

4.7 マンガン

4.7.1 可溶性マンガン

4.7.1.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は炭酸マンガン肥料を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.7.1.a-2017 又は S-Mn.a-1 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加え、煮沸して抽出し、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、マンガンによる原子吸光を波長 279.5 nm で測定し、分析試料中の塩酸(1+23)可溶性マンガン(可溶性マンガン(S-MnO))を求める。なお、この試験法の性能は備考 6 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) **マンガン標準液(MnO 1000 µg/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。
- c) **マンガン標準液(MnO 100 µg/mL)⁽¹⁾**: マンガン標準液(MnO 1000 µg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。
- d) **検量線用マンガン標準液(MnO 1 µg/mL~10 µg/mL)⁽¹⁾**: マンガン標準液(MnO 100 µg/mL)の 2.5 mL ~25 mL を 250 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える⁽²⁾。
- e) **検量線用空試験液**: 塩酸(1+23)を使用する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 塩酸(1+5)を調製する容量の 1/4 の容量加え、標線まで水を加えてもよい。

備考 1. (2)のマンガン標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマンガン標準液(Mn 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用マンガン標準液を調製することもできる。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(1.291)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。

備考 2. 同一溶液でカルシウム又はマグネシウムを測定する場合は、4.5.1.a で調製した干渉抑制剤溶液を調製する容量の 1/10 容量添加すること。すなわち、検量線用マンガン標準液(MnO 1 µg/mL~10 µg/mL)の調製方法で「標線まで塩酸(1+23)を加える。」を「4.5.1.a で調製した干渉抑制剤溶液 25 mL を加え、標線まで水を加える。」に変える。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **フレーム原子吸光分析装置**: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置。
 - 1) **光源部**: マンガン中空陰極ランプ
 - 2) **ガス**: フレーム加熱用ガス
 - ① 燃料ガス: アセチレン
 - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気
- b) **ホットプレート**: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 2 g を 1 mg の桁まではかりとり、500 mL トールビーカーに入れる。
- b) 塩酸(1+23)約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱し、約 5 分間煮沸する⁽³⁾。
- c) 速やかに冷却した後、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる。
- d) 標線まで水を加える。
- e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(3) 分析試料がトールビーカーの底部に固結しないように注意する。

備考 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：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 100 mL 全量フラスコにとる。
- 2) 標線まで塩酸(1+23)を加える⁽²⁾。
- 3) b) 1) と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からマンガン量を求め、分析試料中の可溶性マンガン(S-MnO)を算出する。

備考 5. 同一溶液でカルシウムなど他元素を測定する場合は、4.5.1.a で調製した干渉抑制剤溶液を調製する容量の 1/10 容量を添加すること。すなわち、(4.2) c) 2) の操作で「標線まで塩酸(1+23)を加える。」を「4.5.1.a で調製した干渉抑制剤溶液 10 mL を加え、標線まで水を加える。」に変える。

備考 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、可溶性マンガン(S-MnO)として 5%(質量分率)及び 0.1%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.5%及び 101.3%であった。

なお、この試験法の定量下限は、0.006%(質量分率)程度と推定された。

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.176~177, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 八木啓二, 豊留夏紀, 鈴木時也, 添田英雄：マンガン試験法の性能調査 ―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。

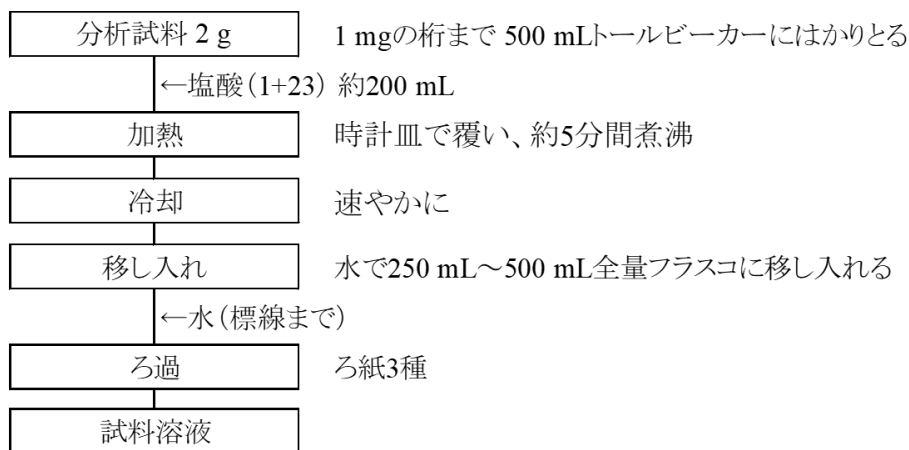


図1 肥料中の可溶性マンガン試験法フローシート(抽出操作)

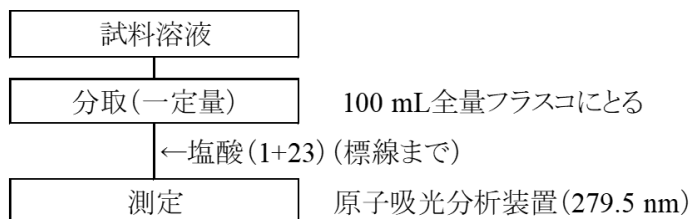


図2 肥料中の可溶性マンガン試験法フローシート(測定操作)

4.7.2 く溶性マンガ

4.7.2.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は鉍さいけい酸質肥料等を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.7.2.a-2021 又は C-Mn.a-3 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、マンガによる原子吸光を波長 279.5 nm で測定し、くえん酸溶液 (20 g/L) 可溶性マンガ(く溶性マンガ(C-MnO))を求める。なお、波長 279.5 nm より低感度の波長 403.1 nm での測定も可能である。その際は**備考 7**を参照すること。また、この試験法の性能は**備考 8**に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) **くえん酸溶液⁽¹⁾**: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- c) **マンガ標準液(MnO 1000 µg/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) **マンガ標準液(MnO 100 µg/mL)⁽¹⁾**: マンガ標準液(MnO 1000 µg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。
- e) **検量線用マンガ標準液(MnO 1 µg/mL~10 µg/mL)⁽¹⁾**: マンガ標準液(Mn 100 µg/mL)の 2.5 mL~25 mL を 250 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える⁽²⁾。
- f) **検量線用空試験液**: 塩酸(1+23)を使用する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 「塩酸(1+5)を調製する容量の 1/4 の容量加え、標線まで水を加えてもよい。

備考 1. (2)のマンガ標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマンガ標準液(Mn 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/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(1.291)を乗じて分析試料中のく溶性マンガ(C-MnO)を算出する。

備考 2. 同一溶液でカルシウム又はマグネシウムを測定する場合は、4.5.1.a で調製した干渉抑制剤溶液を調製する容量の 1/10 容量添加すること。すなわち、検量線用マンガ標準液(MnO 1 µg/mL~10 µg/mL)の調製方法で「標線まで塩酸(1+23)を加える。」を「4.5.1.a で調製した干渉抑制剤溶液 25 mL を加え、標線まで水を加える。」に変える。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **抽出機器**: 次の恒温上下転倒式回転振り混ぜ機又は水平往復振り混ぜ恒温水槽。
 - aa) **恒温上下転倒式回転振り混ぜ機**: 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内に設置された 250 mL 全量フラスコを毎分 30 回転~40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
 - 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**: マンガン中空陰極ランプ
- 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** 試料溶液の調製は次のとおり行う。

(4.1.1) 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機を用いる場合

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

注(3) 全量フラスコを緩やかに振り混ぜ、分析試料をくえん酸溶液に分散させる。

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

(4.1.2) 水平往復振り混ぜ恒温水槽を用いる場合

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコ⁽⁴⁾に入れる。
- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え⁽³⁾、毎分 160 往復、振幅 25 mm～40 mm(30 °C±1 °C)で 1 時間振り混ぜる。
- c) 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。

注(4) 振り混ぜ状態を安定させるため、平らな底の 250 mL 全量フラスコを用いること。

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

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

(4.2) **測定** 測定は、JIS K 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イム中に噴霧し、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100 mL全量フラスコにとる。
- 2) 標線まで塩酸(1+23)を加える。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からマンガン量を求め、分析試料中のく溶性マンガン(C-MnO)を算出する。

備考 6. 同一溶液でカルシウムなど他元素を測定する場合は4.5.1.aで調製した干渉抑制剤溶液を調製する容量の1/10容量を添加すること。すなわち、(4.2)c)2)の操作で「標線まで塩酸(1+23)を加える。」を「4.5.1.aで調製した干渉抑制剤溶液10 mLを加え、標線まで水を加える。」に変える。

備考 7. 金属等他分野の試料と同時に測定する際や、バーナーヘッドの角度変更による感度調節ができない機種などで感度を下げて測定する必要がある場合は、分析線波長を低感度の403.1 nmに設定することができる。403.1 nmにおける検量線用標準液の調製例はMnOとして0.3 µg/mL~19 µg/mLであり、定量下限は測定溶液中で、0.3 µg/mL程度と推定された。ただし、使用する機器に対して事前に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製すること。

備考 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、く溶性マンガン(C-MnO)として5%(質量分率)及び0.1%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ101.9%及び100.5%であった。

精度の評価のため、試験法の妥当性確認のための共同試験の分析結果及び解析結果を表1に示す。また、肥料認証標準物質値付けのための共同試験成績について3段枝分かれ分散分析を用いて解析し、併行精度、中間精度及び室間再現精度を推定した結果を表2に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.006%(質量分率)程度と推定された。

表1 く溶性マンガンを試験法の妥当性確認のための室間共同試験成績の解析結果

分析波長 (nm)	試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
279.5	鉍さいマンガ肥料1	10(2)	32.03	0.36	1.1	0.68	2.1
	熔成微量元素複合肥料	12(0)	22.17	0.20	0.9	0.73	3.3
	混合りん酸肥料	11(1)	1.83	0.02	1.1	0.06	3.2
	化成肥料1	10(2)	0.82	0.01	0.6	0.04	4.3
	化成肥料2	11(1)	0.28	0.004	1.4	0.02	7.4
403.1	鉍さいマンガ肥料2	9(0)	13.03	0.29	2.2	0.62	4.7
	混合微量元素肥料	9(0)	12.88	0.15	1.2	0.54	4.2
	鉍さいけい酸質肥料	8(1)	4.32	0.08	1.7	0.18	4.2
	化成肥料3	9(0)	1.46	0.04	2.6	0.08	5.1
	配合肥料	9(0)	0.39	0.01	2.0	0.02	3.9

- | | |
|-----------------------------|---------------|
| 1) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数) | 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マンガンの値付けのための共同試験¹⁾成績の解析結果

肥料認証標準 物質の名称	試験 室数 ²⁾	平均値 ³⁾ (%) ⁴⁾	s_r ⁵⁾ (%) ⁴⁾	RSD_r ⁶⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁷⁾ (%) ⁴⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁸⁾ (%)	s_R ⁹⁾ (%) ⁴⁾	RSD_R ¹⁰⁾ (%)
FAMIC-A-10	9(2)	0.403	0.005	1.2	0.005	1.3	0.010	2.4
FAMIC-A-13	10(0)	0.356	0.012	3.4	0.014	3.9	0.018	4.9

- | | |
|---------------------------------|----------------|
| 1) 測定波長279.5 nmを使用 | 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.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 —フレイム原子吸光法—, 肥料研究報告, **6**, 203~212 (2013)
- 3) 杉村 靖: 汎用的な機器を用いた肥料中のく溶性主成分の抽出方法, 肥料研究報告, **11**, 1~13 (2018)
- 4) 平原稔夫, 恵智正宏, 小林涼斗: く溶性マンガ及び水溶性マンガンの測定法の性能評価 —室間共同試験成績—, 肥料研究報告, **13**, 102~111 (2020)
- 5) 宮野谷杏, 天野忠雄, 八木寿治: 加里, 苦土, マンガンのフレイム原子吸光法の測定波長の追加, 肥料研究報告, **14**, 25~38 (2021)
- 6) 八木寿治, 天野忠雄: く溶性マンガ及び水溶性マンガ測定のためのフレイム原子吸光法(波長403.1 nm)の性能評価 —室間共同試験による妥当性確認—, 肥料研究報告, **15**, 44~53 (2022)

(5) く溶性マンガン試験法フローシート 肥料中のく溶性マンガン試験法のフローシートを次に示す。

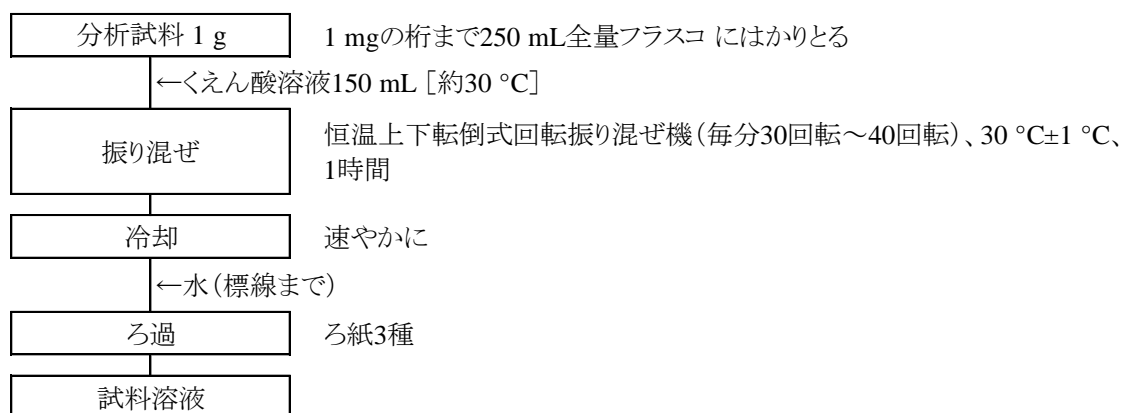


図1-1 肥料中のく溶性マンガン試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

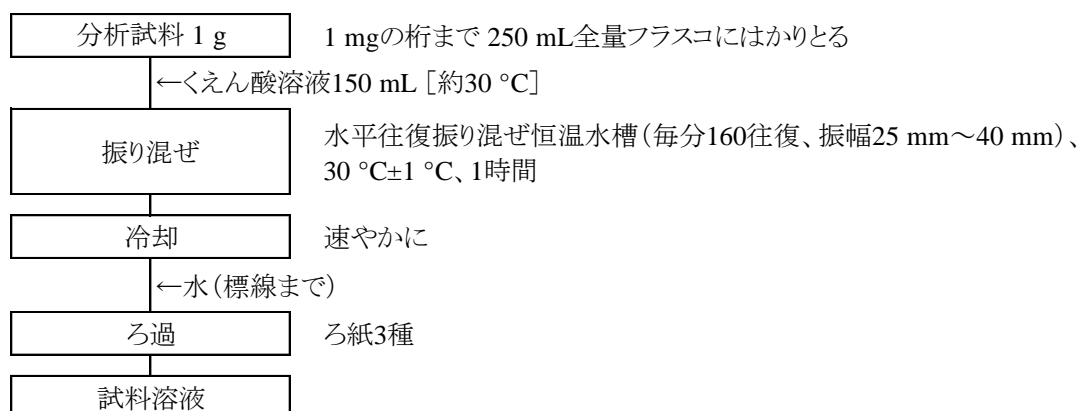


図1-2 肥料中のく溶性マンガン試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

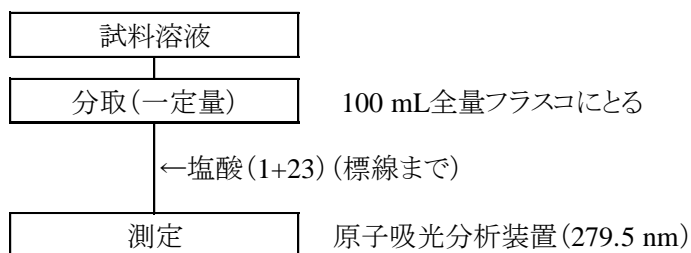


図2 肥料中のく溶性マンガン試験法フローシート(測定操作)

4.7.2.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.7.2.b-2018 又は C-Mn.b-1 とする。

くえん酸溶液を分析試料に加えて抽出し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、マンガンを波長 257.610 nm で測定して分析試料中のくえん酸溶液(20 g/L)可溶性マンガン(く溶性マンガン(C-MnO))を求めらる。なお、この試験法の性能は備考 7 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) くえん酸溶液⁽¹⁾: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- d) マンガン標準液(MnO 1000 µg/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、更に塩酸(1+23)まで水を加える。
- e) マンガン標準液(MnO 100 µg/mL)⁽¹⁾: マンガン標準液(MnO 1000 µg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用マンガン標準液(MnO 2 µg/mL~8 µg/mL)⁽¹⁾: マンガン標準液(MnO 100 µg/mL)の 2 mL~8 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- g) 検量線用マンガン標準液(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 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- h) 検量線用空試験液⁽¹⁾: e)~g)の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)のマンガン標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマンガン標準液(Mn 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用マンガン標準液を調製することもできる。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(1.291)を乗じて分析試料中のく溶性マンガン(C-MnO)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: 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. 分析試料が 250 mL 全量フラスコ底部に固結していると測定値に影響するおそれがあることから、(4.1.1)b) 及び(4.1.2)b) の操作後の不溶解物の状態を確認する。

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

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

分析線波長：257.610 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用マンガン標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、波長 257.610 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用マンガン標準液及び検量線用空試験液のマンガン濃度と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(MnO として 0.01 mg～0.8 mg 相当量)を 100 mL 全量フラスコにとる。

- 2) 塩酸(1+5)25 mLを加え、標線まで水を加える。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からマンガン量を求め、分析試料中の可溶性マンガン(C-MnO)を算出する。

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、化成肥料(7 点)、混合りん酸肥料(2 点)、成形複合肥料(2 点)、配合肥料(4 点)及び有機化成肥料(1 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 0.089 % (質量分率)～1.88 % (質量分率))及びフレーム原子吸光法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=0.0015+0.9988x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。また、調製試料を用いて添加回収試験を実施した結果、0.595 % (質量分率)～28.94 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率は 98.5 %～105.5 %であった。

精度の評価のため、化成肥料及び配合肥料を用いた日を変えての分析結果について、一元配置分散分析を用いて解析し、併行精度及び中間精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.01 % (質量分率)程度と推定された。

表1 く溶性マンガンの日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数 ¹⁾ T	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度	
			s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
化成肥料	7	0.54	0.01	2.3	0.02	3.1
配合肥料	7	0.089	0.002	1.9	0.002	2.4

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(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可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)法による可溶性主成分の測定, 肥料研究報告, **11**, 14~28 (2018)

(5) く溶性マンガニ試験法フローシート 肥料中のく溶性マンガニ試験法のフローシートを次に示す。

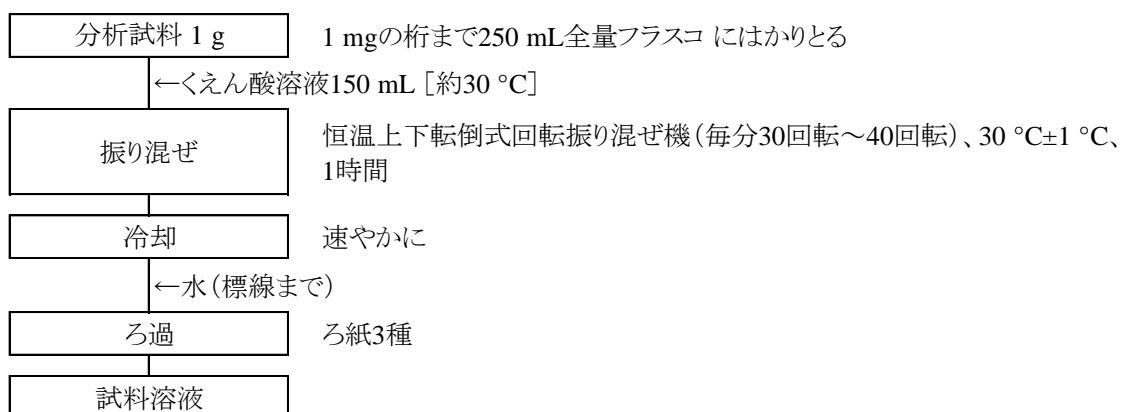


図1-1 肥料中のく溶性マンガニ試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

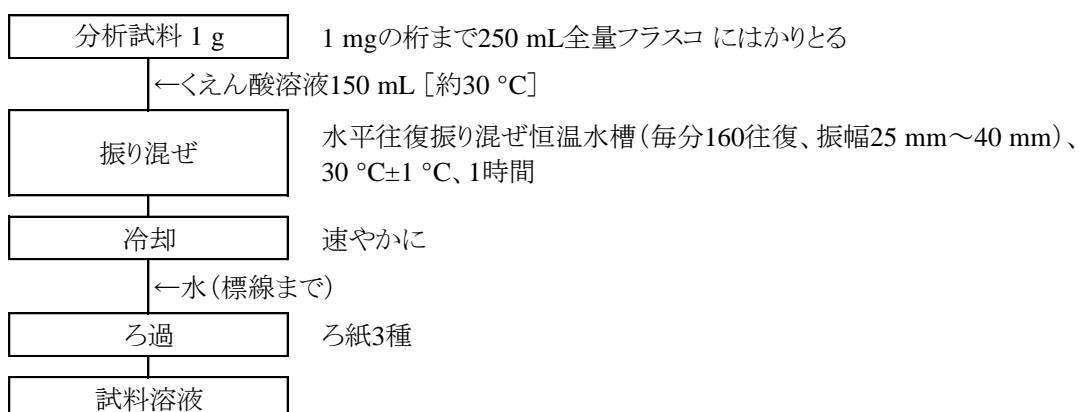


図1-2 肥料中のく溶性マンガニ試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

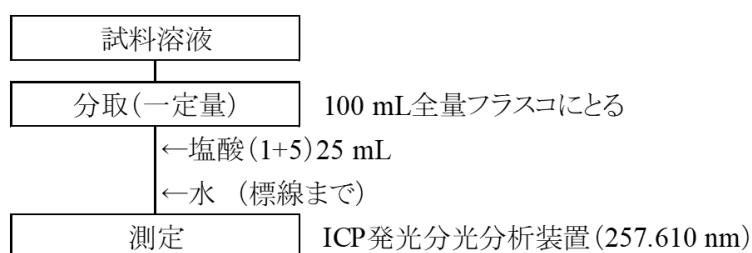


図2 肥料中のく溶性マンガニ試験法フローシート(測定操作)

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

この試験法は硫酸マンガ肥料等を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.7.3.a-2021 又は W-Mn.a-2 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、マンガ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、波長 279.5 nm より低感度の波長 403.1 nm での測定も可能である。その際は備考 8 を参照すること。また、この試験法の性能は備考 9 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) マンガン標準液(MnO 1000 µg/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。
- c) マンガン標準液(MnO 100 µg/mL)⁽¹⁾: マンガン標準液(MnO 1000 µg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで水を加える。
- d) 検量線用マンガ標準液(MnO 1 µg/mL~10 µg/mL)⁽¹⁾: マンガン標準液(MnO 100 µg/mL)の 2.5 mL ~25 mL を 250 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える⁽²⁾。
- e) 検量線用空試験液⁽¹⁾: 塩酸(1+23)を使用する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 「塩酸(1+5)を調製する容量の 1/4 の容量加え、標線まで水を加えてもよい。

備考 1. (2)のマンガ標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマンガ標準液(Mn 100 µg/mL、1000 µg/mL 又は 10 000 µg/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(1.291)を乗じて分析試料中の水溶性マンガ(W-MnO)を算出する。

備考 2. 同一溶液でカルシウム又はマグネシウムを測定する場合は、4.5.1.a で調製した干渉抑制剤溶液を調製する容量の 1/10 容量添加すること。すなわち、検量線用マンガ標準液(MnO 1 µg/mL~10 µg/mL)の調製方法で「標線まで塩酸(1+23)を加える。」を「4.5.1.a で調製した干渉抑制剤溶液 25 mL を加え、標線まで水を加える。」に変える。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 抽出機器: 次の上下転倒式回転振り混ぜ機又は垂直往復振り混ぜ機。
 - aa) 上下転倒式回転振り混ぜ機: 250 mL~500 mL 全量フラスコを毎分 30 回転~40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
 - ab) 垂直往復振り混ぜ機: フラスコ用アダプターを用いて 250 mL 全量フラスコを毎分 300 往復(振幅 40 mm)で垂直往復振り混ぜさせられるもの。
- 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 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状分析用試料**(4.1.1.1) 上下転倒式回転振り混ぜ機を用いる場合**

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、500 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 水約 400 mL を加え、毎分 30 回転～40 回転で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 3. (4.1.1.1) a) の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコに入れても良い。その場合は b) の操作で水約 200 mL を加える。

備考 4. (4.1.1.1) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.1.2) 垂直往復振り混ぜ機を用いる場合

- a) 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 水約 200 mL を加え、毎分 300 往復(振幅 40 mm) で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 5. (4.1.1.2) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.2) 液状分析用試料

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

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

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

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

- a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。
分析線波長: 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100 mL全量フラスコにとる。
- 2) 標線まで塩酸(1+23)を加える⁽²⁾。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からマンガン量を求め、分析試料中の水溶性マンガン(W-MnO)を算出する。

備考 7. 同一溶液でカルシウムなど他元素を測定する場合は 4.5.1.a で調製した干渉抑制剤溶液を調製する容量の 1/10 容量を添加すること。すなわち、(4.2)c)2)の操作で「標線まで塩酸(1+23)を加える。」を「4.5.1.a で調製した干渉抑制剤溶液 10 mLを加え、標線まで水を加える。」に変える。

備考 8. 金属等他分野の試料と同時に測定する際や、バーナーヘッドの角度変更による感度調節ができない機種などで感度を下げて測定する必要がある場合は、分析線波長を低感度の 403.1 nm に設定することができる。403.1 nm における検量線用標準液の調製例は MnO として 0.3 µg/mL～19 µg/mL であり、定量下限は測定溶液中で、0.3 µg/mL 程度と推定された。ただし、使用する機器に対して事前に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製すること。

備考 9. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、水溶性マンガン(W-MnO)として 6%(質量分率)及び 0.1%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 101.2%及び 101.1%であった。

固形肥料の抽出の真度の評価のため、肥料(12点)を用いて垂直往復振り混ぜ機による抽出の測定値(y_i : 0.0330%(質量分率)～6.18%(質量分率))及び上下転倒式回転振り混ぜ機による抽出の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.009 + 1.011x$ であり、その相関係数(r)は 1.000 であった。液状肥料の抽出の真度の評価のため、液状肥料(12点)を用いて簡易抽出の測定値(y_i : 0.0590%(質量分率)～1.27%(質量分率))及び上下転倒式回転振り混ぜ機による抽出の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.001 + 1.006x$ であり、その相関係数(r)は 1.000 であった。

精度の評価のため、化成肥料及び混合微量要素肥料を用いた日を変えての分析結果について、一元配置分散分析を用いて解析し、併行精度及び中間精度を推定した結果を表 1-1 に示す。液状肥料の抽出の精度の評価のための、液状複合肥料及び液体微量要素複合肥料を用いた日を変えての分析結果について、一元配置分散分析を用いて解析し、併行精度及び中間精度を推定した結果を表 1-2 に示す。また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び分析結果及び解析結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.004%(質量分率)程度と推定された。

表1-1 水溶性マンガンの日を変えた試験¹⁾成績の解析結果(固形肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	平均値 ³⁾ (%) ⁴⁾	併行精度		中間精度	
			s_r ⁵⁾	RSD_r ⁶⁾	$s_{I(T)}$ ⁷⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁸⁾
			(%) ⁴⁾	(%)	(%) ⁴⁾	(%)
混合微量元素肥料	7	3.57	0.03	0.7	0.05	1.5
化成肥料	7	0.226	0.002	1.0	0.004	1.7

1) 測定波長279.5 nmを使用

2) 2点併行分析を実施した日数

3) 平均値(日数(*T*)×併行数(2))

4) 質量分率

5) 併行標準偏差

6) 併行相対標準偏差

7) 中間標準偏差

8) 中間相対標準偏差

表1-2 水溶性マンガンの日を変えた試験¹⁾成績の解析結果(液状肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	平均値 ³⁾ (%) ⁴⁾	併行精度		中間精度	
			s_r ⁵⁾	RSD_r ⁶⁾	$s_{I(T)}$ ⁷⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁸⁾
			(%) ⁴⁾	(%)	(%) ⁴⁾	(%)
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	0.232	0.001	0.5	0.003	1.5

脚注は表1-1参照

表2 水溶性マンガן試験法の妥当性確認のための室間共同試験成績の解析結果

分析波長 (nm)	試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
279.5	硫酸マンガן肥料	12(0)	11.07	0.17	1.5	0.44	3.9
	混合微量元素肥料1	12(0)	5.11	0.05	1.0	0.12	2.4
	指定配合肥料	12(0)	0.47	0.005	1.0	0.01	2.2
	化成肥料1	11(1)	0.43	0.004	0.8	0.01	2.1
	硫酸苦土肥料1	11(1)	0.11	0.002	1.4	0.004	3.4
403.1	混合微量元素肥料2	9(0)	6.54	0.04	0.7	0.15	2.3
	混合微量元素肥料3	9(0)	4.24	0.03	0.7	0.08	1.9
	混合微量元素肥料4	8(1)	2.52	0.03	1.1	0.04	1.6
	配合肥料	8(1)	0.47	0.01	1.4	0.01	1.9
	化成肥料2	9(0)	0.19	0.004	1.9	0.01	5.5

1) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)

2) 平均値(n =有効試験室数(p)×試料数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.176~177, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 八木啓二, 豊留夏紀, 鈴木時也, 添田英雄：マンガン試験法の性能調査 ―フレイム原子吸光法―, 肥料研究報告, **6**, 203~212 (2013)
- 3) 川口伸司：液状肥料中の水溶性成分の簡易抽出方法, 肥料研究報告, **9**, 10~20 (2016)
- 4) 川口伸司：汎用的な機器を用いた固形肥料中の水溶性主成分の抽出方法, 肥料研究報告, **10**, 1~8 (2017)
- 5) 平原稔夫, 恵智正宏, 小林涼斗：く溶性マンガ及び水溶性マンガンの測定法の性能評価 ―室間共同試験成績―, 肥料研究報告, **13**, 102~111 (2020)
- 6) 宮野谷杏, 天野忠雄, 八木寿治：加里, 苦土, マンガンのフレイム原子吸光法の測定波長の追加, 肥料研究報告, **14**, 25~38 (2021)
- 7) 八木寿治, 天野忠雄：く溶性マンガ及び水溶性マンガ測定のためのフレイム原子吸光法(波長403.1 nm)の性能評価 ―室間共同試験による妥当性確認―, 肥料研究報告, **15**, 44~53 (2022)

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

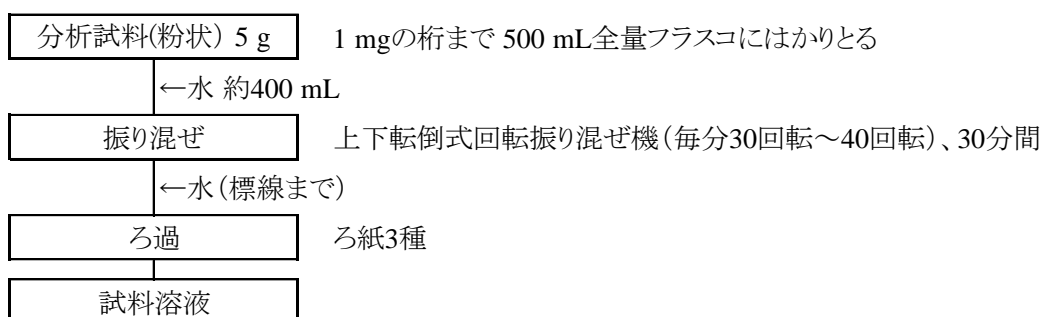


図1-1 肥料中の水溶性マンガ試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.1))

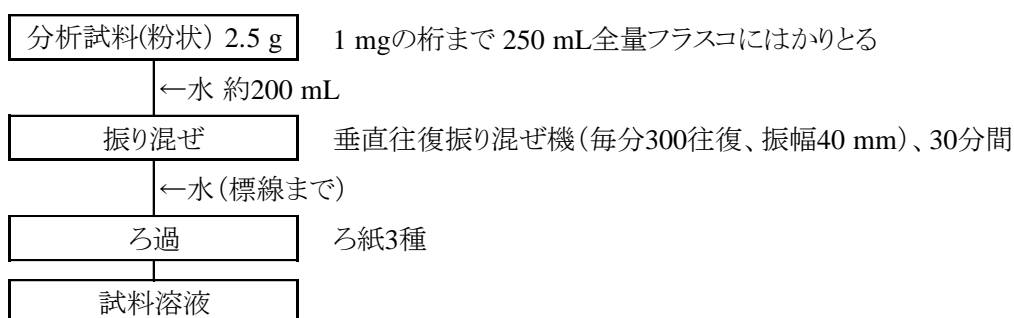


図1-2 肥料中の水溶性マンガ試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.2))

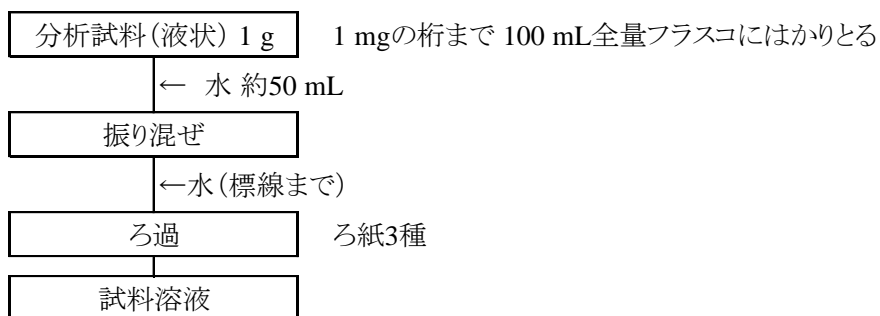


図1-3 肥料中の水溶性マンガンを試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

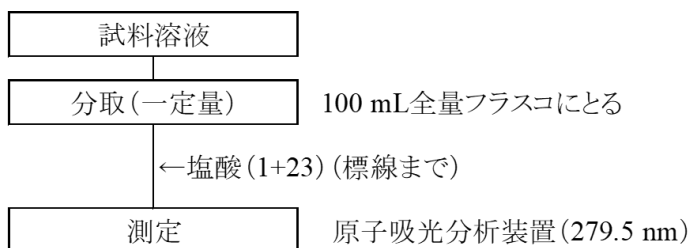


図2 肥料中の水溶性マンガンを試験法フローシート(測定操作)

4.7.3.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は、固形肥料では Type D であり、液状肥料では Type B である。その記号は 4.7.3.b-2019 又は W-Mn.b-2 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、マンガンを波長 257.610 nm 等で測定し、分析試料中の水溶性マンガン(W-MnO)を求める。なお、この試験法の性能は備考 8 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) マンガン標準液(MnO 1000 µg/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、更に塩酸(1+23)まで水を加える。
- d) マンガン標準液(MnO 100 µg/mL)⁽¹⁾: マンガン標準液(MnO 1000 µg/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- e) 検量線用マンガン標準液(MnO 2 µg/mL~8 µg/mL)⁽¹⁾: マンガン標準液(MnO 100 µg/mL)の 2 mL~8 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用マンガン標準液(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 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- g) 検量線用空試験液⁽¹⁾: d)、e)及びf)の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)のマンガン標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなマンガン標準液(Mn 1000 µg/mL 又は 10 000 µg/mL)を用いて検量線用マンガン標準液を調製することもできる。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(1.291)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 は任意の波長において得られる指示値が、光の観測方式(横方向及び軸方向)や分光器の種類によって変動するため、使用する機器に適した検量線の濃度範囲が異なる。よって事前に使用する機器に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製するとよい。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 抽出機器: 次の上下転倒式回転振り混ぜ機又は垂直往復振り混ぜ機。
 - aa) 上下転倒式回転振り混ぜ機: 250 mL~500 mL 全量フラスコを毎分 30 回転~40 回転で上下転倒して回転させられるもの。
 - ab) 垂直往復振り混ぜ機: フラスコ用アダプターを用いて 250 mL 全量フラスコを毎分 300 往復(振幅 40 mm)で垂直往復振り混ぜさせられるもの。
- b) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
 - 1) ガス: 純度 99.5 % (体積分率)以上のアルゴンガス

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 粉状分析用試料**(4.1.1.1) 上下転倒式回転振り混ぜ機を用いる場合**

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、500 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 水約 400 mL を加え、毎分 30 回転～40 回転で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 3. (4.1.1.1)a) の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコに入れても良い。その場合は b) の操作で水約 200 mL を加える。

備考 4. (4.1.1.1) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.1.2) 垂直往復振り混ぜ機を用いる場合

- a) 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 水約 200 mL を加え、毎分 300 往復(振幅 40 mm)で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

備考 5. (4.1.1.2) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1 g⁽²⁾ を 1 mg の桁まではかりとり、100 mL 全量フラスコに入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜ、標線まで水を加える。
- c) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(2) 家庭園芸用肥料などでマンガン含有量が低い場合は、分析試料の採取量を 10 g とする。

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

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

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

分析線波長: 257.610 nm 又は 260.569 nm⁽³⁾

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用マンガン標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、波長 257.610 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用マンガン標準液及び検量線用空試験液のマンガン濃度と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(MnOとして0.01 mg～0.8 mg 相当量)を100 mL 全量フラスコにとる。
- 2) 塩酸(1+5)25 mLを加え、標線まで水を加える。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からマンガン量を求め、分析試料中の水溶性マンガン(W-MnO)を算出する。

注(3) 260.569 nmを用いることもできる。ただし、257.610 nmとは得られる発光強度が異なるため、事前に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製すること。

備考7. ICP 発光分光分析法では多元素同時測定が可能である。その場合は、附属書 C1 表 1 の測定条件を参考に検量線用標準液を調製し、(4.2) b)～c)と同様に操作し、得られた各元素濃度の測定値に換算係数を乗じて分析試料中の各主成分量を算出する。

備考8. 真度の評価のため、粉状分析用肥料(14点)を用いてICP発光分光分析法の測定値(y_i : 0.0145% (質量分率)～0.260% (質量分率))及びフレイム原子吸光法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.0035 + 0.972x$ であり、その相関係数(r)は 0.997 であった。液状肥料(12点)を用いて測定値(y_i : 0.027% (質量分率)～1.49% (質量分率))及び測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.0013 + 1.025x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。また、調製肥料6点を用いて添加回収試験を実施した結果、0.0907% (質量分率)～41.97% (質量分率)の添加レベルでの平均回収率は 96.9%～101.0% であった。液状複合肥料1銘柄、家庭園芸用複合肥料1銘柄及び液体微量要素複合肥料1銘柄を用いて添加回収試験を行った結果は、0.15% (質量分率)～0.2% (質量分率)及び0.005% (質量分率)の添加レベルで平均回収率が 96.3%～96.5%及び 107.0%であった。

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

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で0.005% (質量分率)程度であり、液状肥料で0.0002% (質量分率)程度と推定された。

表1-1 水溶性マンガンの日を変えた試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	日数 ¹⁾ T	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度	
			s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
家庭園芸用複合肥料(固形)	5	0.238	0.007	3.1	0.009	3.8
配合肥料	5	0.0649	0.0020	3.0	0.0043	6.7

1) 2点併行分析を実施した日数

2) 平均値(日数(T)×併行数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

表1-2 水溶性マンガンの日を変えた試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	日数 ¹⁾ <i>T</i>	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度	
			s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
			(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
液状複合肥料	7	0.15	0.001	0.5	0.002	1.0
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.017	0.0001	0.6	0.0003	1.5

脚注は表1-1参照

表2 水溶性マンガן試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

分析線波長 (nm)	試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
257.610	調製試料(液状)1	10(2)	0.518	0.004	0.8	0.013	2.5
	調製試料(液状)2	10(2)	1.06	0.01	0.8	0.02	2.3
	調製試料(液状)3	10(1)	2.11	0.02	0.9	0.08	3.8
	調製試料(液状)4	10(2)	0.0518	0.0006	1.2	0.0027	5.2
	調製試料(液状)5	11(1)	0.0108	0.0001	1.0	0.0002	2.3
260.569	調製試料(液状)1	11(1)	0.518	0.004	0.8	0.015	2.9
	調製試料(液状)2	10(2)	1.06	0.01	0.9	0.02	2.2
	調製試料(液状)3	11(1)	2.13	0.03	1.2	0.08	3.8
	調製試料(液状)4	10(2)	0.0512	0.0006	1.2	0.0014	2.6
	調製試料(液状)5	11(1)	0.0108	0.0001	0.7	0.0003	2.5

1) 有効試験室数(外れ値を報告した試験室数)

2) 平均値(n =有効試験室数×試料数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

参考文献

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

(5) 試験法フローシート 肥料中の水溶性マンガンの試験法のフローシートを次に示す。

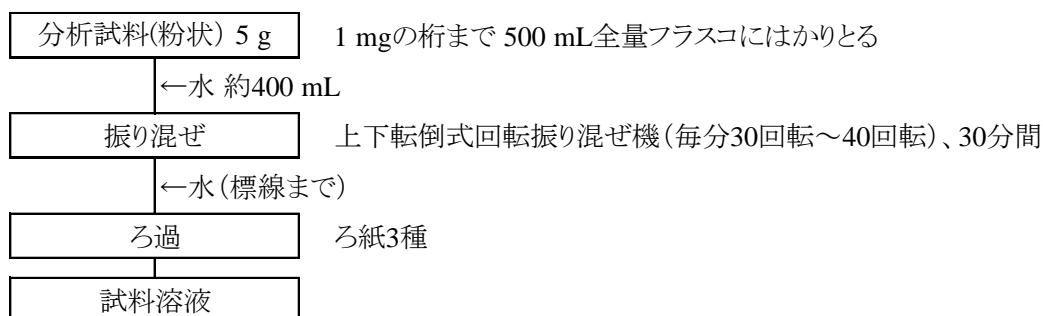


図1-1 肥料中の水溶性マンガンの試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.1))

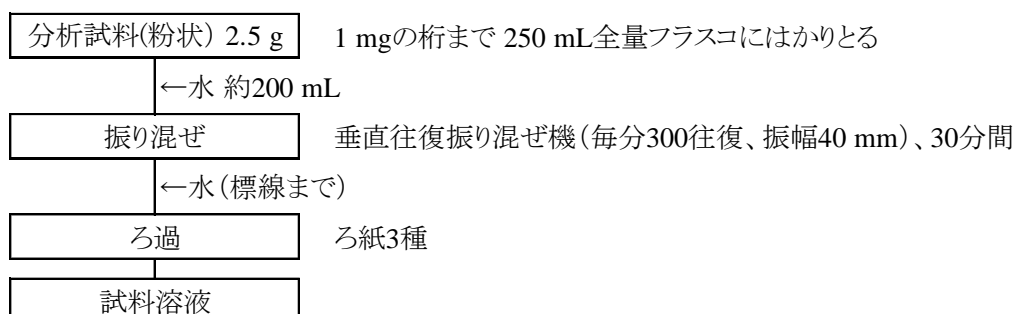


図1-2 肥料中の水溶性マンガンの試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.2))

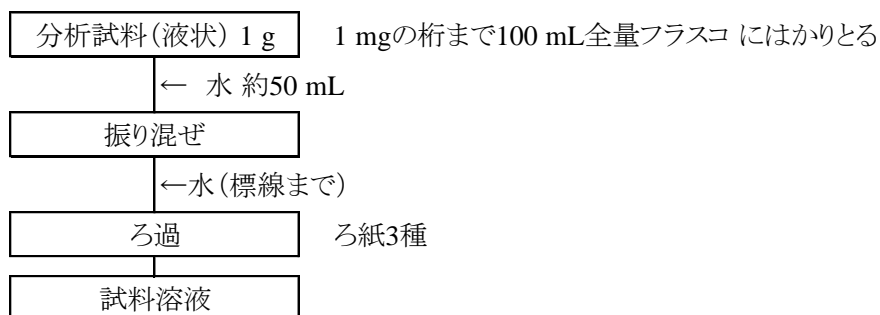


図1-3 肥料中の水溶性マンガンの試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

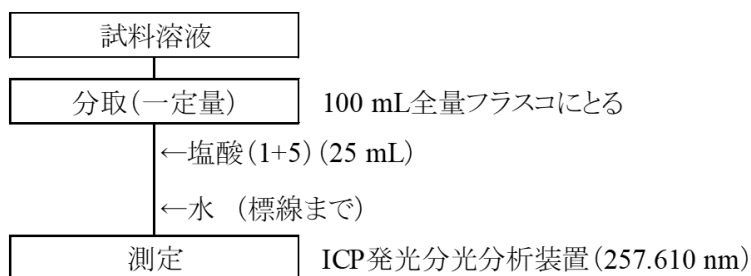


図2 肥料中の水溶性マンガンの試験法フローシート(測定操作)