

4.6 苦土

4.6.1 苦土全量

4.6.1.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.6.1.a-2021 又は T-Mg.a-2 とする。

分析試料を灰化し塩酸又は硝酸－塩酸(1+3)で前処理し干渉抑制剤溶液を加えた後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、マグネシウムによる原子吸光を波長 285.2 nm で測定し、分析試料中の苦土全量(T-MgO)を定量する。なお、この試験法の性能は備考 8 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- d) 干渉抑制剤溶液⁽¹⁾: JIS K 8132 に規定する塩化ストロンチウム六水和物 60.9 g～152.1 g⁽²⁾を 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加えた後、塩酸 420 mL を徐々に加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。
- e) マグネシウム標準液(MgO 1000 µg/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 1000 mL 全量フラスコに移し入れ、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。
- f) マグネシウム標準液(MgO 100 µg/mL)⁽¹⁾: マグネシウム標準液(MgO 1000 µg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。
- g) 検量線用マグネシウム標準液(MgO 1 µg/mL～10 µg/mL)⁽¹⁾: マグネシウム標準液(MgO 100 µg/mL)の 2.5 mL～25 mL を 250 mL 全量フラスコに段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 25 mL を加え⁽³⁾、標線まで水を加える。
- h) 検量線用空試験液⁽¹⁾: 干渉抑制剤溶液約 25 mL を 250 mL 全量フラスコにとり⁽³⁾、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 酸化ランタン(原子吸光分析用又は同等の品質の試薬)29 g を用いてもよい。

(3) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

備考 1. (2)のマグネシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマグネシウム標準液(Mg 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用マグネシウム標準液を調製することもできる。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苦土全量(T-MgO)を算出する。

備考 2. (4.1.2)h)の操作で得られた試料溶液をカドミウム、ニッケル、クロム又は鉛の測定に供する場合、(2)の塩酸及び硝酸は有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬を用いる。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置。

- 1) **光源部**: マグネシウム中空陰極ランプ
- 2) **ガス**: フレーム加熱用ガス
 - ① 燃料ガス: アセチレン
 - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気
- b) **電気炉**: 450 °C±5 °C 又は 550 °C±5 °C に調節できるもの。
- c) **ホットプレート又は砂浴**: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 灰化－塩酸煮沸

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽⁴⁾。
- c) 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる⁽⁴⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、塩酸約 10 mL を徐々に加え、更に水を加えて約 20 mL とする。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱し、約 5 分間煮沸する。
- f) 放冷後、溶解液を水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる。
- g) 標線まで水を加える。
- h) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(4) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 550 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

備考 3. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1.1) b)～c) の操作を実施しない。

備考 4. (4.1.1) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.2) 灰化－王水分解

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる⁽⁵⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる⁽⁵⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽⁶⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL～50 mL⁽⁷⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、水で 100 mL～200 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(5) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

- (6) 時計皿を外してもかまわない。
- (7) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、h)の操作で 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸(1+5)約 25 mL を加えることとなる。

備考 5. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1.2)b)～c)の操作を実施しない。

備考 6. (4.1.2)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a) 原子吸光分析装置の測定条件 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：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 100 mL 全量フラスコにとる。
- 2) 干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え⁽³⁾、標線まで水を加える。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からマグネシウム量を求め、分析試料中の苦土全量(T-MgO)を算出する。

備考 7. 分析線波長を低感度の 202.5 nm に設定することができる。202.5 nm における検量線用標準液の調製例は MgO として 0.07 µg/mL～5 µg/mL であり、定量下限は測定溶液中で、0.07 µg/mL 程度と推定された。ただし、使用する機器に対して事前に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製すること。

備考 8. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、苦土全量(T-MgO)として 5 % (質量分率)、1 % (質量分率)及び 0.2 % (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 102.4 %、101.7 %及び 103.0 %であった。

精度の評価のため、豚ふん堆肥及び汚泥発酵肥料及び鶏ふん燃焼灰各 1 点を用いた日を変えての分析結果について、一元配置分散分析を用いて解析し、併行精度及び中間精度を算出した結果を表 1 に示す。また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.2 % (質量分率)程度と推定された。

表1 苦土全量の日を変えた試験¹⁾成績の解析結果

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	平均値 ³⁾ (%) ⁴⁾	併行精度		中間精度	
			s_r ⁵⁾ (%) ⁴⁾	RSD_r ⁶⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁷⁾ (%) ⁴⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁸⁾ (%)
豚ふん堆肥	5	3.14	0.03	1.1	0.05	1.5
汚泥発酵肥料	5	0.84	0.01	1.2	0.01	1.3
鶏ふん燃焼灰	5	3.99	0.03	0.8	0.03	0.8

1) 測定波長285.2 nmを使用

2) 2点併行分析を実施した日数

3) 平均値(日数(*T*)×併行数(2))

4) 質量分率

5) 併行標準偏差

6) 併行相対標準偏差

7) 中間標準偏差

8) 中間相対標準偏差

表2 苦土全量試験法の妥当性確認のための共同試験¹⁾成績の解析結果

試料名	試験 室数 ²⁾	平均値 ³⁾ (%) ⁴⁾	s_r ⁵⁾ (%) ⁴⁾	RSD_r ⁶⁾ (%)	s_R ⁷⁾ (%) ⁴⁾	RSD_R ⁸⁾ (%)
家畜及び家きんふん	10(0)	2.66	0.04	1.5	0.13	5.0
たい肥	9(1)	1.63	0.02	1.4	0.10	6.2
汚泥発酵肥料	8(2)	0.649	0.006	0.9	0.012	1.9
バーク堆肥	10(0)	0.316	0.009	2.7	0.018	5.7

1) 測定波長285.2 nmを使用

2) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)

3) 平均値(n =有効試験室数×試料数(2))

4) 質量分率

5) 併行標準偏差

6) 併行相対標準偏差

7) 室間再現標準偏差

8) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 平田絵理香, 添田英雄, 吉村英美, 八木啓二: 堆肥及び汚泥肥料等に含まれる苦土全量の測定 ―フレイム原子吸光法の適用―, 肥料研究報告, **11**, 29~38 (2018)
- 2) 八木啓二, 小堀拓也, 添田英雄, 吉村英美: 苦土全量, 可溶性苦土, 可溶性苦土及び水溶性苦土の測定法の性能評価 ―室間共同試験成績―, 肥料研究報告, **13**, 87~101 (2020)

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

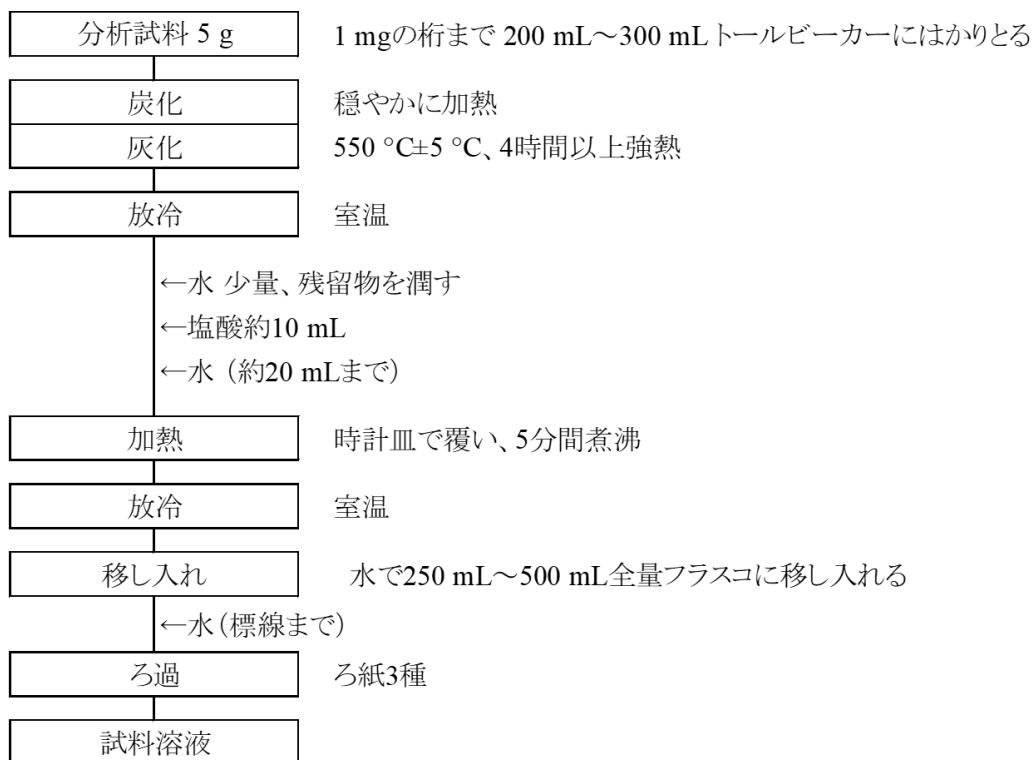


図1-1 肥料中の苦土全量試験法フローシート (灰化ー塩酸煮沸操作(4.1.1))

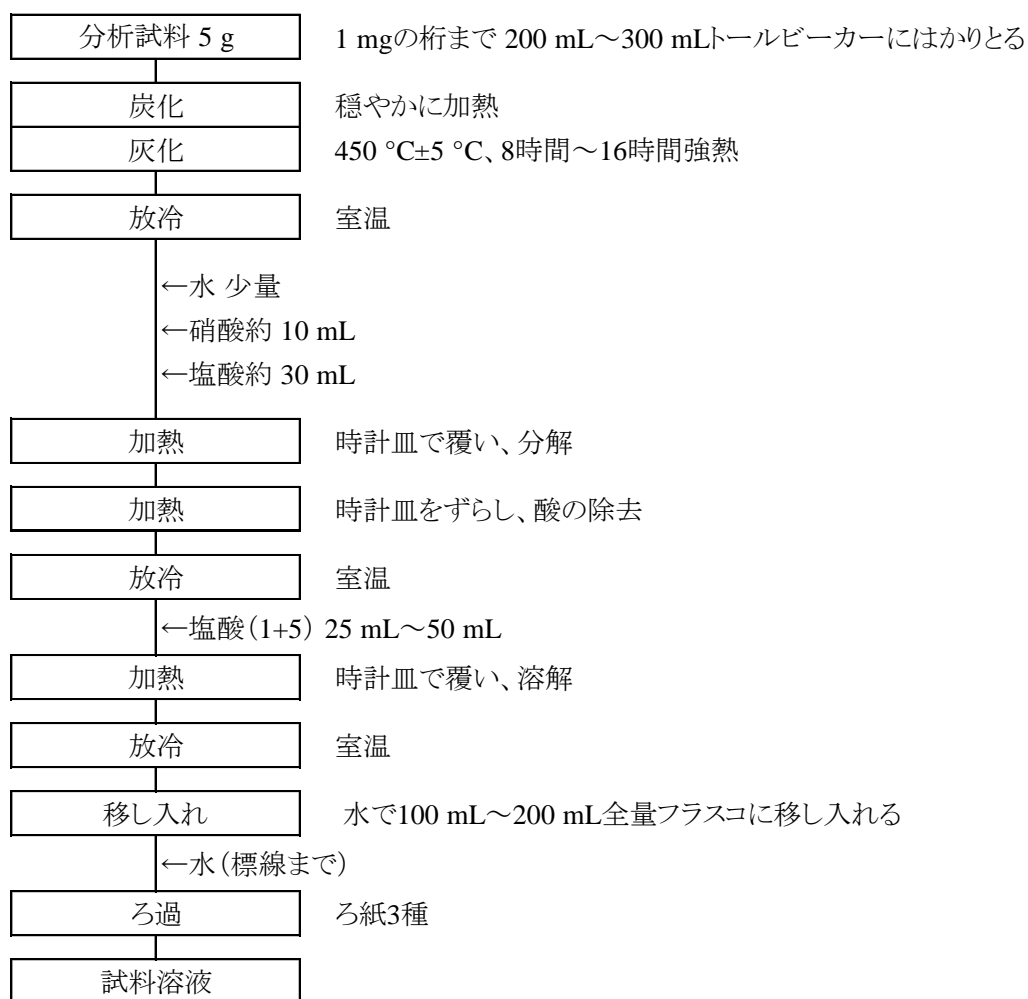


図1-2 苦土全量試験法フローシート(灰化-王水分解操作(4.1.2))

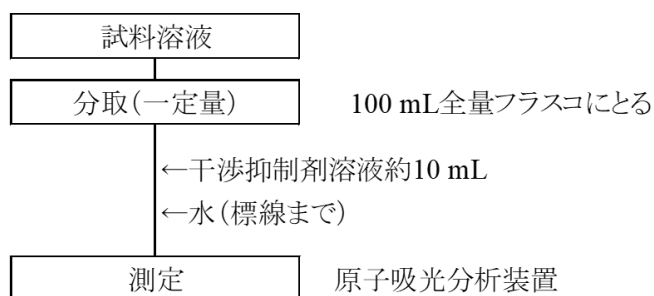


図2 苦土全量試験法フローシート(測定操作)

4.6.2 可溶性苦土

4.6.2.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は副産苦土肥料を含む肥料及びアルカリ分を保証する肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.6.2.a-2021 又は S-Mg.a-2 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加え、煮沸して抽出し、干渉抑制剤溶液を加えた後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、マグネシウムによる原子吸光を波長 285.2 nm で測定し、分析試料中の塩酸(1+23)可溶性苦土(可溶性苦土(S-MgO))を求める。なお、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 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加えた後、塩酸 420 mL を徐々に加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。
- c) **マグネシウム標準液(MgO 1000 µg/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 1000 mL 全量フラスコに移し入れ、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。
- d) **マグネシウム標準液(MgO 100 µg/mL)**: マグネシウム標準液(MgO 1000 µg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。
- e) **検量線用マグネシウム標準液(MgO 1 µg/mL~10 µg/mL)**⁽¹⁾: マグネシウム標準液(MgO 100 µg/mL)の 2.5 mL~25 mL を 250 mL 全量フラスコに段階的にとり、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 250 mL 全量フラスコにとり⁽³⁾、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 酸化ランタン(原子吸光分析用又は同等の品質の試薬) 29 g を用いてもよい。

(3) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

備考 1. (2)のマグネシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマグネシウム標準液(Mg 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用マグネシウム標準液を調製することもできる。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、500 mL トールビーカーに入れる。
- b) 塩酸(1+23)約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱し、約 5 分間煮沸する⁽⁴⁾。
- c) 速やかに冷却した後、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる。
- d) 標線まで水を加える。
- e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(4) 分析試料がビーカーの底部に固結しないように注意する。

備考 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 500 mL トールビーカーに代えて 500 mL 全量フラスコを用いることができる。ただし、使用する全量フラスコは、抽出用フラスコとして区別し、他の用途に用いないようにする。なお、**b)** の操作の「時計皿で覆い」を「漏斗をのせ」に変え、また、**c)** の操作の「水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

備考 4. (4.1) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(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 100 mL 全量フラスコにとる。
- 2) 干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え⁽³⁾、標線まで水を加える。
- 3) **b)1)**と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からマグネシウム量を求め、分析試料中の可溶性苦土(S-MgO)を算出する。

備考 5. 分析線波長を低感度の 202.5 nm に設定することができる。202.5 nm における検量線用標準液の調製例は MgO として 0.07 µg/mL～5 µg/mL であり、定量下限は測定溶液中で、0.07 µg/mL 程度と推定された。ただし、使用する機器に対して事前に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製すること。

備考 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。

精度の評価のため、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表1に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で0.2%(質量分率)及び液状肥料で0.05%(質量分率)程度と推定された。

表1 可溶性苦土試験法の妥当性確認のための共同試験¹⁾成績の解析結果

試料名	試験 室数 ²⁾	平均値 ³⁾ (%) ⁴⁾	s_r ⁵⁾ (%) ⁴⁾	RSD_r ⁶⁾ (%)	s_R ⁷⁾ (%) ⁴⁾	RSD_R ⁸⁾ (%)
消石灰	11(0)	29.42	0.20	0.7	1.11	3.8
炭酸カルシウム肥料	11(0)	22.07	0.28	1.3	1.19	5.4
混合りん酸肥料A	10(1)	12.23	0.09	0.8	0.71	5.8
鉍さいけい酸質肥料A	9(2)	7.30	0.05	0.7	0.21	2.8
鉍さいけい酸質肥料B	10(1)	4.58	0.03	0.7	0.23	5.0

1) 測定波長285.2 nmを使用

2) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)

3) 平均値(n =有効試験室数×試料数(2))

4) 質量分率

5) 併行標準偏差

6) 併行相対標準偏差

7) 室間再現標準偏差

8) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.167~169，養賢堂，東京（1988）
- 2) 五十嵐総一，木村康晴：苦土試験法の性能調査－フレーム原子吸光法－，肥料研究報告，**6**，193~202（2013）
- 3) 八木啓二，小堀拓也，添田英雄，吉村英美：苦土全量，可溶性苦土，く溶性苦土及び水溶性苦土の測定法の性能評価－室間共同試験成績－，肥料研究報告，**13**，87~101（2020）

(5) 可溶性苦土試験法フローシート 肥料中の可溶性苦土試験法のフローシートを次に示す。

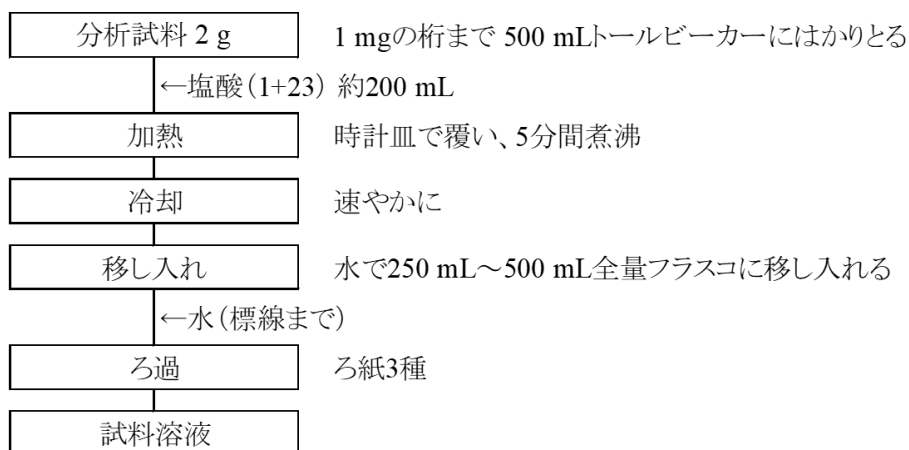


図1 肥料中の可溶性苦土試験法フローシート(抽出操作)

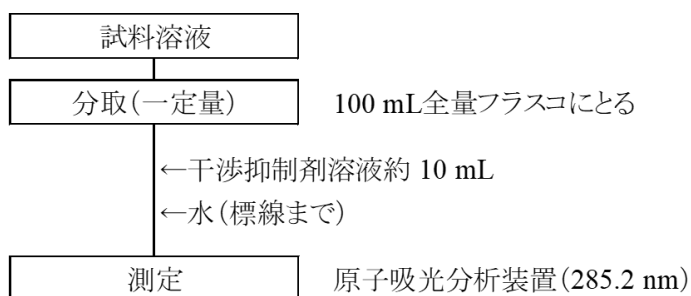


図2 肥料中の可溶性苦土全量試験法フローシート(測定操作)

4.6.3 く溶性苦土

4.6.3.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は水酸化苦土肥料等を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.6.3.a-2021 又は C-Mg.a-3 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、干渉抑制剤溶液を加えた後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、マグネシウムによる原子吸光を波長 285.2 nm で測定し、分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性苦土(く溶性苦土(C-MgO))を求める。なお、波長 285.2 nm より低感度の波長 202.5 nm での測定も可能である。その際は備考 8 を参照すること。また、この試験法の性能は備考 9 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) くえん酸溶液⁽¹⁾: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- c) 干渉抑制剤溶液⁽¹⁾: JIS K 8132 に規定する塩化ストロンチウム六水和物 60.9 g~152.1 g⁽²⁾を 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加えた後、塩酸 420 mL を徐々に加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。
- d) マグネシウム標準液(MgO 1000 µg/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 1000 mL 全量フラスコに移し入れ、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。
- e) マグネシウム標準液(MgO 100 µg/mL): マグネシウム標準液(MgO 1000 µg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。
- f) 検量線用マグネシウム標準液(MgO 1 µg/mL~10 µg/mL)⁽¹⁾: マグネシウム標準液(MgO 100 µg/mL)の 2.5 mL~25 mL を 250 mL 全量フラスコに段階的にとり、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 250 mL 全量フラスコにとり⁽³⁾、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 酸化ランタン(原子吸光分析用又は同等の品質の試薬)29 g を用いてもよい。

(3) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

備考 1. (2)のマグネシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマグネシウム標準液(Mg 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用マグネシウム標準液を調製することもできる。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) 抽出機器: 次の恒温上下転倒式回転振り混ぜ機又は水平往復振り混ぜ恒温水槽。
- aa) 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機: 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内に設置された 250 mL 全量フラスコを毎分 30 回転~40 回転で上下転倒して回転させられるもの。

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

b) **フレイ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**: フレイム加熱用ガス

① 燃料ガス: アセチレン

② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機を用いる場合

a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコに入れる。

b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え⁽⁴⁾、毎分 30 回転～40 回転(30 °C±1 °C) で 1 時間振り混ぜる。

c) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。

d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(4) 全量フラスコを緩やかに振り混ぜ、分析試料をくえん酸溶液に分散させる。

備考 2. (4.1.1) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.2) 水平往復振り混ぜ恒温水槽を用いる場合

a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコ⁽⁵⁾に入れる。

b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え⁽⁴⁾、毎分 160 往復、振幅 25 mm～40 mm(30 °C±1 °C) で 1 時間振り混ぜる。

c) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。

d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(5) 振り混ぜ状態を安定させるため、平らな底の 250 mL 全量フラスコを用いること。

備考 3. (4.1.2) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

備考 4. 副産苦土肥料等において、(4.1.1)d) 及び(4.1.2)d) の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合、(4.1.1)a) 及び(4.1.2)a) の操作の「分析試料 1 g」を「分析試料 0.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

備考 5. 分析試料が 250 mL 全量フラスコの底部に固結していると測定値に影響するおそれがあることから、(4.1.1)b) 及び(4.1.2)b) の操作後の不溶解物の状態を確認する。

備考 6. 一部の鉍さいけい酸質肥料は、くえん酸溶液を加えた後の加温状態の時間の変化によって、く溶性苦土(C-MgO)の測定値が変動することがある。このことから、鉍さいけい酸質肥料においては、(4.1.1)b) 及び(4.1.2)b) の操作の振り混ぜ時間を確認し、(4.1.1)c)～d) 及び(4.1.2)c)～d) の操作を迅速に行う必要がある。

備考 7. キーゼライト(硫酸苦土肥料)を含む肥料においては、4.6.4.a の(4.1)の水溶性苦土の試料溶液調製の際に得られる不溶解物を水で洗浄後、250 mL 全量フラスコに入れ、次に(4.1.1)b)～d)及び(4.1.2)b)～d)の操作により試料溶液を調製する。この試料溶液について(4.2)で求めた苦土と当該肥料について4.6.4.a で求めた水溶性苦土を合計してく溶性苦土とする。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：285.2 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用マグネシウム標準液及び検量線用空試験液をフレーム中に噴霧し、波長 285.2 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用マグネシウム標準液及び検量線用空試験液のマグネシウム濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液の一定量(MgOとして0.1 mg～1 mg 相当量)を100 mL 全量フラスコにとる。
- 2) 干渉抑制剤溶液約10 mLを加え⁽³⁾、標線まで水を加える。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からマグネシウム量を求め、分析試料中のく溶性苦土(C-MgO)を算出する。

備考 8. 金属等分野の試料と同時に測定する際や、バーナーヘッドの角度変更による感度調節ができない機種などで感度を下げて測定する必要がある場合は、分析線波長を低感度の202.5 nmに設定することができる。202.5 nmにおける検量線用標準液の調製例はMgOとして0.07 µg/mL～5 µg/mLであり、定量下限は測定溶液中で、0.07 µg/mL程度と推定された。ただし、使用する機器に対して事前に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製すること。

備考 9. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、く溶性苦土(C-MgO)として1% (質量分率)～5% (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ98.9%～100.3%であった。

精度の評価のため、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表1に示す。肥料認証標準物質値付けのための共同試験成績について3段枝分かれ分散分析を用いて解析し、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2に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で0.06% (質量分率)程度と推定された。

表1 く溶性苦土試験法の妥当性確認のための室間共同試験成績の解析結果

分析波長 (nm)	試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
285.2	水酸化苦土肥料	11(0)	38.24	0.42	1.1	1.83	4.8
	化成肥料A	11(0)	20.58	0.18	0.9	0.74	3.6
	腐植酸苦土肥料	11(0)	10.74	0.11	1.0	0.43	4.0
	化成肥料B	11(0)	4.79	0.11	2.2	0.16	3.4
	化成肥料C	11(0)	2.42	0.077	3.2	0.13	5.4
202.5	熔成りん肥	8(1)	12.77	0.06	0.5	0.18	1.4
	加工りん酸肥料	9(0)	9.25	0.12	1.3	0.21	2.3
	鉍さいけい酸質肥料	8(1)	6.80	0.04	0.6	0.08	1.2
	化成肥料D	9(0)	3.43	0.09	2.5	0.10	3.0
	化成肥料E	8(1)	3.22	0.12	3.8	0.12	3.8

- | | |
|-----------------------------|---------------|
| 1) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数) | 5) 併行相対標準偏差 |
| 2) 平均値(n =有効試験室数×試料数(2)) | 6) 室間再現標準偏差 |
| 3) 質量分率 | 7) 室間再現相対標準偏差 |
| 4) 併行標準偏差 | |

表2 肥料認証標準物質のく溶性苦土の値付けのための共同試験¹⁾成績の解析結果

肥料認証標準 物質の名称	試験 室数 ²⁾	平均値 ³⁾ (%) ⁴⁾	s_r ⁵⁾ (%) ⁴⁾	RSD_r ⁶⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁷⁾ (%) ⁴⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁸⁾ (%)	s_R ⁹⁾ (%) ⁴⁾	RSD_R ¹⁰⁾ (%)
FAMIC-A-10	11(0)	3.28	0.08	2.3	0.08	2.5	0.11	3.3
FAMIC-A-13	9(1)	3.18	0.04	1.3	0.04	1.4	0.12	3.8

- | | |
|---------------------------------|----------------|
| 1) 測定波長285.2 nmを使用 | 6) 併行相対標準偏差 |
| 2) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数) | 7) 中間標準偏差 |
| 3) 平均値(有効試験室数×試験日数(2)×併行試験数(3)) | 8) 中間相対標準偏差 |
| 4) 質量分率 | 9) 室間再現標準偏差 |
| 5) 併行標準偏差 | 10) 室間再現相対標準偏差 |

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.167~169, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 五十嵐総一, 木村康晴: 苦土試験法の性能調査 - フレーム原子吸光法 -, 肥料研究報告, **6**, 193~202 (2013)
- 3) 五十嵐総一, 木村康晴: 抽出における操作時間が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)
- 4) 杉村 靖: 汎用的な機器を用いた肥料中のく溶性主成分の抽出方法, 肥料研究報告, **11**, 1~13 (2018)
- 5) 八木啓二, 小堀拓也, 添田英雄, 吉村英美: 苦土全量, 可溶性苦土, く溶性苦土及び水溶性苦土の測定法の性能評価 - 室間共同試験成績 -, 肥料研究報告, **13**, 87~101 (2020)
- 6) 宮野谷杏, 天野忠雄, 八木寿治: 加里, 苦土, マンガンのフレーム原子吸光法の測定波長の追加, 肥料研究報告, **14**, 25~38 (2021)

(5) く溶性苦土試験法フローシート 肥料中のく溶性苦土試験法のフローシートを次に示す。

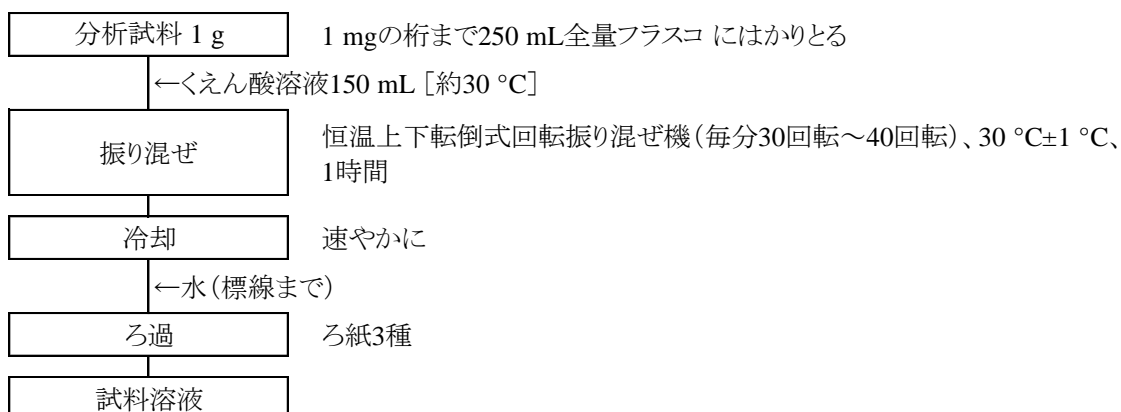


図1-1 肥料中のく溶性苦土試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

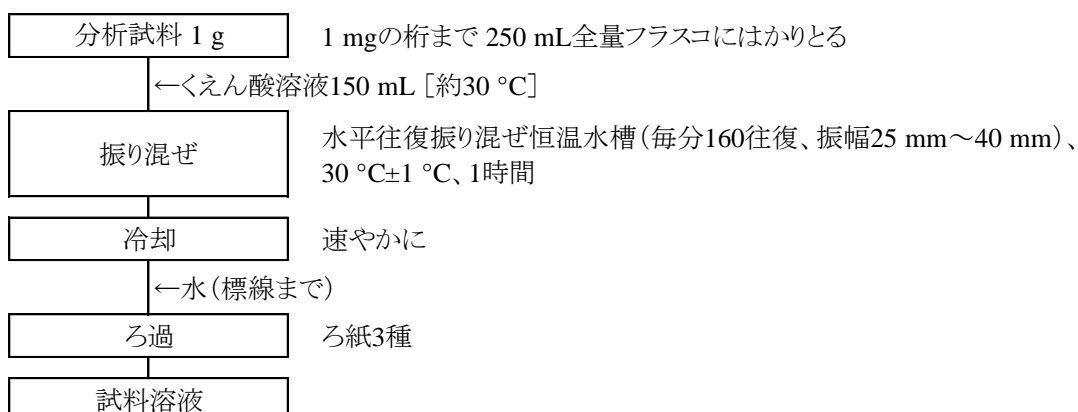


図1-2 肥料中のく溶性苦土試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

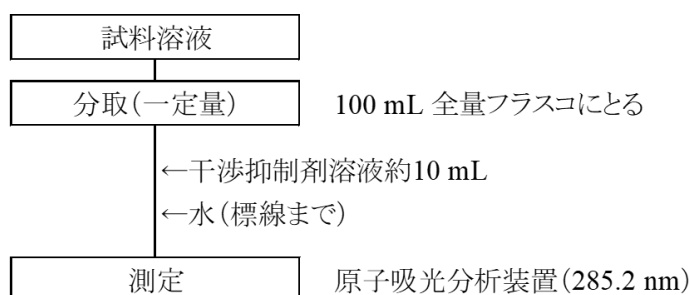


図2 肥料中のく溶性苦土試験法フローシート(測定操作)

4.6.3.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.6.3.b-2018 又は C-Mg.b-1 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、マグネシウムを波長 279.553 nm で測定して分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性苦土(く溶性苦土(C-MgO))を求める。なお、この試験法の性能は備考 10 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) くえん酸溶液⁽¹⁾: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- d) マグネシウム標準液(MgO 1000 µg/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 1000 mL 全量フラスコに移し入れ、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。
- e) マグネシウム標準液(MgO 100 µg/mL): マグネシウム標準液(MgO 1000 µg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用マグネシウム標準液(MgO 2 µg/mL~16 µg/mL)⁽¹⁾: マグネシウム標準液(MgO 100 µg/mL)の 2 mL~16 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり標線まで塩酸(1+23)を加える。
- g) 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 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- h) 検量線用空試験液⁽¹⁾: e)~g)の操作に使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)のマグネシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマグネシウム標準液(Mg 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用マグネシウム標準液を調製することもできる。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。

備考 2. ICP-OES は任意の波長において得られる指示値が、光の観測方式(横方向及び軸方向)や分光器の種類によって変動するため、使用する機器に適した検量線の濃度範囲が異なる。よって事前に使用する機器に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製するとよい。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
 - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.5 % (体積分率)以上のアルゴンガス
- b) 抽出機器: 次の恒温上下転倒式回転振り混ぜ機又は水平往復振り混ぜ恒温水槽。
 - ba) 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機: 250 mL 全量フラスコを 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内で毎分 30 回転~40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
 - bb) 水平往復振り混ぜ恒温水槽: 30 °C±1 °C に調節でき、振り混ぜラック等を用いて 250 mL 全量フラスコ

を水面に対して垂直に入れた状態で毎分 160 往復、振幅 25 mm～40 mm で水平往復振り混ぜさせられるもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機を用いる場合

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え⁽²⁾、毎分 30 回転～40 回転(30 °C±1 °C) で 1 時間振り混ぜる。
- c) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(2) 全量フラスコを緩やかに振り混ぜ、分析試料をくえん酸溶液に分散させる。

備考 3. (4.1.1) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.2) 水平往復振り混ぜ恒温水槽を用いる場合

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコ⁽³⁾に入れる。
- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え⁽²⁾、毎分 160 往復、振幅 25 mm～40 mm(30 °C±1 °C) で 1 時間振り混ぜる。
- c) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(3) 振り混ぜ状態を安定させるため、平らな底の 250 mL 全量フラスコを用いること。

備考 4. (4.1.2) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

備考 5. 副産苦土肥料等において、(4.1.1) d) 及び(4.1.2) d) の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合、(4.1.1) a) 及び(4.1.2) a) の操作の「分析試料 1 g」を「分析試料 0.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

備考 6. 分析試料が 250 mL 全量フラスコの底部に固結していると測定値に影響するおそれがあることから、(4.1.1) b) 及び(4.1.2) b) の操作後の不溶解物の状態を確認する。

備考 7. 一部の鉍さいけい酸質肥料は、くえん酸溶液を加えた後の加温状態の時間の変化によって、く溶性苦土(C-MgO)の測定値が変動することがある。このことから、鉍さいけい酸質肥料においては、(4.1.1) b) 及び(4.1.2) b) の操作の振り混ぜ時間を確認し、(4.1.1) c)～d) 及び(4.1.2) c)～d) の操作を迅速に行う必要がある。

備考 8. キーゼライト(硫酸苦土肥料)を含む肥料においては、4.6.4.a の(4.1)の水溶性苦土の試料溶液調製の際に得られる不溶解物を水で洗浄後、250 mL 全量フラスコに入れ、次に(4.1.1) b)～d) 及び(4.1.2) b)～d) の操作により試料溶液を調製する。この試料溶液について(4.2)で求めた苦土と当該肥料について4.6.4.a で求めた水溶性苦土を合計してく溶性苦土とする。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 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100 mL 全量フラスコにとる。
- 2) 塩酸(1+5)25 mLを加え、標線まで水を加える。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からマグネシウム量を求め、分析試料中のく溶性苦土(C-MgO)を算出する。

備考 9. ICP 発光分光分析法では多元素同時測定が可能である。その場合は、附属書 C1 表 1 の測定条件を参考に検量線用標準液を調製し、(4.2) b)~c)と同様に操作し、得られた各元素濃度の測定値に換算係数を乗じて分析試料中の各主成分量を算出する。

備考 10. 真度の評価のため、加工りん酸肥料(2点)、化成肥料(11点)、鉍さいけい酸質肥料(1点)、混合堆肥複合肥料(1点)、混合りん酸肥料(2点)、指定配合肥料(1点)、配合肥料(5点)、副産複合肥料(1点)、有機化成肥料(1点)及び熔成りん肥(1点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 1.59 % (質量分率)~15.06 % (質量分率))及びフレイム原子吸光法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = 0.0271 + 1.0124x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。また、調製試料を用いて添加回収試験を実施した結果、0.232 % (質量分率)~18.81 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 94.9 % ~102.7 % であった。

精度の評価のため、化成肥料及び配合肥料を用いた日を変えての分析結果について、一元配置分散分析を用いて解析し、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 0.03 % (質量分率)程度と推定された。

表1 く溶性苦土の日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数 ¹⁾ T	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度	
			s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
配合肥料	7	8.41	0.09	1.1	0.10	1.1
化成肥料	7	1.66	0.03	1.6	0.03	1.8

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(日数(T)×併行数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 杉村 靖: 汎用的な機器を用いた肥料中のく溶性主成分の抽出方法, 肥料研究報告, **11**, 1~13 (2018)
- 2) 松尾信吾: ICP 発光分光分析(ICP-OES)法によるく溶性主成分の測定, 肥料研究報告, **11**, 14~28 (2018)

(5) く溶性苦土試験法フローシート 肥料中のく溶性苦土試験法のフローシートを次に示す。

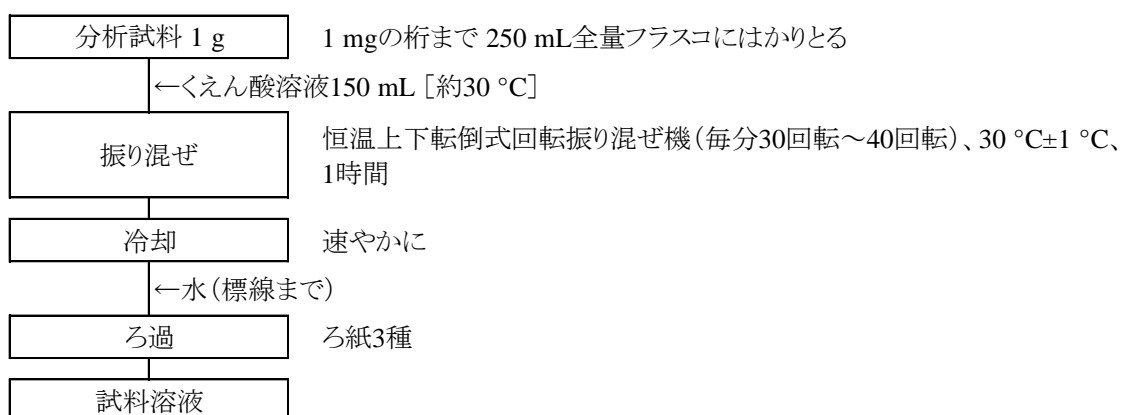


図1-1 肥料中のく溶性苦土試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

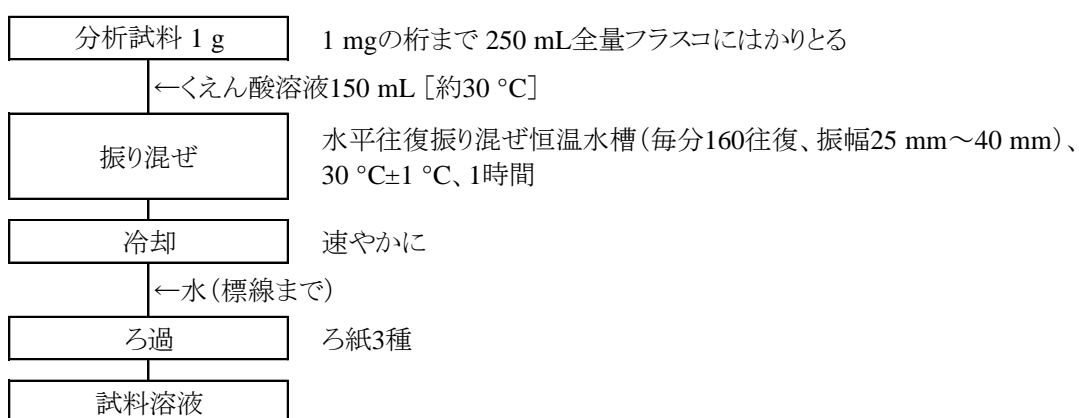


図1-2 肥料中のく溶性苦土試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

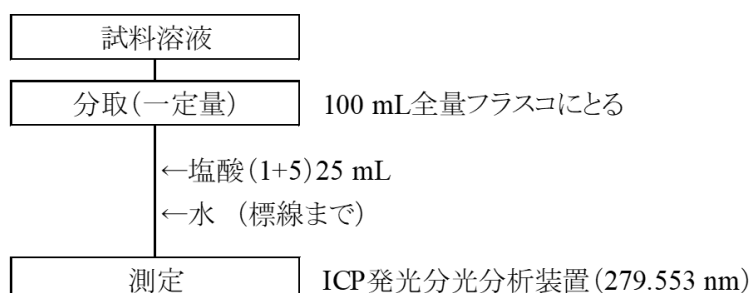


図2 肥料中のく溶性苦土試験法フローシート(測定操作)

4.6.4 水溶性苦土

4.6.4.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は硫酸苦土肥料等を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.6.4.a-2021 又は W-Mg.a-2 とする。

分析試料に水を加え、煮沸して抽出し、干渉抑制剤溶液を加えた後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、マグネシウムによる原子吸光を波長 285.2 nm で測定し、分析試料中の水溶性苦土(W-MgO)を求める。なお、波長 285.2 nm より低感度の波長 202.5 nm での測定も可能である。その際は備考 5 を参照すること。また、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 2000 mL ビーカーにはかりとり、少量の水を加えた後、塩酸 420 mL を徐々に加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。
- c) マグネシウム標準液(MgO 1000 µg/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 1000 mL 全量フラスコに移し入れ、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。
- d) マグネシウム標準液(MgO 100 µg/mL): マグネシウム標準液(MgO 1000 µg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。
- e) 検量線用マグネシウム標準液(MgO 1 µg/mL~10 µg/mL)⁽¹⁾: マグネシウム標準液(MgO 100 µg/mL)の 2.5 mL~25 mL を 250 mL 全量フラスコに段階的にとり、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 250 mL 全量フラスコにとり⁽³⁾、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

- (2) 酸化ランタン(原子吸光分析用又は同等の品質の試薬)29 g を用いてもよい。
- (3) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

備考 1. (2)のマグネシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマグネシウム標準液(Mg 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用マグネシウム標準液を調製することもできる。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) **ホットプレート**：ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、500 mL トールビーカーに入れる。
- b) 水 400 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱し、約 30 分間煮沸する⁽⁴⁾。
- c) 速やかに冷却した後、水で 500 mL 全量フラスコに移し入れる。
- d) 標線まで水を加える。
- e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(4) 分析試料がビーカーの底部に固結しないように注意する。

備考 2. (4.1.1) の操作は、4.6.4.b の(4.1.1)と同様の操作である。

備考 3. a) の操作で 500 mL トールビーカーに代えて 500 mL 全量フラスコを用いることができる。ただし、使用する全量フラスコは、抽出用フラスコとして区別し、他の用途に用いないようにする。なお、b) の操作の「時計皿で覆い」を「漏斗をのせ」に変え、また、c) の操作の「水で 500 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g⁽⁵⁾ を 1 mg の桁まではかりとり、100 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜ、標線まで水を加える。
- c) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(5) 家庭園芸用肥料などで苦土含有量が低い場合は、分析試料の採取量を 10 g とする。

備考 4. (4.1.2) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：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 100 mL 全量フラスコにとる。

- 2) 干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え³⁾、標線まで水を加える。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からマグネシウム量を求め、分析試料中の水溶性苦土(W-MgO)を算出する。

備考 5. 金属等他分野の試料と同時に測定する際や、バーナーヘッドの角度変更による感度調節ができない機種などで感度を下げて測定する必要がある場合は、分析線波長を低感度の 202.5 nm に設定することができる。202.5 nm における検量線用標準液の調製例は MgO として 0.07 µg/mL～5 µg/mL であり、定量下限は測定溶液中で、0.07 µg/mL 程度と推定された。ただし、使用する機器に対して事前に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製すること。

備考 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、水溶性苦土(W-MgO)として 1 % (質量分率)～5 % (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.4 %～100.9 %であった。

精度の評価のため、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.07 % (質量分率)程度と推定された。

表1 水溶性苦土試験法の妥当性確認のための室間共同試験成績の解析結果

分析波長 (nm)	試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
285.2	硫酸苦土肥料	8(2)	25.70	0.02	0.1	0.44	1.7
	混合微量元素肥料	10(0)	15.16	0.31	2.0	0.33	2.1
	混合りん酸肥料	9(1)	5.56	0.05	0.9	0.15	2.7
	加工苦土肥料	10(0)	3.46	0.05	1.5	0.10	3.0
	腐植酸苦土肥料	8(2)	2.38	0.03	1.3	0.04	1.5
202.5	硫酸加里苦土	10(0)	18.61	0.14	0.7	0.30	1.6
	混合苦土肥料	10(0)	11.98	0.08	0.6	0.33	2.8
	指定配合肥料A	9(1)	5.51	0.11	2.0	0.28	5.1
	化成肥料	10(0)	3.33	0.02	0.7	0.06	1.9
	指定配合肥料B	8(2)	2.19	0.03	1.6	0.09	4.3

1) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)

2) 平均値(n =有効試験室数×試料数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.167～169，養賢堂，東京（1988）
- 2) 五十嵐総一，木村康晴：苦土試験法の性能調査－フレーム原子吸光法－，肥料研究報告，**6**，193～202（2013）
- 3) 八木啓二，小堀拓也，添田英雄，吉村英美：苦土全量，可溶性苦土，く溶性苦土及び水溶性苦土の測定法の性能評価－室間共同試験成績－，肥料研究報告，**13**，87～101（2020）
- 4) 宮野谷杏，天野忠雄，八木寿治：加里，苦土，マンガンのフレーム原子吸光法の測定波長の追加，肥料研究報告，**14**，25～38（2021）

(5) 水溶性苦土試験法フローシート 肥料中の水溶性苦土試験法のフローシートを次に示す。

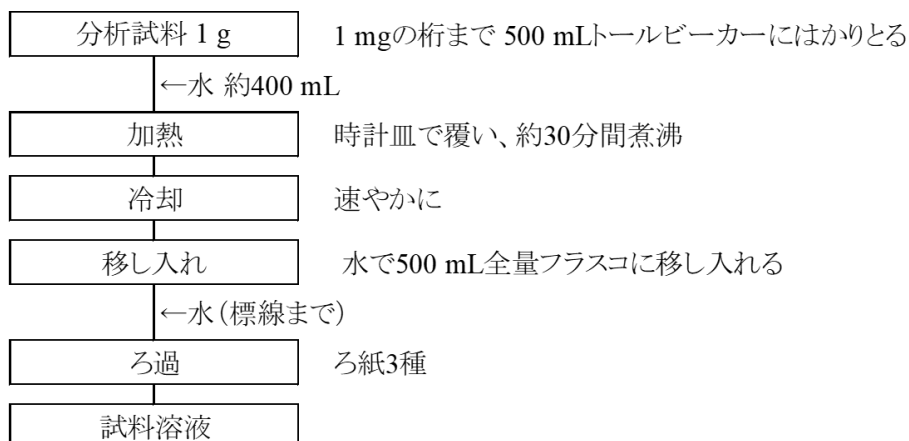


図1-1 肥料中の水溶性苦土試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

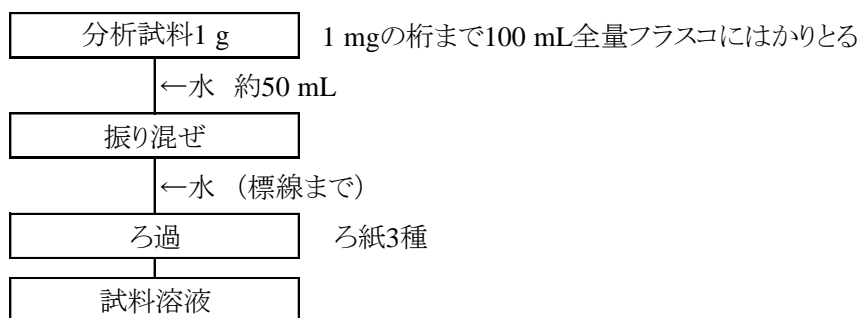


図1-2 肥料中の水溶性苦土試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

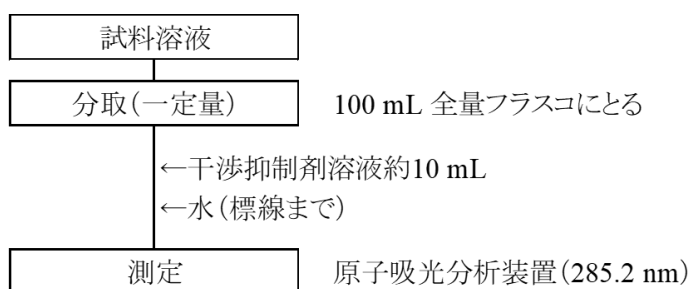


図2 肥料中の水溶性苦土試験法フローシート (測定操作)

4.6.4.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は、固形肥料では Type D であり、液状肥料では Type B である。その記号は 4.6.4.b-2019 又は W-Mg.b-2 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、マグネシウムを波長 279.553 nm 等で測定し、分析試料中の水溶性苦土(W-MgO)を求める。なお、この試験法の性能は備考 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) 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 1000 µg/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 1000 mL 全量フラスコに移し入れ、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。
- d) マグネシウム標準液(MgO 100 µg/mL): マグネシウム標準液(MgO 1000 µg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- e) 検量線用マグネシウム標準液(MgO 2 µg/mL~16 µg/mL)⁽¹⁾: マグネシウム標準液(MgO 100 µg/mL)の 2 mL~16 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり標線まで塩酸(1+23)を加える。
- 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 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- g) 検量線用空試験液⁽¹⁾: e) 及び f) の操作に使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)のマグネシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマグネシウム標準液(Mg 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用マグネシウム標準液を調製することもできる。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 は任意の波長において得られる指示値が、光の観測方式(横方向及び軸方向)や分光器の種類によって変動するため、使用する機器に適した検量線の濃度範囲が異なる。よって事前に使用する機器に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製するとよい。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
 - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.5 % (体積分率) 以上のアルゴンガス
- b) ホットプレート: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、500 mL トールビーカーに入れる。

- b) 水 400 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱し、約 30 分間煮沸する⁽²⁾。
- c) 速やかに冷却した後、水で 500 mL 全量フラスコに移し入れる。
- d) 標線まで水を加える。
- e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(2) 分析試料がビーカーの底部に固結しないように注意する。

備考 3. (4.1.1)の操作は、4.6.4.a の(4.1.1)と同様の操作である。

備考 4. a)の操作で 500 mL トールビーカーに代えて 500 mL 全量フラスコを用いることができる。ただし、使用する全量フラスコは、抽出用フラスコとして区別し、他の用途に用いないようにする。なお、b)の操作の「時計皿で覆い」を「漏斗をのせ」に変え、また、c)の操作の「水で 500 mL 全量フラスコに移し入れる」を実施しない。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g⁽³⁾を 1 mg の桁まではかりとり、100 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜ、標線まで水を加える。
- c) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(3) 家庭園芸用肥料などで苦土含有量が低い場合は、分析試料の採取量を 10 g とする。

備考 5. (4.1.2)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0116 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する ICP 発光分光分析装置の操作方法による。

- a) **ICP 発光分光分析装置の測定条件** ICP 発光分光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：279.553 nm 又は 280.270 nm⁽⁴⁾

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用マグネシウム標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、分析線波長の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用マグネシウム標準液及び検量線用空試験液のマグネシウム濃度と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(MgOとして 0.02 mg～1.6 mg 相当量)を 100 mL 全量フラスコにとる。
- 2) 塩酸(1+5)25 mL を加え、標線まで水を加える。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線から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。

注(4) 280.270 nm を用いることもできる。ただし、279.553 nm とは得られる発光強度が異なるため、事前に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製すること。

備考 6. ICP 発光分光分析法では多元素同時測定が可能である。その場合は、附属書 C1 表 1 の測定条件を参考に検量線用標準液を調製し、(4.2 b)～c)と同様に操作し、得られた各元素濃度の測定値に換算係数を乗じて分析試料中の各主成分量を算出する。

備考 7. 真度の評価のため、固形肥料(28 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 0.361 % (質量分率)～14.51 % (質量分率))及びフレイム原子吸光法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.0263 + 1.004x$ であり、その相関係数(r)は 1.000 であった。液状肥料(12 点)を用いて同様に測定値(y_i : 0.160 % (質量分率)～9.36 % (質量分率))及び測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.006 + 0.985x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。また、調製肥料 5 点を用いて添加回収試験を実施した結果、0.846 % (質量分率)～18.79 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率は 97.7 %～103.0 %であった。液状複合肥料 1 銘柄、家庭園芸用複合肥料 1 銘柄及び液体微量要素複合肥料 1 銘柄を用いて添加回収試験を実施した結果は、1 % (質量分率)及び 0.15 % (質量分率)の添加レベルで平均回収率が 98.7 %～102.8 %及び 102.3 %であった。

精度の評価のため、混合微量要素肥料、配合肥料、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料(液状)を用いた日を変えての分析結果について、一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1-1 及び表 1-2 に示す。また、試験法の妥当性確認のために実施した共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.06 % (質量分率)程度であり、液状肥料で 0.002 % (質量分率)程度と推定された。

表1-1 水溶性苦土の日を変えた試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	日数 ¹⁾ T	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度	
			s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
混合微量要素肥料	5	7.99	0.22	2.8	0.22	2.8
配合肥料	5	0.986	0.026	2.6	0.026	2.6

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(日数(T)×併行数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

表1-2 水溶性苦土の日を変えた試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	日数 ¹⁾ T	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度	
			s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
液状複合肥料	7	1.18	0.004	0.3	0.01	1.2
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.392	0.002	0.5	0.008	2.2

脚注は表1-1参照

表2 水溶性苦土試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

分析線波長 (nm)	試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
279.553	調製試料(液状)1	8(1)	5.31	0.07	1.4	0.13	2.4
	調製試料(液状)2	9(1)	2.13	0.009	0.4	0.17	7.9
	調製試料(液状)3	11(0)	1.03	0.01	1.2	0.06	5.5
	調製試料(液状)4	8(1)	0.517	0.008	1.5	0.011	2.2
	調製試料(液状)5	10(1)	0.0508	0.0005	1.0	0.0025	4.9
280.27	調製試料(液状)1	9(0)	5.28	0.07	1.2	0.29	5.5
	調製試料(液状)2	11(0)	2.13	0.01	0.6	0.14	6.5
	調製試料(液状)3	10(1)	1.00	0.01	1.3	0.03	3.4
	調製試料(液状)4	9(0)	0.515	0.008	1.5	0.025	4.8
	調製試料(液状)5	10(1)	0.0498	0.0006	1.3	0.0026	5.2

- 1) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)
- 2) 平均値(n =有効試験室数×試料数(2))
- 3) 質量分率
- 4) 併行標準偏差

- 5) 併行相対標準偏差
- 6) 室間再現標準偏差
- 7) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 青山恵介: ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による液状肥料中の水溶性主成分の測定, 肥料研究報告, **8**, 1~9 (2015)
- 2) 船木紀夫: ICP-OES 法による固形肥料中の水溶性主成分の測定の開発, 肥料研究報告, **12**, 28~51 (2019)
- 3) 山西正将, 加藤まどか, 白井 裕治: ICP-OES 法による液状肥料中の有効成分の測定法の性能評価—室間共同試験成績—, 肥料研究報告, **13**, 123~145 (2020)

- (5) **試験法フローシート** 液状肥料中の水溶性苦土試験法のフローシートを次に示す。

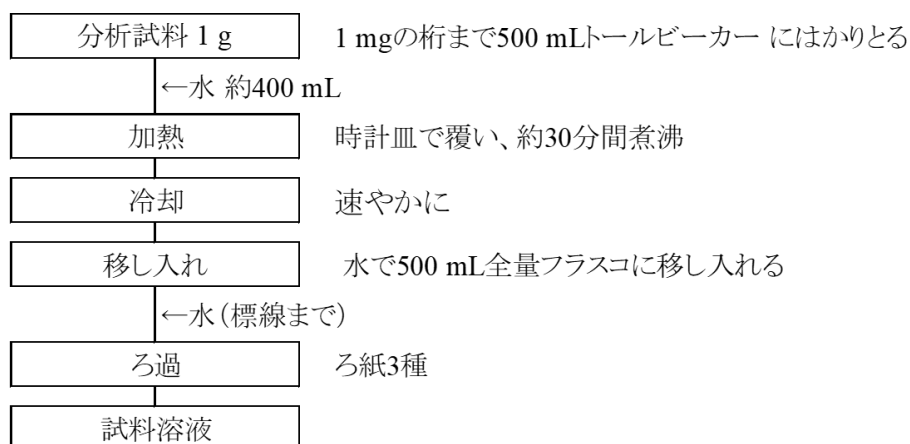


図1-1 肥料中の水溶性苦土試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

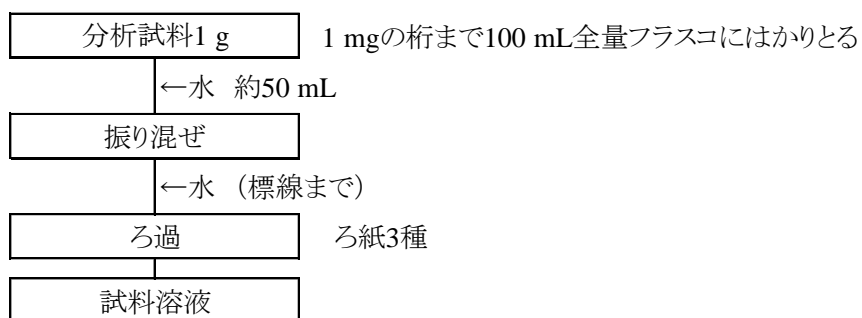


図1-2 肥料中の水溶性苦土試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

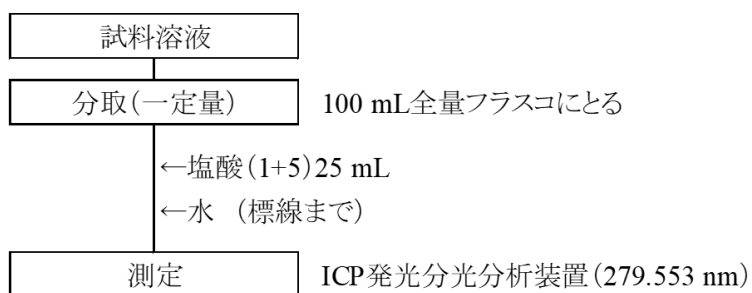


図2 肥料中の水溶性苦土試験法フローシート (測定操作)