

4.3 加里

4.3.1 加里全量

4.3.1.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法

(1) 概要

この試験法は有機物を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.3.1.a-2017 又は T-K.a-1 とする。

分析試料を灰化－塩酸煮沸又は王水分解で前処理し、加里全量をカリウムイオンにし、干渉抑制剤溶液を加えた後、アセチレン－空気フレーム中に噴霧し、カリウムによる原子吸光を波長 766.5 nm 又は 769.9 nm で測定して加里全量を定量する。又は、フレームにおいて生じる波長 766.5 nm 又は 769.9 nm の輝線の強度を測定し、分析試料中の加里全量(T-K₂O)を求める。なお、この試験法の性能は備考 7 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) **硝酸**: JIS K 8541 に規定する特級(HNO₃ 60% (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- c) **干渉抑制剤溶液**: JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウム 12.5 g をビーカー 2000 mL にはかりとり、少量の水を加え、塩酸 105 mL を徐々に加え、少時加熱する。冷却した後、水を加えて 1000 mL とする。
- d) **カリウム標準液(K₂O 1 mg/mL)⁽¹⁾**: JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 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。
- e) **検量線用カリウム標準液(K₂O 5 µg/mL～50 µg/mL)⁽¹⁾**: カリウム標準液(K₂O 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、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え⁽²⁾、標線まで水を加える。
- f) **検量線用空試験液⁽¹⁾**: 干渉抑制剤溶液約 50 mL を全量フラスコ 500 mL にとり⁽²⁾、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

備考 1. (2)のカリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カリウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用カリウム標準液の濃度(K)又は(4.2)で得られた測定値(K)に換算係数(1.2046)を乗じて分析試料中の加里全量(T-K₂O)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) **分析機器**: 次の原子吸光分析装置又はフレーム光度計。
- aa) **フレーム原子吸光分析装置**: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置。
 - 1) **光源部**: カリウム中空陰極ランプ
 - 2) **ガス**: フレーム加熱用ガス
 - ① 燃料ガス: アセチレン
 - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気

ab) フレーム光度計:**1) ガス:** フレーム加熱用ガス

- ① 燃料ガス: アセチレン
- ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気

b) 電気炉: 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、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) 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる⁽³⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、塩酸約 10 mL を徐々に加え、更に水を加えて約 20 mL とする。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱し、約 5 分間煮沸する。
- f) 放冷後、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す。
- g) 標線まで水を加える。
- h) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(3) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 550 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

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

備考 4. (4.1.1) の操作は、4.2.1.a) の(4.1.2)と同様の操作である。

(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、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⁽⁴⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる⁽⁴⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加える。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱して分解する。
- f) 時計皿をずらし⁽⁵⁾、ホットプレート又は砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL～50 mL⁽⁶⁾を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、水で全量フラスコ 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(4) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

- (5) 時計皿を外してもかまわない。
- (6) 試料溶液の塩酸濃度が塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加える。例えば、**h**の操作で全量フラスコ 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 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)の操作は、4.2.1.a の(4.1.3)及び 5.3.a の(4.1) **a**～**h**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又はフレイム光度計の操作方法による。

a) 原子吸光分析装置又はフレイム光度計の測定条件 原子吸光分析装置又はフレイム光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：766.5 nm 又は 769.9 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液をフレイム中に噴霧し、波長 766.5 nm 又は 769.9 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液のカリウム濃度と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(K_2O として 0.5 mg～5 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⁽²⁾、標線まで水を加える。
- 3) **b) 1)**と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からカリウム量を求め、分析試料中の加里全量(T- K_2O)を算出する。

備考 7. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、加里全量(T- K_2O)として 10 % (質量分率)～20 % (質量分率)及び 1 % (質量分率)～5 % (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 97.8 %～100.1 %及び 100.9 %～103.1 %であった。

精度の評価のため、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。また、肥料認証標準物質値付けのための共同試験成績について 3 段枝分かれ分散分析を用いて解析し、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 0.08 % (質量分率)及び液状肥料で 0.03 % (質量分率)程度である。

表1 加里全量試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
化成肥料A	9	25.11	0.19	0.8	0.33	1.3
化成肥料B	9	14.05	0.12	0.8	0.25	1.8
化成肥料C	10	9.00	0.11	1.2	0.24	2.6
乾燥菌体肥料	10	2.66	0.03	1.3	0.04	1.5
ひまし油かす及びその粉末	9	1.82	0.02	1.0	0.03	1.5

- | | |
|----------------------------|---------------|
| 1) 解析に用いた試験室数 | 5) 併行相対標準偏差 |
| 2) 平均値 (n =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加里全量の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準 物質の名称	試験室 数(p) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)	s_R ⁸⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁹⁾ (%)
FAMIC-C-12	11	0.584	0.005	0.9	0.011	1.9	0.038	6.5

- | | |
|---------------------------------------|---------------|
| 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.132~138, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 加藤公栄, 義本将之, 白井裕治：汚泥肥料, たい肥及び有機質肥料中の主要な成分等の試験法の系統化, 肥料研究報告, **3**, 107~116 (2010)
- 3) 木村康晴, 顯谷久典：加里試験法の性能調査 —原子吸光光度法—, 肥料研究報告, **5**, 190~200 (2012)

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

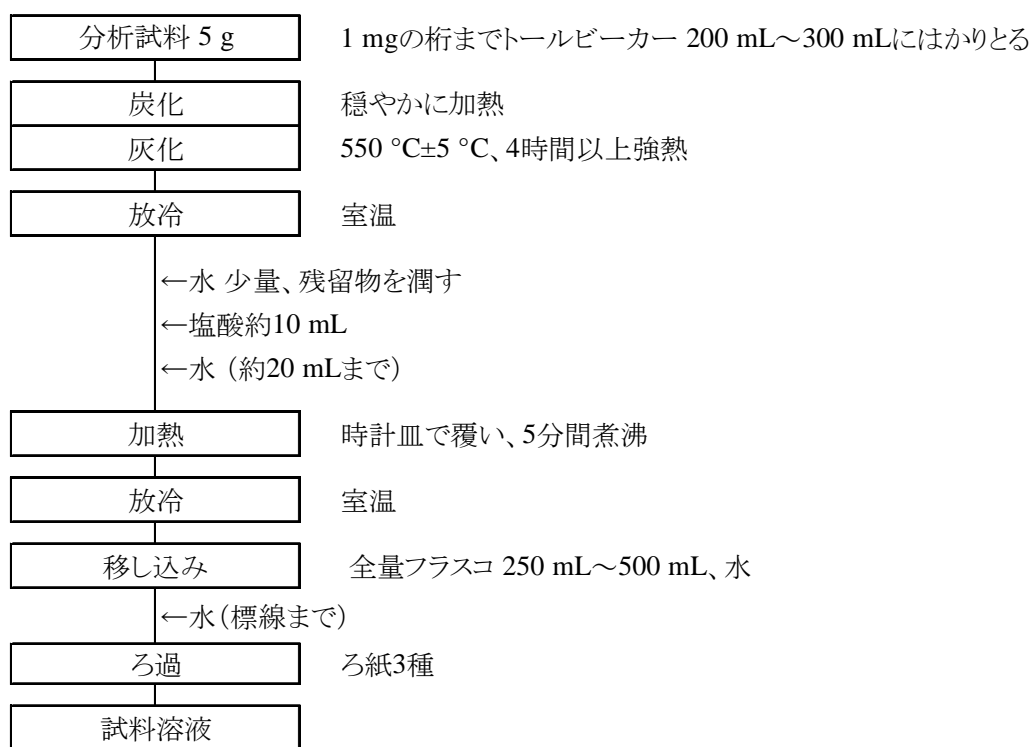


図1-1 肥料中の加里全量試験法フローシート (灰化-塩酸煮沸操作(4.1.1))

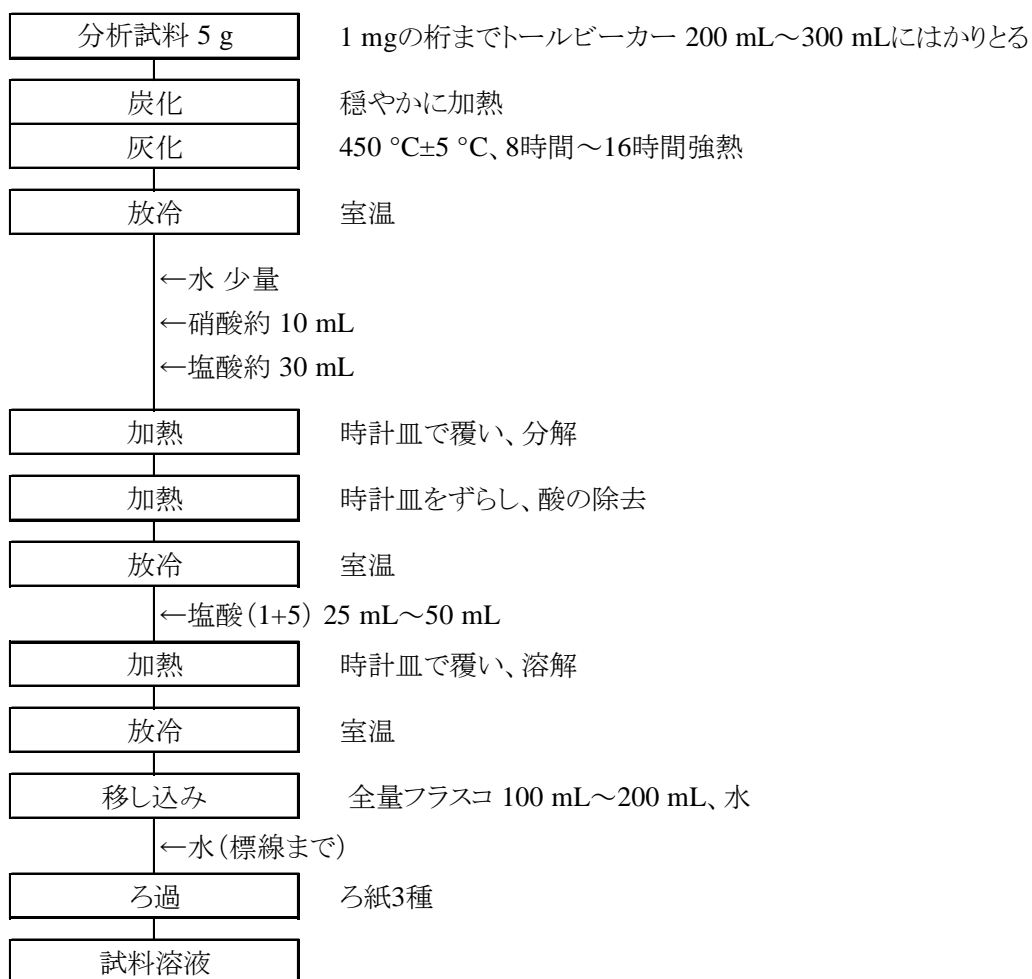


図1-2 肥料中の加里全量試験法フローシート(灰化-王水分解操作(4.1.2))

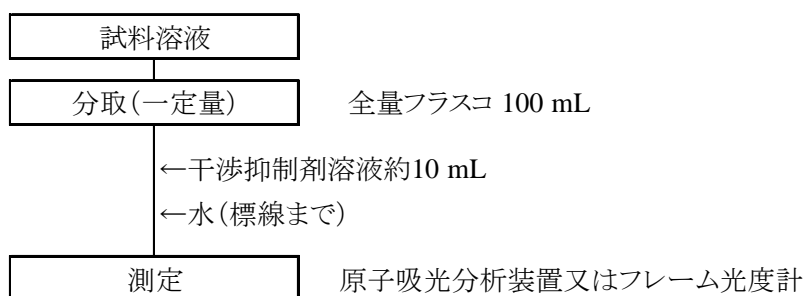


図2 肥料中の加里全量試験法フローシート(測定操作)

4.3.1.b テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法

(1) 概要

この試験法は有機物を含む肥料に適用する。比較的カリウム含有量の高い肥料に適する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.3.1.b-2017 又は T-K.b-1 とする。

分析試料を灰化及び塩酸で前処理し、加里全量をカリウムイオンにし、共存するアンモニウム及びその他の塩類をホルムアルデヒド及びエチレンジアミン四酢酸塩でマスキングし、テトラフェニルほう酸と反応して生ずるテトラフェニルほう酸カリウムの質量を測定し、分析試料中の加里全量(T-K₂O)を求める。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) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) **ホルムアルデヒド液**: JIS K 8872 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) **水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)⁽¹⁾**: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 200 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- d) **塩化アルミニウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8114 に規定する塩化アルミニウム(Ⅲ)六水和物 12 g を水に溶かして 100 mL とする。
- e) **テトラフェニルほう酸塩溶液⁽¹⁾**: JIS K 9521 に規定するテトラフェニルほう酸ナトリウム 6.1 g を全量フラスコ 250 mL にとり、水約 200 mL を加えて溶かし、塩化アルミニウム溶液 10 mL を加える。メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)を指示薬として加え、水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)で溶液の色が黄色になるまで中和した後、標線まで水を加える。ろ紙 3 種でろ過し、ろ液の全量に水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)0.5 mL を加える。使用時にろ紙 3 種でろ過する。
- f) **テトラフェニルほう酸塩洗浄溶液⁽¹⁾**: テトラフェニルほう酸塩溶液 40 mL を水で希釈して 1000 mL とする。
- g) **エチレンジアミン四酢酸塩-水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 10 g 及び JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 8 g を水適量に溶かし、放冷後不純物として混在するカリウム量に応じて、テトラフェニルほう酸塩溶液 6 mL~10 mL をかき混ぜながら加え、水を加えて 100 mL とする。ときどき混合しながら約 30 分間放置した後、ろ紙 3 種でろ過する。
- h) **メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **電気炉**: 550 °C±5 °C に調節できるもの。
- b) **乾燥器**: 120 °C±2 °C に調節できるもの。
- c) **るつぼ形ガラスろ過器**: JIS R 3503 に規定するるつぼ形ガラスろ過器 1G4。予め 120 °C±2 °C の乾燥器で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。
- d) **ホットプレート又は砂浴**: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料約 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、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) 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる⁽²⁾。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、塩酸約 10 mL を徐々に加え、更に水を加えて 20 mL とする。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱し、約 5 分間煮沸する。
- f) 放冷後、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す。
- g) 標線まで水を加える。
- h) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

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

備考 1. (4.1)の操作は、4.2.1.a の(4.1.2)と同様の操作である。なお、4.2.1.a の(4.1.3)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、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(K₂Oとして 15 mg～30 mg 相当量)をトールビーカー 100 mL にとる。
- b) 水を e)の操作が終わった時点での容量が 50 mL になるように加える。
- c) 塩酸が 0.2 mL 相当量となるように塩酸(1+9)を加える。
- d) ホルムアルデヒド液 5 mL を加え、次にエチレンジアミン四酢酸塩一水酸化ナトリウム溶液 5 mL を加える。
- e) テトラフェニルほう酸塩溶液の必要量⁽³⁾を毎秒 1～2 滴ずつかき混ぜながら加え、更に同溶液 4 mL を同様に加える。
- f) 時々かき混ぜながら約 30 分間放置し、テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿を生成させる。
- g) 上澄み液をろつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、トールビーカーをテトラフェニルほう酸塩洗浄溶液 5 mL で 5 回洗浄して沈殿を全てもろつぼ形ガラスろ過器中に移し、更に水 2 mL で 2 回洗浄する。
- h) 沈殿をろつぼ形ガラスろ過器とともに乾燥器に入れ、120 °C±2 °C で 1 時間加熱する。
- i) 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。
- j) 放冷後、ろつぼ形ガラスろ過器をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。
- k) 次の式によって分析試料中の加里全量(T-K₂O)を算出する。

分析試料中の加里全量(T-K₂O) (% (質量分率))

$$= A \times 0.1314 \times (V_1/V_2) / W \times 100$$

A: 沈殿の質量(g)

V₁: (4.1)g)における試料溶液の定容量(mL)

V₂: (4.2) a)における試料溶液の分取量(mL)

W: 分析試料の質量(g)

注(3) テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿生成には、K₂O 10 mg につきテトラフェニルほう酸塩溶液約 3 mL

を必要とする。

備考 2. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、加里全量(T-K₂O)として 25 % (質量分率)～30 % (質量分率)及び 10 % (質量分率)～20 % (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 99.5 %～100.8 %及び 99.5 %～100.6 %であった。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.3 % (質量分率)程度である。

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.122~128, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 八木啓二, 矢野愛子, 添田英雄：加里試験法の性能調査 ―テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法―, 肥料研究報告, 5, 201~211 (2012)

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

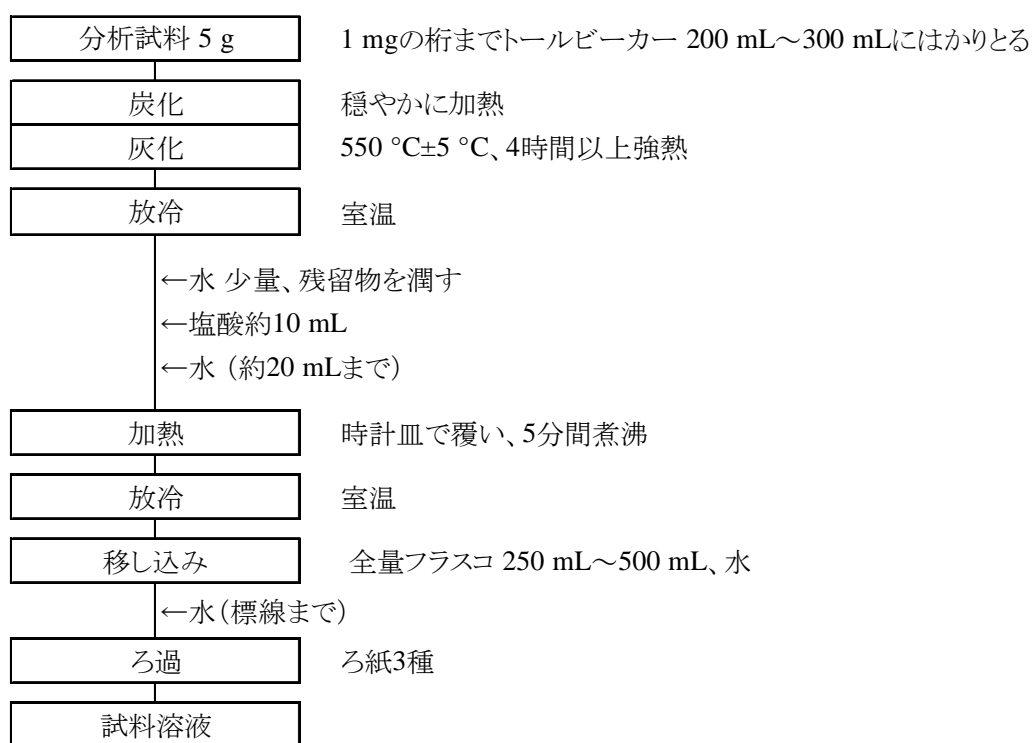


図1 肥料中の加里全量試験法フローシート (抽出操作)

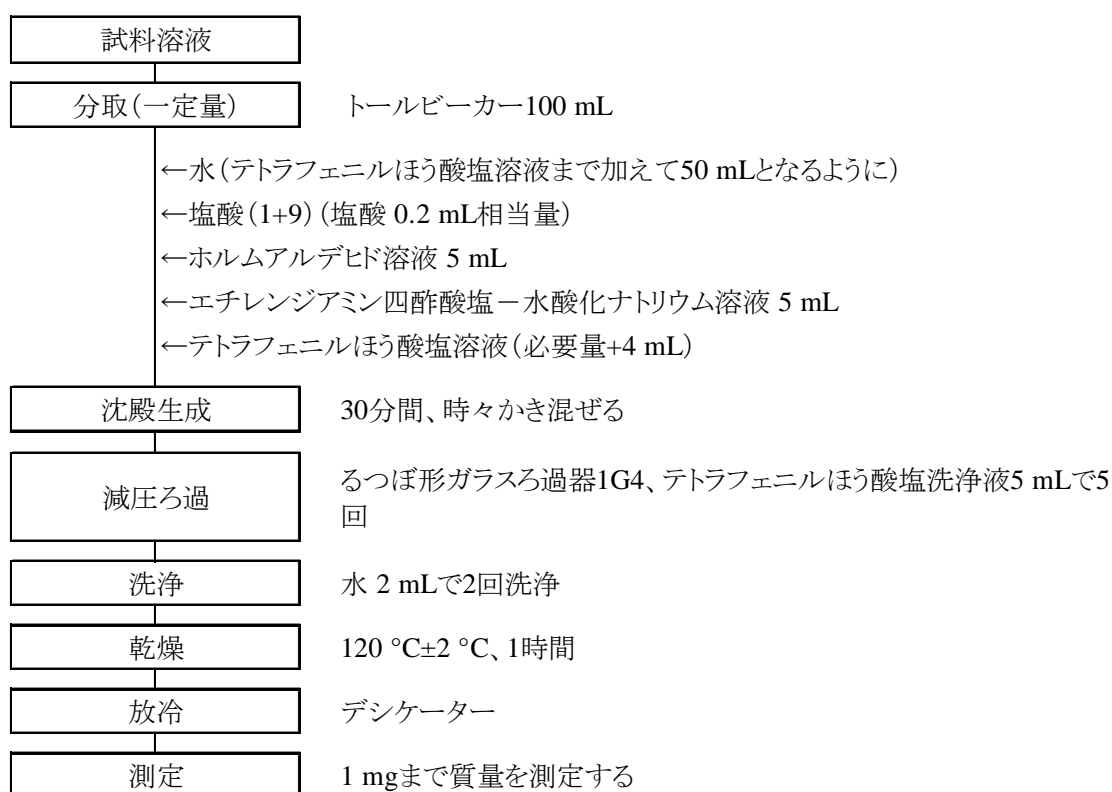


図2 肥料中の加里全量試験法フローシート (測定操作)

4.3.2 く溶性加里

4.3.2.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法

(1) 概要

この試験法はけい酸加里肥料等を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.3.2.a-2018 又は C-K.a-2 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、干渉抑制剤溶液を加えた後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、カリウムによる原子吸光を波長 766.5 nm 又は 769.9 nm で測定してくえん酸可溶性加里(く溶性加里(C-K₂O))を定量する。又は、フレームにおいて生じる波長 766.5 nm 又は 769.9 nm の輝線の強度を測定し、分析試料中のく溶性加里(C-K₂O)を定量する。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) くえん酸溶液⁽¹⁾: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- c) 干渉抑制剤溶液⁽¹⁾: JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウム 12.5 g をビーカー 2000 mL にはかりとり、少量の水を加え、塩酸 105 mL を徐々に加え、少時加熱する。放冷後、水を加えて 1000 mL とする。
- d) カリウム標準液(K₂O 1 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 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。
- e) 検量線用カリウム標準液(K₂O 5 µg/mL～50 µg/mL)⁽¹⁾: カリウム標準液(K₂O 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、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え⁽²⁾、標線まで水を加える。
- f) 検量線用空試験液⁽¹⁾: 干渉抑制剤溶液約 50 mL を全量フラスコ 500 mL にとり⁽²⁾、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

備考 1. (2)のカリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カリウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用カリウム標準液の濃度(K)又は(4.2)で得られた測定値(K)に換算係数(1.2046)を乗じて分析試料中のく溶性加里(C-K₂O)を算出する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 抽出機器: 次の恒温回転振り混ぜ機又は振とう恒温水槽。
 - aa) 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。
 - ab) 振とう恒温水槽: 30 °C±1 °C に調節でき、振とうラック等を用いて全量フラスコ 250 mL を水面に対して垂直に入れた状態で 160 往復/分、振幅 25 mm～40 mm で水平往復振とうさせられるもの。
- b) 分析機器: 次の原子吸光分析装置又はフレーム光度計。
 - ba) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置。
 - 1) 光源部: カリウム中空陰極ランプ
 - 2) ガス: フレーム加熱用ガス

- ① 燃料ガス：アセチレン
- ② 助燃ガス：粉じん及び水分を十分に除去した空気

bb) フレーム光度計：

1) ガス： フレーム加熱用ガス

- ① 燃料ガス：アセチレン
- ② 助燃ガス：粉じん及び水分を十分に除去した空気

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 恒温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、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⁽³⁾、30~40 回転/分 (30 °C±1 °C) で 1 時間振り混ぜる。
- c) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

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

備考 2. (4.1.1)の操作は、4.2.3.a の(4.1.1)と同様の操作である。

(4.1.2) 振とう恒温水槽を用いる場合

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ⁽⁴⁾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⁽³⁾、160 往復/分、振幅 25 mm~40 mm (30 °C±1 °C) で 1 時間振り混ぜる。
- c) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(4) 振とう状態を安定させるため、平らな底の全量フラスコ 250 mL を用いること。

備考 3. (4.1.2)の操作は、4.2.3.a の(4.1.2)と同様の操作である。

備考 4. 分析試料が全量フラスコ 250 mL の底部に固結していると測定値に影響するおそれがあることから、(4.1.1)b)及び(4.1.2)b)の操作後の不溶解物の状態を確認する。

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

- a) **原子吸光分析装置又はフレーム光度計の測定条件** 原子吸光分析装置又はフレーム光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：766.5 nm 又は 769.9 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液をフレーム中に噴霧し、波長 766.5 nm 又は 769.9 nm の指示値を読み取る。

2) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液のカリウム濃度と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(K_2O として0.5 mg~5 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⁽²⁾、標線まで水を加える。
- 3) b) 1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からカリウム量を求め、分析試料中のく溶性加里(C- K_2O)を算出する。

備考 5 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、く溶性加里(C- K_2O)として 10 % (質量分率)~20 % (質量分率)及び 1 % (質量分率)~5 % (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.2 %~101.7 %及び 100.4 %~101.8 %であった。

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 0.05 % (質量分率)及び液状肥料で 0.06 % (質量分率)程度である。

表1 く溶性加里試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

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⁾ (%)
副産複合肥料	10	37.98	0.77	2.0	1.00	2.6
けい酸加里肥料	10	20.32	0.12	0.6	0.32	1.6
化成肥料A	10	10.59	0.16	1.5	0.28	2.6
化成肥料B	10	4.79	0.02	0.4	0.12	2.5
家庭園芸用複合肥料	9	1.95	0.01	0.6	0.03	1.7

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) 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.136~138，養賢堂，東京（1988）
- 2) 木村康晴，顯谷久典：加里試験法の性能調査 —原子吸光光度法—，肥料研究報告，**5**，190~200（2012）
- 3) 杉村 靖：汎用的な機器を用いた肥料中のく溶性主成分の抽出方法，肥料研究報告，**11**，1~13（2018）

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

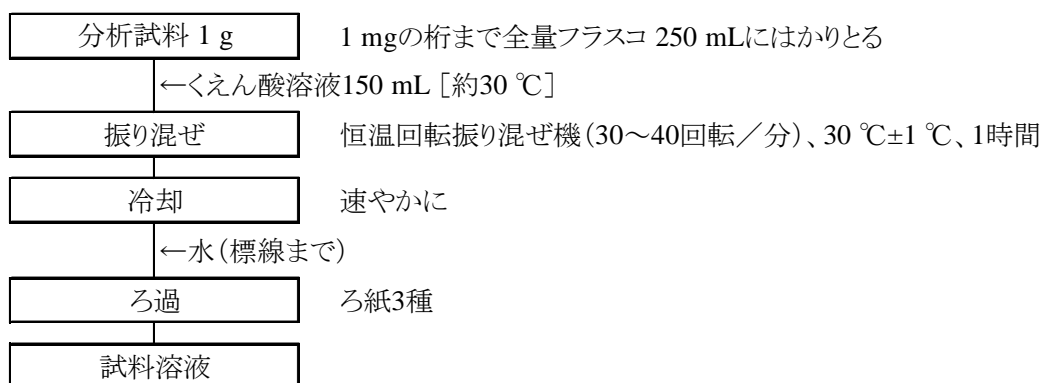


図1-1 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(抽出操作4.1.1)

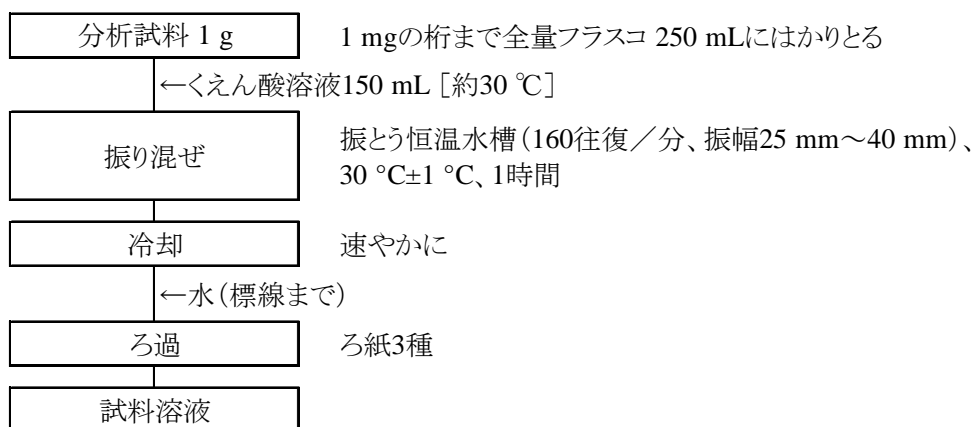


図1-2 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(抽出操作4.1.2)

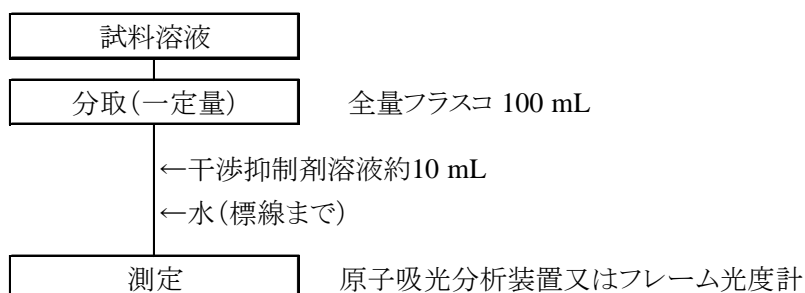


図2 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(測定操作)

4.3.2.b テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法

(1) 概要

この試験法はけい酸加里肥料等を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.3.2.b-2017 又は C-K.b-1 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、共存するアンモニウム及びその他の塩類をホルムアルデヒド及びエチレンジアミン四酢酸塩でマスキングし、くえん酸可溶性加里(く溶性加里(C-K₂O))とテトラフェニルほう酸と反応して生ずるテトラフェニルほう酸カリウムの質量を測定し、分析試料中のく溶性加里(C-K₂O)を求める。なお、この試験法の性能は備考 3 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) くえん酸溶液⁽¹⁾: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- b) ホルムアルデヒド液: JIS K 8872 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) 水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)⁽¹⁾: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 200 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- d) 塩化アルミニウム溶液⁽¹⁾: JIS K 8114 に規定する塩化アルミニウム(Ⅲ)六水和物 12 g を水に溶かして 100 mL とする。
- e) テトラフェニルほう酸塩溶液⁽¹⁾: JIS K 9521 に規定するテトラフェニルほう酸ナトリウム 6.1 g を全量フラスコ 250 mL にとり、水約 200 mL を加えて溶かし、塩化アルミニウム溶液 10 mL を加える。メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)を指示薬として加え、水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)で溶液の色が黄色になるまで中和した後、標線まで水を加える。ろ紙 3 種でろ過し、ろ液の全量に水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)0.5 mL を加える。使用時にろ紙 3 種でろ過する。
- f) テトラフェニルほう酸塩洗浄溶液⁽¹⁾: テトラフェニルほう酸塩溶液 40 mL を水で希釈して 1000 mL とする。
- g) エチレンジアミン四酢酸塩-水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾: JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 10 g 及び JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 8 g を水適量に溶かし、放冷後不純物として混在するカリウム量に応じて、テトラフェニルほう酸塩溶液 6 mL~10 mL をかき混ぜながら加え、水を加えて 100 mL とする。ときどき混合しながら約 30 分間放置した後、ろ紙 3 種でろ過する。
- h) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL): JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 恒温回転振り混ぜ機: 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) 乾燥器: 120 °C±2 °C に調節できるもの。
- c) るつぼ形ガラスろ過器: JIS R 3503 に規定するるつぼ形ガラスろ過器 1G4。予め 120 °C±2 °C の乾燥器で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、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⁽²⁾、30~40 回転/分 (30 °C±1 °C) で 1 時間振り混ぜる。
- c) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

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

備考 1. (4.1)の操作は、4.2.3.a の(4.1.1)と同様の操作である。

備考 2. 分析試料が全量フラスコ 250 mL の底部に固結していると測定値に影響するおそれがあることから、(4.1)b)の操作後の不溶解物の状態を確認する。

(4.2) **測定** 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液 20 mL をトールビーカー 100 mL にとる。
- b) 水を d)の操作が終わった時点での容量が 50 mL になるように加える。
- c) ホルムアルデヒド溶液 5 mL を加え、次にエチレンジアミン四酢酸塩一水酸化ナトリウム溶液 5 mL を加える。
- d) テトラフェニルほう酸塩溶液の必要量⁽²⁾を每秒 1~2 滴ずつかき混ぜながら加え、更に同溶液 4 mL を同様に加える。
- e) 時々かき混ぜながら約 30 分間放置し、テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿を生成させる。
- f) 上澄み液をろつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、容器をテトラフェニルほう酸塩洗浄溶液 5 mL で 5 回洗浄して沈殿を全てもろ過器に移し、更に水 2 mL で 2 回洗浄する。
- g) 沈殿をろ過器とともに乾燥器に入れ、120 °C±2 °C で 1 時間加熱する。
- h) 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。
- i) 放冷後、ろ過器をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。
- j) 次の式によって分析試料中のく溶性加里(C-K₂O)を算出する。

分析試料中のく溶性加里(C-K₂O) (% (質量分率))

$$= A \times 0.1314 \times (V_1/V_2) / W \times 100$$

A: 沈殿の質量(g)

V₁: (4.1)c)における試料溶液の定容量(mL)

V₂: (4.2)a)における試料溶液の分取量(mL)

W: 分析試料の質量(g)

注(2) テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿生成には、K₂O 10 mg につきテトラフェニルほう酸塩溶液約 3 mL を必要とする。

備考 3. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、く溶性加里(C-K₂O)として 25 % (質量分率)~30 % (質量分率)及び 10 % (質量分率)~20 % (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 98.6 %~100.6 %及び 100.6 %~100.7 %であった。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で0.6% (質量分率) 程度である。

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.122~128, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 八木啓二, 矢野愛子, 添田英雄: 加里試験法の性能調査 - テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法 -, 肥料研究報告, 5, 201~211 (2012)

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

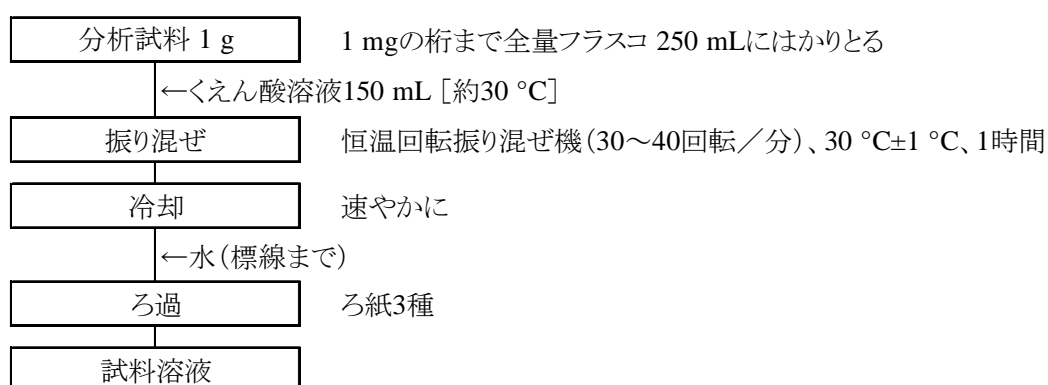


図1 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(抽出操作)

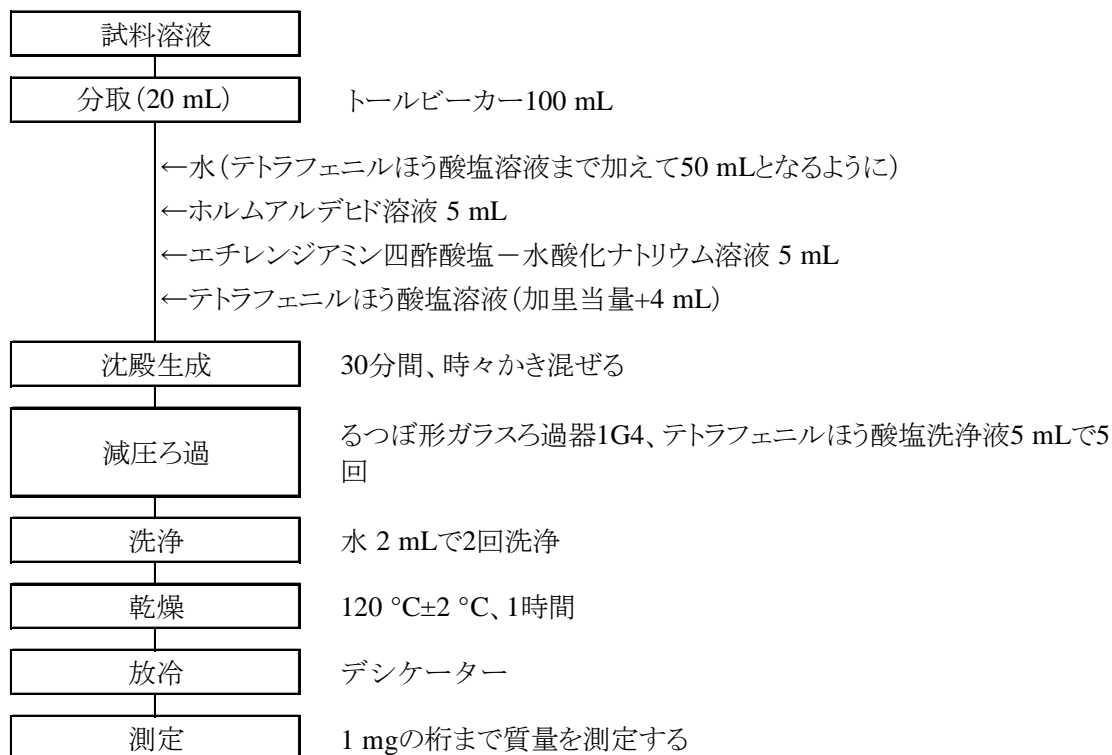


図2 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(測定操作)

4.3.2.c テトラフェニルほう酸ナトリウム容量法

(1) 概要

この試験法はけい酸加里肥料等を含み有機物を含まない肥料に適用する。この試験法の分類はType Eであり、その記号は4.3.2.c-2017 又は C-K.c-1 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、共存するアンモニウムその他塩類をホルムアルデヒドでマスキングし、カリウムイオンとテトラフェニルほう酸とを反応させる。沈殿滴定によって消費されなかったテトラフェニルほう酸を測定し、分析試料中のく溶性性加里(C-K₂O)を求める。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **くえん酸溶液**⁽¹⁾: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- b) **ホルムアルデヒド液**: JIS K 8872 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) **水酸化ナトリウム溶液(120 g/L)**⁽¹⁾: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 30 g を水に溶かして 250 mL とする。
- d) **テトラフェニルほう酸塩溶液**⁽¹⁾: JIS K 9521 に規定するテトラフェニルほう酸ナトリウム 12.2 g を全量フラスコ 1000 mL にとり、水約 800 mL を加えて溶かし、ろ液の全量に水酸化ナトリウム溶液(120 g/L)約 3 mL を加え、更に標線まで水を加える。使用時にろ紙 3 種でろ過する。
- e) **塩化ベンザルコニウム溶液(3.3 g/500 mL)**⁽¹⁾: 塩化ベンザルコニウム 3.3 g を水 500 mL に溶かす。
- f) **メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- g) **チタンエロー溶液(0.04 g/100 mL)**: 使用時にチタンエロー 0.04 g を水 100 mL に溶かす。
- h) **カリウム標準液(K₂O 2 mg/mL)**⁽¹⁾: JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、3.166 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(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。

(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⁽²⁾、30~40 回転/分(30 °C±1 °C) で 1 時間振り混ぜる。
- c) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

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

備考 1. (4.1)の操作は、4.2.3.a の(4.1.1)と同様の操作である。

備考 2. 分析試料が全量フラスコ 250 mL の底部に固結していると測定値に影響するおそれがあることから、(4.1)b)の操作後の不溶解物の状態を確認する。

(4.2) **沈殿生成** 沈殿生成は、次のとおり行う。

- a) 抽出液 5 mL～15 mL(K_2O として 30 mg 相当量以下)を全量フラスコ 100 mL にとる。
- b) 水を加えて液量を約 30 mL とする。
- c) ホルムアルデヒド液約 5 mL を加え、水酸化ナトリウム溶液(120 g/L) 5 mL を加える。
- d) テトラフェニルほう酸塩溶液 25 mL を毎秒 1～2 滴ずつ振り混ぜながら加える。
- e) 標線まで水を加えた後、約 10 分間放置する。
- f) ろ紙 3 種でろ過して試料溶液とする。

(4.3) **測定** 測定は、次のとおり行う。

a) 検量線の作成

- 1) カリウム標準液(K_2O 2 mg/mL) 1 mL～15 mL を段階的に全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) (4.2)b)～f)と同様の操作を行って K_2O 2 mg/100 mL～30 mg/100 mL の検量線用カリウム標準液とする。
- 3) 別の全量フラスコ 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) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液 40 mL をそれぞれ三角フラスコ 100 mL にとる。
- 5) チタンエロー溶液数滴を加える。
- 6) 塩化ベンザルコニウム溶液(3.3 g/500 mL)で薄い紅色となるまで滴定する⁽²⁾。
- 7) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液のカリウム濃度と滴定に要した塩化ベンザルコニウム溶液(3.3 g/500 mL)の容量との検量線を作成する。

b) 試料の測定

- 1) (4.2)f)の試料溶液 40 mL を三角フラスコ 100 mL にとる。
- 2) a)5)～6)と同様に操作を行って滴定に要した塩化ベンザルコニウム溶液(3.3 g/500 mL)の容量を求める。
- 3) 検量線からカリウム量を求め、分析試料中の可溶性加里(C- K_2O)を算出する。

注(2) 液温が 20 °C 以下では反応が進まないことがあるので、溶液を 30 °C 程度に加温するとよい。

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.128～132，養賢堂，東京（1988）

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

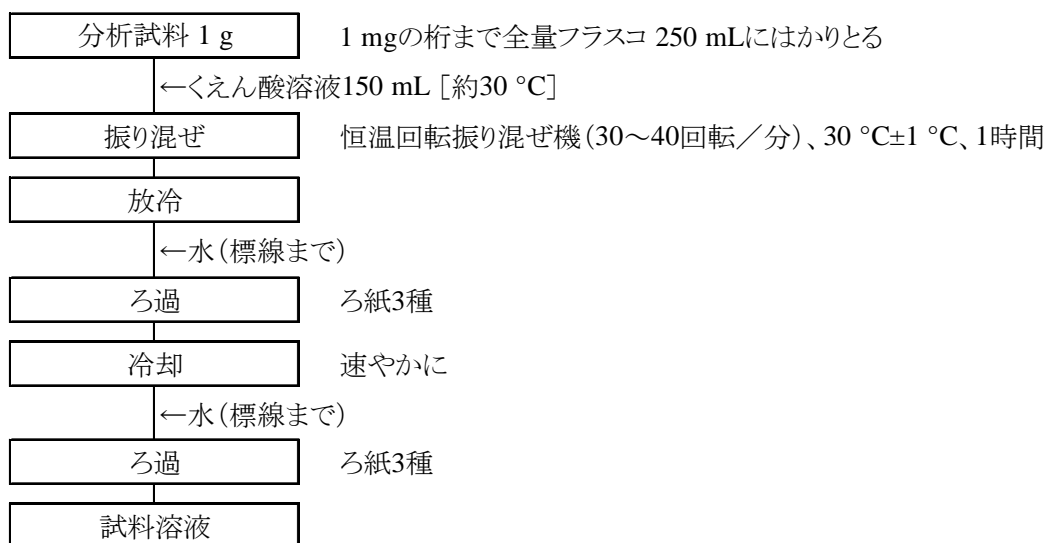


図1 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(抽出操作)

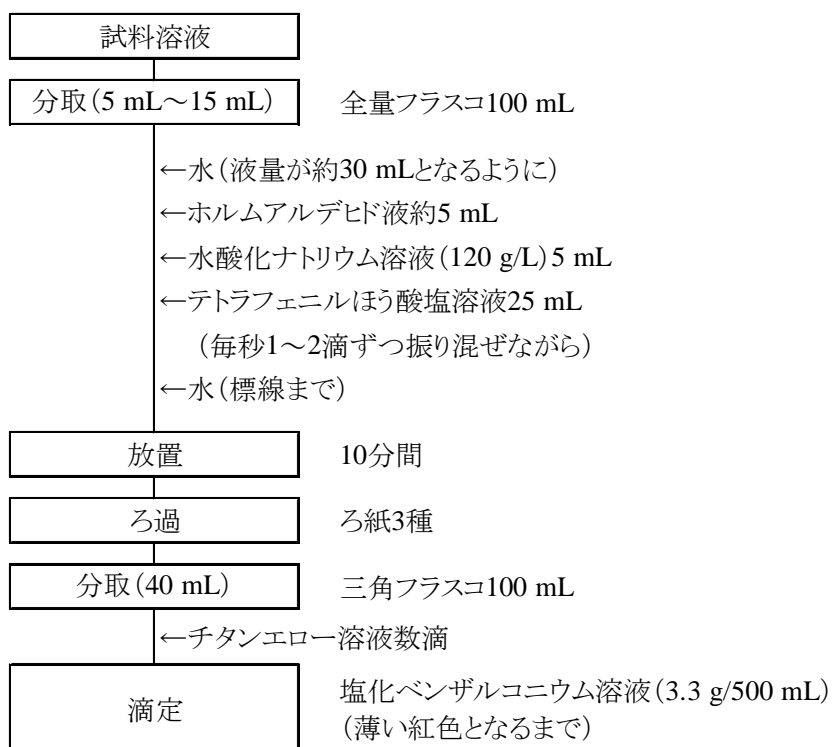


図2 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(測定操作)

4.3.2.d ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.3.2.d-2018 又は C-K.d-1 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、ICP 発光分光分析装置 (ICP-OES) に導入し、カリウムを波長 766.491 nm で測定して分析試料中のくえん酸可溶性加里(く溶性加里 (C-K₂O)) 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) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) くえん酸溶液⁽¹⁾: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- d) カリウム標準液(K₂O 1 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 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。
- e) 検量線用カリウム標準液(K₂O 20 µg/mL～0.16 mg/mL)⁽¹⁾: カリウム標準液(K₂O 1 mg/mL) の 2 mL～16 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、塩酸(1+5) 25 mL を加え、標線まで水を加える。
- f) 検量線用カリウム標準液(K₂O 2 µg/mL～20 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用カリウム標準液(K₂O 0.1 mg/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) の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2) のカリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 1 mg/mL 又は 10 mg/mL) を用いて検量線用カリウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用カリウム標準液の濃度(K) 又は(4.2) で得られた測定値(K) に換算係数(1.2046) を乗じて分析試料中のく溶性加里(C-K₂O) 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が、カリウムは軸方向観測方式では干渉が著しいため採用しない。

(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: 次の恒温回転振り混ぜ機又は振とう恒温水槽。
 - ba) 恒温回転振り混ぜ機: 全量フラスコ 250 mL を 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内で 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
 - bb) 振とう恒温水槽: 30 °C±1 °C に調節でき、振とうラック等を用いて全量フラスコ 250 mL を水面に対して垂直に入れた状態で 160 往復/分、振幅 25 mm～40 mm で水平往復振とうさせられるもの。

(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、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⁽²⁾、30~40 回転/分 (30 °C±1 °C) で 1 時間振り混ぜる。
- c) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(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) の操作は、4.2.3.a の(4.1.1)と同様の操作である。

(4.1.2) **振とう恒温水槽を用いる場合**

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ⁽³⁾ 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⁽²⁾、160 往復/分、振幅 25 mm~40 mm (30 °C±1 °C) で 1 時間振り混ぜる。
- c) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(3) 振とう状態を安定させるため、平らな底の全量フラスコ 250 mL を用いること。

備考 3. (4.1.2) の操作は、4.2.3.a の(4.1.2)と同様の操作である。

備考 4. 分析試料が全量フラスコ 250 mL の底部に固結していると測定値に影響するおそれがあることから、(4.1.1)b) 及び(4.1.2)b) の操作後の不溶解物の状態を確認する。

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

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

分析線波長: 766.491 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、波長 766.491 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液のカリウム濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液の一定量(K₂O として 0.2 mg~16 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) 検量線からカリウム量を求め、分析試料中のく溶性加里(C-K₂O)を算出する。

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、4.2.3.d の**備考 7**を参照のこと。

と。

備考6. 真度の評価のため、化成肥料(9点)、混合堆肥複合肥料(2点)、指定配合肥料(1点)、配合肥料(4点)、及び副産複合肥料(1点)を用いてICP発光分光分析法の測定値(y_i : 3.57% (質量分率)~34.24% (質量分率))及びフレイム原子吸光法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.0058 + 1.0027x$ であり、その相関係数(r)は0.999であった。また、調製試料を用いて添加回収試験を実施した結果、0.329% (質量分率)~63.18% (質量分率)の添加レベルでの平均回収率は98.0%~100.3%であった。

精度の評価のため、化成肥料及び配合肥料を用い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0.09% (質量分率)程度である。

表1 <溶性加里の日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	日数(T) ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
化成肥料	7	16.17	0.13	0.8	0.15	1.0
配合肥料	7	4.42	0.04	1.0	0.04	1.6

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

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

(5) <溶性加里試験法フローシート 肥料中のく溶性加里試験法のフローシートを次に示す。

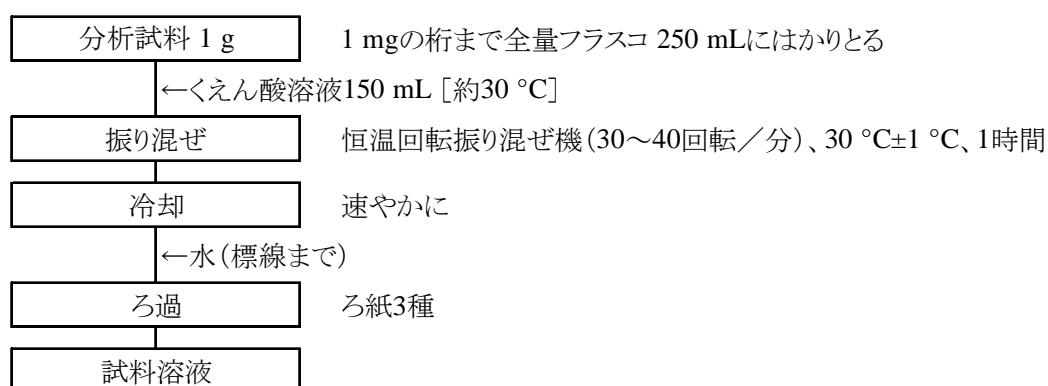


図1-1 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(抽出操作4.1.1)

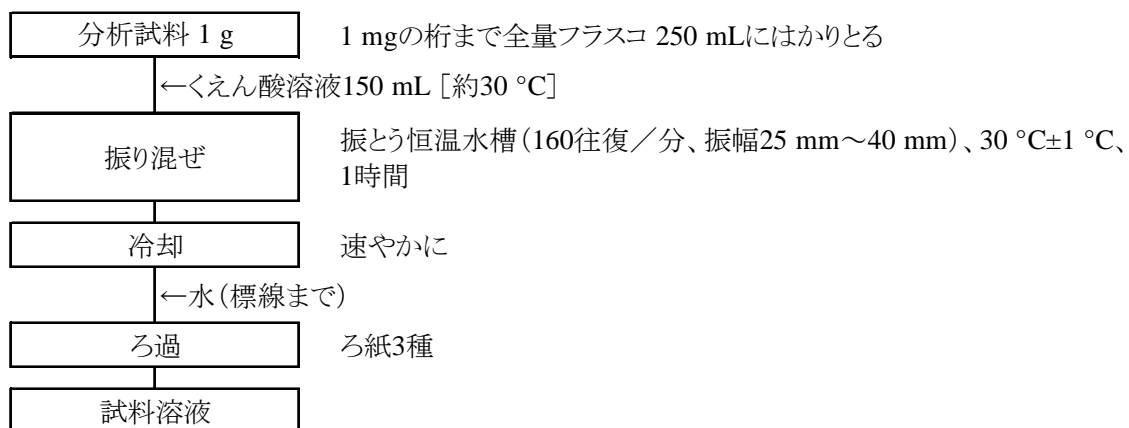


図1-2 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(抽出操作4.1.2)

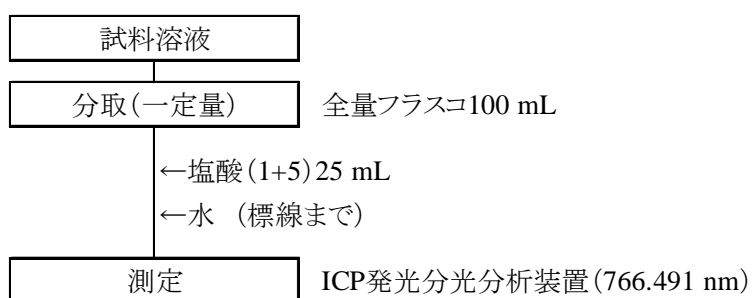


図2 肥料中のく溶性加里試験法フローシート(測定操作)

4.3.3 水溶性加里

4.3.3.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法

(1) 概要

この試験法はカリウム塩類を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.3.3.a-2017 又は W-K.a-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、干渉抑制剤溶液を加えた後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、カリウムによる原子吸光を波長 766.5 nm 又は 769.9 nm で測定して水溶性加里(W-K₂O)を定量する。又は、フレームにおいて生じる波長 766.5 nm 又は 769.9 nm の輝線の強度を測定し、分析試料中の水溶性加里(W-K₂O)を定量する。なお、この試験法の性能は備考 8 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) 干渉抑制剤溶液: JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウム 12.5 g をビーカー 2000 mL にはかりとり、少量の水を加え、塩酸 105 mL を徐々に加え、少時加熱する。冷却した後、水を加えて 1000 mL とする。
- c) カリウム標準液(K₂O 1 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 g をひょう量皿にはかりとり、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) 検量線用カリウム標準液(K₂O 5 µg/mL～50 µg/mL)⁽¹⁾: カリウム標準液(K₂O 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、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え⁽²⁾、標線まで水を加える。
- e) 検量線用空試験液⁽¹⁾: 干渉抑制剤溶液約 50 mL を全量フラスコ 500 mL にとり⁽²⁾、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

備考 1. (2)のカリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カリウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用カリウム標準液の濃度(K)又は(4.2)で得られた測定値(K)に換算係数(1.2046)を乗じて分析試料中の水溶性加里(W-K₂O)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) 分析機器: 次の原子吸光分析装置又はフレーム光度計。
 - ba) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置。
 - 1) 光源部: カリウム中空陰極ランプ
 - 2) ガス: フレーム加熱用ガス
 - ① 燃料ガス: アセチレン
 - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気

bb) フレーム光度計:**1) ガス:** フレーム加熱用ガス

- ① 燃料ガス: アセチレン
- ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気

c) ホットプレート: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。**(4) 試験操作****(4.1) 抽出** 抽出は、次のとおり行う。**(4.1.1) カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含む複合肥料**

- a) 分析試料 2.5 g 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、ホットプレートで加熱して約 15 分間煮沸する。
- c) 速やかに冷却した後、水で全量フラスコ 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。

備考 2. a) 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. (4.1.1) の操作は、4.3.3.b の (4.1.1)、4.3.3.c の (4.1.1)、4.8.2.a の (4.1.1) 及び 4.8.2.a の (4.1.2) と同様の操作である。

(4.1.2) 硫酸加里苦土を含まない複合肥料**(4.1.2.1) 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 4. (4.1.2.1) a) の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 5. (4.1.2.1) の操作は、4.2.4.a の (4.1.1.1) と同様の操作である。

(4.1.2.2) 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 6. (4.1.2.2) の操作は、4.2.4.a の (4.1.1.2) と同様の操作である。

(4.1.3) 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 7. (4.1.3) 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又はフレーム光度計の操作方法による。

a) 原子吸光分析装置又はフレーム光度計の測定条件 原子吸光分析装置又はフレーム光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析線波長：766.5 nm 又は 769.9 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液をフレーム中に噴霧し、波長 766.5 nm 又は 769.9 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液のカリウム濃度と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量 (K_2O として 0.5 mg～5 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⁽²⁾、標線まで水を加える。
- 3) **b) 1)**と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からカリウム量を求め、分析試料中の水溶性加里 ($W-K_2O$) を算出する。

備考 8. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、水溶性加里 ($W-K_2O$) として 10 % (質量分率)～20 % (質量分率) 及び 1 % (質量分率)～5 % (質量分率) の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 97.9 %～100.2 % 及び 97.3 %～100.6 % であった。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 : 2.69 % (質量分率)～26.64 % (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 $y=0.022+1.001x$ であり、その相関係数 (r) は 1.000 であった。液状肥料の抽出の真度の評価のため、肥料(12 点)を用いて垂直往復振とう機による抽出の測定値 (y_i : 2.69 % (質量分率)～26.64 % (質量分率)) 及び回転振り混ぜ機による抽出の測定値 (x_i) を比較した結果、回帰式は $y=0.022+1.001x$ であり、その相関係数 (r) は 1.000 であった。

精度の評価のため、化成肥料、指定配合肥料及び液状複合肥料(2 点)を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1-1 及び表 1-2 に示す。試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。また、肥料認証標準物質値付けのための共同試験成績について 3 段枝分かれ分散分析を用いて解析し、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 3 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.04 % (質量分率) 及び液状肥料で 0.007 % (質量分率) 程度である。

表1-1 水溶性加里の日を変えての反復試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	反復試験	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	日数(T) ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
化成肥料	7	19.67	0.09	0.5	0.15	0.7
指定配合肥料	7	6.50	0.07	1.1	0.07	1.1

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

表1-2 水溶性加里の日を変えての反復試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	反復試験	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	日数(T) ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
液状複合肥料1	7	9.96	0.02	0.2	0.07	0.7
液状複合肥料2	7	2.44	0.01	0.4	0.02	0.8

脚注は表1-1参照

表2-1 水溶性加里試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果
(カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含む複合肥料)

試料名	試験	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	s_R ⁶⁾	RSD_R ⁷⁾
	室数 ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
硫酸加里	10	51.19	0.24	0.5	0.63	1.2
副産複合肥料	10	36.22	0.20	0.6	0.57	1.6
硫酸加里苦土	10	22.37	0.27	1.2	0.54	2.4
化成肥料1	10	3.47	0.01	0.4	0.05	1.4
家庭園芸用複合肥料1	10	1.73	0.02	1.1	0.03	1.8

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) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

表2-2 水溶性加里試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果
(硫酸加里苦土を含まない複合肥料)

化成肥料1	11	48.43	0.26	0.5	0.34	0.7
重過りん酸石灰	11	36.21	0.29	0.8	0.47	1.3
化成肥料2	11	12.67	0.14	1.1	0.25	2.0
化成肥料3	10	2.82	0.02	0.6	0.05	1.7
化成肥料4	11	0.91	0.01	1.4	0.07	7.2

脚注は表2-1参照

表3 肥料認証標準物質の水溶性加里の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準 物質の名称	試験室 数(p) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	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	13.59	0.08	0.6	0.09	0.6	0.16	1.2
FAMIC-A-13	10	13.07	0.08	0.6	0.11	0.8	0.16	1.2
FAMIC-B-10	9	8.85	0.04	0.4	0.07	0.7	0.12	1.4
FAMIC-B-14	14	8.32	0.03	0.4	0.07	0.8	0.13	1.6

- 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) 質量分率
 4) 併行標準偏差
 5) 併行相対標準偏差
 6) 中間標準偏差
 7) 中間相対標準偏差
 8) 室間再現標準偏差
 9) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.136~138，養賢堂，東京（1988）
 - 2) 木村康晴，顯谷久典：加里試験法の性能調査－原子吸光光度法－，肥料研究報告，**5**，190~200（2012）
 - 3) 川口伸司：液状肥料中の水溶性成分の簡易抽出方法，肥料研究報告，**9**，10~20（2016）
 - 4) 川口伸司：汎用的な機器を用いた固形肥料中の水溶性主成分の抽出方法，肥料研究報告，**10**，1~8（2017）
- (5) **水溶性加里試験法フローシート** 肥料中の水溶性加里試験法のフローシートを次に示す。

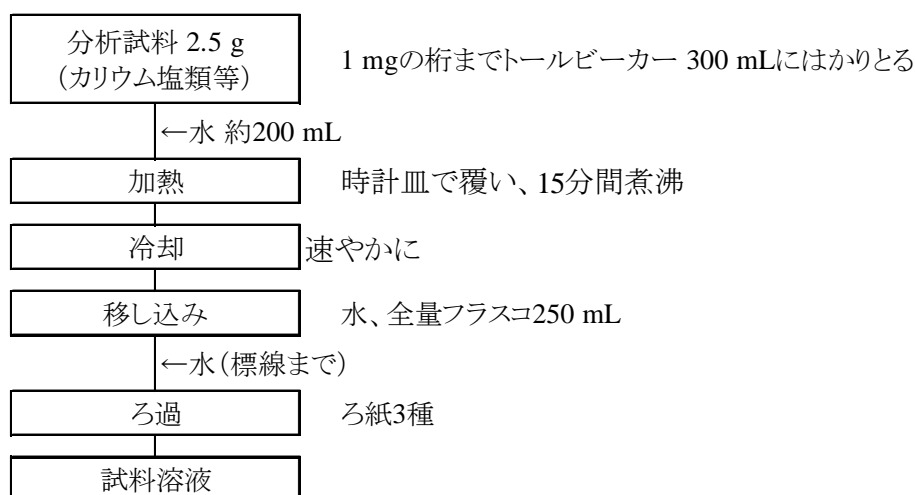


図1-1 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

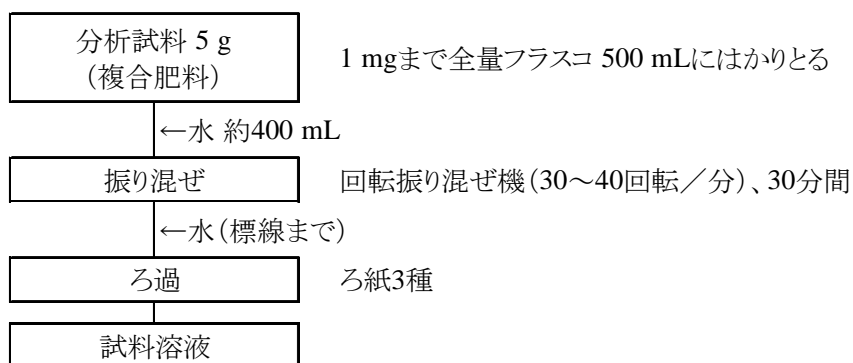


図1-2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(抽出操作(4.1.2.1))

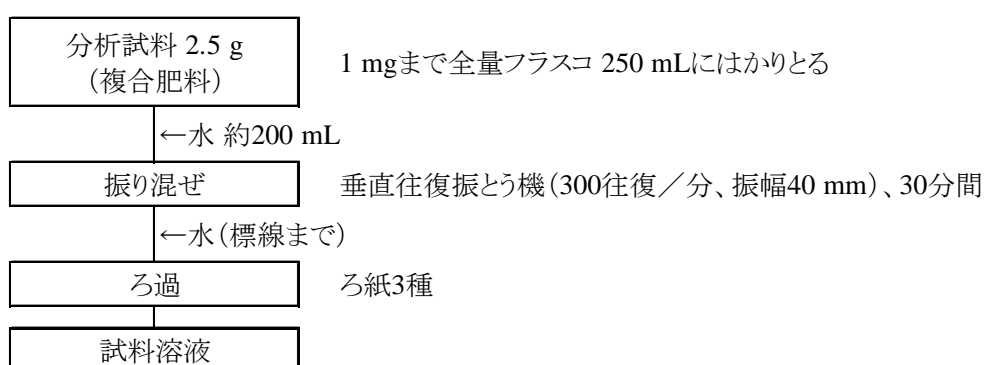


図1-3 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(抽出操作(4.1.2.2))

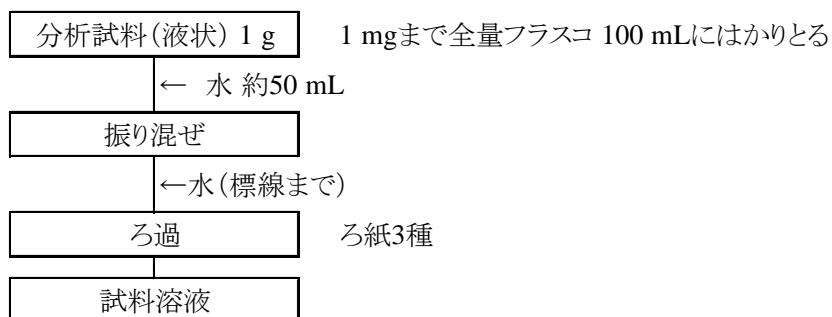


図1-4 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(抽出操作(4.1.3))

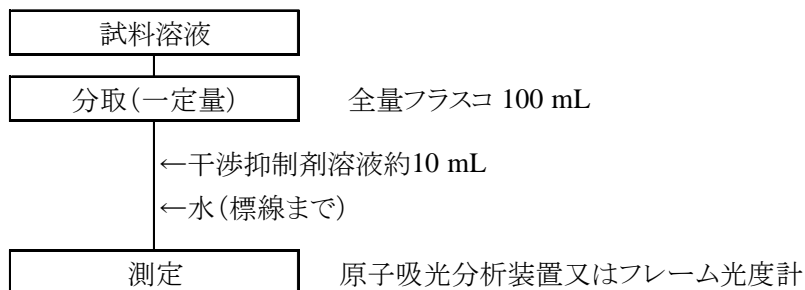


図2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(測定操作)

4.3.3.b テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法

(1) 概要

この試験法はカリウム塩類を含む肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.3.3.b-2017 又は W-K.b-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、共存するアンモニウムその他塩類をホルムアルデヒド及びエチレンジアミン四酢酸塩でマスキングし、テトラフェニルほう酸と反応して生ずるテトラフェニルほう酸カリウムの質量を測定し、分析試料中の水溶性加里(W-K₂O)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) **ホルムアルデヒド液**: JIS K 8872 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) **水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)⁽¹⁾**: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 200 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- d) **塩化アルミニウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8114 に規定する塩化アルミニウム(Ⅲ)六水和物 12 g を水に溶かして 100 mL とする。
- e) **テトラフェニルほう酸塩溶液⁽¹⁾**: JIS K 9521 に規定するテトラフェニルほう酸ナトリウム 6.1 g を全量フラスコ 250 mL にとり、水約 200 mL を加えて溶かし、塩化アルミニウム溶液 10 mL を加える。メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)を指示薬として加え、水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)で溶液の色が黄色になるまで中和した後、標線まで水を加える。ろ紙 3 種でろ過し、ろ液の全量に水酸化ナトリウム溶液(200 g/L)0.5 mL を加える。使用時にろ紙 3 種でろ過する。
- f) **テトラフェニルほう酸塩洗浄溶液⁽¹⁾**: テトラフェニルほう酸塩溶液 40 mL を水で希釈して 1000 mL とする。
- g) **エチレンジアミン四酢酸塩-水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 10 g 及び JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 8 g を水適量に溶かし、放冷後不純物として混在するカリウム量に応じて、テトラフェニルほう酸塩溶液 6 mL~10 mL をかき混ぜながら加え、水を加えて 100 mL とする。ときどき混合しながら約 30 分間放置した後、ろ紙 3 種でろ過する。
- h) **メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **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) **乾燥器**: 120 °C±2 °C に調節できるもの。
- c) **るつぼ形ガラスろ過器**: JIS R 3503 に規定するるつぼ形ガラスろ過器 1G4。予め 120 °C±2 °C の乾燥器で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。
- d) **ホットプレート**: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含む複合肥料

- a) 分析試料 2.5 g 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) 速やかに冷却した後、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。

備考 1. a) 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 2. (4.1.1) の操作は、4.3.3.a の(4.1.1)と同様の操作である。

(4.1.2) 硫酸加里苦土を含まない複合肥料

- 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 3. a) の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 4. (4.1.2) の操作は、4.2.4.a の(4.1.1.1)と同様の操作である。

(4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量 (K_2O として 15 mg～30 mg 相当量) をトールビーカー 100 mL にとる。
- b) 水を e) の操作が終わった時点での容量が 50 mL になるように加える。
- c) 塩酸(1+9) 2 mL を加える。
- d) ホルムアルデヒド液 5 mL を加え、次にエチレンジアミン四酢酸塩一水酸化ナトリウム溶液 5 mL を加える。
- e) テトラフェニルほう酸塩溶液の必要量⁽²⁾を毎秒 1～2 滴ずつかき混ぜながら加え、更に同溶液 4 mL を同様に加える。
- f) 時々かき混ぜながら約 30 分間放置し、テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿を生成させる。
- g) 上澄み液をるつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、容器をテトラフェニルほう酸塩洗浄溶液 5 mL で 5 回洗浄して沈殿を全てろ過器中に移し、更に水 2 mL で 2 回洗浄する。
- h) 沈殿をろ過器ともに 120 °C±2 °C に調節した乾燥器に入れ、1 時間加熱する。
- i) 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。
- j) 放冷後、共栓はかり瓶をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。
- k) 次の式によって分析試料中の水溶性加里 ($W-K_2O$) を算出する。

分析試料中の水溶性加里 ($W-K_2O$) (% (質量分率))

$$= A \times 0.1314 \times (V_1/V_2) / W \times 100$$

A: 沈殿の質量 (g)

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

V_2 : (4.2) a)における試料溶液の分取量(mL)

W : 分析試料の質量(g)

注(2) テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿生成には、 K_2O 10 mg につきテトラフェニルほう酸塩溶液約 3 mL を必要とする。

備考 5. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、水溶性加里(W- K_2O)として 30 % (質量分率)～50 % (質量分率)及び 10 % (質量分率)～20 % (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.2 %～100.8 %及び 99.3 %～102.2 %であった。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.7 % (質量分率)程度である。

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.122~128，養賢堂，東京（1988）
- 2) 八木啓二，矢野愛子，添田英雄：加里試験法の性能調査 —テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法—，肥料研究報告，5，201~211（2012）

(5) **水溶性加里試験法フローシート** 肥料中の水溶性加里試験法のフローシートを次に示す。

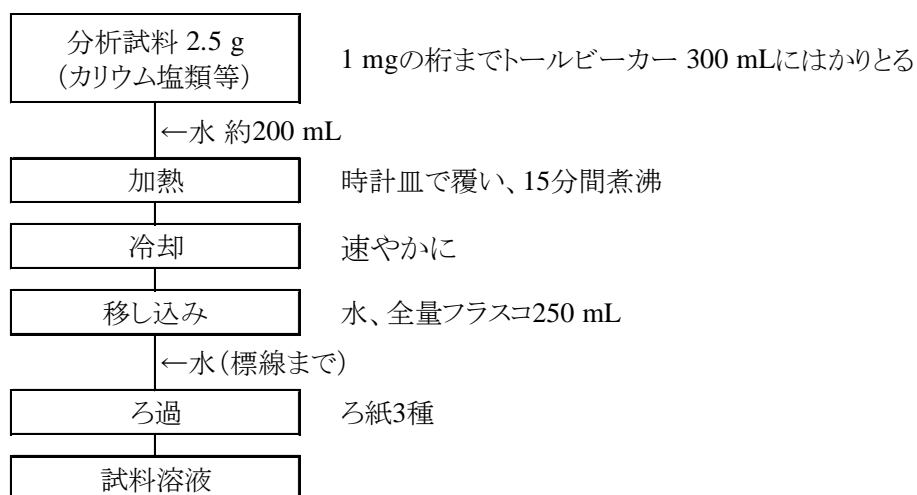


図1-1 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

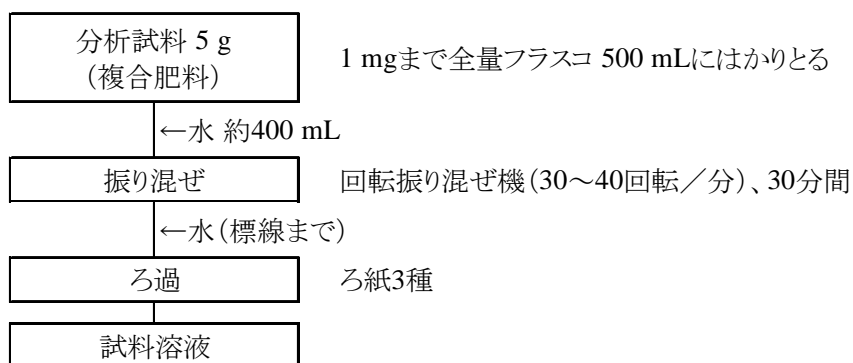


図1-2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

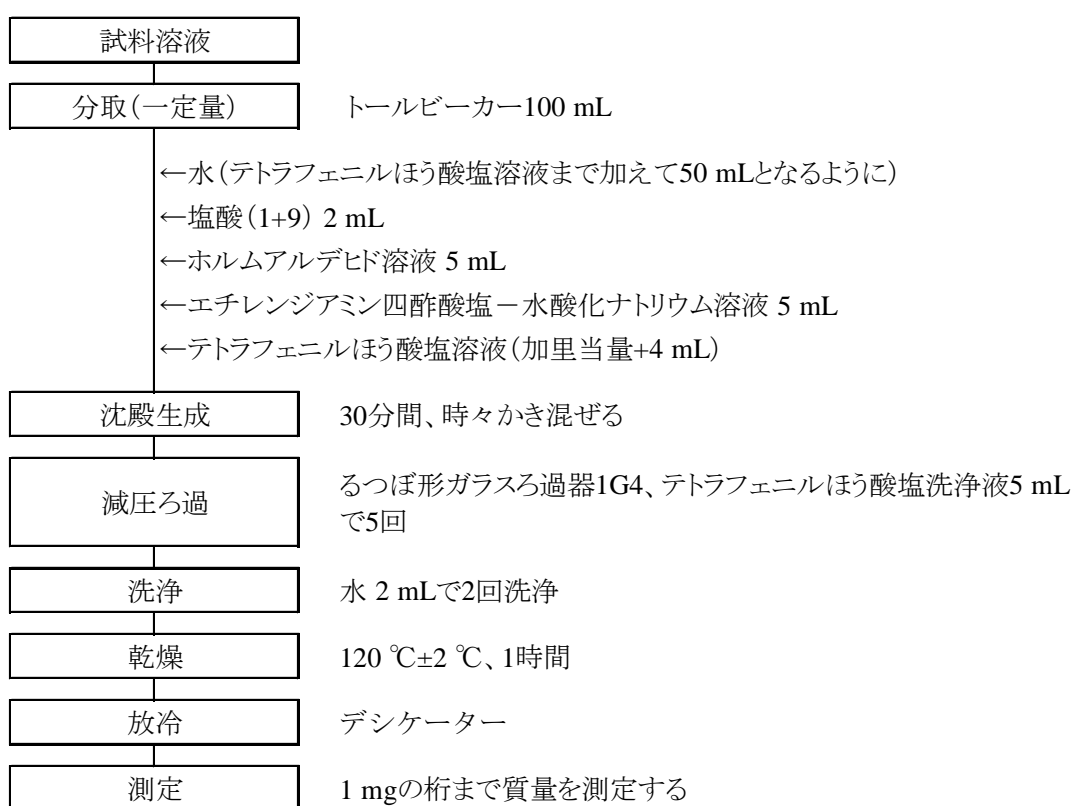


図2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(発色及び測定操作)

4.3.3.c テトラフェニルほう酸ナトリウム容量法

(1) 概要

この試験法はカリウム塩類を含み有機物を含まない肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.3.3.c-2017 又は W-K.c-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、共存するアンモニウムその他塩類をホルムアルデヒドでマスキングし、カリウムイオンとテトラフェニルほう酸とを反応させる。沈殿滴定によって消費されなかったテトラフェニルほう酸を測定し、分析試料中の水溶性加里(W-K₂O)を求める。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **ホルムアルデヒド液**: JIS K 8872 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) **水酸化ナトリウム溶液(120 g/L)**⁽¹⁾: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 30 g を水に溶かして 250 mL とする。
- c) **テトラフェニルほう酸塩溶液**⁽¹⁾: JIS K 9521 に規定するテトラフェニルほう酸ナトリウム 12.2 g を全量フラスコ 1000 mL にとり、水約 800 mL を加えて溶かし、ろ液の全量に水酸化ナトリウム溶液(120 g/L) 約 3 mL を加え、更に標線まで水を加える。使用時にろ紙 3 種でろ過する。
- d) **塩化ベンザルコニウム溶液(3.3 g/500 mL)**⁽¹⁾: 塩化ベンザルコニウム 3.3 g を水 500 mL に溶かす。
- e) **メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- f) **チタンエロー溶液(0.04 g/100 mL)**: 使用時にチタンエロー 0.04 g を水 100 mL に溶かす。
- g) **カリウム標準液(K₂O 2 mg/mL)**⁽¹⁾: JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、3.166 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(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) **ホットプレート**: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含む複合肥料

- a) 分析試料 2.5 g 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) 速やかに冷却した後、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、抽出液とする。

備考 1. a) 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 2. (4.1.1)の操作は、4.3.3.a の(4.1.1)と同様の操作である。

(4.1.2) 硫酸加里苦土を含まない複合肥料

- 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、抽出液とする。

備考 3. a)の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 4. (4.1.2)の操作は、4.2.4.a の(4.1.1.1)と同様の操作である。

(4.2) 沈殿生成 沈殿生成は、次のとおり行う。

- a) 抽出液 5 mL～15 mL (K_2O として 30 mg 相当量以下)を全量フラスコ 100 mL にとる。
- b) 水を加えて液量を約 30 mL とする。
- c) ホルムアルデヒド液約 5 mL を加え、水酸化ナトリウム溶液(120 g/L) 5 mL を加える。
- d) テトラフェニルほう酸塩溶液 25 mL を毎秒 1～2 滴ずつ振り混ぜながら加える。
- e) 標線まで水を加えた後、約 10 分間放置する。
- f) ろ紙 3 種でろ過して試料溶液とする。

(4.3) 測定 測定は、次のとおり行う。

a) 検量線の作成

- 1) カリウム標準液(K_2O 2 mg/mL) 1 mL～15 mL を段階的に全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) (4.2)b)～f)と同様の操作を行って K_2O 2 mg/100 mL～30 mg/100 mL の検量線用カリウム標準液とする。
- 3) 別の全量フラスコ 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) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液 40 mL をそれぞれ三角フラスコ 100 mL にとる。
- 5) チタンエロー溶液数滴を加える。
- 6) 塩化ベンザルコニウム溶液(3.3 g/500 mL)で薄い紅色となるまで滴定する⁽²⁾。
- 7) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液のカリウム濃度と滴定に要した塩化ベンザルコニウム溶液(3.3 g/500 mL)の容量との検量線を作成する。

b) 試料の測定

- 1) (4.2)f)の試料溶液 40 mL を三角フラスコ 100 mL にとる。
- 2) a)5)～6)と同様に操作を行って滴定に要した塩化ベンザルコニウム溶液(3.3 g/500 mL)の容量を求める。
- 3) 検量線からカリウム量を求め、分析試料中の水溶性加里(W- K_2O)を算出する。

注(2) 液温が 20 °C 以下では反応が進まないことがあるので、溶液を 30 °C 程度に加温するとよい。

参考文献

1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.128~132, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) **水溶性加里試験法フローシート** 肥料中の水溶性加里試験法のフローシートを次に示す。

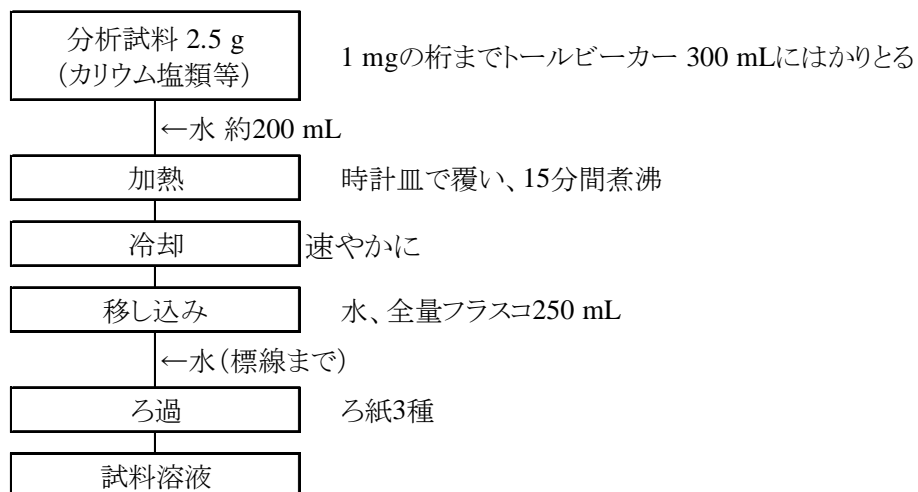


図1-1 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

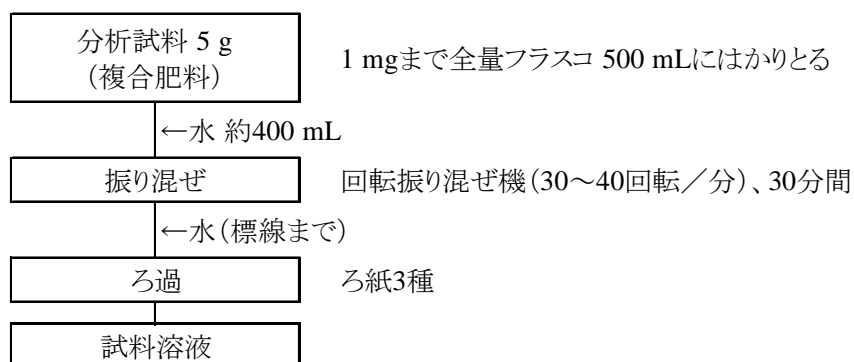


図1-2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

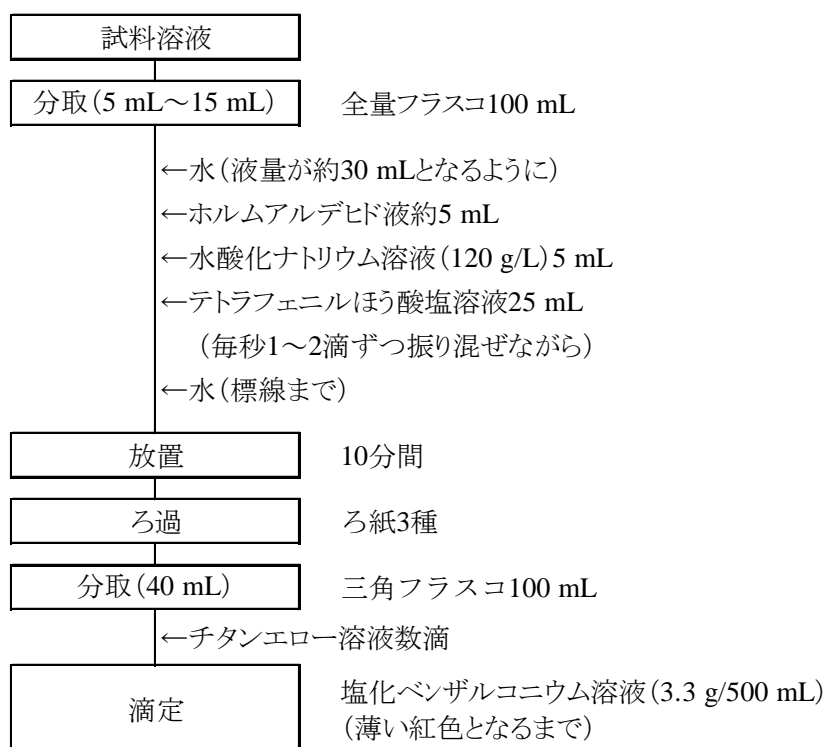


図2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(沈殿生成及び測定操作)

4.3.3.d ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.3.3.d-2019 又は W-K.d-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、カリウムを波長 766.491 nm で測定し、分析試料中の水溶性加里(W-K₂O)を求める。なお、この試験法の性能は備考 10 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) カリウム標準液(K₂O 1 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 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。
- d) 検量線用カリウム標準液(K₂O 20 µg/mL～0.16 mg/mL)⁽¹⁾: カリウム標準液(K₂O 1 mg/mL)の 2 mL～16 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、塩酸(1+5) 25 mL を加え、標線まで水を加える。
- e) 検量線用カリウム標準液(K₂O 2 µg/mL～20 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用カリウム標準液(K₂O 0.1 mg/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。
- 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) のカリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カリウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用カリウム標準液の濃度(K)又は(4.2)で得られた測定値(K)に換算係数(1.2046)を乗じて分析試料中の水溶性加里(W-K₂O)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が、カリウムは軸方向観測方式では干渉が著しいため採用しない。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 抽出機器: 次の回転振り混ぜ機又は垂直往復振とう機。
 - aa) 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。
 - ab) 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。
 - ac) 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) 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。

(4.1.1) 粉状分析用試料(カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含む複合肥料)

- a) 分析試料 2.5 g 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、ホットプレートで加熱して約 15 分間煮沸する。
- c) 速やかに冷却した後、水で全量フラスコ 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。

備考 3. a) 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 4. (4.1.1) の操作は、4.3.3.a の (4.1.1) と同様の操作である。

(4.1.2) 粉状分析用試料(硫酸加里苦土を含まない固形複合肥料)

(4.1.2.1) 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 5. (4.1.2.1) a) の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 6. (4.1.2.1) の操作は、4.2.4.a の (4.1.1.1) と同様の操作である。

(4.1.2.2) 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 7. (4.1.2.2) の操作は、4.2.4.a の (4.1.1.2) と同様の操作である。

(4.1.3) 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、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加里含有量が低い場合は、分析試料の採取量を 10 g とする。

備考 8. (4.1.3) の操作は、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：766.491 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、波長 766.491 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カリウム標準液及び検量線用空試験液のカリウム濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液の一定量(K_2O として 0.2 mg～16 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) 検量線からカリウム量を求め、分析試料中の水溶性加里(W- K_2O)を算出する。

備考 9. ICP 発光分光分析法では液状肥料について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 7 を参照のこと。

備考 10. 真度の評価のため、粉状分析用肥料(25 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 3.30 % (質量分率)～35.22 % (質量分率))及びバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.233 + 1.018x$ であり、その相関係数(r)は 0.997 であった。液状肥料(12 点)を用いて同様に測定値(y_i : 0.641 % (質量分率)～7.23 % (質量分率))及び測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.021 + 0.969x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。また、調製肥料 7 点を用いて添加回収試験を実施した結果、1.09 % (質量分率)～63.18 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率は 98.4 %～102.4 % であった。液状複合肥料 1 銘柄及び家庭園芸用複合肥料 1 銘柄を用いて添加回収試験を実施した結果は、5 % (質量分率)及び 0.4 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 102.3 % 及び 104.0 % であった。

精度の評価のため、硫酸加里、重炭酸加里、家庭園芸用複合肥料(固形)、配合肥料、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料(液状)を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1-1 及び表 1-2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.08 % (質量分率)程度であり、液状肥料で 0.05 % (質量分率)程度である。

表1-1 水溶性加里の日を変えての反復試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	反復試験 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⁾ (%)
硫酸加里	5	50.57	0.42	0.8	1.43	2.8
重炭酸加里	5	45.03	0.18	0.4	0.69	1.5
家庭園芸用複合肥料(固形)	5	20.52	0.43	2.1	0.43	2.1
配合肥料	5	7.15	0.18	2.5	0.21	2.9

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

表1-2 水溶性加里の日を変えての反復試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	反復試験 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
液状複合肥料	7	5.69	0.02	0.4	0.06	1.1
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	2.29	0.02	0.8	0.04	1.6

脚注は表1-1参照

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加里試験法のフローシートを次に示す。

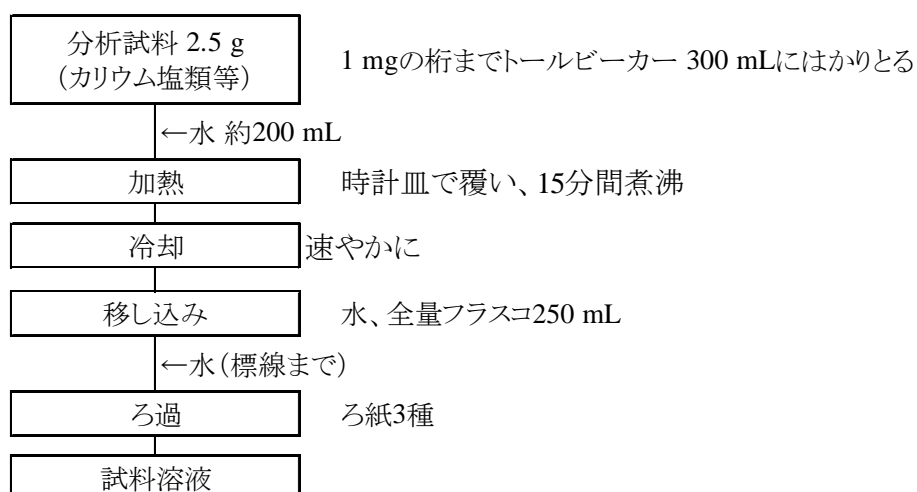


図1-1 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

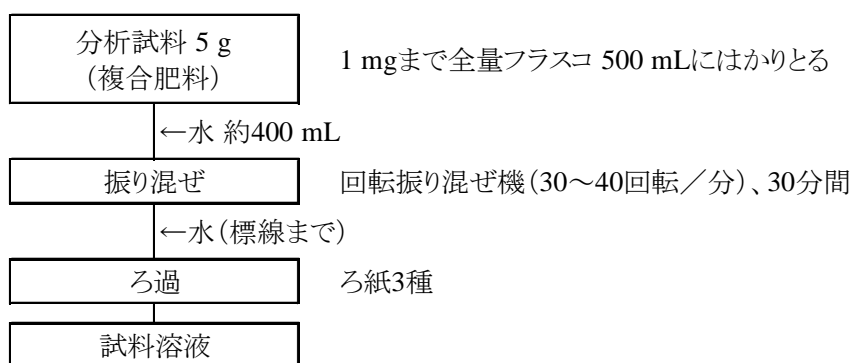


図1-2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(抽出操作(4.1.2.1))

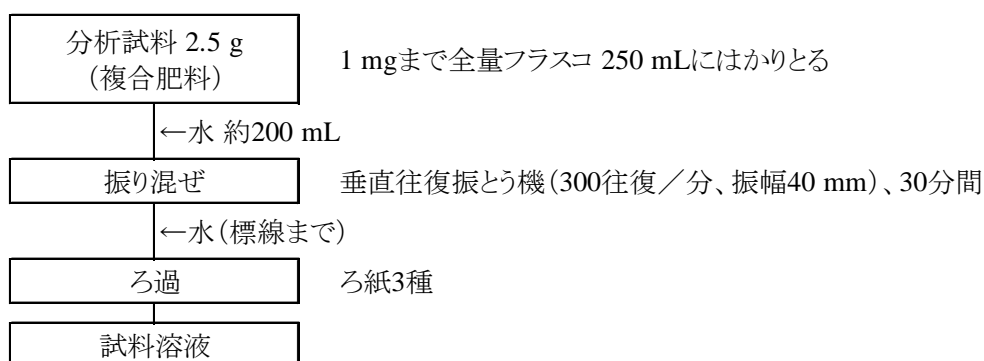


図1-3 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(抽出操作(4.1.2.2))

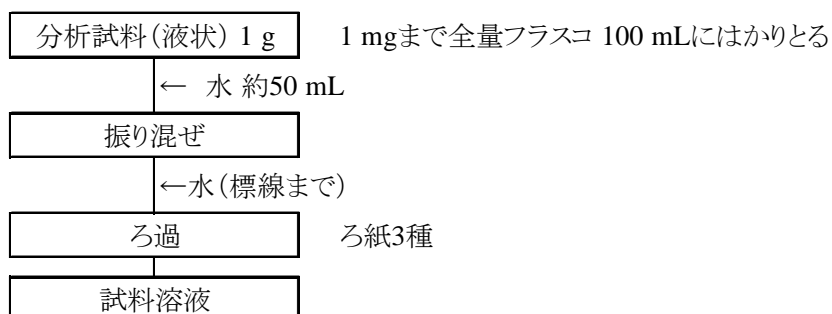


図1-4 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(抽出操作(4.1.3))

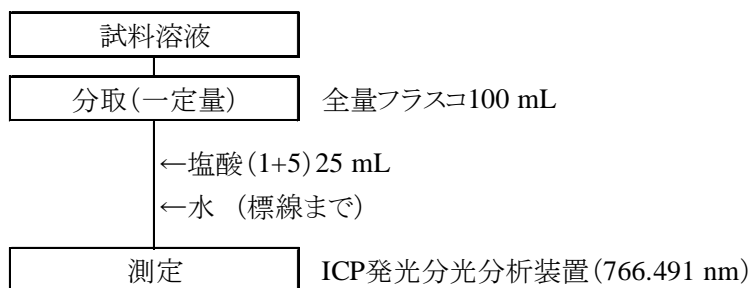


図2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(測定操作)