシートを次に示す。

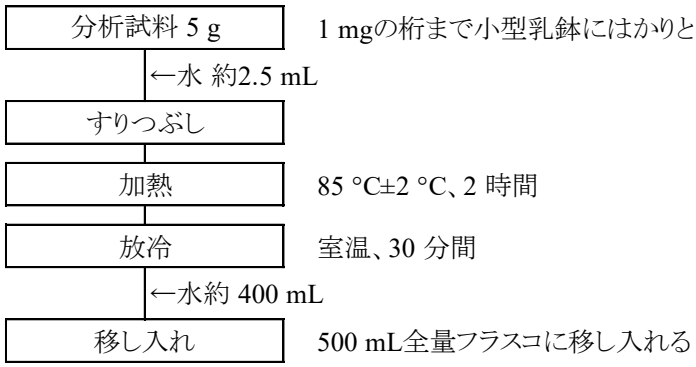


図1　固形肥料における苛酷試験法フローシート（加熱処理（4.1））