

4.6 苦土

4.6.1 可溶性苦土

4.6.1.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.6.1.a-2017、S-Mg.a-1)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。

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、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⁽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⁾をビーカー 2000 mL 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(MgO 1 mg/mL)⁽¹⁾**: 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り、少量の水で全量フラスコ 1000 mL 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る。
- d) **マグネシウム標準液(MgO 0.1 mg/mL)**: マグネシウム標準液(MgO 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL 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(MgO 1 µg/mL~10 µg/mL)⁽¹⁾**: マグネシウム標準液(MgO 0.1 mg/mL) の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 250 mL 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⁾**: e) の操作に使用した干渉抑制剤溶液約 25 mL を全量フラスコ 250 mL 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 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/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。この場合、検量線用マグネシウム標準液の濃度(Mg)又は(4.2)で得られた測定値(Mg)に換算係数(1.6583)を乗じて分析試料中の可溶性苦土(S-MgO)を算出する。

(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) 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、トールビーカー 500 mL 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) 放冷後、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す。
- 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 2. 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 3. **a)** の操作でトールビーカー 500 mL に代えて全量フラスコ 500 mL 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「水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す」を実施しない。

備考 4. キーゼライト(硫酸苦土肥料)を含む肥料においては、**4.6.3.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、全量フラスコ 250 mL に入れ、次に**(4.1 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 **4.6.3.a** で求めた水溶性苦土を合計して可溶性苦土とする。

備考 5. **(4.1)**の操作は、**4.5.2.a** の**(4.1)**と同様の操作である。

(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： 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～1 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL 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量を求め、分析試料中の可溶性苦土(S-MgO)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、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。

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)程度である。

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)

(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。

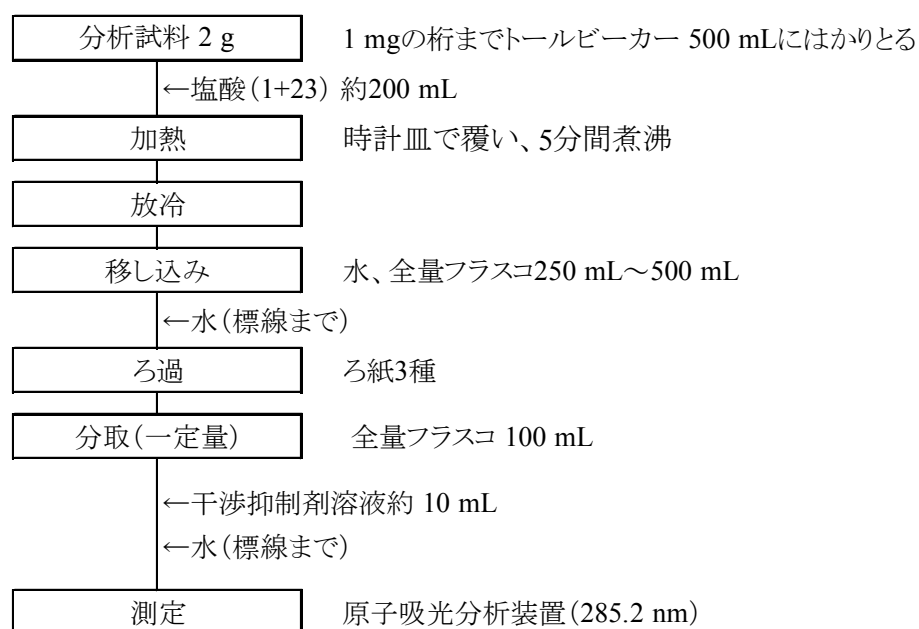


図 肥料中の可溶性苦土試験法フローシート

4.6.2 く溶性苦土

4.6.2.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.6.2.a-2017、C-Mg.a-1)は水酸化苦土肥料等を含む肥料に適用する。

くえん酸溶液を分析試料に加えて抽出し、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 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) 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⁾をビーカー 2000 mL 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(MgO 1 mg/mL)⁽¹⁾: 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り。少量の水で全量フラスコ 1000 mL 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る。
- e) マグネシウム標準液(MgO 0.1 mg/mL): マグネシウム標準液(MgO 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL 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(MgO 1 µg/mL~10 µg/mL)⁽¹⁾: マグネシウム標準液(MgO 0.1 mg/mL) の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 250 mL 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⁾: f) の操作に使用した干渉抑制剤溶液約 25 mL を全量フラスコ 250 mL 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 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/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。この場合、検量線用マグネシウム標準液の濃度(Mg)又は(4.2)で得られた測定値(Mg)に換算係数(1.6583)を乗じて分析試料中のく溶性苦土(C-MgO)を算出する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 恒温回転振り混ぜ機: 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内に設置された全量フラスコ 250 mL 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。
 - 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。

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え、30~40 回転/分 (30 °C±1 °C) で 1 時間振り混ぜる。
- c) 放冷後、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 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、**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. 一部の鉍さいけい酸質肥料は、くえん酸溶液が加えられてから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、鉍さいけい酸質肥料においては、**b)** の操作の振り混ぜ時間を確認し、**c)~d)** の操作を迅速に行う必要がある。

備考 4. キーゼライト(硫酸苦土肥料)を含む肥料においては、**4.6.3.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、全量フラスコ 250 mL に入れ、次に**(4.1) 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 **4.6.3.a** で求めた水溶性苦土を合計してく溶性苦土とする。

備考 5. **(4.1)** の操作は、**4.2.3.a** の**(4.1)** と同様の操作である。

(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：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~1 mg 相当量) を全量フラスコ 100 mL 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量を求め、分析試料中のく溶性苦土 (C-MgO) 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、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。

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0.06%(質量分率)程度である。

表1 肥料認証標準物質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 $p^{1)}$	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			$s_r^{4)}$ (%) ³⁾	$RSD_r^{5)}$ (%)	$s_{I(T)}^{6)}$ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}^{7)}$ (%)	$s_R^{8)}$ (%) ³⁾	$RSD_R^{9)}$ (%)
FAMIC-A-10	11	3.28	0.07	2.0	0.08	2.5	0.11	3.3
FAMIC-A-13	9	3.18	0.03	1.0	0.04	1.4	0.12	3.8

- | | |
|--------------------------------------|---------------|
| 1) フレーム原子吸光法を実施して解析に用いられた試験室数 | 6) 中間標準偏差 |
| 2) 平均値(試験室数(p)×試験日数(2)×併行試験数(3)) | 7) 中間相対標準偏差 |
| 3) 質量分率 | 8) 室間再現標準偏差 |
| 4) 併行標準偏差 | 9) 室間再現相対標準偏差 |
| 5) 併行相対標準偏差 | |

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鉍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)

- (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。

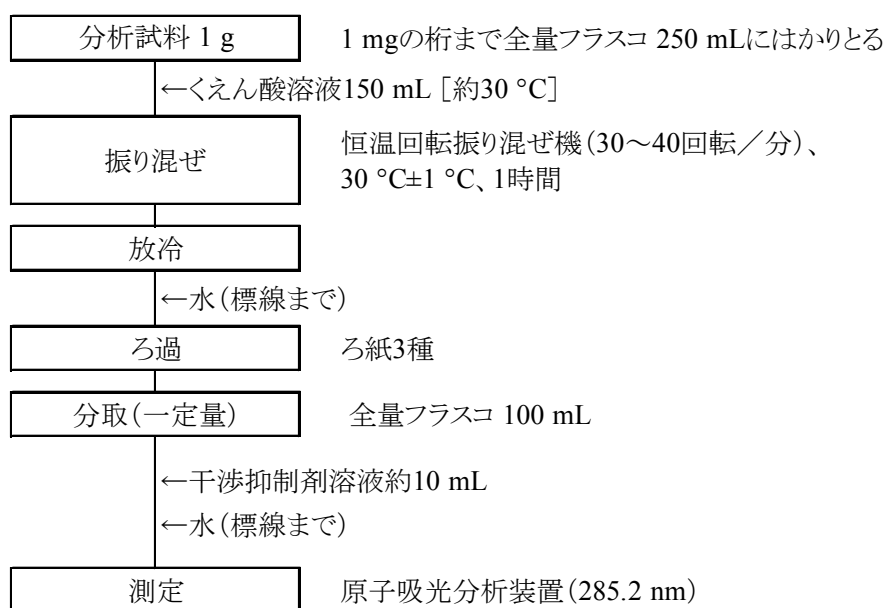


図 肥料中のく溶性苦土試験法フローシート

4.6.3 水溶性苦土

4.6.3.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.6.3.a-2017、W-Mg.a-1)は硫酸苦土肥料等を含む肥料に適用する。

水を分析試料に加え、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、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) **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⁾をビーカー 2000 mL 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(MgO 1 mg/mL)**⁽¹⁾: 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。少量の水で全量フラスコ 1000 mL 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る。
- d) **マグネシウム標準液(MgO 0.1 mg/mL)**: マグネシウム標準液(MgO 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL 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(MgO 1 µg/mL~10 µg/mL)**⁽¹⁾: マグネシウム標準液(MgO 0.1 mg/mL) の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 250 mL 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⁾: d) の操作に使用した干渉抑制剤溶液約 25 mL を全量フラスコ 250 mL 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 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/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。この場合、検量線用マグネシウム標準液の濃度(Mg)又は(4.2)で得られた測定値(Mg)に換算係数(1.6583)を乗じて分析試料中の水溶性苦土(W-MgO)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) **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) **抽出用フラスコ**⁽⁴⁾: ほうけい酸ガラス製全量フラスコ 500 mL

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。

注(4) 抽出に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。

(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、トールビーカー 400 mL 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。
- c) 放冷後、水で全量フラスコ 500 mL に移す。
- 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 2. a) の操作でトールビーカー 500 mL に代えて全量フラスコ 500 mL 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「水で全量フラスコ 500 mL に移す」を実施しない。

(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、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 ~ 1 mg 相当量) を全量フラスコ 100 mL 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量を求め、分析試料中の水溶性苦土 (W-MgO) を算出する。

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、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。

なお、この試験法の定量下限は、0.07 % (質量分率) 程度である。

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)

(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。

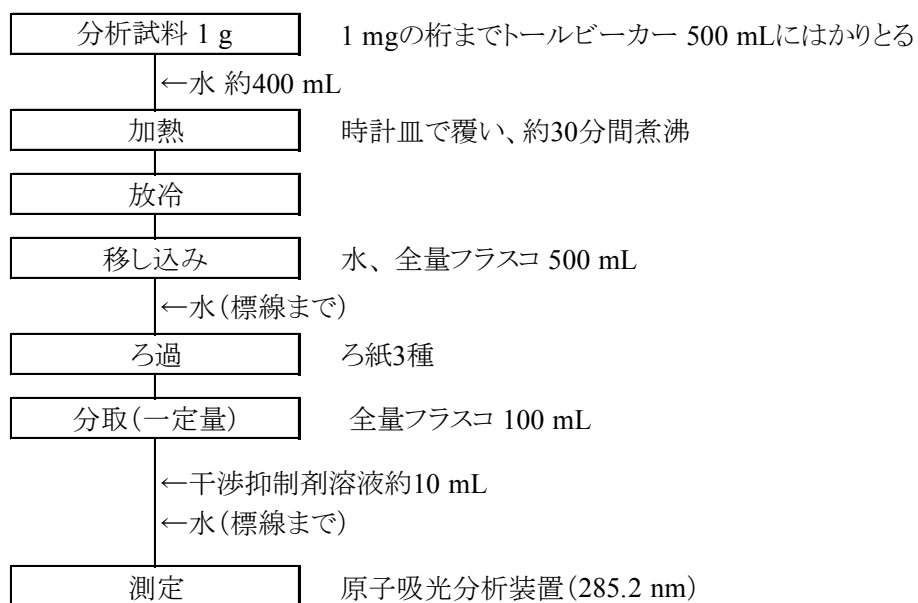


図 肥料中の水溶性苦土試験法フローシート

4.6.3.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.6.3.b-2017、W-Mg.b-1)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。

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、マグネシウムを波長 279.553 nm 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 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) マグネシウム標準液(MgO 1 mg/mL)⁽¹⁾: 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。少量の水で全量フラスコ 1000 mL 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る。
- d) マグネシウム標準液(MgO 0.1 mg/mL): マグネシウム標準液(MgO 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL 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(MgO 2 µg/mL~16 µg/mL)⁽¹⁾: マグネシウム標準液(MgO 0.1 mg/mL) の 2 mL~16 mL を全量フラスコ 100 mL 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(MgO 0.2 µg/mL~2 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用マグネシウム標準液(MgO 10 µg/mL) の 2 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL 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 1 mg/mL 又は 10 mg/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。この場合、検量線用マグネシウム標準液の濃度(Mg)又は(4.2)で得られた測定値(Mg)に換算係数(1.6583)を乗じて分析試料中の水溶性苦土(W-MgO)を算出する。

備考 2. ICP-OES の発光部からの光の観測方式には、横方向観測方式及び軸方向観測方式がある。d) 及び e) の検量線用カリウム標準液の濃度は横方向観測方式に適用する範囲である。軸方向観測方式では低濃度の測定成分まで測定できる反面、高濃度範囲では検量線の直線性が得られないことがある。よって、軸方向観測方式の ICP-OES を用いる場合、使用する機器に適した濃度範囲の検量線用マグネシウム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、全量フラスコ 100 mL 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 3. (4.1)の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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(MgOとして 0.02 mg～1.6 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL 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量を求め、分析試料中の水溶性苦土(W-MgO)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、4.2.4.d の**備考 4**を参照のこと。

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 : 0.160 % (質量分率)～9.36 % (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 $y = -0.006 + 0.985x - 0.006$ 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、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、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。

なお、この試験法の定量下限は 0.002 % (質量分率)程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

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

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) 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)

- (5) **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。

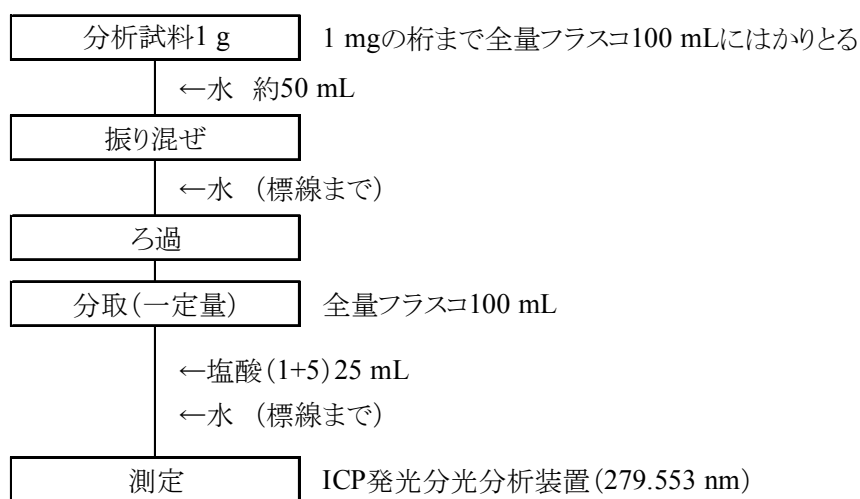


図 液状肥料中の水溶性苦土試験法フローシート

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(記号: 4.7.1.a-2017、S-Mn.a-1)は炭酸マンガン肥料を含む肥料に適用する。

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 4 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⁾をビーカー 2000 mL 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) **マンガン標準液(MnO 1 mg/mL)**⁽¹⁾: 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り、少量の水で全量フラスコ 1000 mL 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る。
- d) **マンガン標準液(MnO 0.1 mg/mL)**: マンガン標準液(MnO 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで水を加える。
- e) **検量線用マンガン標準液(MnO 1 µg/mL~10 µg/mL)**⁽¹⁾: マンガン標準液(MnO 0.1 mg/mL)の 2.5 mL ~25 mL を全量フラスコ 250 mL 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⁾: e) の操作に使用した干渉抑制剤溶液約 25 mL を全量フラスコ 250 mL 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 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/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。この場合、検量線用マンガン標準液の濃度(Mn)又は(4.2)で得られた測定値(Mn)に換算係数(1.2912)を乗じて分析試料中の可溶性マンガン酸(S-MnO)を算出する。

(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、トールビーカー 500 mL 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) 放冷後、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す。
- 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 2. a) の操作でトールビーカー 500 mL に代えて全量フラスコ 500 mL 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「水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す」を実施しない。

備考 3. (4.1) の操作は、4.5.2.a の(4.1)と同様の操作である。

(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：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(MnOとして0.1 mg～1 mg相当量)を全量フラスコ 100 mL 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) 検量線からマンガン量を求め、分析試料中の可溶性マンガン(S-MnO)を算出する。

備考 4. 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)程度である。

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）

(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。

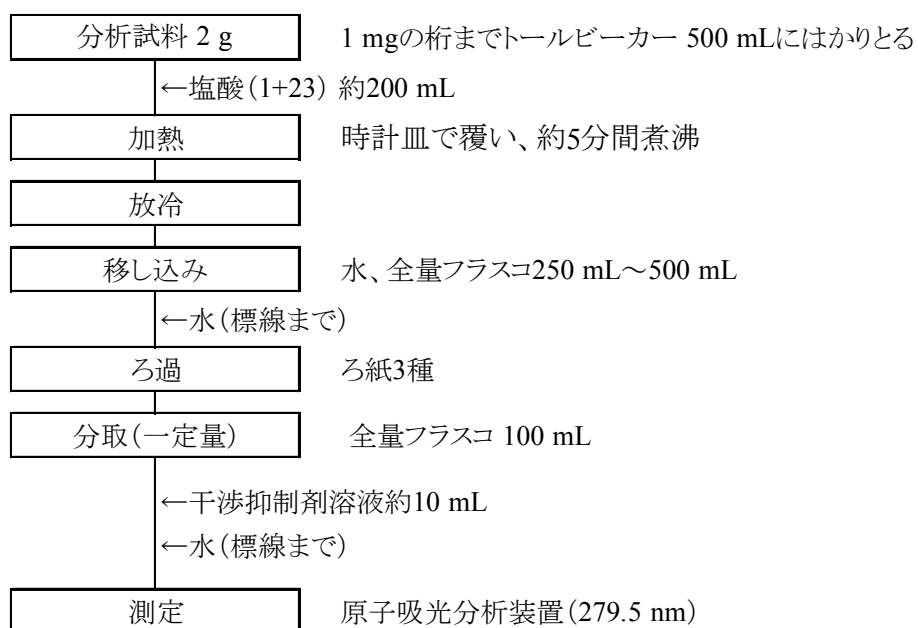


図 肥料中の可溶性マンガン試験法フローシート

4.7.2 く溶性マンガ

4.7.2.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.7.2.a-2017、C-Mn.a-1)は炭酸マンガ肥料等を含む肥料に適用する。

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、マンガによる原子吸光を波長 279.5 nm で測定し、くえん酸可溶性マンガ(く溶性マンガ(C-MnO))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) 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⁾をビーカー 2000 mL 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) マンガン標準液(MnO 1 mg/mL)⁽¹⁾: 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り。少量の水で全量フラスコ 1000 mL 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る。
- e) マンガン標準液(MnO 0.1 mg/mL): マンガン標準液(MnO 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで水を加える。
- f) 検量線用マンガ標準液(MnO 1 µg/mL~10 µg/mL)⁽¹⁾: マンガン標準液(Mn 0.1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 250 mL 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⁾: f) の操作に使用した干渉抑制剤溶液約 25 mL を全量フラスコ 250 mL 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)のマンガ標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマンガ標準液(Mn 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用マンガ標準液を調製することもできる。この場合、検量線用マンガ標準液の濃度(Mn)又は(4.2)で得られた測定値(Mn)に換算係数(1.2912)を乗じて分析試料中のく溶性マンガ酸(C-MnO)を算出する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 恒温回転振り混ぜ機: 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内に設置された全量フラスコ 250 mL 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。
 - 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。

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え、30～40 回転/分 (30 °C±1 °C) で 1 時間振り混ぜる。
- c) 放冷後、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 2. (4.1) の操作は、4.2.3.a の (4.1) と同様の操作である。

(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：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 (MnO として 0.1 mg～1 mg 相当量) を全量フラスコ 100 mL 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) 検量線からマンガン量を求め、分析試料中のく溶性マンガン (C-MnO) を算出する。

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。

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、0.006 % (質量分率) 程度である。

表1 肥料認証標準物質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 $p^{1)}$	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			$s_r^{4)}$ (%) ³⁾	$RSD_r^{5)}$ (%)	$s_{I(T)}^{6)}$ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}^{7)}$ (%)	$s_R^{8)}$ (%) ³⁾	$RSD_R^{9)}$ (%)
FAMIC-A-10	9	0.403	0.004	1.1	0.005	1.3	0.010	2.4
FAMIC-A-13	10	0.356	0.010	2.7	0.014	3.9	0.018	4.9

- | | |
|---|---------------|
| 1) フレーム原子吸光法を実施して解析に用いられた試験室数 | 6) 中間標準偏差 |
| 2) 平均値 (試験室数(p) × 試験日数(2) × 併行試験数(3)) | 7) 中間相対標準偏差 |
| 3) 質量分率 | 8) 室間再現標準偏差 |
| 4) 併行標準偏差 | 9) 室間再現相対標準偏差 |
| 5) 併行相対標準偏差 | |

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)

(5) <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。

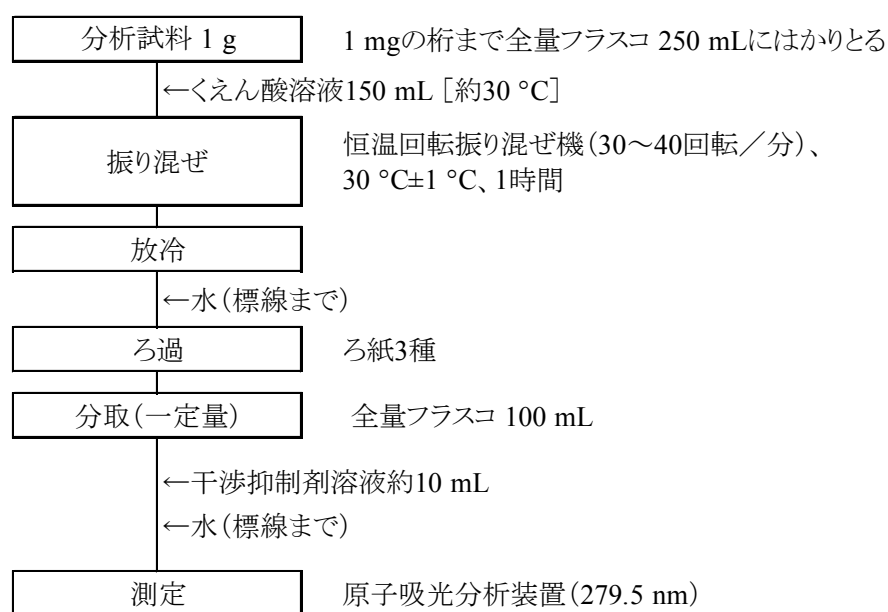


図 肥料中のく溶性マンガン試験法フローシート

4.7.3 水溶性マンガ

4.7.3.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.7.3.a-2017、W-Mn.a-1)は硫酸マンガ肥料等を含む肥料に適用する。

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、マンガ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(W-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) **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⁾をビーカー 2000 mL 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) **マンガ標準液(MnO 1 mg/mL)**⁽¹⁾: マンガ粉末(純度 99 % (質量分率)以上)0.775 g をひょう量皿にはかりとり。少量の水で全量フラスコ 1000 mL 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る。
- d) **マンガ標準液(MnO 0.1 mg/mL)**: マンガ標準液(MnO 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで水を加える。
- e) **検量線用マンガ標準液(MnO 1 µg/mL~10 µg/mL)**⁽¹⁾: マンガ標準液(MnO 0.1 mg/mL)の 2.5 mL ~25 mL を全量フラスコ 250 mL 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⁾: d) の操作に使用した干渉抑制剤溶液約 25 mL を全量フラスコ 250 mL 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) のマンガ標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマンガ標準液(Mn 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用マンガ標準液を調製することもできる。この場合、検量線用マンガ標準液の濃度(Mn)又は(4.2)で得られた測定値(Mn)に換算係数(1.2912)を乗じて分析試料中の水溶性マンガ酸(W-MnO)を算出する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **抽出機器**: 次の回転振り混ぜ機又は垂直往復振とう機。
 - aa) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 500 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
 - ab) **垂直往復振とう機**: フラスコ用アダプターを用いて全量フラスコ 250 mL を 300 往復/分(振幅 40 mm)で垂直往復振とうさせられるもの。
- 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。
 - 1) **光源部**: マンガ中空陰極ランプ
 - 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) 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、全量フラスコ 500 mL 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. (4.1.1.1) a) の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 3. (4.1.1.1) の操作は、4.2.4.a の(4.1.1.1)と同様の操作である。

(4.1.1.2) 垂直往復振とう機を用いる場合

- a) 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL 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 4. (4.1.1.2) の操作は、4.2.4.a の(4.1.1.2)と同様の操作である。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 100 mL 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 5. (4.1.2) の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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(MnOとして0.1 mg～1 mg相当量)を全量フラスコ100 mL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) 検量線からマンガン量を求め、分析試料中の水溶性マンガン(W-MnO)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とう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。また、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。

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。また、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)程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	T ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
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) 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 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	T ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
液状複合肥料	7	1.28	0.01	0.4	0.02	1.3
液体微量元素複合肥料	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

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.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)

(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。

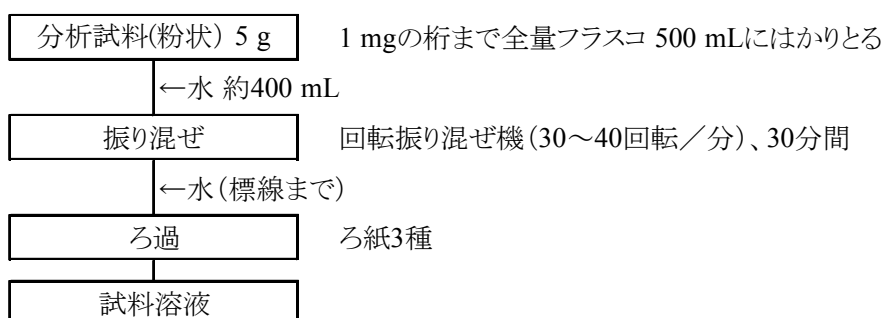


図1-1 肥料中の水溶性マンガン試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.1))

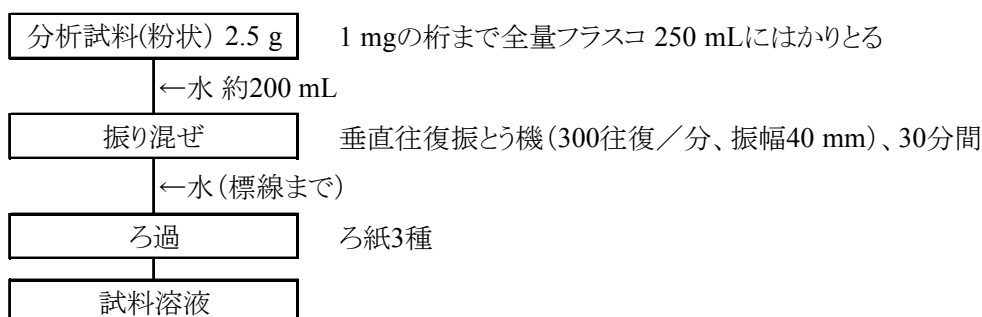


図1-2 肥料中の水溶性マンガン試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.2))

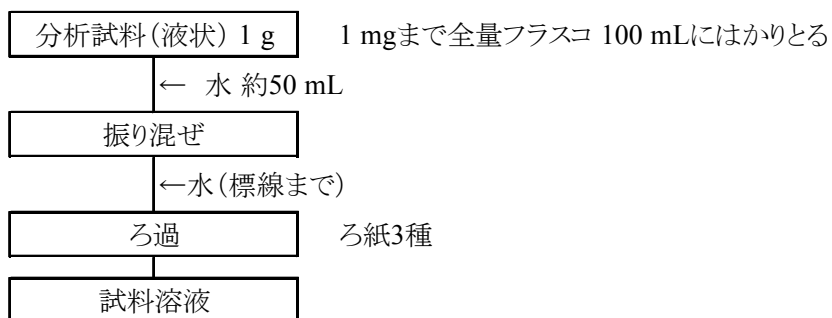


図1-3 肥料中の水溶性マンガンを試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

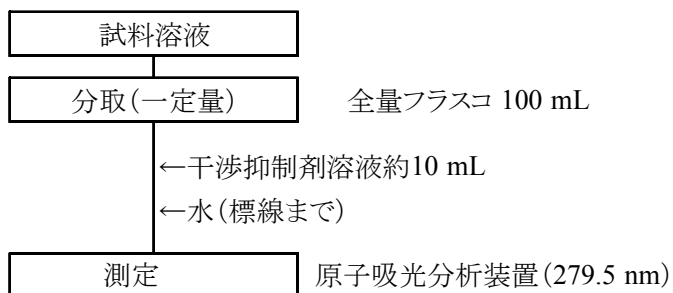


図2 肥料中の水溶性マンガンを試験法フローシート(測定操作)

4.7.3.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.7.3.b-2017、W-Mn.b-1)は液状複合肥料、液体微量元素複合肥料、液体副産マンガン肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。

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 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 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) マンガン標準液(MnO 1 mg/mL)⁽¹⁾: マンガン粉末(純度 99 % (質量分率)以上)0.775 g をひょう量皿にばかりとる。少量の水で全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、更に塩酸(1+23)まで水を加える。
- d) マンガン標準液(MnO 0.1 mg/mL)⁽¹⁾: マンガン標準液(MnO 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL 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(MnO 2 µg/mL~8 µg/mL)⁽¹⁾: マンガン標準液(MnO 0.1 mg/mL)の 2 mL~8 mL を全量フラスコ 100 mL 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(MnO 0.1 µg/mL~2 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用マンガン標準液(MnO 10 µg/mL)の 1 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL 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 1 mg/mL又は 10 mg/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。この場合、検量線用マンガン標準液の濃度(Mn)又は(4.2)で得られた測定値(Mn)に換算係数(1.2912)を乗じて分析試料中の水溶性マンガン(W-MnO)を算出する。

備考 2. ICP-OES の発光部からの光の観測方式には、横方向観測方式及び軸方向観測方式がある。d)及びe)の検量線用標準液の濃度は横方向観測方式に適用する範囲である。軸方向観測方式では低濃度の測定成分まで測定できる反面、高濃度範囲では検量線の直線性が得られないことがある。よって、軸方向観測方式の ICP-OES を用いる場合、使用する機器に適した濃度範囲の検量線用マンガン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、全量フラスコ 100 mL 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 3. (4.1)の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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(MnO として 0.01 mg~0.8 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL 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量を求め、分析試料中の水溶性マンガン(W-MnO)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、4.2.4.d の備考 4 を参照のこと。

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 : 0.027 % (質量分率)~1.49 % (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 $y = -0.0013 + 1.025x$ 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、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、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。

なお、この試験法の定量下限は 0.0002 % (質量分率)程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	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	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

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) 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)

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

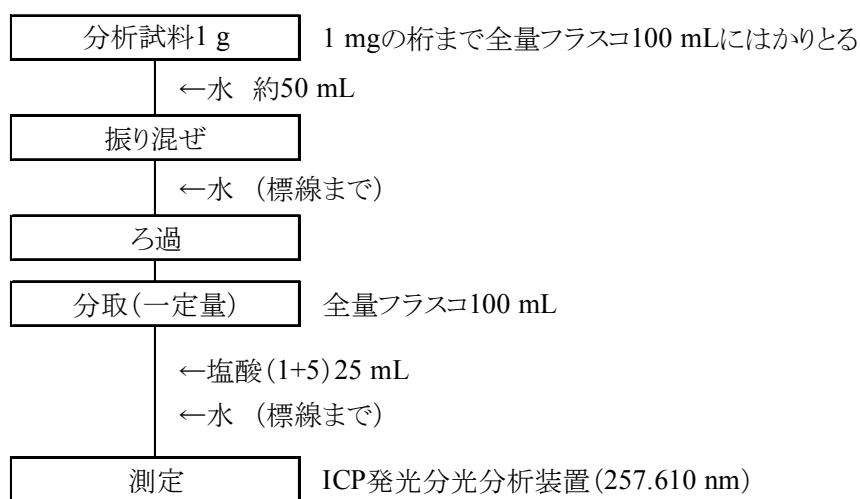


図 液状肥料中の水溶性マンガンを試験法のフローシート

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(記号: 4.8.1.a-2017、C-B.a-1)はほう酸塩肥料等を含む肥料に適用する。

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、分析試料中のくえん酸可溶性ほう素(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 4 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、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- f) **ほう素標準液(B₂O₃ 0.05 mg/mL)**: ほう素標準液(B₂O₃ 2.5 mg/mL)の一定量を水で正確に 50 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) **恒温回転振り混ぜ機**: 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内に設置された全量フラスコ 250 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- 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。

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え、30~40 回転/分(30 °C±1 °C)で 1 時間振り混ぜる。
- c) 放冷後、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 2. (4.1)の操作は、4.2.3.a の(4.1)と同様の操作である。

(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 0.05 mg~1 mg 相当量で、くえん酸溶液 15 mL 相当量以下)を全量フラスコ 100 mL 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、更に標線まで水を加えた後、約 2 時間放置する。

備考 3. 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 0.05 mg~1 mg 相当量、溶液量 10 mL 以下)を分液漏斗 100 mL 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)を全量フラスコ 100 mL 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 0.05 mg/mL) 1 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。
- 2) くえん酸溶液 15 mL を加え、(4.2)c)と同様の操作を行って B_2O_3 0.05 mg/100 mL~1 mg/100 mL の検量線用ほう素標準液とする。
- 3) 別の全量フラスコ 100 mL 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ほう素標準液の波長 415 nm の吸光度を測定する。
- 5) 検量線用ほう素標準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)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 4. 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% (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 101.5%及び 95.7%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、0.02% (質量分率)程度である。

表1 肥料認証標準物質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 $p^{1)}$	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			$s_r^{4)}$ (%) ³⁾	$RSD_r^{5)}$ (%)	$s_{I(T)}^{6)}$ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}^{7)}$ (%)	$s_R^{8)}$ (%) ³⁾	$RSD_R^{9)}$ (%)
FAMIC-A-10	11	0.209	0.004	2.0	0.005	2.2	0.006	3.1
FAMIC-A-13	10	0.203	0.004	1.8	0.005	2.5	0.009	4.7

- | | |
|---|---------------|
| 1) フレーム原子吸光法を実施して解析に用いられた試験室数 | 6) 中間標準偏差 |
| 2) 平均値 (試験室数(p) × 試験日数(2) × 併行試験数(3)) | 7) 中間相対標準偏差 |
| 3) 質量分率 | 8) 室間再現標準偏差 |
| 4) 併行標準偏差 | 9) 室間再現相対標準偏差 |
| 5) 併行相対標準偏差 | |

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)
- (5) <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。

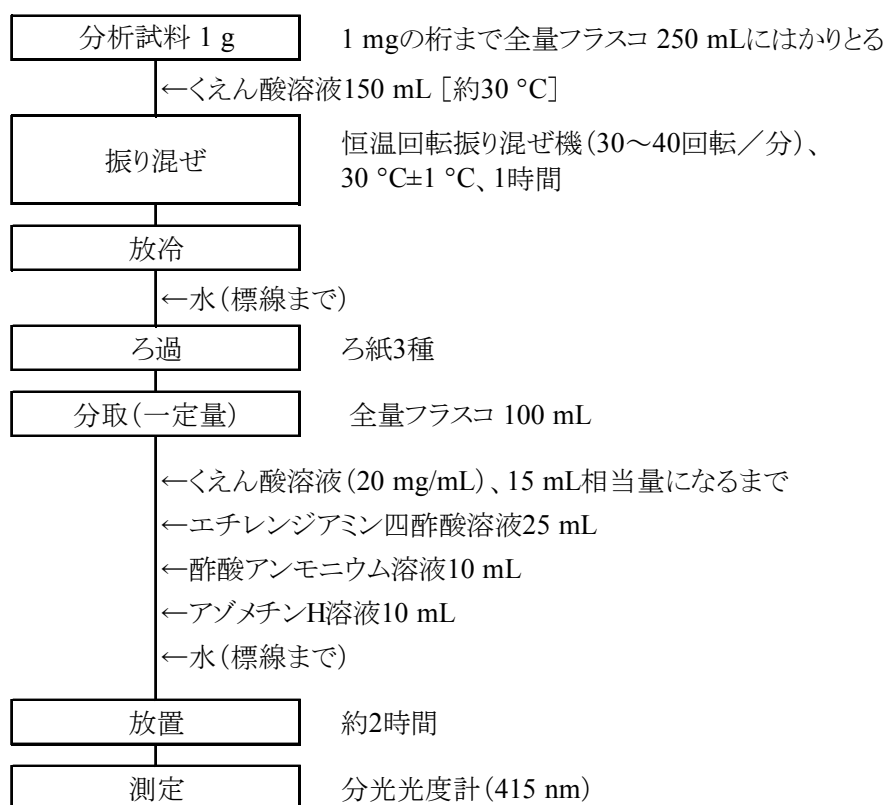


図 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート

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(記号: 4.8.2.a-2017、W-B.a-1)はほう酸塩肥料等を含む肥料に適用する。

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、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7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℃～40℃に加熱して溶かし、冷却後水を加えて 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、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- e) **ほう素標準液(B₂O₃ 0.05 mg/mL)**: ほう素標準液(B₂O₃ 2.5 mg/mL)の一定量を水で正確に 50 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℃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 2.5 g⁽²⁾を 1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー300 mL 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) 放冷後、水で全量フラスコ 250 mL に移す。
- 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. (4.1.2)a) 及び(4.1.2)b) の操作でトールビーカー 300 mL に代えて全量フラスコ 250 mL 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「水で全量フラスコ 250 mL に移す」を実施しない。

備考 3. (4.1.2) の操作は、4.3.3.a) の(4.1.1)と同様の操作である。

(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 0.05 mg~1 mg 相当量) を全量フラスコ 100 mL にとる。
- b) エチレンジアミン四酢酸溶液 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、更に標線まで水を加えた後、約 2 時間放置する。

備考 4. 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 0.05 mg~1 mg 相当量、溶液量 10 mL 以下) を分液漏斗 100 mL 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)を全量フラスコ 100 mL 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 5. (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 0.05 mg/mL) 1 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。
- 2) (4.2)b) と同様の操作を行って B_2O_3 0.05 mg/100 mL~1 mg/100 mL の検量線用ほう素標準液とする。
- 3) 別の全量フラスコ 100 mL 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ほう素標準液の波長 415 nm の吸光度を測定する。
- 5) 検量線用ほう素標準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)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 6. (4.3)b) 2) 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 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、水溶性ほう素 (W- B_2O_3) として 10 % (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 101.8 % 及び 107.1 % であった。

なお、この試験法の定量下限は、0.02%(質量分率)程度である。

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）
- (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。

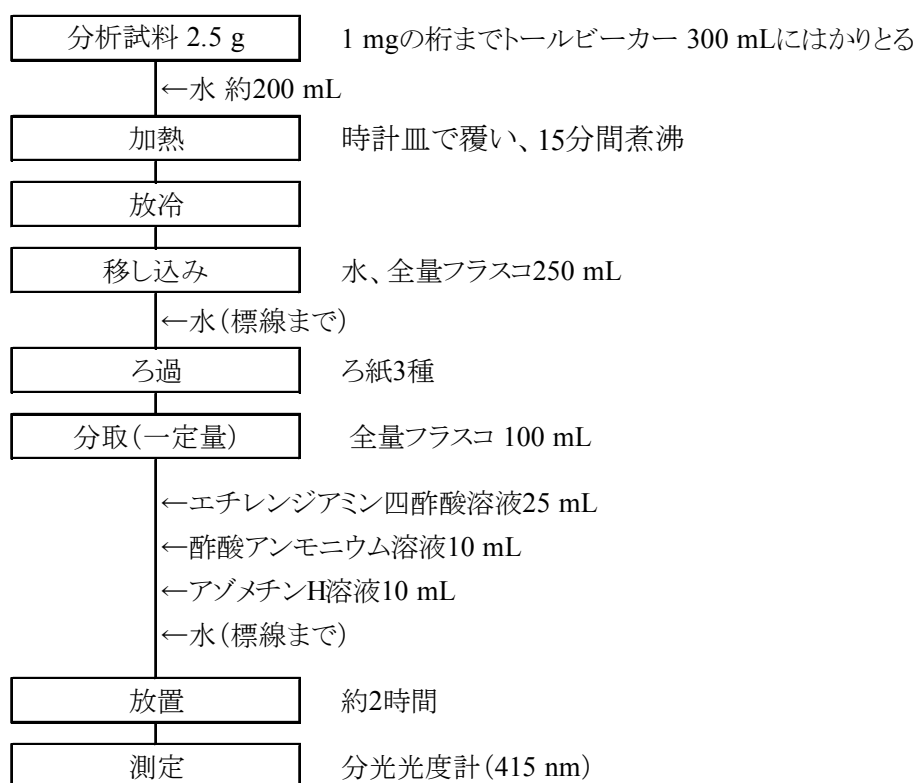


図 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート

4.8.2.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.8.2.b-2017、W-B.b-1)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。

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 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 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) 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、全量フラスコ 1000 mL 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 を全量フラスコ 100 mL 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 を全量フラスコ 100 mL 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 を全量フラスコ 100 mL 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 の発光部からの光の観測方式には、横方向観測方式及び軸方向観測方式がある。d)及びe)の検量線用標準液の濃度は横方向観測方式に適用する範囲である。軸方向観測方式では低濃度の測定成分まで測定できる反面、高濃度範囲では検量線の直線性が得られないことがある。よって、軸方向観測方式の ICP-OES を用いる場合、使用する機器に適した濃度範囲の検量線用ほう素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: 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⁽³⁾を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 100 mL 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 3. (4.1)の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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)を全量フラスコ 100 mL 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。

備考 4. 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 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、4.2.4.d の備考 4 を参照のこと。

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 : 0.013 % (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、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、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。

なお、この試験法の定量下限は 0.0005 % (質量分率)程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	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	0.166	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

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) 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)

- (5) **試験法フローシート** 液状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。

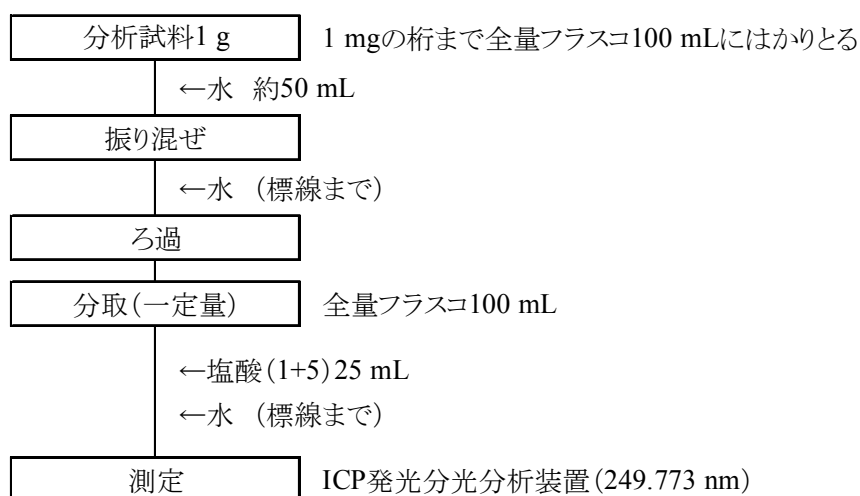


図 液状肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート

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(記号: 4.9.1.a-2017、T-Zn.a-1)は肥料に適用する。

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 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) 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) 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 を全量フラスコ 500 mL 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。

(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 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 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL~300 mL 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、水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、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) 炭化操作例：煙が出なくなるまで約 250 °C で加熱する。

(4) 強熱時間例：8～16 時間

(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)**の操作で全量フラスコ 100 mL 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)の操作を実施しない。

備考 3. (4.1)の操作は、4.9.1.b)の(4.1)、4.10.1.a)の(4.1)、4.10.1.b)の(4.1)、5.3.a)の(4.1)、5.3.b)の(4.1)、5.4.a)の(4.1)、5.4.b)の(4.1)、5.5.a)の(4.1)、5.5.d)の(4.1)、5.6.a)の(4.1)及び5.6.b)の(4.1)と同様の操作である。なお、4.2.1.a)、4.2.1.b)、4.3.1.a)、4.3.1.b)、4.5.1.a)の試料溶液として用いることもできる。

備考 4. 4.2.1.a)の(4.1.2)で調製した試料溶液を用いることもできる。

(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) 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 5. 空試験溶液を 1)及び 3)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 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、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 程度である。

表1 肥料認証標準物質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 p ¹⁾	平均値 ²⁾ mg/kg	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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	992	11	1.1	17	1.7	32	3.3

- | | |
|---|---------------|
| 1) フレーム原子吸光法を実施して解析に用いられた試験室数 | 5) 中間標準偏差 |
| 2) 平均値 (試験室数(p) × 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.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。

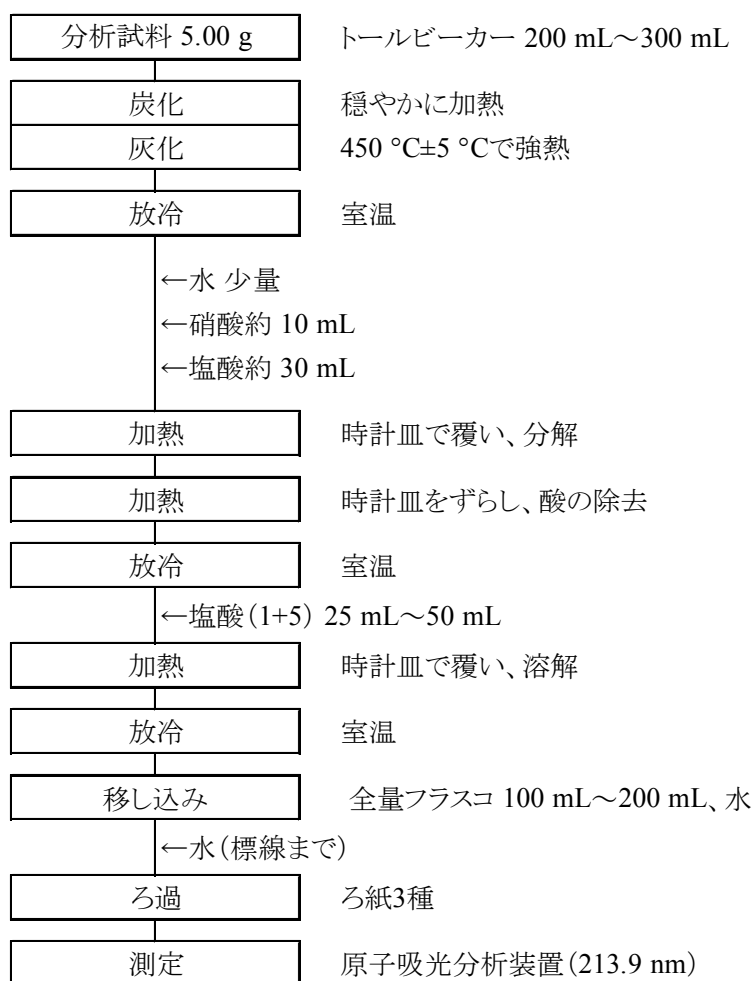


図 肥料中の亜鉛全量試験法フローシート

4.9.1.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.9.1.b-2017、T-Zn.b-1)は汚泥肥料等に適用する。

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 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) 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。

(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 に保持できるもの。
- 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 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL 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、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、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) 炭化操作例：煙が出なくなるまで約 250 °C で加熱する。

(3) 強熱時間例：8～16 時間

(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**の操作で全量フラスコ 100 mL 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**の操作を実施しない。

備考 3. (4.1)の操作は、4.9.1.a の(4.1)と同様の操作である。

(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 個の全量フラスコ 10 mL にとる。
- 2) 亜鉛標準液(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 206.191 nm の指示値を読み取る。
- 5) 空試験溶液 5 mL を全量フラスコ 10 mL 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 4. 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 5. 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 6. 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 程度である。

参考文献

- 1) 恵智正宏, 井上智江, 田端 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。

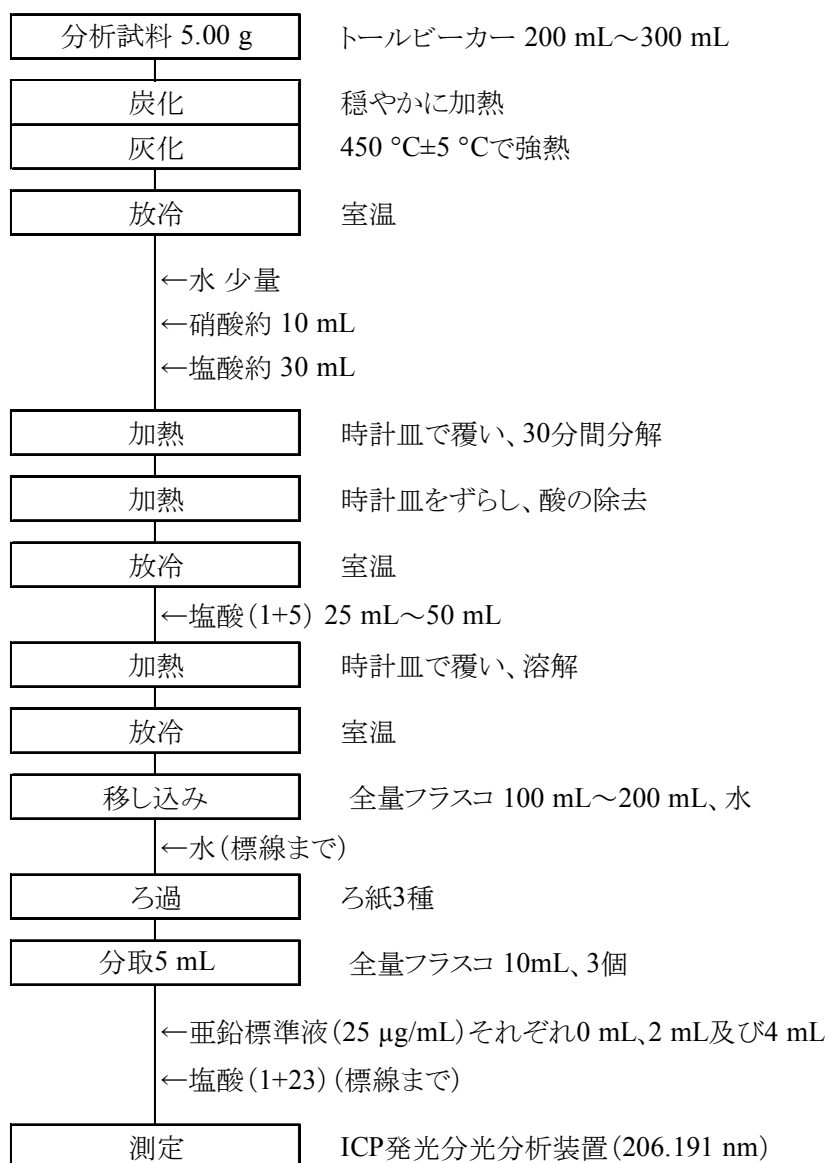


図 肥料中の亜鉛全量試験法フローシート

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(記号: 4.9.2.a-2017、W-Zn.a-1)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。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 を全量フラスコ 500 mL 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) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 500 mL 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 5.00 g をはかりとり、全量フラスコ 500 mL 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 2.50 g をはかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 3. (4.1.1) の操作は、4.2.4.a の(4.1.1)と同様の操作である。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL 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 4. (4.1.2) の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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)を全量フラスコ 100 mL 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、水溶性銅として 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 程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	T ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
液状複合肥料	7	1.28	0.01	0.4	0.02	1.3
液体微量元素複合肥料	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

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.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。

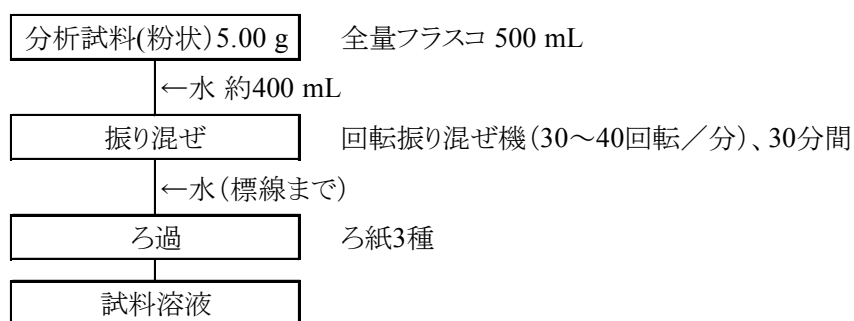


図1-1 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

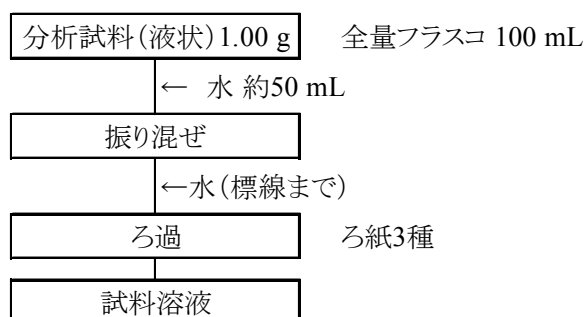


図1-2 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

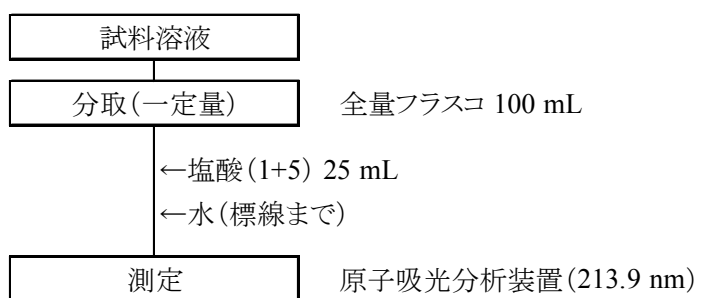


図2 肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート(測定操作)

4.9.2.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.9.2.b-2017、W-Zn.b-1)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。

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 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 を全量フラスコ 100 mL 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 を全量フラスコ 100 mL 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 を全量フラスコ 100 mL 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 の発光部からの光の観測方式には、横方向観測方式及び軸方向観測方式がある。e)及びf)の検量線用標準液の濃度は横方向観測方式に適用する範囲である。軸方向観測方式では低濃度の測定成分まで測定できる反面、高濃度範囲では検量線の直線性が得られないことがある。よって、軸方向観測方式の ICP-OES を用いる場合、使用する機器に適した濃度範囲の検量線用亜鉛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: 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 1.00 g⁽²⁾をはかりとり、全量フラスコ 100 mL 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) 試料中の含有量が水溶性亜鉛として 0.01 % (質量分率) 未満の場合は、分析試料の採取量を 10 g と

する。

備考 3. (4.1)の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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

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、波長 213.856 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 0.01 mg～2 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL 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。

備考 4. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.2.4.d の備考 4 を参照のこと。

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 0.0005 % (質量分率)程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	$s_r^{4)}$ (%) ³⁾	$RSD_r^{5)}$ (%)	$s_{(T)}^{6)}$ (%) ³⁾	$RSD_{1(T)}^{7)}$ (%)
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

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) 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)

- (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。

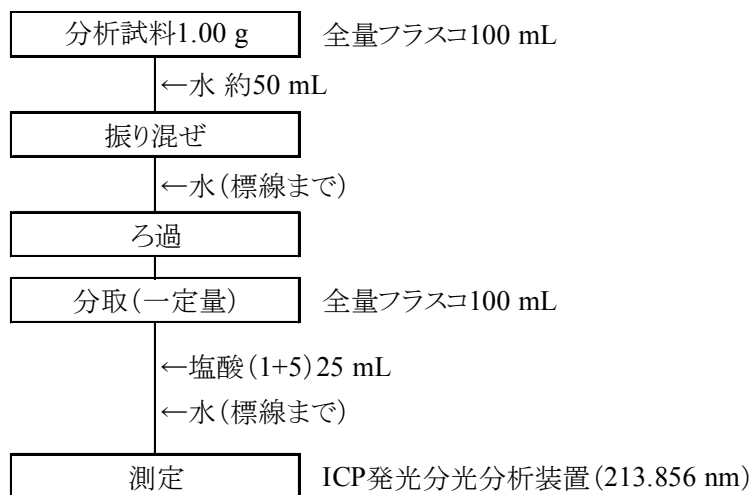


図 肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート

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(記号: 4.10.1.a-2017、T-Cu.a-1)は肥料に適用する。

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 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) 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) 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 を全量フラスコ 500 mL 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。

(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 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 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL 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、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、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) 炭化操作例：煙が出なくなるまで約 250 °C で加熱する。

(4) 強熱時間例：8～16 時間

(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) の操作で全量フラスコ 100 mL 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) の操作を実施しない。

備考 3. (4.1) の操作は、4.9.1.a の(4.1)と同様の操作である。

備考 4. 4.2.1.a の(4.1.2)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 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) 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 5. 空試験溶液を 1) 及び 3) 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 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、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 度である。

表1 肥料認証標準物質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 p ¹⁾	平均値 ²⁾ mg/kg	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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	583	7	1.1	11	1.9	22	3.8

1) フレーム原子吸光法を実施して解析に用いられた試験室数

2) 平均値(試験室数(p)×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 —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。

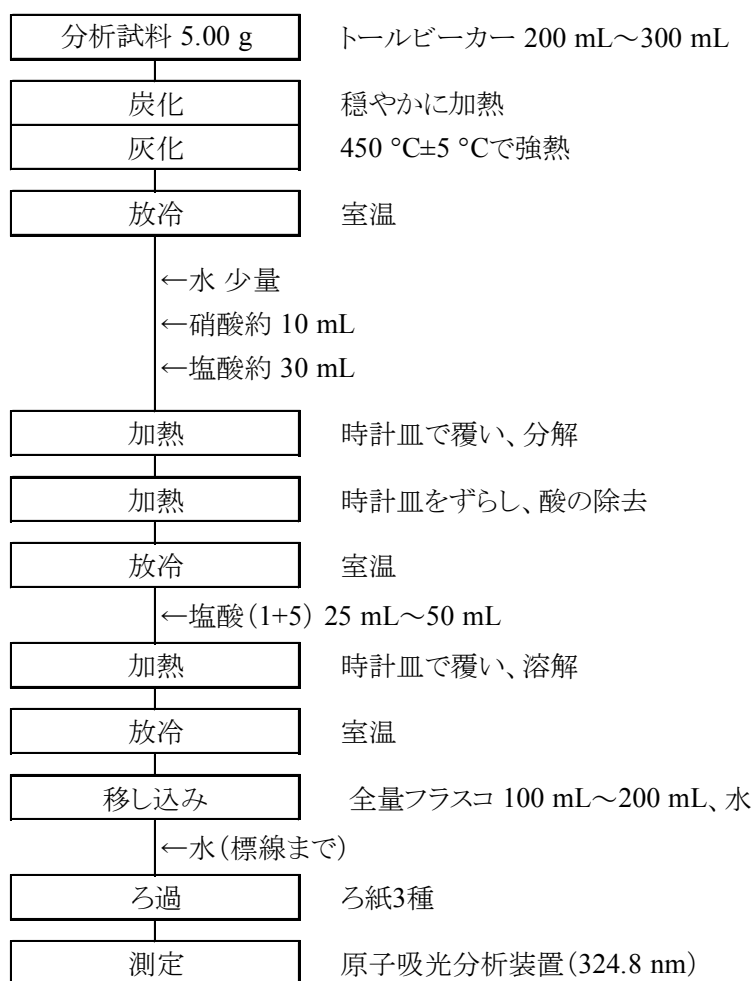


図 肥料中の銅全量試験法フローシート

4.10.1.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.10.1.b-2017、T-Cu.b-1)は汚泥肥料等に適用する。

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 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) 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。

(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 に保持できるもの。
- 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 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL 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、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、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) 炭化操作例：煙が出なくなるまで約 250 °C で加熱する。

(3) 強熱時間例：8～16 時間

(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)**の操作で全量フラスコ 100 mL 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)**の操作を実施しない。

備考 3. (4.1)の操作は、4.9.1.a の(4.1)と同様の操作である。

(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 個の全量フラスコ 10 mL 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 を全量フラスコ 10 mL 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 4. 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 5. 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 5**を参照のこと。

備考 6. 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 $y = -5.5 + 1.062x$ 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 程度である。

参考文献

- 1) 恵智正宏, 井上智江, 田端 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。

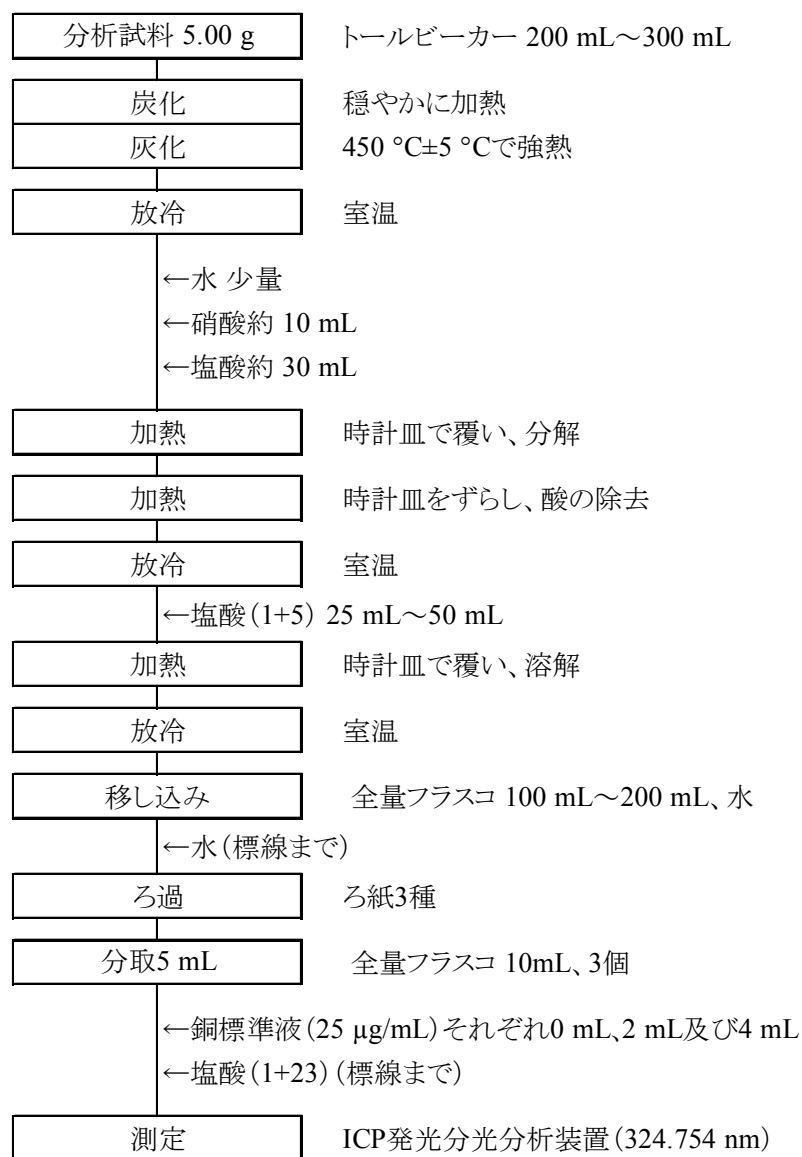


図 肥料中の銅全量試験法フローシート

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(記号: 4.10.2.a -2017、W-Cu.a-1)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。

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 を全量フラスコ 500 mL 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) 回転振り混ぜ機: 全量フラスコ 500 mL 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 5.00 g をはかりとり、全量フラスコ 500 mL 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 2.50 g をはかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 3. (4.1.1) の操作は、4.2.4.a の(4.1.1)と同様の操作である。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL 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 4. (4.1.2) の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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：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)を全量フラスコ 100 mL 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 程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	T ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
液状複合肥料	7	0.0540	0.0003	0.6	0.0007	1.3
液体微量元素複合肥料	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 | 4) 併行標準偏差 |
| 2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2)) | 5) 併行相対標準偏差 |
| 3) 質量分率 | 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。

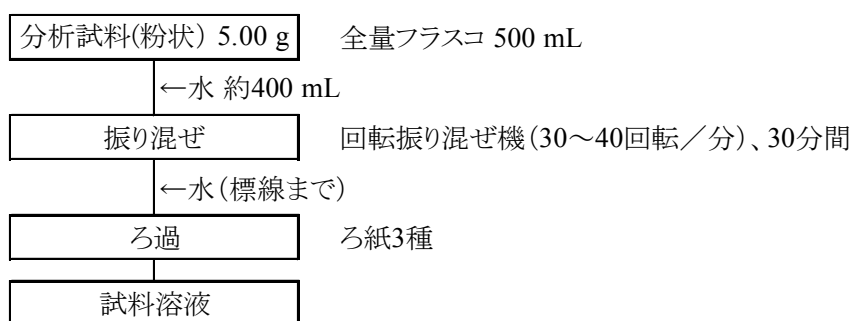


図1-1 肥料中の水溶性銅試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

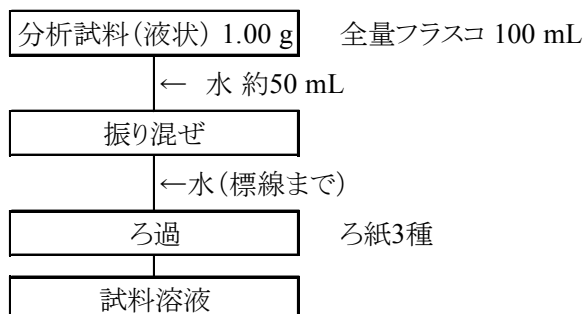


図1-2 肥料中の水溶性銅試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

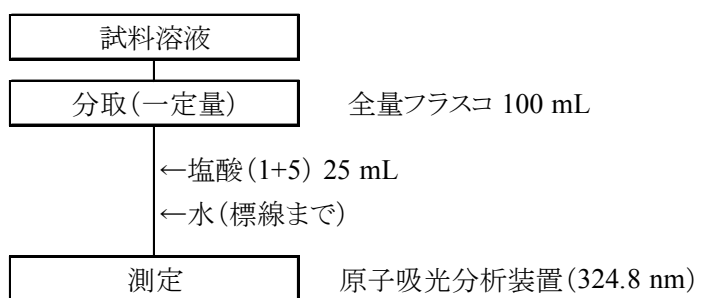


図2 肥料中の水溶性銅試験法フローシート(測定操作)

4.10.2.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.10.2.b -2017、W-Cu.b-1)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。

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 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 を全量フラスコ 100 mL 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 を全量フラスコ 100 mL 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 を全量フラスコ 100 mL 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 の発光部からの光の観測方式には、横方向観測方式及び軸方向観測方式がある。e)及びf)の検量線用標準液の濃度は横方向観測方式に適用する範囲である。軸方向観測方式では低濃度の測定成分まで測定できる反面、高濃度範囲では検量線の直線性が得られないことがある。よって、軸方向観測方式のICP-OESを用いる場合、使用する機器に適した濃度範囲の検量線用銅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: 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、全量フラスコ 100 mL 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) 試料中の含有量が水溶性銅として 0.01 % (質量分率) 未満の場合は、分析試料の採取量を 10 g とす

る。

備考 3. (4.1)の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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

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、波長 327.396 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 0.01 mg~2 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL 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。

備考 4. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.2.4.d の備考 4 を参照のこと。

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 : 0.00982 % (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。

なお、この試験法の定量下限は 0.0005 % (質量分率)程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	$s_r^{4)}$ (%) ³⁾	$RSD_r^{5)}$ (%)	$s_{(T)}^{6)}$ (%) ³⁾	$RSD_{1(T)}^{7)}$ (%)
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	0.0006	0.6	0.00033	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

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)

- (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。

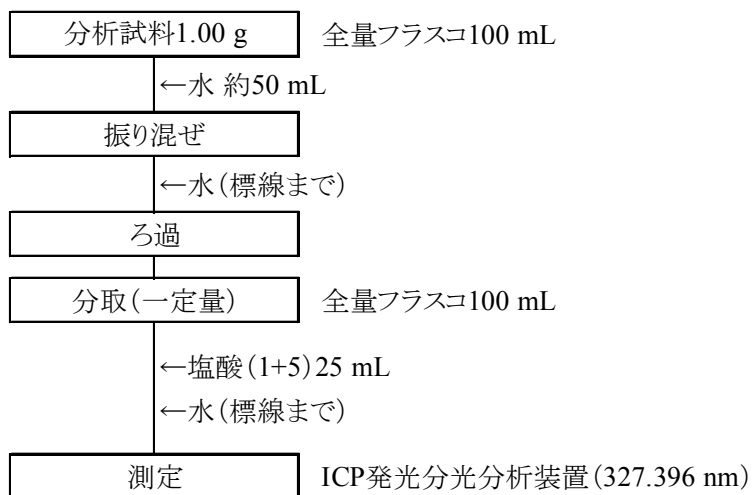


図 肥料中の水溶性銅試験法フローシート

4.11 有機炭素及び炭素窒素比

4.11.1 有機炭素

4.11.1.a ニクロム酸酸化法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.11.1.a-2017、O-C.a-1)は汚泥肥料、堆肥等に適用する。

分析試料にニクロム酸カリウム-硫酸溶液を加えて加熱し、有機炭素をニ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ニ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、チャ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 をビーカー2000 mL 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ニ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、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで水を加えてニクロム酸カリウム標準液とする⁽¹⁾⁽²⁾。0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の使用日毎に、ニクロム酸カリウム標準液 10 mL を三角フラスコ 100 mL 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。

$$\begin{aligned} & \text{0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液のファクター}(f) \\ & = W_1 \times (A/100) \times (6/294.18) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) / C \\ & = (W_1 \times A / V_3) \times (30/294.18) \end{aligned}$$

W_1 : 採取したニクロム酸カリウムの質量(g)

A : ニクロム酸カリウムの純度(%(質量分率))

V_1 : 分取したニクロム酸カリウム溶液の容量(10 mL)

V_2 : ニ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) **ニクロム酸カリウム-硫酸溶液⁽¹⁾**: JIS K 8517 に規定するニクロム酸カリウム 40 g をビーカー3000 mL 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。

(2) 肥料分析法(1992年版)の**7.1 B 1**の標準ニクロム酸カリウム溶液(0.2 M(1/6 $K_2Cr_2O_7$)溶液)に対応する。

(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**⁽³⁾: ほうけい酸ガラス製全量フラスコ 100 mL (全高 180 mm、口径 13 mm)

注(3) 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) **ニクロム酸酸化** 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⁽⁴⁾、試料分解フラスコに入れる。
- b) ニクロム酸カリウム-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⁽⁵⁾。
- d) 放冷後、水を加えて 100 mL に定容とし、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)** 及び **d)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(4) 有機炭素(O-C)として 28 mg 程度まで。

- (5) 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 を三角フラスコ 100 mL にとる。
- b) ニ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⁽⁶⁾、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 を三角フラスコ 100 mL 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))

$$= (V_4 - V_5) \times C \times f \times (12.011/4) / W_2 \times (100/1000) \times (V_6 / V_7)$$

$$= (V_4 - V_5) \times f \times (12.011/40) / W_2$$

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(6) 駒込ピペット 1 mL~2 mL 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、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 1.5 % (質量分率) 程度である。

表1 肥料認証標準物質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 p ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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	20.2	0.3	1.5	0.5	2.3	0.6	3.1

1) 二クロム酸酸化法を実施して解析に用いられた試験室数

2) 平均値 (試験室数(p) × 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。

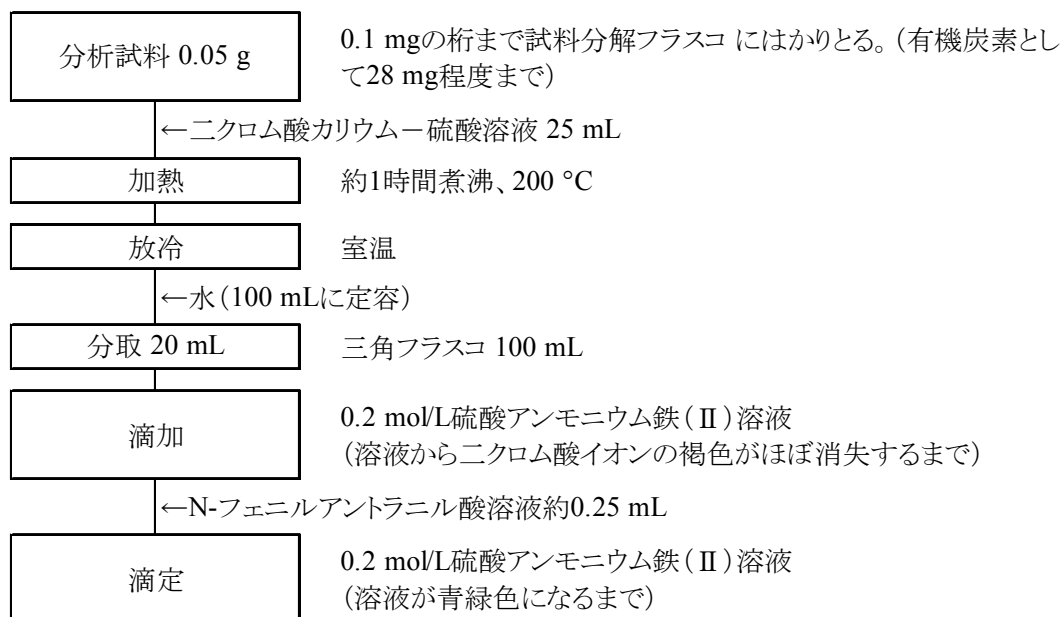


図 汚泥肥料、堆肥等中の有機炭素試験法フローシート

4.11.1.b 燃焼法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.11.1.b-2017、O-C.b-1)は堆肥及び汚泥肥料に適用する。

分析試料に塩酸(1+3)を滴下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)は和光純薬工業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) 以上のヘリウム
- 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 \pm 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、数滴の水を滴下して分析試料を潤す。
- c) 塩酸(1+3) 0.5 mL~0.7 mL を少しずつ滴下⁽²⁾した後、水 0.3 mL 程度を滴下する⁽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 \pm 2 °C の乾燥器に入れ、30 分加熱乾燥する⁽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))及びニ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)程度である。

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	34.96	0.07	0.2	0.62	1.8
工業汚泥肥料	8	15.13	0.20	1.3	0.42	2.8
焼成汚泥肥料	9	9.45	0.17	1.8	0.38	4.0
汚泥発酵肥料	9	38.20	0.27	0.7	0.73	1.9
堆肥	9	20.50	0.76	3.7	0.94	4.6

- 1) 解析に用いた試験室数
2) 平均値 ($n = \text{試験室数} \times \text{試料数} (2)$)
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)
(4) **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。

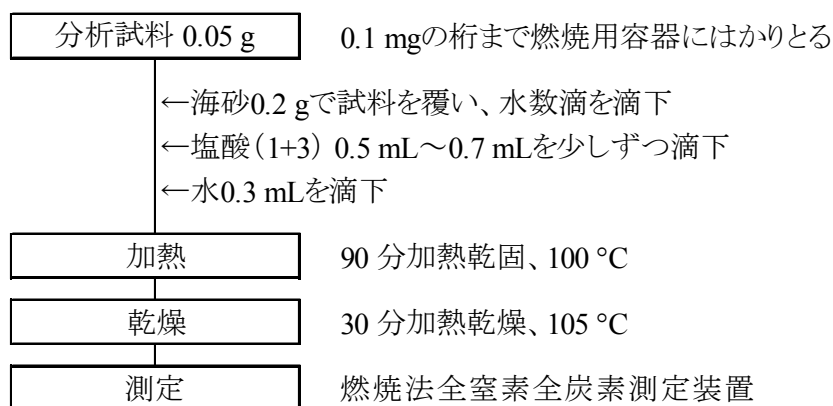
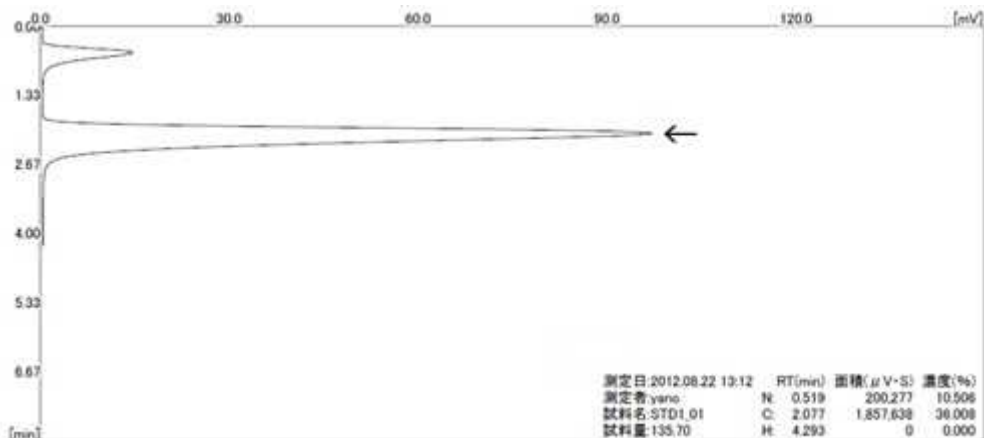
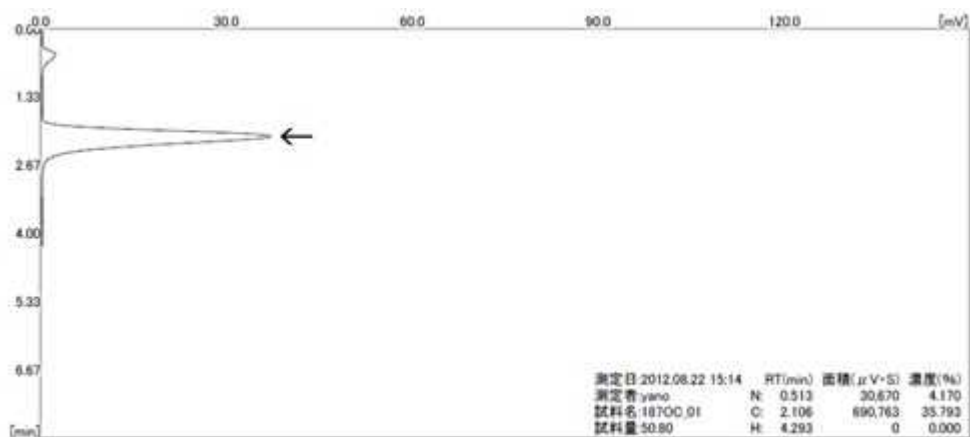


図 燃焼法による有機炭素試験法フローシート

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 99.99995 % (体積分率) 以上, 流量 200 mL/min

キャリアガス: 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

(1) 概要

この試験法(記号: 4.11.2.a-2017、C/N.a-1)は堆肥及び汚泥肥料に適用する。

4.11.1 で求めた有機炭素量を 4.1.1 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。

$$\begin{aligned} & \text{分析用試料中の炭素窒素比} \\ & = \text{O-C/T-N} \end{aligned}$$

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: 4.1.1 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(記号: 4.12.1.a-2017、T-S.a-1)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。

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-SO₃)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 1~2 日放置する。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。

$$\begin{aligned} & 0.02 \text{ mol/L 過マンガン酸カリウム溶液のファクター } (f) \\ & = (W_1 \times (A/100) \times ((2/5)/133.999) \times ((1000/V_1)/C)) \\ & = W_1 \times (A/V_1) \times 1.4925 \end{aligned}$$

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、トールビーカー 200 mL 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、別のトールビーカー 200 mL 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-SO₃)を算出する。

$$\begin{aligned} \text{硫黄分全量}(\%(\text{質量分率})) &= (5 \times 0.02 \times f \times (V_2 - V_3) / 1000 \times 80.064) / W_2 \times 100 \\ &= (f \times (V_2 - V_3)) / W_2 \times 0.80064 \end{aligned}$$

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-SO₃)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)程度である。

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。

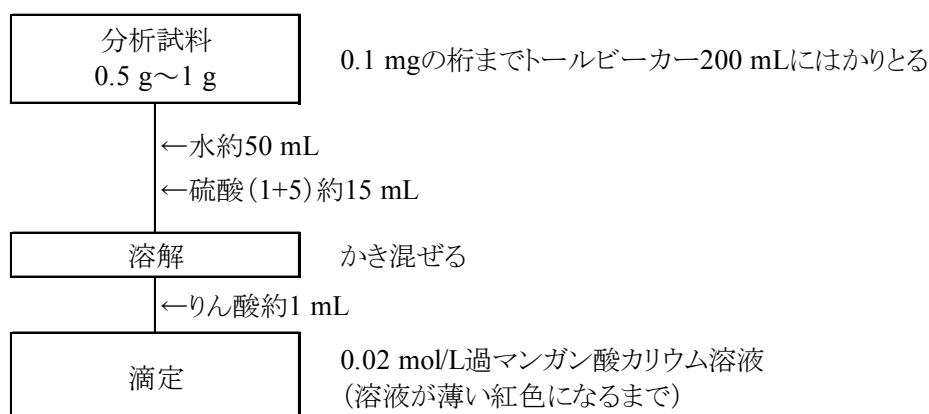


図 硫黄分全量試験法フローシート(原料:硫酸第一鉄)

4.12.1.b 塩化バリウム重量法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.12.1.b-2017、T-S.b-1)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。

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-SO₃)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**: 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。

(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) **ろつぼ**: 磁器ろつぼ又は白金ろつぼを予め 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 に保持できるもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う⁽¹⁾。

- a) 分析試料 1 g~5 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー 200 mL 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⁽²⁾。
- c) 放冷した後、全量フラスコ 250 mL に移し、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し⁽³⁾、試料溶液とする。

注(1) 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。

(2) 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。

(3) 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(SO₃として 30 mg~170 mg 程度)をトールビーカー300 mL にとる。⁽⁴⁾
- 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⁽⁵⁾。
- c) 放冷後、フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)を 1~2 滴を加え⁽⁶⁾、溶液の色が消失するまで塩酸(2+1)を加える⁽⁷⁾。
- 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⁽⁸⁾約 6 mL を混ぜながら加える⁽⁹⁾。
- f) 数分放置した⁽¹⁰⁾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⁽¹¹⁾。
- 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。⁽⁵⁾
- 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す。
- j) 沈殿及びろ紙を(5 種 C)水で数回洗浄する⁽¹²⁾。
- k) 沈殿をろ紙ごとろつぼに入れる。
- l) ろ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、ろつぼを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる。
- n) 800 °C±5 °C で 2 時間強熱する。
- o) 強熱後⁽¹³⁾、ろつぼをデシケーターに移して放冷する⁽¹⁴⁾。
- p) ろつぼの質量を 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-SO₃)を算出する。

$$\begin{aligned} \text{硫黄分全量}(\%(\text{質量分率})) &= (A \times 0.343) / (W \times V_2 / V_1) \times 100 \\ &= 34.3 \times A \times V_1 / (W \times V_2) \end{aligned}$$

A: p)における沈殿の質量(g)

W: 分析試料の質量(g)

V₁: 試料溶液の定容量(mL)

V₂: 試料溶液の分取量(mL)

注(4) 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。

(5) 操作終了後に中断することができる。

(6) 中和は pH 計を用いてもよい。

(7) 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。

(8) 水浴上で 70 °C~80 °C に加温しておいたもの。

(9) 一滴ずつ滴加する。

(10) 沈殿が沈降するまで。

(11) 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。

(12) 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。

(13) 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。

(14) 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、45～60 分程度。

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-SO₃)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) 程度である。

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	8.32	3.33	0.02	0.7	0.05	1.4
硫黄資材 b	10	12.71	5.09	0.03	0.6	0.14	2.8
硫黄資材 c	9	247.6	99.17	0.24	0.2	1.39	1.4
硫黄資材 d	8	245.6	98.37	0.18	0.2	0.30	0.3
硫酸資材 e	8	1.41	0.564	0.002	0.4	0.003	0.6
硫酸資材 f	9	2.89	1.157	0.001	0.1	0.010	0.9

1) 解析に用いた試験室数

2) 三酸化硫黄(SO₃)としての総平均値(n =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。

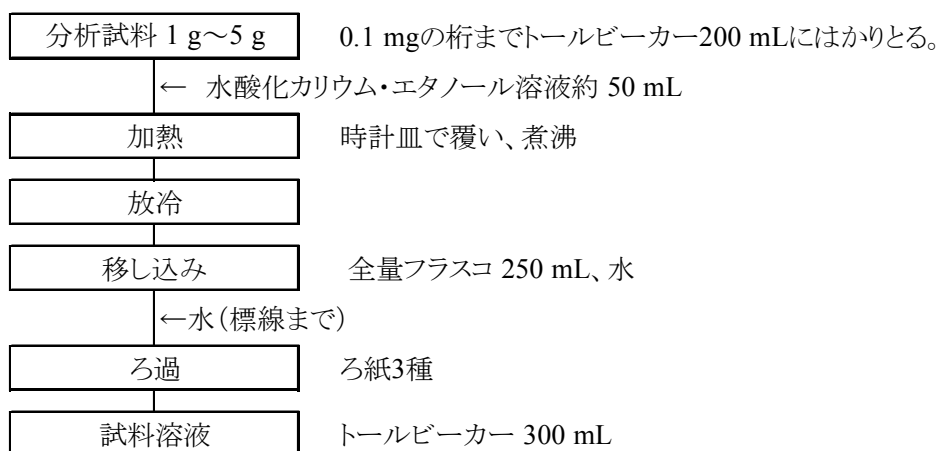


図1 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート(抽出操作)

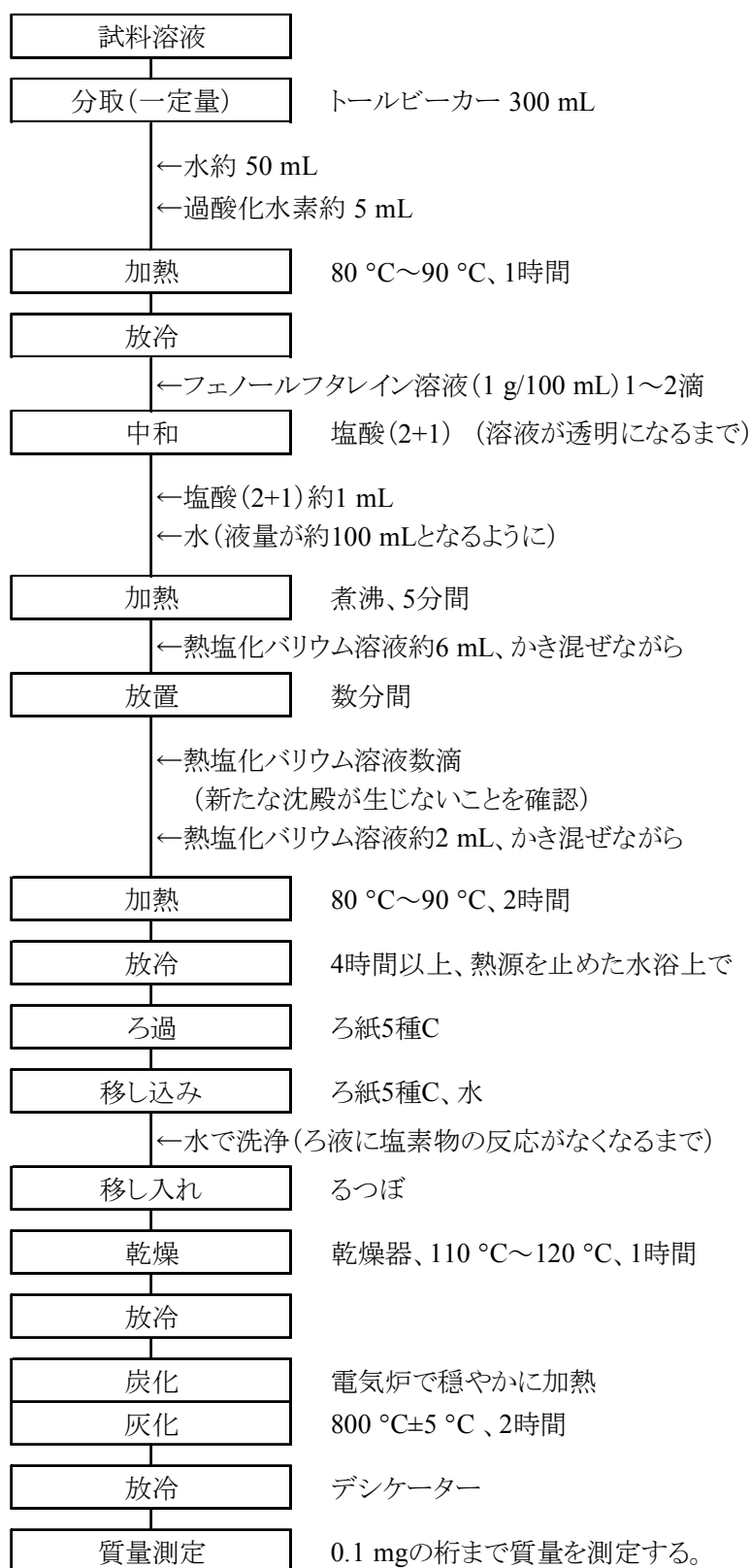


図2 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート(測定操作)

4.12.1.c 透過光測定法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.12.1.c-2017、T-S.c-1)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。

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含量(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: 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合物をふるい分け、粒子径 710 μm ~ 500 μm の間に入る大きさのもの。
- h) 硫酸塩標準液(SO_3 2 mg/mL): JIS K 8962 に規定する硫酸カリウムをあらかじめ 800 $^\circ\text{C}$ 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、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- i) 硫酸塩標準液(SO_3 0.02 mg/mL ~ 0.1 mg/mL): 硫酸塩標準液(SO_3 2 mg/mL) 2 mL ~ 10 mL を全量フラスコ 200 mL 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。

(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 $^\circ\text{C}$ まで調節できるもの。
- b) 水浴: 30 $^\circ\text{C} \pm 2$ $^\circ\text{C}$ 、80 $^\circ\text{C}$ ~ 90 $^\circ\text{C}$ 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⁽¹⁾。

- a) 分析試料 1 g ~ 2 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー 200 mL 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⁽²⁾。
- c) 放冷後、全量フラスコ 250 mL に移し、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し⁽³⁾、抽出液とする。

注(1) 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。

(2) 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。

(3) 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5mg~200mgの量)をトールビーカー300mLにとる⁽⁴⁾。

b) 水約50mL及び過酸化水素約5mLを加え、80℃~90℃の水浴上で時々かき混ぜながら約1時間加熱する⁽⁵⁾。

c) 放冷後、フェノールフタレイン溶液(1g/100mL)を1~2滴を加え⁽⁶⁾、溶液の色が消失するまで塩酸(2+1)を加える⁽⁷⁾。

d) 放冷後、全量フラスコ200mLに移し、標線まで水を加える。

e) 0.3μmのガラスろ紙でろ過する。

注(4) 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1g~5gを0.1mgの桁まではかりとる。

(5) 操作終了後に中断することができる。

(6) 中和はpH計を用いてもよい。

(7) 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50mLをネジロ三角フラスコ100mLにとる。

b) ネジロ三角フラスコにグリセリン・エタノール溶液(1+1)約10mL及び塩化ナトリウム溶液約5mLを加える。

c) 30℃±2℃の水浴上で加温する。

d) 加温後、塩化バリウム0.30g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℃±2℃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、別のネジロ三角フラスコ100mL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：450nm

b) **検量線の作成**

1) 硫酸塩標準液(SO_3 0.02mg/mL~0.1mg/mL)50mLをそれぞれネジロ三角フラスコ100mLにとり、**(4.3)**

b)~f)の操作を行って SO_3 1mg/65mL~5mg/65mLの検量線用硫酸塩標準液とする。

2) 別のネジロ三角フラスコ100mLに水50mL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450nmの吸光度を測定する⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

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(SO₃)量を求め、分析試料中の硫黄分全量(T-SO₃)を算出する。

注(8) 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。

(9) 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 SO₃ 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-SO₃)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)程度である。

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 ー透過光測定法の適用ー, 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。

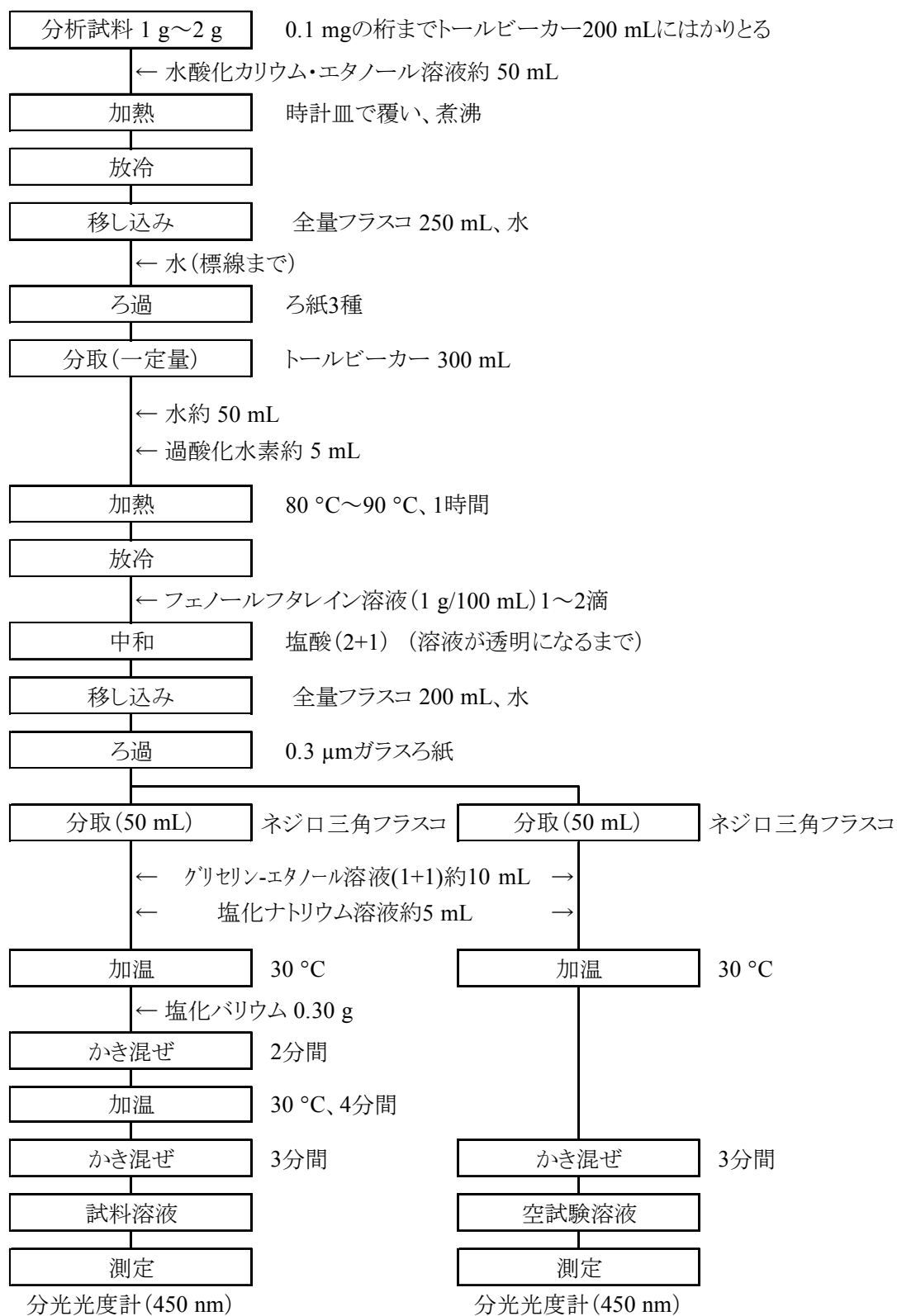


図 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート

4.13 鉄

4.13.1 水溶性鉄

4.13.1.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.13.1.a-2017、W-Fe.a-1)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。

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 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな鉄標準液(Fe 0.1 mg/mL)。
- d) 検量線用鉄標準液(Fe 0.5 µg/mL~5 µg/mL)⁽¹⁾: 鉄標準液(Fe 0.1 mg/mL) 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL 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 1 mg/mL 又は 10 mg/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) 回転振り混ぜ機: 全量フラスコ 500 mL 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: 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 5.00 g をはかりとり、全量フラスコ 500 mL 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 2.50 g をはかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 3. (4.1.1) の操作は、4.2.4.a の(4.1.1)と同様の操作である。

(4.1.2) 液状分析用試料

a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL 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 4. (4.1.2) の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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：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)を全量フラスコ 100 mL 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、水溶性銅として 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の、液状複合肥料及び液体微量元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 40 mg/kg 及び液状肥料で 4 mg/kg 程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	T ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
液状複合肥料	7	0.244	0.002	0.6	0.003	1.4
液体微量元素複合肥料	7	0.099	0.001	0.5	0.003	2.9

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.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。

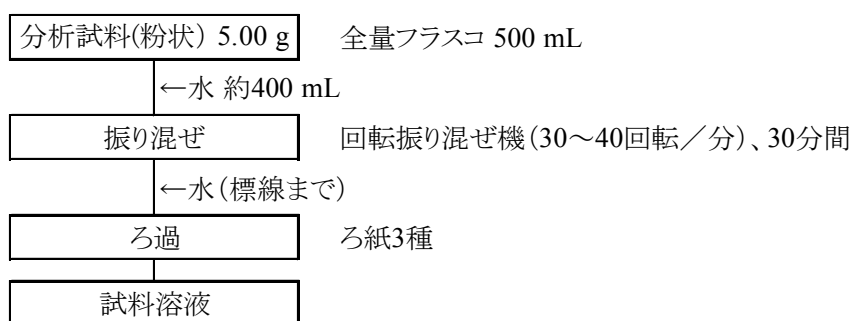


図1-1 肥料中の水溶性鉄試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

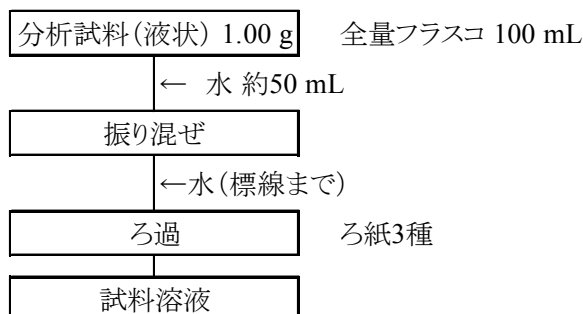


図1-2 肥料中の水溶性鉄試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

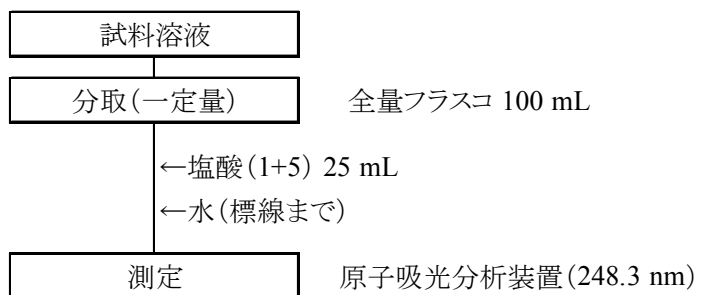


図2 肥料中の水溶性鉄試験法フローシート(測定操作)

4.13.1.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.13.1.b-2017、W-Fe.b-1)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。

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 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 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな鉄標準液(Fe 1 mg/mL)。
- d) 鉄標準液(Fe 0.1 mg/mL)⁽¹⁾: 鉄標準液(Fe 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL 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 0.1 mg/mL)の 1 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL 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 を全量フラスコ 100 mL 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 mg/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 の発光部からの光の観測方式には、横方向観測方式及び軸方向観測方式がある。e)及びf)の検量線用標準液の濃度は横方向観測方式に適用する範囲である。軸方向観測方式では低濃度の測定成分まで測定できる反面、高濃度範囲では検量線の直線性が得られないことがある。よって、軸方向観測方式のICP-OESを用いる場合、使用する機器に適した濃度範囲の検量線用鉄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: 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、全量フラスコ 100 mL 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) 試料中の含有量が水溶性鉄として 0.01 % (質量分率) 未満の場合は、分析試料の採取量を 10 g とす

る。

備考 3. (4.1)の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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

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、波長 259.940 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(鉄として 0.01 mg～2 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL 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。

備考 4. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.2.4.d の備考 4 を参照のこと。

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 $y=0.001+0.968x$ 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 0.0005%(質量分率)程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	$s_r^{4)}$ (%) ³⁾	$RSD_r^{5)}$ (%)	$s_{(T)}^{6)}$ (%) ³⁾	$RSD_{1(T)}^{7)}$ (%)
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) 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)

- (5) 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。

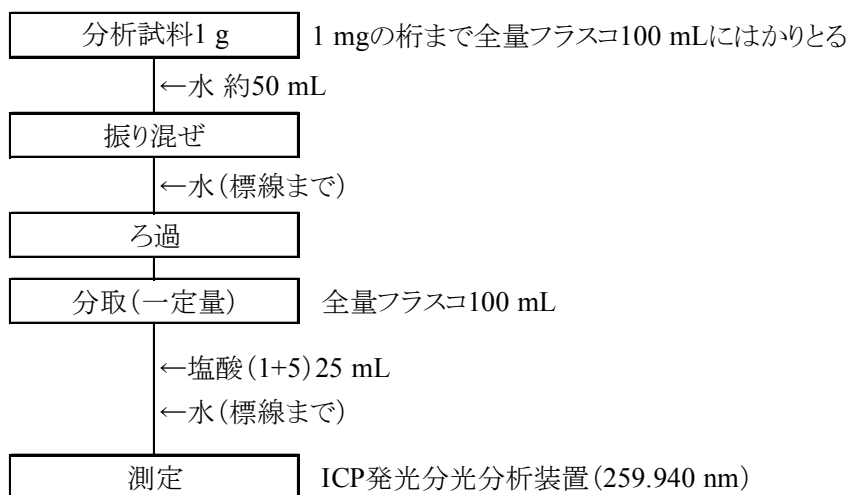


図 肥料中の水溶性鉄試験法フローシート

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(記号: 4.14.1.a-2017、W-Mo.a-1)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。

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 1 mg/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、1.500 g ひょう量皿にとる。少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL 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 0.01 mg/mL)**: モリブデン標準液(Mo 1 mg/mL)の一定量の水で正確に 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 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/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) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 500 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- 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) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、全量フラスコ 500 mL 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 2.50 g をはかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 3. (4.1.1) の操作は、4.2.4.a の(4.1.1)と同様の操作である。

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トールビーカー 100 mL 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、溶液を全量フラスコ 100 mL に移し、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

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL 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 5. (4.1.2) の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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)を全量フラスコ 100 mL 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⁽³⁾。

注(3) 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 0.01 mg/mL) 1 mL～30 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。
- 2) (4.2) b)～c) と同様の操作を行って 0.01 mg/100 mL～0.3 mg/100 mL の検量線用モリブデン標準液とする。
- 3) 別の全量フラスコ 100 mL 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 60 mg/kg 及び液状肥料で 6 mg/kg 程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

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

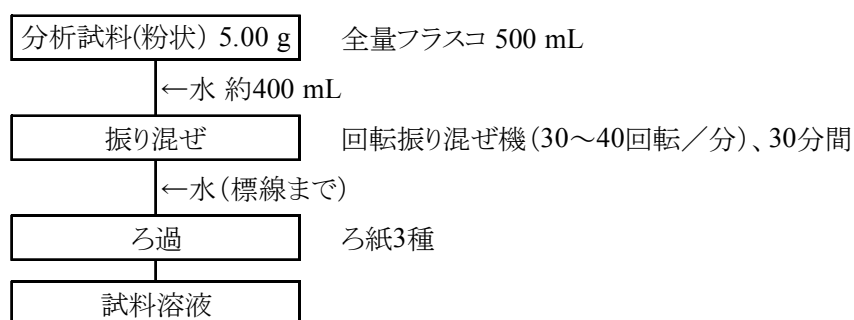


図1-1 肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

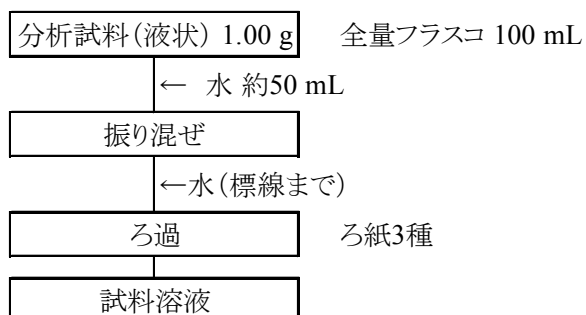


図1-2 肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

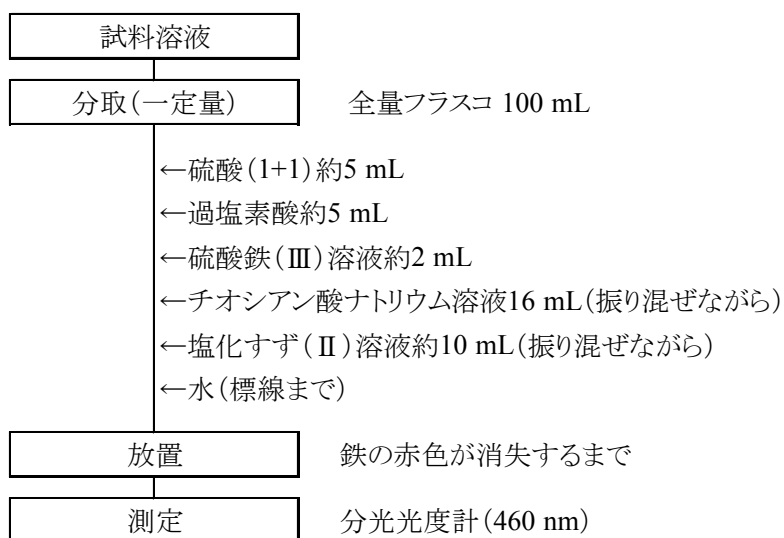


図2 肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート(測定操作)

4.14.1.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.14.1.b-2017、W-Mo.b-1)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。

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 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 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなモリブデン標準液(Mo 1 mg/mL)。
- d) モリブデン標準液(Mo 0.1 mg/mL)⁽¹⁾: モリブデン標準液(Mo 1 mg/mL) 10 mLを全量フラスコ 100 mL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 0.1 mg/mL)の 1 mL~20 mLを全量フラスコ 100 mL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を全量フラスコ 100 mL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 mg/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 の発光部からの光の観測方式には、横方向観測方式及び軸方向観測方式がある。e)及びf)の検量線用標準液の濃度は横方向観測方式に適用する範囲である。軸方向観測方式では低濃度の測定成分まで測定できる反面、高濃度範囲では検量線の直線性が得られないことがある。よって、軸方向観測方式のICP-OESを用いる場合、使用する機器に適した濃度範囲の検量線用モリブデン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、全量フラスコ 100 mL 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) 試料中の含有量が水溶性モリブデンとして 0.01 % (質量分率) 未満の場合は、分析試料の採取量を

10 g とする。

備考 3. (4.1)の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

(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

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)を全量フラスコ 100 mL 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。

備考 4. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.2.4.d の備考 4 を参照のこと。

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 : 0.00342 % (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 0.0005 % (質量分率)程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	$s_r^{4)}$ (%) ³⁾	$RSD_r^{5)}$ (%)	$s_{(T)}^{6)}$ (%) ³⁾	$RSD_{1(T)}^{7)}$ (%)
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) 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)

- (5) 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。

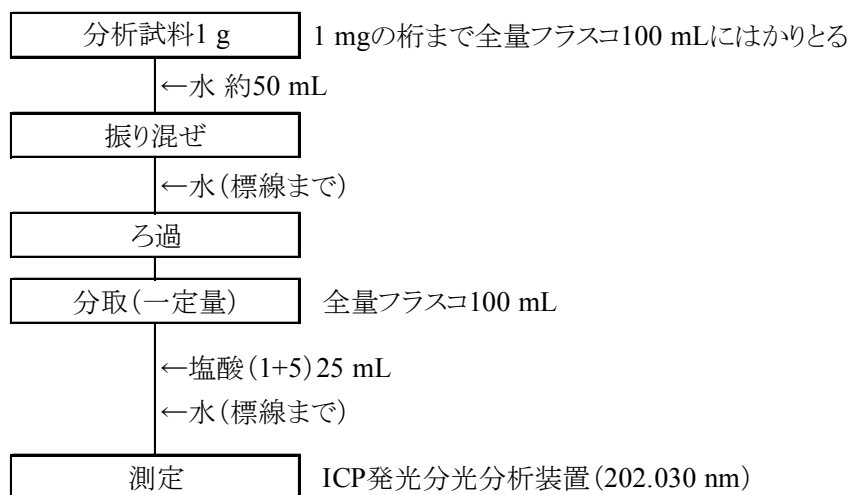


図 肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート

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(記号: 4.15.1.a-2017、W-Co.a-1)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。

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 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 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなコバルト標準液(Co 0.1 mg/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 0.1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL 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 1 mg/mL 又は 10 mg/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: 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。

- a) 分析試料 1 g⁽³⁾を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 100 mL 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) 試料中の含有量が水溶性コバルトとして0.01%(質量分率)未満の場合は、分析試料の採取量を10gとする。

備考2. (4.1)の操作は、4.2.4.aの(4.1.2)と同様の操作である。

(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：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(Coとして0.01 mg~2 mg相当量)を全量フラスコ100 mL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) 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。

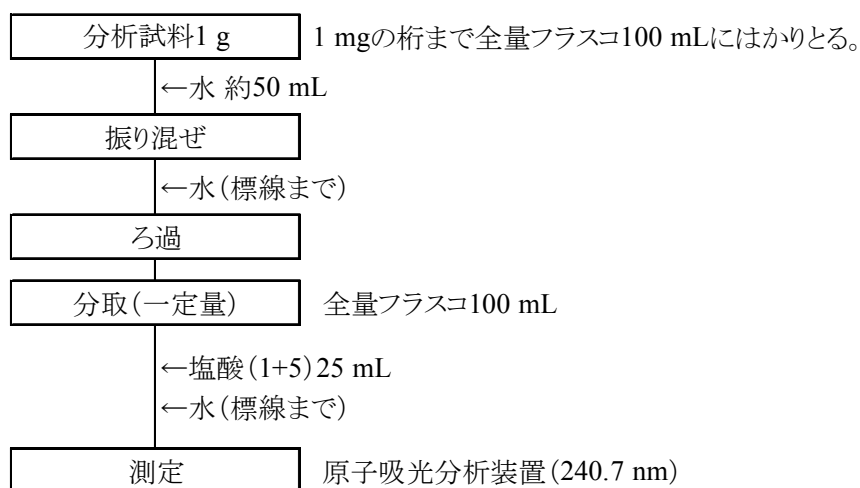


図 肥料中の水溶性コバルト試験法フローシート

4.15.1.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.15.1.b-2017、W-Co.b-1)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。

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 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなコバルト標準液(Co 1 mg/mL)。
- d) コバルト標準液(Co 0.1 mg/mL)⁽¹⁾: コバルト標準液(Co 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL 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 0.1 mg/mL)の 1 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL 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 を全量フラスコ 100 mL 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 mg/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 の発光部からの光の観測方式には、横方向観測方式及び軸方向観測方式がある。e)及びf)の検量線用標準液の濃度は横方向観測方式に適用する範囲である。軸方向観測方式では低濃度の測定成分まで測定できる反面、高濃度範囲では検量線の直線性が得られないことがある。よって、軸方向観測方式のICP-OESを用いる場合、使用する機器に適した濃度範囲の検量線用コバルト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: 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、全量フラスコ 100 mL 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) 試料中の含有量が水溶性コバルトとして 0.01 % (質量分率) 未満の場合は、分析試料の採取量を 10

gとする。

備考 3. (4.1)の操作は、4.2.4.aの(4.1.2)と同様の操作である。

(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)を全量フラスコ 100 mL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-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.2.4.dの備考4を参照のこと。

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 : 0.00105 % (質量分率)~0.0213 % (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 $y=0.0001+0.927x$ 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0.0005 % (質量分率)程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{1(T)}$ 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) 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)

- (5) **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。

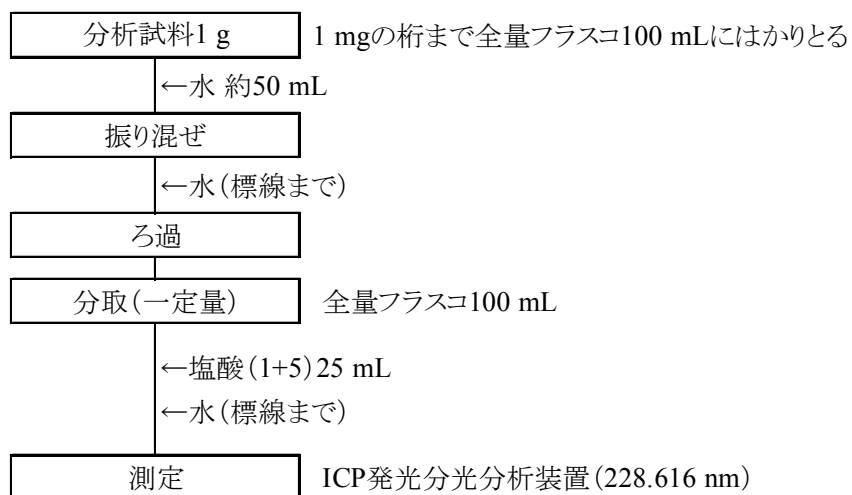


図 肥料中の水溶性コバルト試験法フローシート

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(記号: 5.1.a-2017、Hg.a-1)は液状の汚泥肥料を除く肥料に適用する。

分析試料を硝酸一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。放冷後、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(HSCH₂CH(NH₂)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) **リン酸トリ-*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 0.1 mg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルな水銀標準液(Hg 0.1 mg/mL)。
- i) **水銀標準液(Hg 10 µg/mL)**⁽³⁾⁽⁴⁾: 水銀標準液(Hg 0.1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL 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 1 mg/mL 又は 10 mg/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) **原子吸光分析装置又は水銀用原子吸光分析装置**
- b) **光源部**: 水銀中空陰極ランプ又は水銀ランプ
- 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 180 °C ~ 200 °C にできるようにしたもの。

d) **試料分解フラスコ**⁽⁶⁾: ほうけい酸ガラス製全量フラスコ 100 mL(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 1.00 g をはかりとり、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 °C～200 °C 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 に定容とし、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、1 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 を全量フラスコ 100 mL 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) 2)～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。

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程度である。

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	0.651	5.3	11.6
し尿汚泥肥料B	11	1.10	6.3	10.2
汚泥発酵肥料A	11	0.489	6.8	10.2
汚泥発酵肥料B	11	0.822	8.1	13.1
汚泥発酵肥料C	9	0.182	10.6	10.6

1) 解析に用いた試験室数

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定 — 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。

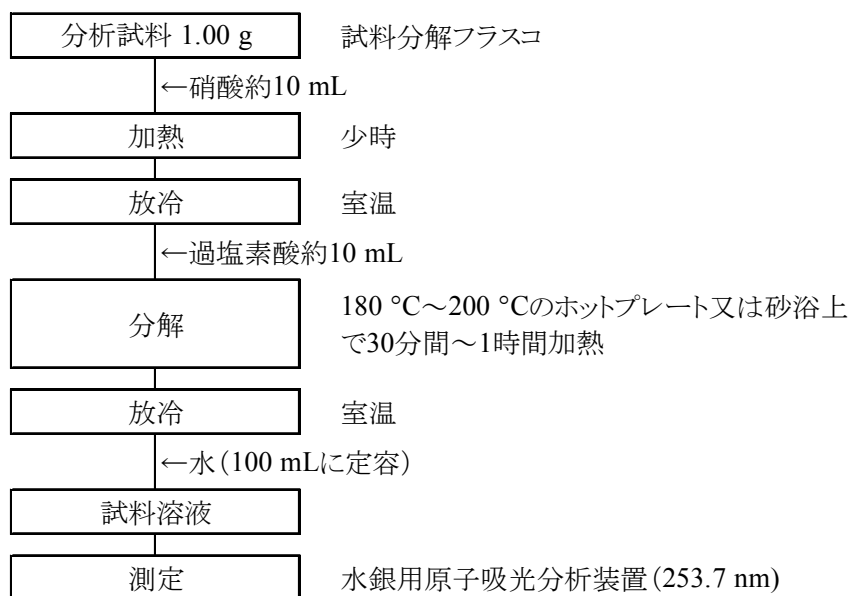


図 肥料中の水銀試験法フローシート

5.1.b 還元原子吸光法(液状の汚泥肥料)

(1) 概要

この試験法(記号: 5.1.b-2017、Hg.b-1)は液状の汚泥肥料に適用する。

分析試料を硝酸一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 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) 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。放冷後、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(HSCH₂CH(NH₂)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 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな水銀標準液(Hg 0.1 mg/mL)。
- h) 水銀標準液(Hg 10 µg/mL)⁽²⁾⁽³⁾: 水銀標準液(Hg 0.1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL 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 1 mg/mL 又は 10 mg/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) 原子吸光分析装置又は水銀用原子吸光分析装置
- b) 光源部: 水銀中空陰極ランプ又は水銀ランプ
- c) 圧力容器分解装置: 密閉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おこな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密閉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) **密閉容器**: 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 $1700 \times g$ 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。

- 分析試料 20.0 g ⁽⁵⁾をはかりとり、密閉容器に入れる。
- 硝酸 2.5 mL 、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。
- 密閉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⁾。
- $240 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ で 10 分以上強熱⁽⁶⁾して分解する⁽⁷⁾。
- 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁸⁾ 50 mL に移す。
- 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁸⁾ 50 mL にとる。
- 遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離し⁽⁹⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- 空試験として、別の密閉容器を用いて **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 20.0 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 ($240 \text{ }^\circ\text{C}$)→ 20 min ($240 \text{ }^\circ\text{C}$)→ 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 $1700 \times g$ 程度となる。

備考 2. (4.1)の操作は、5.2.c、5.3.c、5.4.c、5.5.e、5.6.cの(4.1)と同様の操作である。

(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**

- 水銀標準液($\text{Hg } 0.1 \text{ } \mu\text{g/mL}$) $0.4 \text{ mL} \sim 10 \text{ mL}$ を全量フラスコ 100 mL 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。
- 別の還元容器に水 5 mL を入れ、検量線用空試験液とする。
- 還元容器を水銀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。
- 波長 253.7 nm の指示値を読み取る。
- 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) 2)～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 3. 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 4. 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 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ～7 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 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。

精度の評価のための、2 種類の液状汚泥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現物あたり 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (mg/kg)	$s_r^{3)}$ (mg/kg)	$RSD_r^{4)}$ (%)	$s_{I(T)}^{5)}$ (mg/kg)	$RSD_{I(T)}^{6)}$ (%)
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) 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。

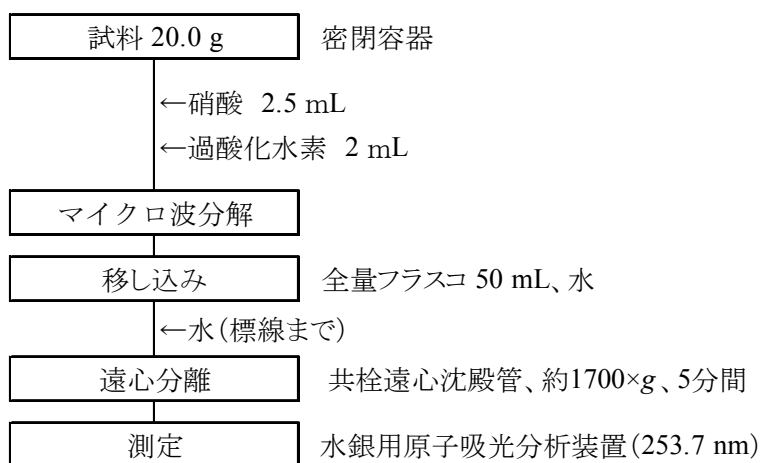


図 液状汚泥肥料中の水銀試験法フローシート

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(記号: 5.2.a-2017、As.a-1)は肥料に適用する。

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 0.1 mg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 0.1 mg/mL)。
- j) **ひ素標準液(As 1 µg/mL)**⁽²⁾⁽³⁾: ひ素標準原液(0.1 mg/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 1 mg/mL 又は 10 mg/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よ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 級又は同等品。

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) セルの加熱には電氣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 1.00 g～2.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL 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 2～3 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、水で全量フラスコ 100 mL に移し、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ヒ素の発生が阻害されるので、十分に硫酸の白煙を発生させて硝酸を除去する。

備考 2. (4.1) の操作は、5.2.b 及び 5.5.c の (4.1) と同様の操作である。ただし、5.5.c の (4.1) a) の操作の分析試料の採取量は 1.00 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 を全量フラスコ 50 mL 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) 別の全量フラスコ 50 mL 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全量フラスコ 50 mL 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全量フラスコ 50 mL 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 を全量フラスコ 50 mL 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全量フラスコ 50 mL 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全量フラスコ 50 mL 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、加工鉍さいりん酸肥料、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 程度である。

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	6.42	3.5	10.7
し尿汚泥肥料	10	4.62	4.9	7.0
工業汚泥肥料	12	0.632	5.7	19.7
焼成汚泥肥料	12	5.08	4.1	9.5
汚泥発酵肥料	10	1.23	6.1	11.4

1) 解析に用いた試験室数

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) 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。

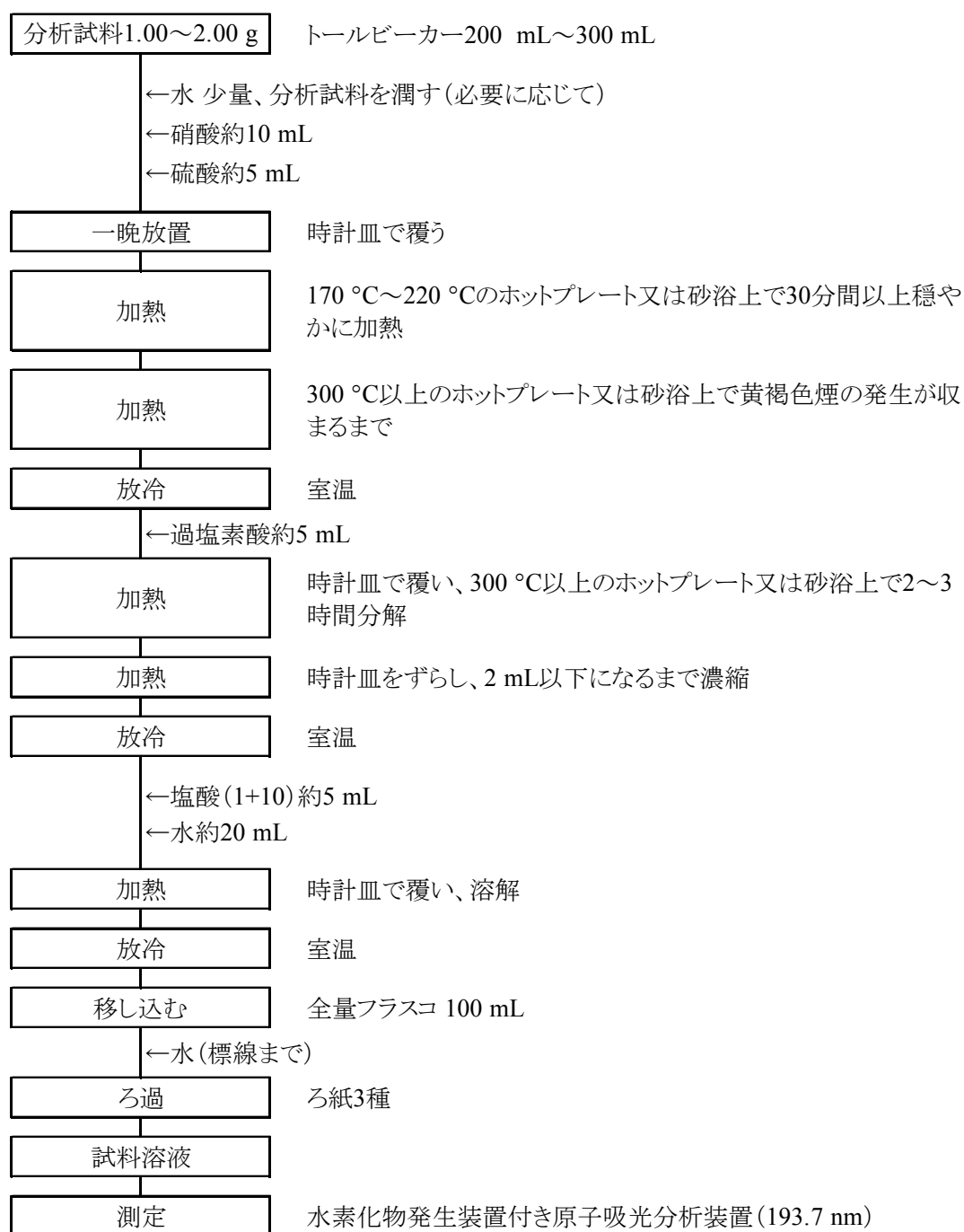


図 肥料中のひ素試験法フローシート

5.2.b ジエチルジチオカルバミン酸銀吸光光度法

(1) 概要

この試験法(記号: 5.2.b-2017、As.b-1)は硫黄及びその化合物以外の肥料に適用する。

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ン酸銀と反応させる。その発色液であるジエチルジチオカルバミン酸銀溶液の吸光度を波長 510 nm 又は 519 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ン酸銀溶液**: 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 0.1 mg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 0.1 mg/mL)。
- m) **ひ素標準液(As 1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾**: ひ素標準液(As 0.1 mg/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 1 mg/mL 又は 10 mg/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 1.00 g～2.00 g をはかりとり、トールビーカー200 mL～300 mL 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 2～3 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、水で全量フラスコ 100 mL に移し、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) の操作は、5.2.a の(4.1)と同様の操作である。

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) 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) 塩酸が 10 mL 相当量になるよう塩酸を加える。
- 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、あらかじ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ン酸銀溶液 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 °C~25 °C)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ン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取り、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ン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、水素化ひ素吸尿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 又は 519 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ン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ン酸銀溶液の波長 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ン酸銀溶液について、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ン酸銀溶液について、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)

(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。

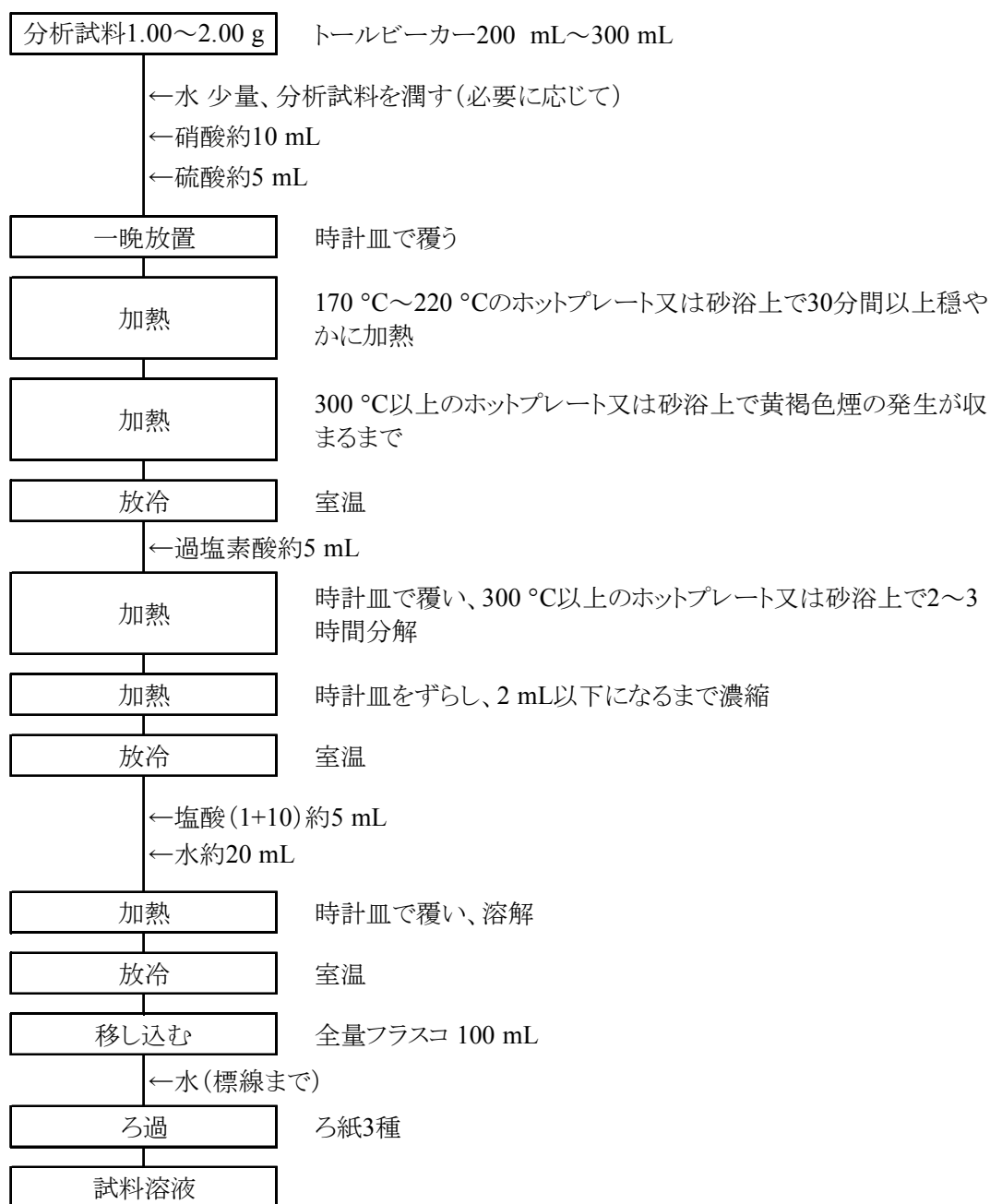


図1 肥料中のひ素試験法フローシート(抽出操作)

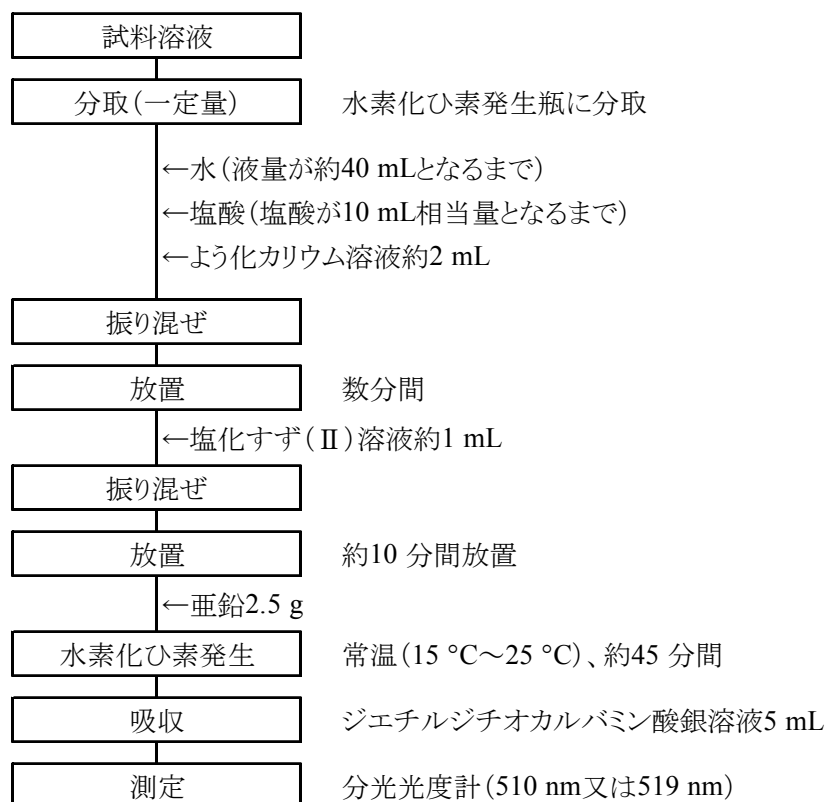


図2 肥料中のひ素試験法フローシート(反応及び測定操作)

5.2.c ICP 質量分析法(液状の汚泥肥料)

(1) 概要

この試験法(記号: 5.2.c-2017、As.c-1)は液状の汚泥肥料に適用する。

分析試料に硝酸一過酸化水素を加え、マイクロ波照射により加熱抽出し、内標準元素を加えた後、ICP 質量分析装置(ICP-MS)に導入し、ひ素及び内標準元素のそれぞれの質量/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。
- 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 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)。
- f) ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ロジウム標準液(Rh 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、ロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)を調製する。
- g) レニウム標準液(Re 1 mg/mL)⁽⁴⁾: 国家計量標準にトレーサブルなレニウム標準液(Re 1 mg/mL)。
- h) レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾: レニウム標準液(Re 1 mg/mL)の一定量を硝酸(1+19)で希釈し、レニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)を調製する。
- i) ひ素標準液(As 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなひ素標準液(As 0.1 mg/mL)。
- j) ひ素標準液(As 5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ひ素標準液(As 0.1 mg/mL)5 mLを全量フラスコ 100 mL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 1 ng/mL~100 ng/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: ひ素標準液(As 5 µg/mL)0.02 mL~2 mLを全量フラスコ 100 mLに段階的にとり、内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mLを加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- l) 検量線用空試験液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾: 内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL) 10 mLを全量フラスコ 100 mLにとり⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)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) 冷暗所で保存し、調製後1ヶ月間以上経過したものは使用しない。

(3) 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。

(4) 鉛を同時に測定する場合に使用する。

(5) 調製する容量の1/10容量の内標準液を加える。

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 1 mg/mL 又は 10 mg/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) ICP 質量分析装置 JIS K 0133 に規定する高周波プラズマ質量分析装置。

- 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：** 密閉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おこな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密閉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) **密閉容器：** 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 $1700 \times g$ 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 $20.0 \text{ g}^{(6)}$ をはかりとり、密閉容器に入れる。
- b) 硝酸 2.5 mL 、過酸化水素 2 mL を徐々に加える。
- c) 密閉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⁽⁷⁾。
- d) $240 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ で10分以上強熱⁽⁷⁾して分解する⁽⁸⁾。
- e) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL に移す。
- f) 標線まで水を加え、共栓遠心沈殿管⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- g) 遠心力約 $1700 \times g$ で約5分間遠心分離し⁽¹⁰⁾、上澄み液を試料溶液とする。
- h) 空試験として、別の密閉容器を用いて**b)～g)**の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

注(6) 水分含有量から換算して分析試料採取量 20.0 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。

(7) マイクロ波分解装置条件例： 0 min (室温)→ 10 min ($240 \text{ }^\circ\text{C}$)→ 20 min ($240 \text{ }^\circ\text{C}$)→ 40 min (室温), 初期出力 1400 W

(8) 分解液が着色するなど有機物の残存が認められる場合、(4.1) **b)～d)**の操作を繰り返す。

(9) ポリプロピレン製の容器で測定に影響しないもの。

(10) 半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 $1700 \times g$ 程度となる。

備考 2. (4.1)の操作は、5.1.bの(4.1)と同様の操作である。

(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 質量分析装置の操作方法による。

a) ICP 質量分析装置の測定条件 ICP 質量分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

ひ素：モニターイオン(m/z): 75

ロジウム：モニターイオン(m/z): 103

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誘導結合プラズマ中に噴霧し、測定対象元素と内標準元素のそれぞれのモニターイオンにおけるイオンカウント値の比を読み取る。
- 2) 測定対象元素の濃度とイオンカウント値の比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(ひ素として 0.05 µg~5 µg 相当量)を全量フラスコ⁽⁹⁾ 50 mL にとる。
- 2) 内標準液 5 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加える。
- 3) b) 1)と同様に操作してイオンカウント値の比を読み取る。
- 4) 空試験溶液のを 1)~3)と同様に操作し、試料溶液について得たイオンカウント値の比を補正する。
- 5) 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. c) 4)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 4. 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、現物中のひ素(As)として 1 mg/kg~9 mg/kg、0.1 mg/kg~0.9 mg/kg 及び 0.02 mg/kg~0.04 mg/kg の濃度レベルでの平均回収率は 85.0 %~105.9 %、90.6 %~108.5 %及び 95.0 %であった。

精度の評価のための、2 種類の液状汚泥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 3 µg /kg 程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (mg/kg)	$s_r^{3)}$ (mg/kg)	$RSD_r^{4)}$ (%)	$s_{I(T)}^{5)}$ (mg/kg)	$RSD_{I(T)}^{6)}$ (%)
汚泥発酵肥料1	5	1.43	0.07	4.6	0.07	4.8
汚泥発酵肥料2	5	0.341	0.017	5.0	0.017	5.0

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) 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 5. ICP-MS 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カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、鉛標準液(Pb 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)及びひ素標準液(As 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)の一定量を混合し、硝酸(1+19)で希釈して混合標準液(Cd 0.5 µg/mL、Pb 5 µg/mL、Ni 5 µg/mL、Cr 5 µg/mL、As 5 µg/mL)⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾を調製する。混合標準液を 0.02 mL~2 mL を全量フラスコ⁽⁹⁾ 100 mL に段階的にとり、内標準としてロジウム標準液(Rh 0.1 µg/mL)及びレニウム標準液(Re 0.1 µg/mL)をそれぞれ 10 mL を加え⁽⁵⁾、標線まで硝酸(1+19)を加え、表 2 の濃度範囲の検量線用混合標準液⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾を調製する。表 2 の測定条件で(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。

表2 検量線用混合標準液の調製濃度及びモニターイオン

試験項目名	測定対象物質(元素)		内標準物質(元素) ¹⁾	
	元素の濃度 (ng/mL)	モニターイオン (<i>m/z</i>)	元素の濃度 (ng/mL)	モニターイオン (<i>m/z</i>)
ヒ素	As 1~100	75	Rh 10	103
カドミウム	Cd 0.1~10	111、114	Rh 10	103
ニッケル	Ni 1~100	60、58	Rh 10	103
クロム	Cr 1~100	53、52、50	Rh 10	103
鉛	Pb 1~100	208、206、207	Re 10	187

1) Rh: ロジウム、Re: レニウム

備考 6. 定量に先だって ICP-MS による定性分析を行うことにより、測定対象元素及び内標準元素の測定質量数に対する妨害の有無と程度を推定することができる。干渉の程度を考慮して測定質量数の選択を行う。ただし、ヒ素の測定では質量数の変更はできない。スペクトル干渉を低減する手法として JIS K0133 の磁場形二重収束質量分析計又はコリジョンリアクションセルを用いることができる。

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) **ヒ素試験法フローシート** 液状汚泥肥料中のヒ素試験法のフローシートを次に示す。

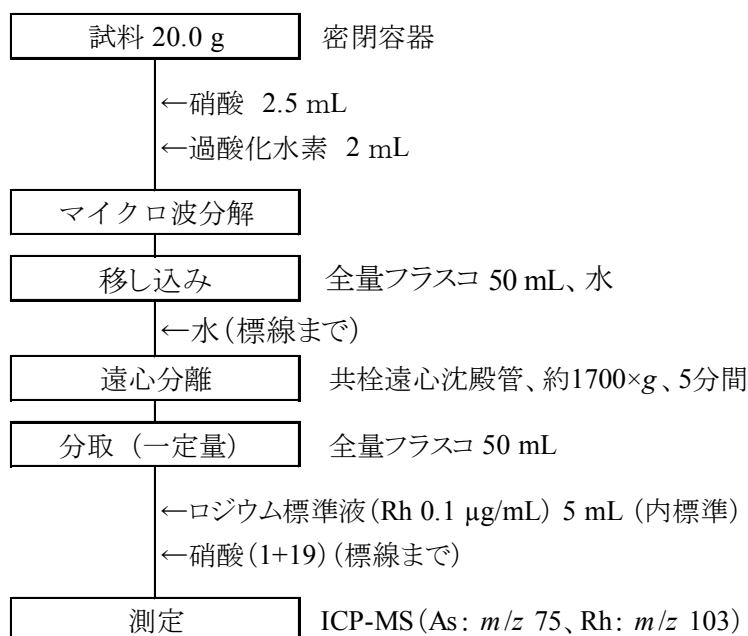


図 液状汚泥肥料中のヒ素試験法フローシート