

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クングし、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-B₂O₃))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) **ほう素標準液(B₂O₃ 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) **ほう素標準液(B₂O₃ 0.1 mg/mL)**: ほう素標準液(B₂O₃ 2.5 mg/mL)の一定量を水で正確に 25 倍に希釈する。
- g) **ほう素標準液(B₂O₃ 0.01 mg/mL)**: ほう素標準液(B₂O₃ 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 1 mg/mL 又は 10 mg/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(3.2199)を乗じて分析試料中のく溶性ほう素(C-B₂O₃)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とう恒温水槽。
 - 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 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
 - ab) **水平往復振とう恒温水槽**: 30 °C±1 °C に調節でき、振とうラック等を用いて 250 mL 全量フラスコを水面に対して垂直に入れた状態で 160 往復/分、振幅 25 mm~40 mm で水平往復振り混ぜさせられるもの。

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

- 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。
- 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え⁽²⁾、30~40 回転/分(30 °C±1 °C)で 1 時間振り混ぜる。
- 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(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) 水平往復振とう恒温水槽を用いる場合

- 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。
- 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え⁽²⁾、160 往復/分、振幅 25 mm~40 mm(30 °C±1 °C)で 1 時間振り混ぜる。
- 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(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。

- 試料溶液の一定量(B₂O₃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。
- くえん酸溶液が 15 mL 相当量になるよう同溶液を加える。
- 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。
- アゾメチン H 溶液 10 mL を加える。
- 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。
- 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-ヘキサジオール-4-メチル-2-ペンタノン(1+9) 20 mL を加え、振とう機で約 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 mg/L) 20 mL を加え、振とう機で約 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) 1~2 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) 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) 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ほう素(B_2O_3) 量を求め、分析試料中のく溶性ほう素(C- 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ほう素(B_2O_3) 量を求め、分析試料中のく溶性ほう素(C- 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- 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、中間精度及び併行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ての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	日数(T) ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
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点併行試験を実施した試験日数 | 5) 併行相対標準偏差 |
| 2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2)) | 6) 中間標準偏差 |
| 3) 質量分率 | 7) 中間相対標準偏差 |
| 4) 併行標準偏差 | |

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	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	s_R ⁶⁾	RSD_R ⁷⁾
	室数 ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
熔成微量元素複合肥料	9(1)	11.26	0.19	1.7	0.46	4.1
混合微量元素複合肥料	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) | 5) 併行相対標準偏差 |
| 2) 平均値(n =有効試験室数×試料数(2)) | 6) 室間再現標準偏差 |
| 3) 質量分率 | 7) 室間再現相対標準偏差 |
| 4) 併行標準偏差 | |

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, リン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, **22**, 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。

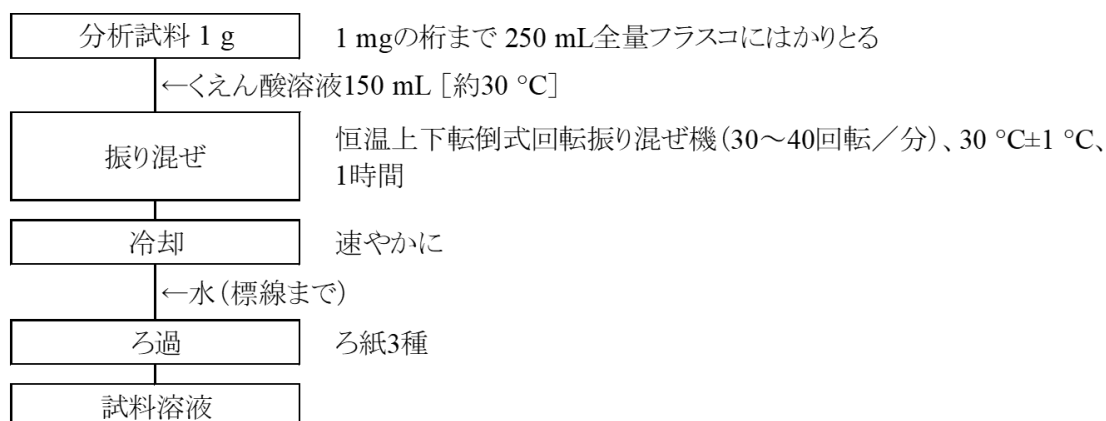


図1-1 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

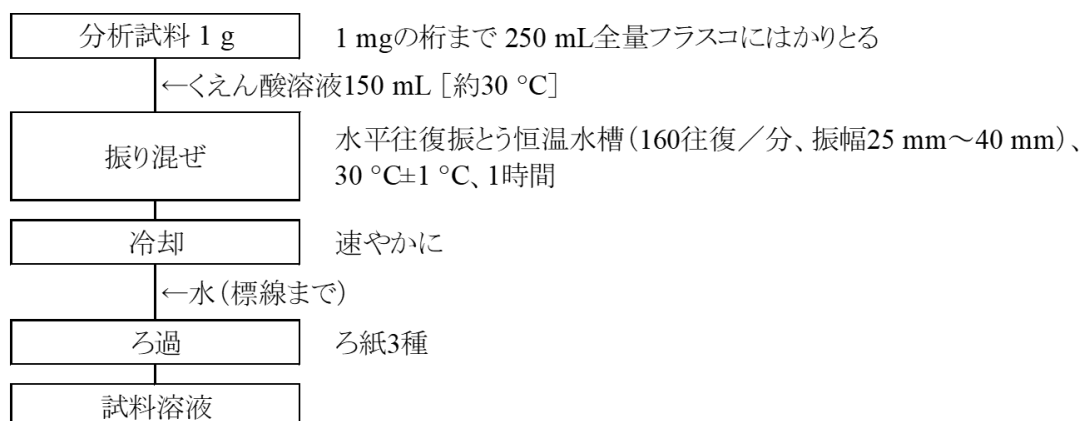


図1-2 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

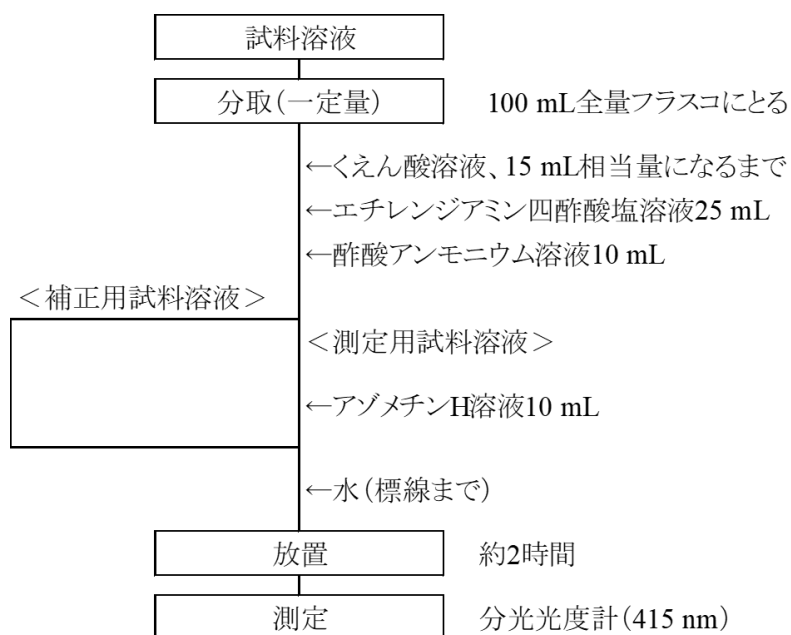


図2-1 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート
(測定用試料溶液及び補正用試料溶液の調製及び測定操作)

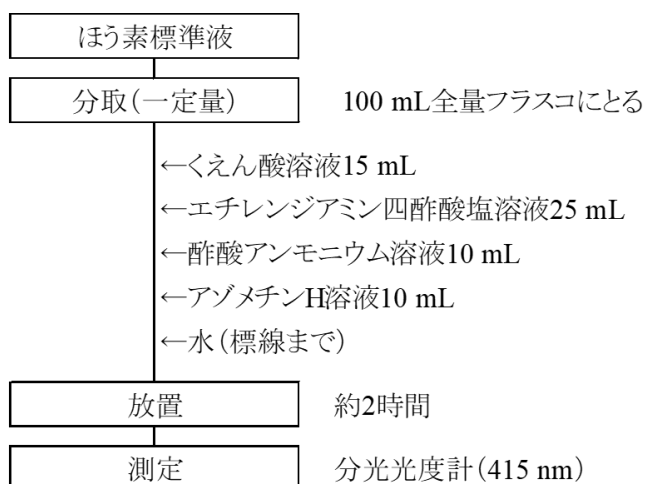


図2-2 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート
(検量線用ほう素標準液の調製及び測定操作)

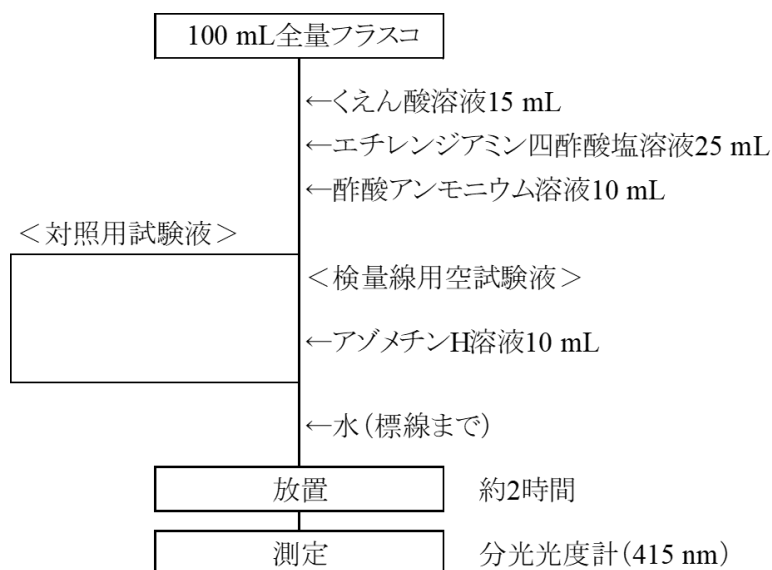


図2-3 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート
(対照用試験液及び検量線用空試験液の調製及び測定操作)

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($C-B_2O_3$)を算出する。

測定用試料溶液中のほう素(B_2O_3)量(C_1)

$$\begin{aligned} &= ((A_s - A_b) - a) / b \\ &= (A_c - a) / b \quad \dots\dots (1) \end{aligned}$$

分析試料中のく溶性ほう素(C- B_2O_3) (C_2)

$$= C_1 \times (V_1/V_2) \times (1/W) \times (100/1000) \quad \dots\dots (2)$$

C_1 : 測定用試料溶液 100 mL 中のほう素(B_2O_3)量(mg)

A_s : 対照用試験液((4.3)b5))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)b5))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))

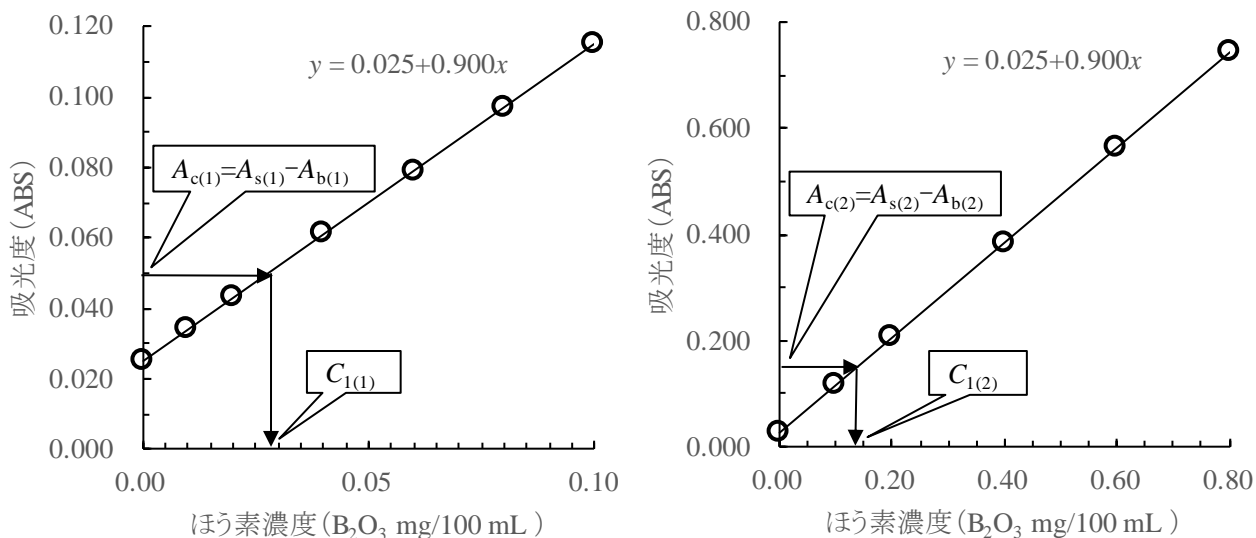
V_1 : (4.1.1)c) 又は(4.1.2)c)における試料溶液の定容量(mL)

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	
	ほう素(B_2O_3)濃度 (mg/100 mL)	吸光度 (ABS)	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.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-B₂O₃))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) ほう素標準液(B₂O₃ 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) ほう素標準液(B₂O₃ 0.1 mg/mL): ほう素標準液(B₂O₃ 2.5 mg/mL) 4 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(B₂O₃ 2 µg/mL～16 µg/mL)⁽¹⁾: ほう素標準液(B₂O₃ 0.1 mg/mL) の 2 mL～16 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(B₂O₃ 0.2 µg/mL～2 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用ほう素標準液(B₂O₃ 10 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⁽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 1 mg/mL 又は 10 mg/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(4.2)で得られた測定値(B)に換算係数(3.2199)を乗じて分析試料中のく溶性ほう素(C-B₂O₃)を算出する。

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: JIS K 1105 に規定する純度 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とう恒温水槽。
- 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 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。

bb) **水平往復振とう恒温水槽**: 30 °C±1 °C に調節でき、振とうラック等を用いて 250 mL 全量フラスコを水面に対して垂直に入れた状態で 160 往復/分、振幅 25 mm~40 mm で水平往復振り混ぜさせられるもの。

(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⁾、30~40 回転/分(30 °C±1 °C) で 1 時間振り混ぜる。
- c) 速やかに冷却した後、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) 水平往復振とう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⁾、160 往復/分、振幅 25 mm~40 mm(30 °C±1 °C) で 1 時間振り混ぜる。
- c) 速やかに冷却した後、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. 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(B₂O₃として 0.02 mg~1.6 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) 検量線からほう素量を求め、分析試料中のく溶性ほう素(C-B₂O₃)を算出する。

備考 6. 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 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(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))及びフレイ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、中間精度及び併行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ての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ 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点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数(T)×併行試験数(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。

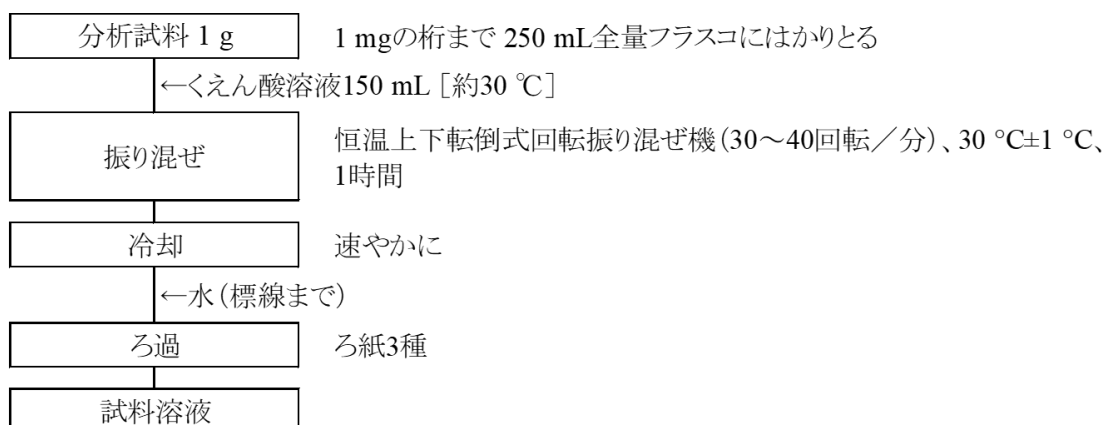


図1-1 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

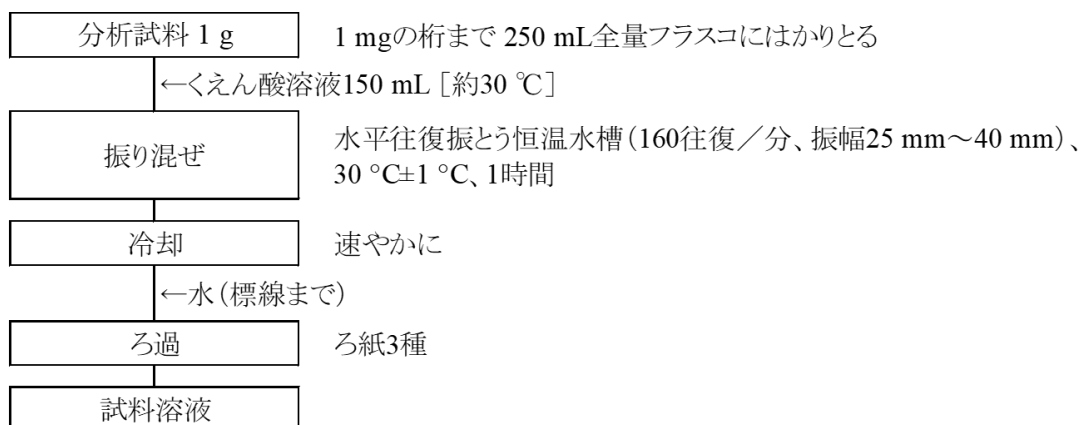


図1-2 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

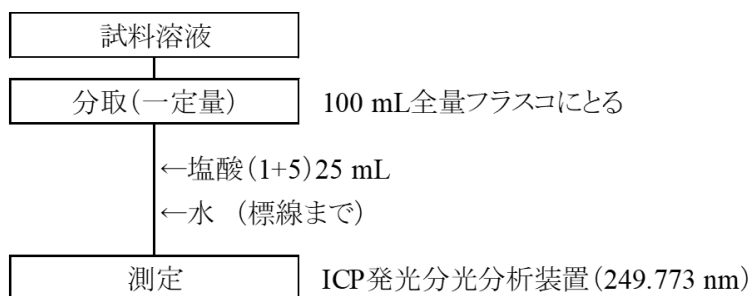


図2 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート(測定操作)

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クングし、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-B₂O₃)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) **ほう素標準液(B₂O₃ 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) **ほう素標準液(B₂O₃ 0.1 mg/mL)**: ほう素標準液(B₂O₃ 2.5 mg/mL)の一定量を水で正確に 25 倍に希釈する。
- f) **ほう素標準液(B₂O₃ 0.01 mg/mL)**: ほう素標準液(B₂O₃ 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 1 mg/mL 又は 10 mg/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(3.2199)を乗じて分析試料中の水溶性ほう素(W-B₂O₃)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

- 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(B₂O₃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⁽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(B₂O₃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-ヘキサジオール-4-メチル-2-ペンタノン(1+9) 20 mL を加え、振とう機で約 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、振とう機で約 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) 1～2 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) 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) 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、中間精度及び併行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ての反復試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	反復試験	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	日数(T) ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
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点併行試験を実施した試験日数
 2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(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ての反復試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	反復試験	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	日数(T) ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
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	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	s_R ⁶⁾	RSD_R ⁷⁾
	室数 ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
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)	0.320	0.008	2.4	0.024	7.5
混合堆肥複合肥料	10(0)	0.110	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, リン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: <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。

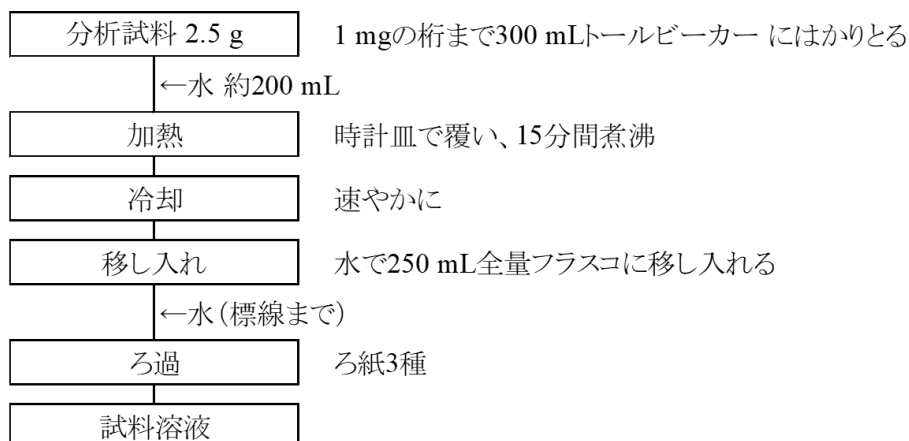


図1-1 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

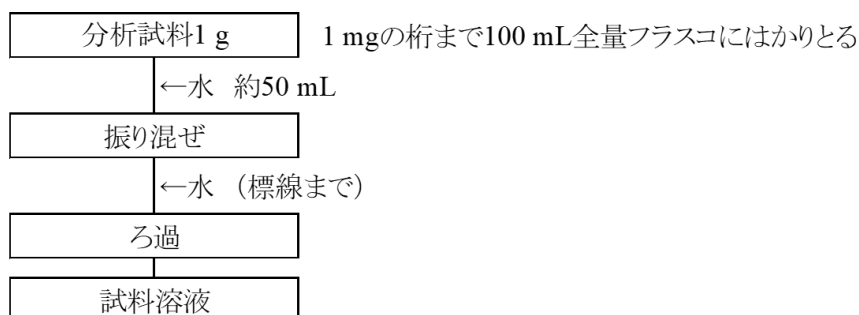


図1-2 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

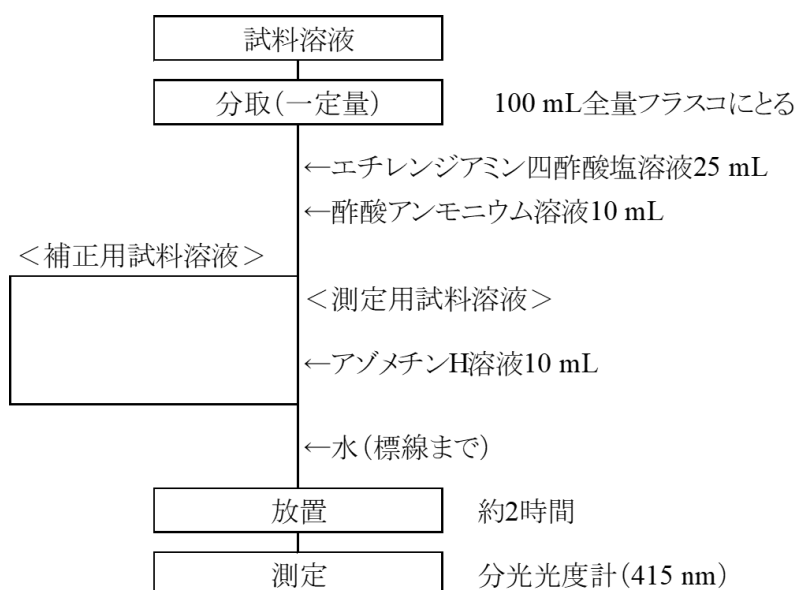


図2-1 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート
(測定用試料溶液及び補正用試料溶液の調製及び測定操作)

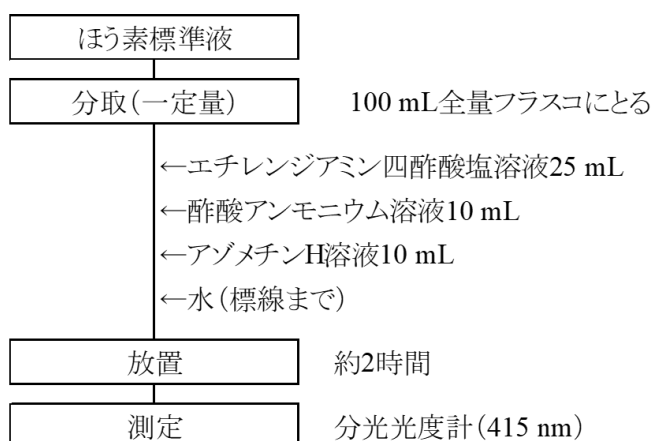


図2-2 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート
(検量線用ほう素標準液の調製及び測定操作)

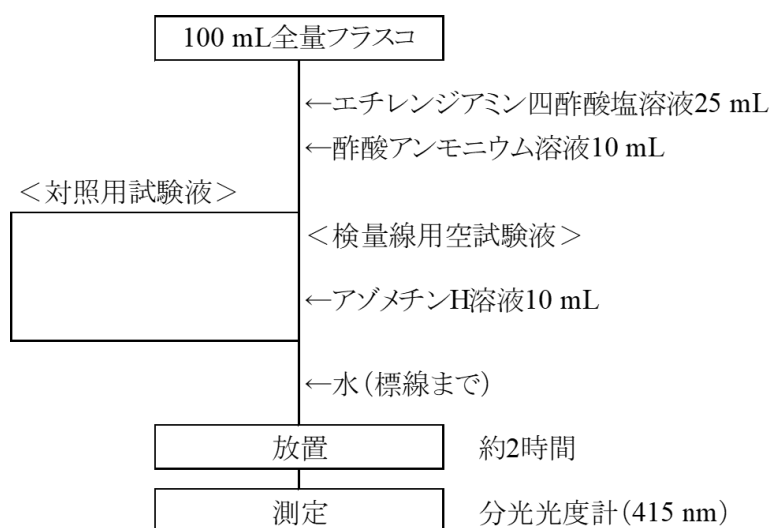


図2-3 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート
(対照用試験液及び検量線用空試験液の調製及び測定操作)

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。

$$\begin{aligned}
 & \text{測定用試料溶液中のほう素(B}_2\text{O}_3\text{)量}(C_1) \\
 & = ((A_s - A_b) - a) / b \\
 & = (A_c - a) / b \quad \dots\dots (1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \text{分析試料中の水溶性ほう素(W-B}_2\text{O}_3\text{)}(C_2) \\
 & = C_1 \times (V_1/V_2) \times (1/W) \times (100/1000) \quad \dots\dots (2)
 \end{aligned}$$

C_1 : 測定用試料溶液 100 mL 中のほう素(B₂O₃)量(mg)

A_s : 対照用試験液((4.3)b5)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)b5)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-B₂O₃)(%(質量分率))

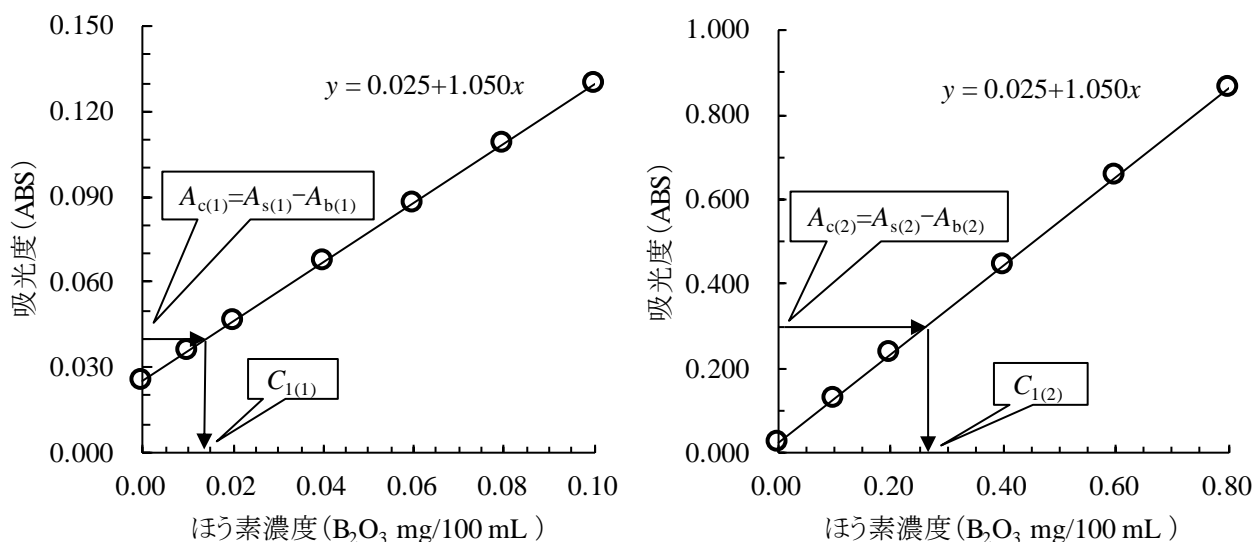
V_1 : (4.1.1)d)又は(4.1.2)c)における試料溶液の定容量(mL)

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 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	
	ほう素(B ₂ O ₃)濃度 (mg/100 mL)	吸光度 (ABS)	ほう素(B ₂ O 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.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-B₂O₃)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) ほう素標準液(B₂O₃ 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。
- d) ほう素標準液(B₂O₃ 0.1 mg/mL): ほう素標準液(B₂O₃ 2.5 mg/mL) 4 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(B₂O₃ 2 µg/mL～16 µg/mL)⁽¹⁾: ほう素標準液(B₂O₃ 0.1 mg/mL)の 2 mL～16 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(B₂O₃ 0.2 µg/mL～2 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用ほう素標準液(B₂O₃ 10 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⁽²⁾。
- 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)⁽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 1 mg/mL 又は 10 mg/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(4.2)で得られた測定値(B)に換算係数(3.2199)を乗じて分析試料中の水溶性ほう素(W-B₂O₃)を算出する。

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: JIS K 1105 に規定する純度 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 3. (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 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) 液状分析用試料

- 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 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 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(B₂O₃として 0.02 mg～1.6 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) 検量線からほう素量を求め、分析試料中の水溶性ほう素(W-B₂O₃)を算出する。

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 6. 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 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(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 銘柄及び液体微量元素複合肥料 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、中間精度及び併行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ての反復試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	反復試験	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	日数(T) ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
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点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数(T) × 併行試験数(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ての反復試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	反復試験	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	日数(T) ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
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) 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。

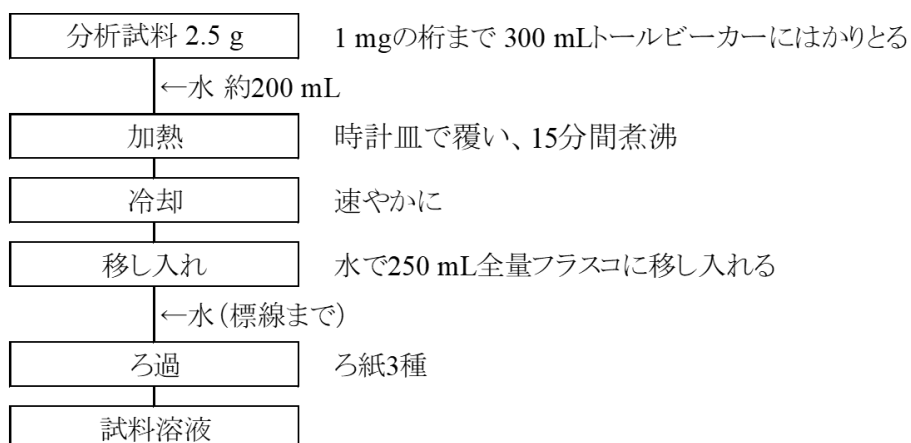


図1-1 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

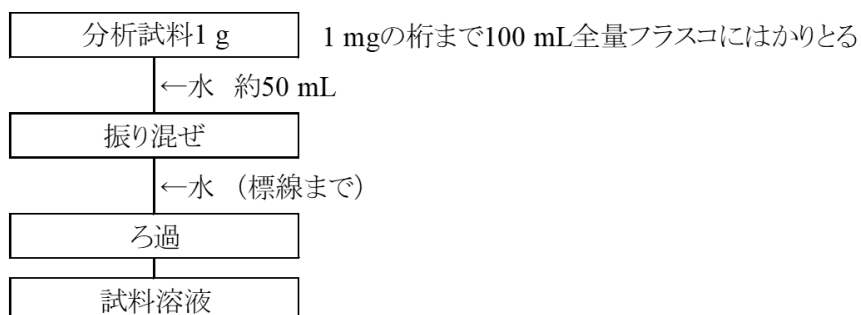


図1-2 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

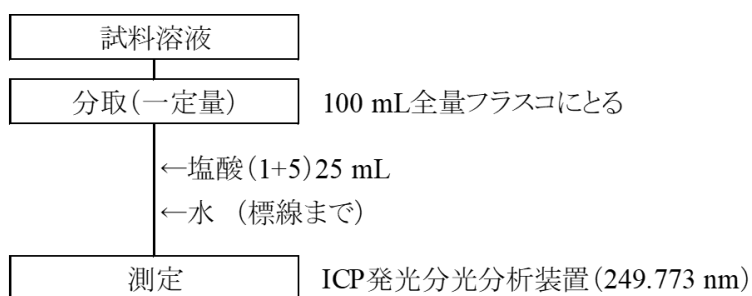


図2 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート (測定操作)

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、硝酸－塩酸(1+3)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(HNO₃ 60 % (質量分率))又は同等の品質の試薬。
- d) 亜鉛標準液(Zn 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 0.1 mg/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 0.1 mg/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 1 mg/mL 又は 10 mg/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。

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) 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 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⁽⁷⁾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(7) 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、室間再現精度、中間精度及び併行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	11	1.1	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(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 —フレーム原子吸光法—, 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。

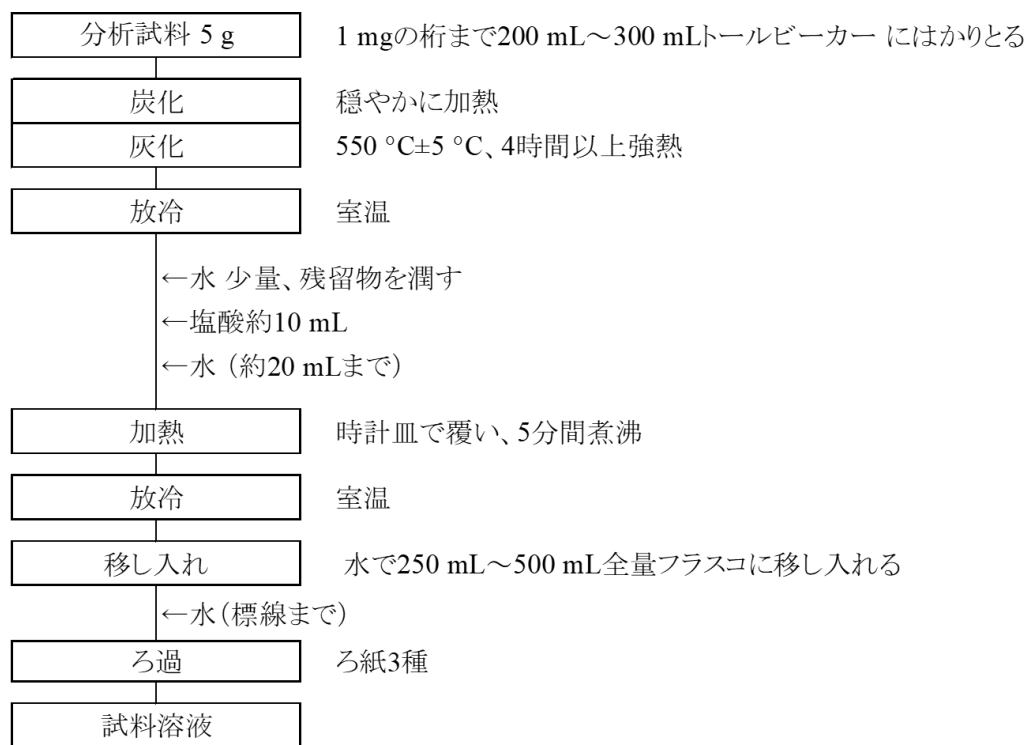


図1-1 肥料中の亜鉛全量試験法フローシート(灰化—塩酸煮沸操作(4.1.1))

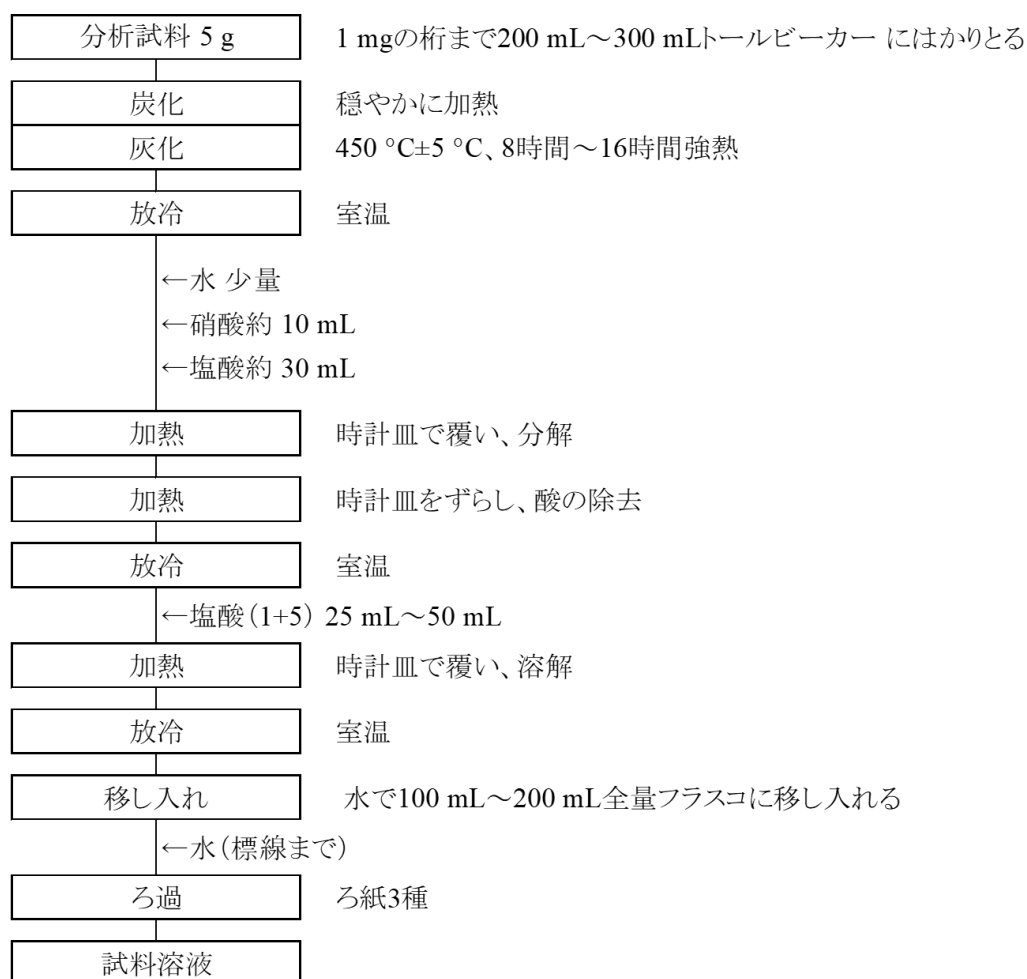


図1-2 肥料中の亜鉛全量試験法フローシート(灰化-王水分解操作(4.1.2))

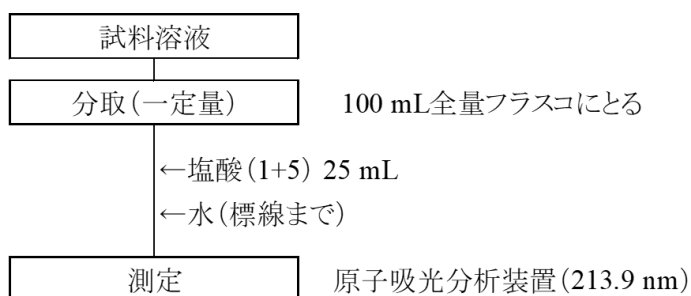


図2 肥料中の亜鉛全量試験法フローシート(測定操作)

4.9.1.b ICP 発光分光分析法

(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、硝酸-塩酸(1+3)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 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 0.1 mg/mL)。
- e) 亜鉛標準液(Zn 25 µg/mL)⁽¹⁾: 亜鉛標準液(0.1 mg/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 1 mg/mL 又は 10 mg/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: JIS K 1105 に規定する純度 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分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽³⁾、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⁽⁴⁾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、溶解液を水で 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。加熱する。

(3) 時計皿を外してもかまわない。

(4) 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 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、亜鉛標準液(Zn 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)及び鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/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 ($\mu\text{g/mL}$)	試料溶液中の元素添加濃度 ($\mu\text{g/mL}$)			測定波長 (nm)
		添加量 ¹⁾			
		0 mL	2 mL	4 mL	
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) 及びフレイ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) 恵智正宏, 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。

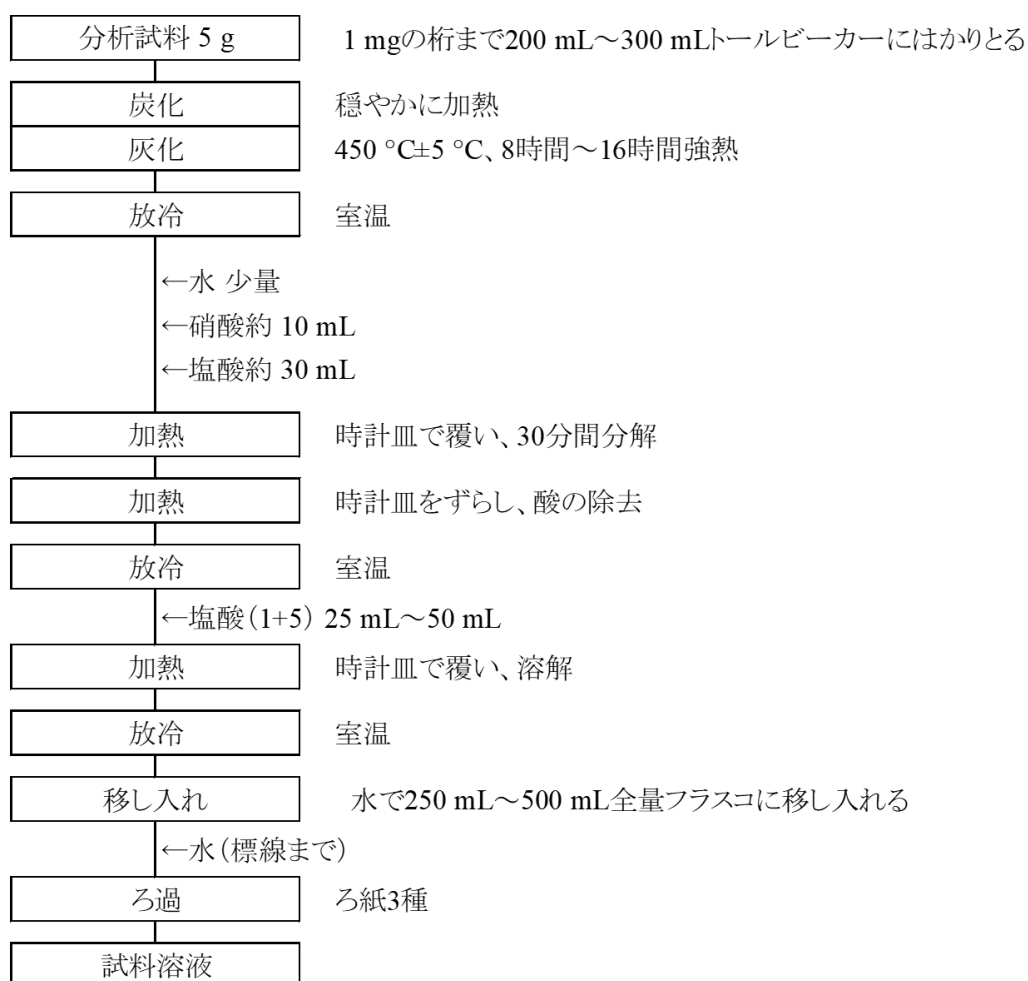


図1 肥料中の亜鉛全量試験法フローシート(抽出操作)

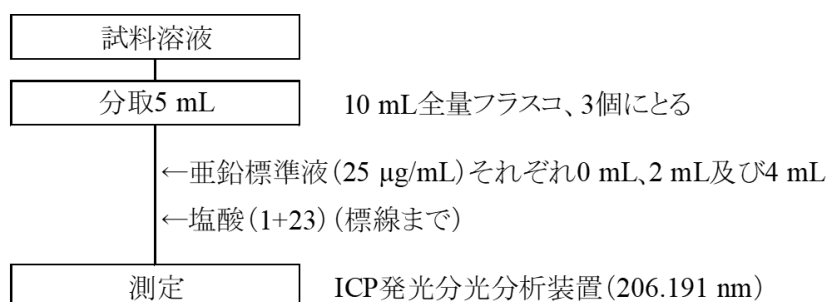


図2 肥料中の亜鉛全量試験法フローシート(測定操作)

4.9.2 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 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 0.1 mg/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 0.1 mg/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 1 mg/mL 又は 10 mg/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: 500 mL 全量フラスコを 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- 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、30~40 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 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良い。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

- 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(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 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の、液状複合肥料及び液体微量要素複合肥料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、中間精度及び併行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ての反復試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	反復試験	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	日数(T) ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
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	0.230	0.001	0.5	0.003	1.5

- | | |
|------------------------------|-------------|
| 1) 2点併行試験を実施した試験日数 | 5) 併行相対標準偏差 |
| 2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2)) | 6) 中間標準偏差 |
| 3) 質量分率 | 7) 中間相対標準偏差 |
| 4) 併行標準偏差 | |

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 - フレーム原子吸光法 -, 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。

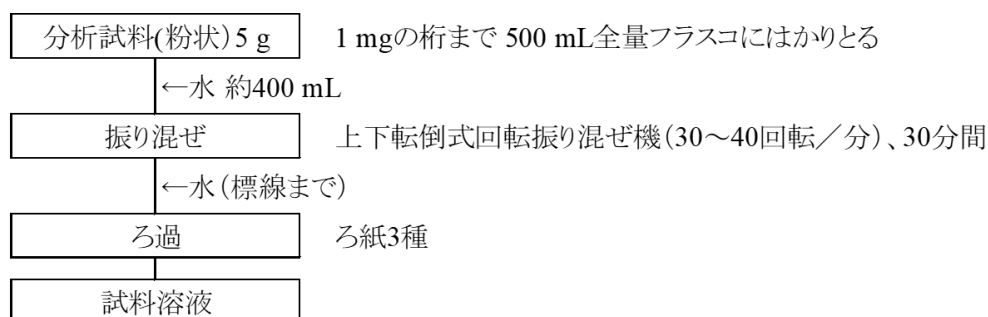


図1-1 肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

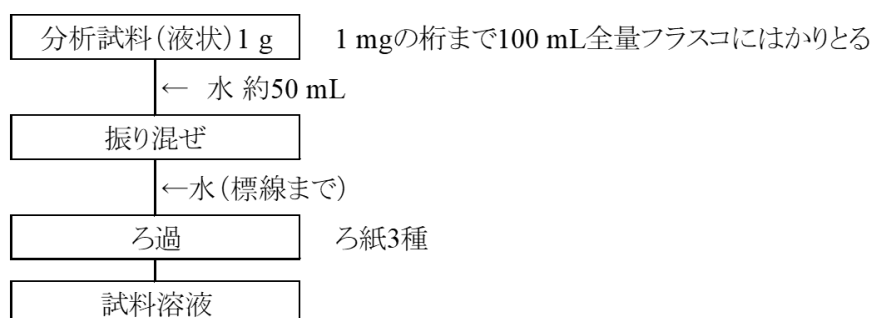


図1-2 肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

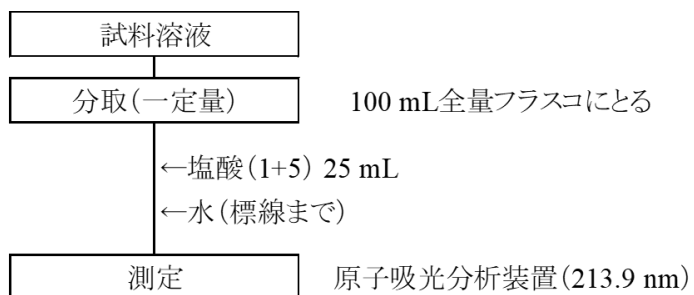


図2 肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート(測定操作)

4.9.2.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は液状複合肥料、液体微量元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 1 mg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 1 mg/mL)。
- d) **亜鉛標準液(Zn 0.1 mg/mL)**⁽¹⁾: 亜鉛標準液(Zn 1 mg/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 0.1 mg/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 10 mg/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**: JIS K 1105 に規定する純度 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))及びフレイ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、中間精度及び併行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ての反復試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	反復試験 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
液状複合肥料	7	0.0677	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点併行試験を実施した試験日数 | 5) 併行相対標準偏差 |
| 2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2)) | 6) 中間標準偏差 |
| 3) 質量分率 | 7) 中間相対標準偏差 |
| 4) 併行標準偏差 | |

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) | 5) 併行相対標準偏差 |
| 2) 平均値(n =有効試験室数×試料数(2)) | 6) 室間再現標準偏差 |
| 3) 質量分率 | 7) 室間再現相対標準偏差 |
| 4) 併行標準偏差 | |

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。

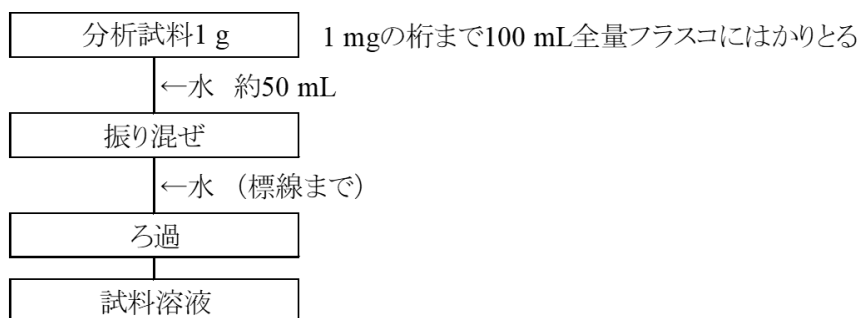


図1 液状肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート(抽出操作)

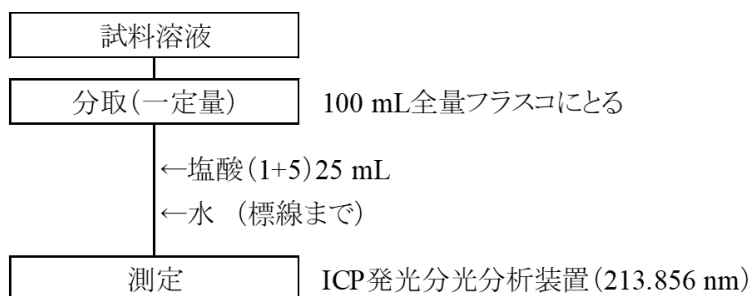


図2 液状肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート(測定操作)

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、硝酸-塩酸(1+3)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(HNO₃ 60 % (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- d) 銅標準液(Cu 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 0.1 mg/mL)。
- e) 検量線用銅標準液(Cu 0.5 µg/mL~5 µg/mL)⁽¹⁾: 銅標準液(Cu 0.1 mg/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 1 mg/mL 又は 10 mg/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、溶解液を水で 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) 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 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⁽⁷⁾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(7) 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段枝分かかれ分散分析を用いて解析し、室間再現精度、中間精度及び併行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	7	1.1	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) | 5) 中間標準偏差 |
| 2) 平均値(有効試験室数×試験日数(2)×併行試験数(3)) | 6) 中間相対標準偏差 |
| 3) 併行標準偏差 | 7) 室間再現標準偏差 |
| 4) 併行相対標準偏差 | 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 —フレーム原子吸光法—，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。

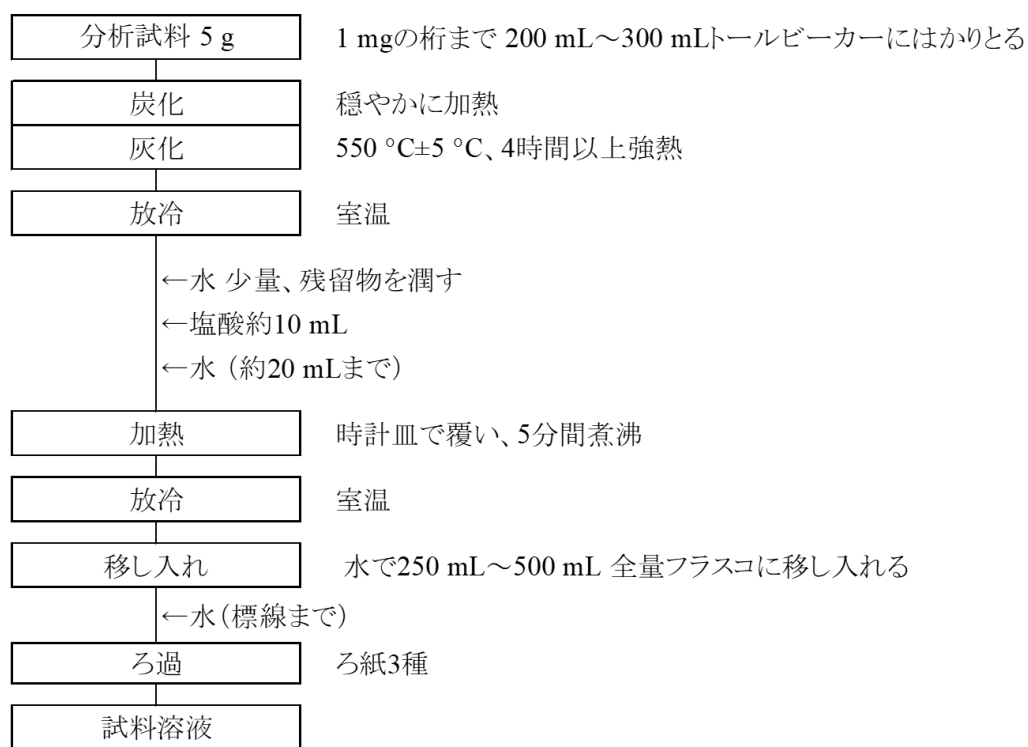


図1-1 肥料中の銅全量試験法フローシート(灰化-塩酸煮沸操作(4.1.1))

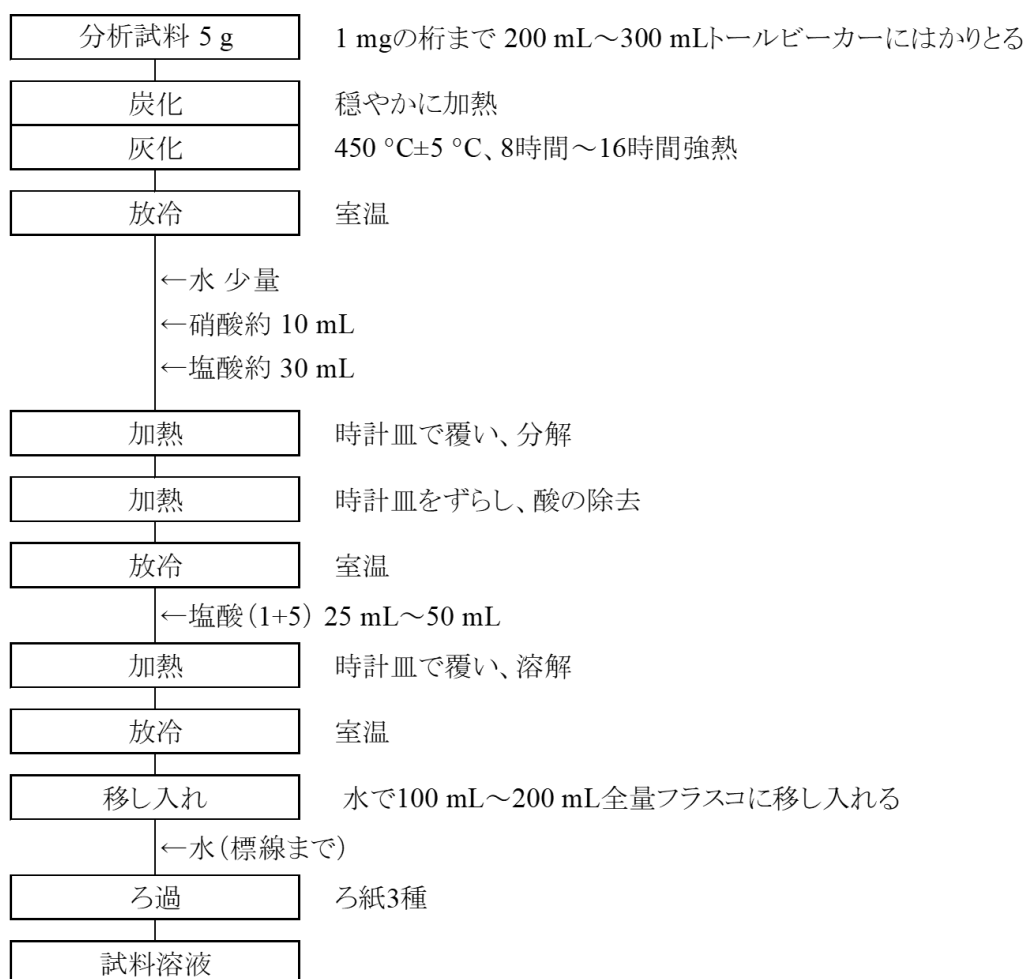


図1-2 肥料中の銅全量試験法フローシート(灰化-王水分解操作(4.1.2))

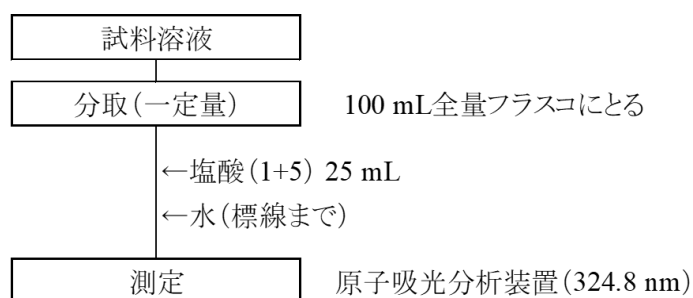


図2 肥料中の銅全量試験法フローシート(測定操作)

4.10.1.b ICP 発光分光分析法

(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、硝酸-塩酸(1+3)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 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 0.1 mg/mL)。
- e) 銅標準液(Cu 25 µg/mL)⁽¹⁾: 銅標準液(Cu 0.1 mg/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 1 mg/mL 又は 10 mg/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: JIS K 1105 に規定する純度 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分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽³⁾、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⁽⁴⁾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、溶解液を水で 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) 時計皿を外してもかまわない。
- (4) 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) 恵智正宏, 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。

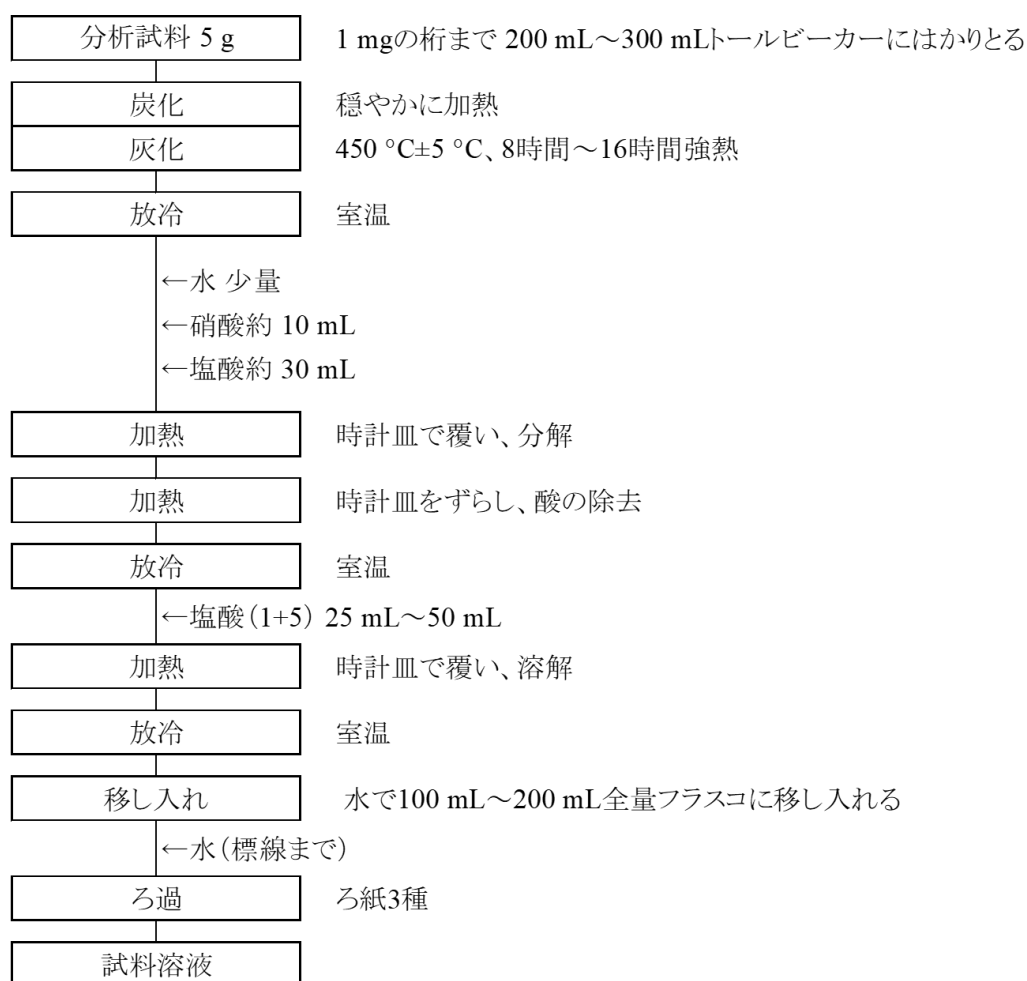


図1 肥料中の銅全量試験法フローシート(抽出操作)

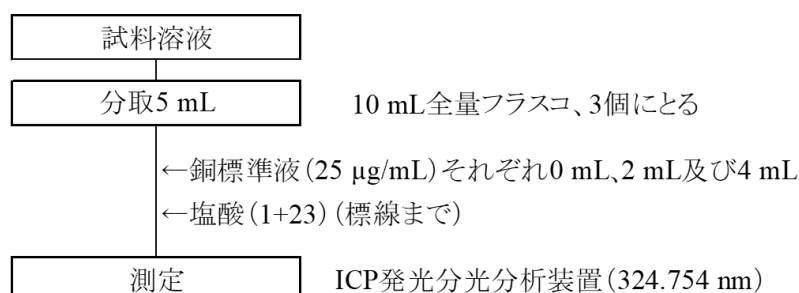


図2 肥料中の銅全量試験法フローシート(測定操作)

4.10.2 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 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 0.1 mg/mL)。
- d) 検量線用銅標準液(Cu 0.5 µg/mL~5 µg/mL)⁽¹⁾: 銅標準液(Cu 0.1 mg/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 1 mg/mL 又は 10 mg/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: 500 mL 全量フラスコを 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- 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、30~40 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 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良い。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

- 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の、液状複合肥料及び液体微量要素複合肥料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、中間精度及び併行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ての反復試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	反復試験 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) 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点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(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。

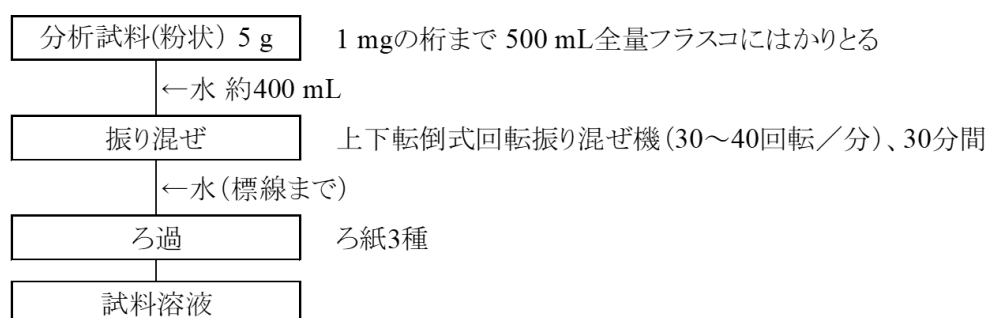


図1-1 肥料中の水溶性銅試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

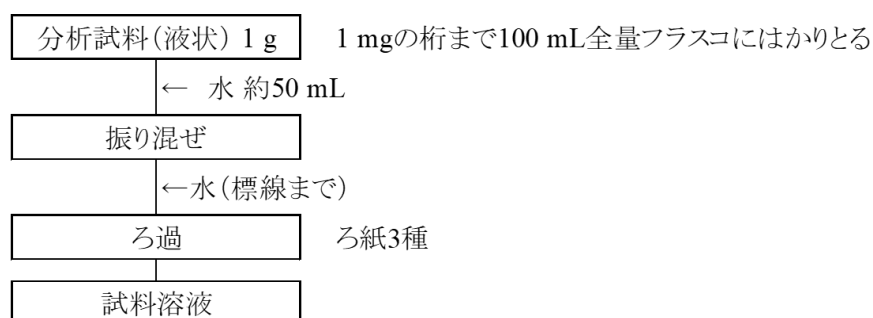


図1-2 肥料中の水溶性銅試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

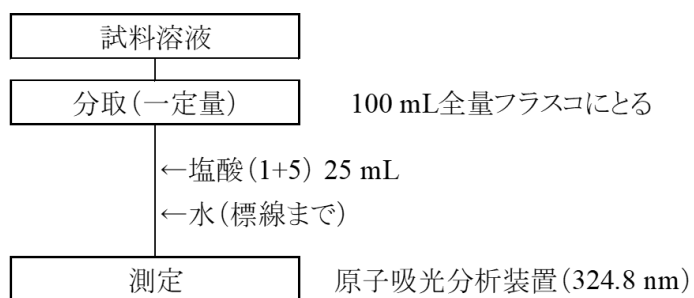


図2 肥料中の水溶性銅試験法フローシート(測定操作)

4.10.2.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 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 1 mg/mL)。
- d) 銅標準液(Cu 0.1 mg/mL)⁽¹⁾: 銅標準液(Cu 1 mg/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 0.1 mg/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 10 mg/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: JIS K 1105 に規定する純度 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))及びフレイ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、中間精度及び併行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ての反復試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	反復試験 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
液状複合肥料	7	0.0643	0.0006	0.9	0.0011	1.7
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.009 76	0.000 06	0.6	0.000 33	3.4

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(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。

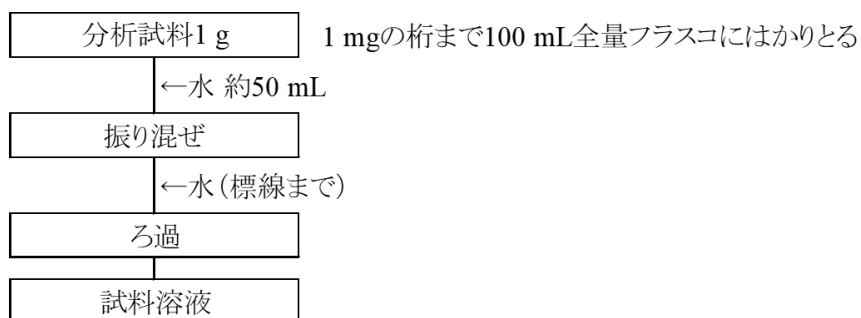


図1 液状肥料中の水溶性銅試験法フローシート (抽出操作)

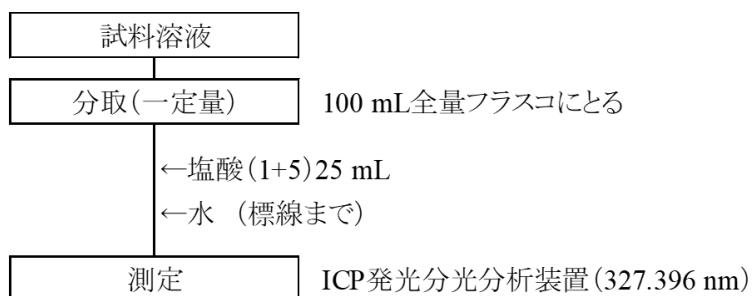


図2 液状肥料中の水溶性銅試験法フローシート (測定操作)