

4.5 石灰、カルシウム及びアルカリ分

4.5.1 石灰全量

4.5.1.a フレーム原子吸光法

(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 C** であり、その記号は 4.5.1.a-2017 又は T-Ca.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、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、カルシウムによる原子吸光を波長 422.7 nm で測定し、分析試料中の石灰全量(T-CaO)を定量する。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) **干渉抑制剤溶液**⁽¹⁾: JIS K 8132 に規定する塩化ストロンチウム六水和物 60.9 g~152.1 g⁽²⁾をビーカー 2000 mL にはかりとり、少量の水を加え、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) **カルシウム標準液(CaO 1 mg/mL)**⁽¹⁾: JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウムを 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、1.785 g をひょう量皿にはかりとり。少量の水で全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、塩酸(1+3) 20 mL を加えて溶かし、標線まで水を加える。
- d) **検量線用カルシウム標準液(CaO 5 µg/mL~50 µg/mL)**⁽¹⁾: カルシウム標準液(CaO 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⁽³⁾、標線まで水を加える⁽⁴⁾。
- 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⁽³⁾、標線まで水を加える⁽⁴⁾。

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。
- (4) 保存する場合は、カルシウムが溶出しにくい JIS R 3503 に規定するほうけい酸ガラス-1、テフロン等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (2)のカルシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カルシウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用カルシウム標準液の濃度(Ca)又は(4.2)で得られた測定値(Ca)に換算係数(1.3992)を乗じて分析試料中の石灰全量(T-CaO)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**: カル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**: 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⁽⁵⁾。
- c) 550 °C±5 °C で 4 時間以上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、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(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 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) 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⁽⁶⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる⁽⁶⁾。
- 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⁽⁷⁾、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⁽⁸⁾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(6) 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。

(7) 時計皿を外してもかまわない。

- (8) 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** 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: 422.7 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用カル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 422.7 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カルシウム標準液及び検量線用空試験液のカル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(CaO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⁽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) 検量線からカルシウム量を求め、分析試料中の石灰全量(T-CaO)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、石灰全量(T-CaO)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 101.8 %及び 97.9 %であった。

肥料認証標準物質値付けのための共同試験成績について 3 段枝分かれ分散分析を用いて解析し、室間再現精度、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.05 % (質量分率)程度である。

表1 肥料認証標準物質の石灰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(<i>p</i>) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	<i>s_r</i> ⁴⁾ (%) ³⁾	<i>RSD_r</i> ⁵⁾ (%)	<i>s_{I(T)}</i> ⁶⁾ (%) ³⁾	<i>RSD_{I(T)}</i> ⁷⁾ (%)	<i>s_R</i> ⁸⁾ (%) ³⁾	<i>RSD_R</i> ⁹⁾ (%)
FAMIC-C-12	11	5.82	0.07	1.2	0.11	2.0	0.29	5.0

- | | |
|---|---------------|
| 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(<i>p</i>)×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.156~158, 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) 五十嵐総一, 木村康晴: 石灰及びカルシウム試験法の性能調査 -フレイム原子吸光法-, 肥料研究報告, 6, 183~192 (2013)

(5) **石灰全量試験法フローシート** 肥料中の石灰全量試験法のフローシートを次に示す。

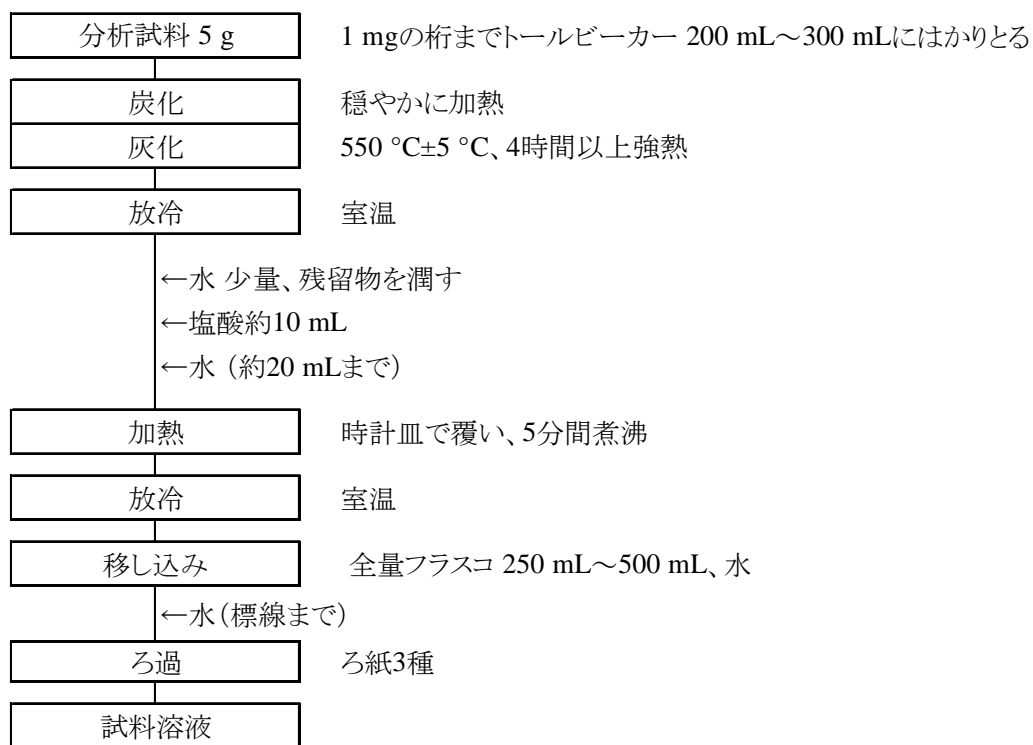


図1-1 肥料中の石灰全量試験法フローシート (灰化-塩酸煮沸操作(4.1.1))

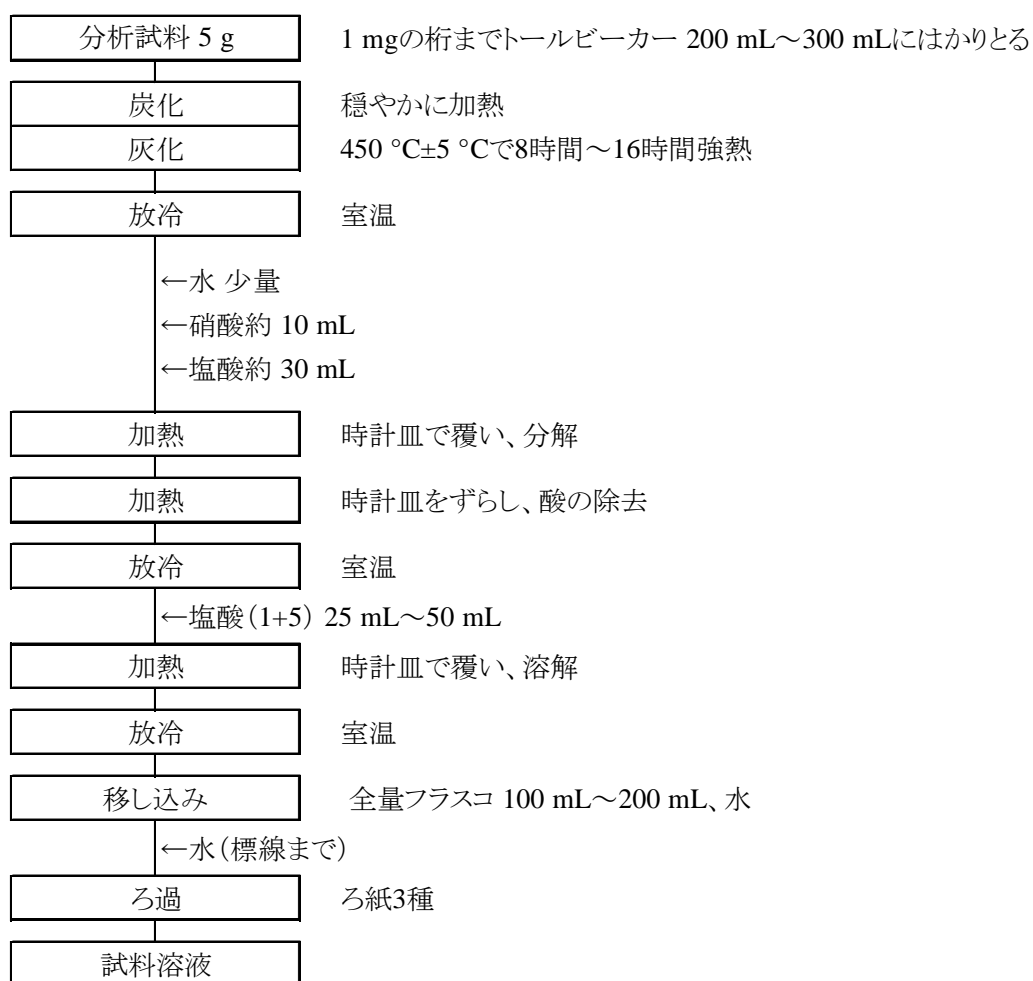


図1-2 肥料中の石灰全量試験法フローシート(灰化-王水分解操作(4.1.2))

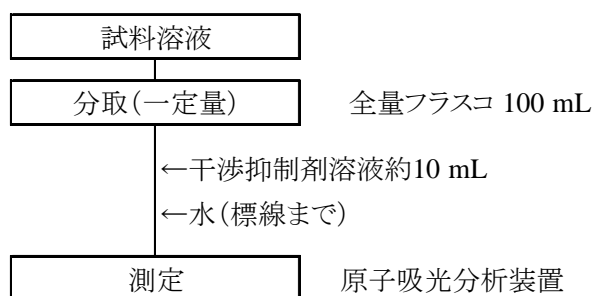


図2 肥料中の石灰全量試験法フローシート(測定)

4.5.2 可溶性石灰

4.5.2.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は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 D であり、その記号は 4.5.2.a-2017 又は S-Ca.a-1 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、カルシウムによる原子吸光を波長 422.7 nm で測定し、分析試料中の塩酸(1+23)可溶性石灰(可溶性石灰(S-CaO))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) **干渉抑制剤溶液**⁽²⁾: 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⁽¹⁾をビーカー 2000 mL にはかりとり、少量の水を加え、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) **カルシウム標準液(CaO 1 mg/mL)**⁽²⁾: JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウムを乾燥器に入れ、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、1.785 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、塩酸(1+3)約 20 mL を加えて溶かし、標線まで水を加える。
- d) **検量線用カルシウム標準液(CaO 5 µg/mL~50 µg/mL)**⁽²⁾: カルシウム標準液(CaO 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⁽³⁾、標線まで水を加える⁽⁴⁾。
- e) **検量線用空試験液**⁽²⁾: 干渉抑制剤溶液約 50 mL を全量フラスコ 500 mL にとり⁽³⁾、標線まで水を加える⁽⁴⁾。

注(1) 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。

(2) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

(4) 保存する場合は、カルシウムが溶出しにくい JIS R 3503 に規定するほうけい酸ガラス-1、テフロン等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (2)のカルシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カルシウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用カルシウム標準液の濃度(Ca)又は(4.2)で得られた測定値(Ca)に換算係数(1.3992)を乗じて分析試料中の可溶性石灰(S-CaO)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**: カルシウム中空陰極ランプ

2) **ガス**: フレーム加熱用ガス

① 燃料ガス: アセチレン

② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気

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

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

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

注(5) 分析試料がビーカーの底部に固結しないように注意する。

備考 2. 副産苦土肥料又はそれを含む肥料において、**d)** の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合は、**a)** の操作の「分析試料 2 g」を「分析試料 1 g～1.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

備考 3. **a)** の操作でトールビーカー 500 mL に代えて全量フラスコ 500 mL を用いることができる。ただし、使用する全量フラスコは、抽出用フラスコとして区別し、他の用途に用いないようにする。なお、**b)** の操作の「時計皿で覆い」を「漏斗をのせ」に変え、また、**c)** の操作の「水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す」を実施しない。

備考 4. (4.1) の操作は、4.5.4.a の(4.1)、4.6.1.a の(4.1)及び 4.7.1.a の(4.1)と同様の操作である。

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

a) 原子吸光分析装置の測定条件 原子吸光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。
分析線波長：422.7 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用カル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 422.7 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カルシウム標準液及び検量線用空試験液のカル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(CaO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⁽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) 検量線からカルシウム量を求め、分析試料中の可溶性石灰(S-CaO)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、可溶性石灰(S-CaO)として 20 % (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 100.9 %及び 101.1 %であった。

なお、この試験法の定量下限は、0.05 % (質量分率)程度である。

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.167~169, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 五十嵐総一, 木村康晴：石灰及びカルシウム試験法の性能調査 - フレーム原子吸光法 -, 肥料研究報告, 6, 183~192 (2013)

(5) **可溶性石灰試験法フローシート** 肥料中の可溶性石灰試験法のフローシートを次に示す。

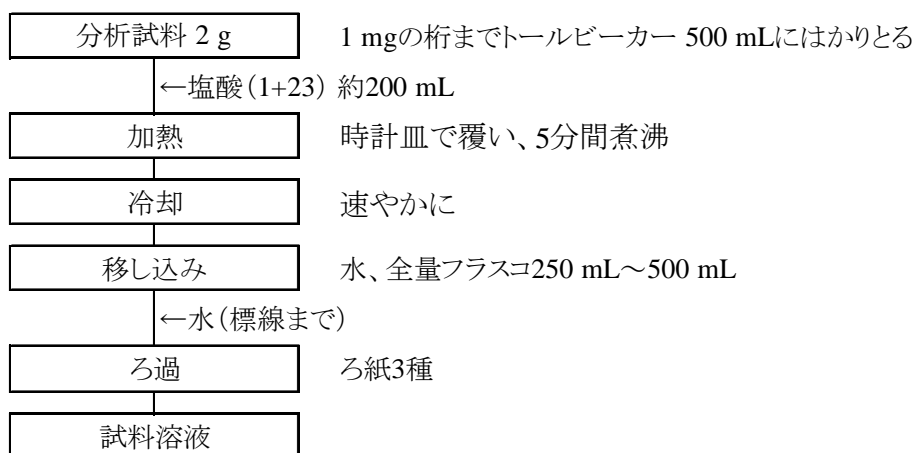


図1 肥料中の可溶性石灰試験法フローシート(抽出操作)

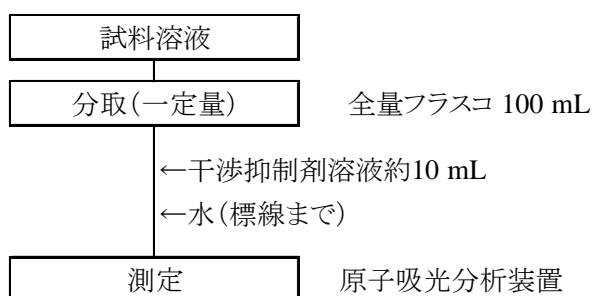


図2 肥料中の可溶性石灰試験法フローシート(測定操作)

4.5.3 水溶性カルシウム

4.5.3.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法は効果発現促進材としてカルシウム量を表示する肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.5.3.a-2017 又は W-Ca.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、カルシウムによる原子吸光を波長 422.7 nm で測定し、分析試料中の水溶性カルシウム(W-Ca)を定量する。なお、この試験法の性能は備考 3 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) **干渉抑制剤溶液**⁽¹⁾: JIS K 8132 に規定する塩化ストロンチウム六水和物 60.9 g⁽²⁾をビーカー 2000 mL にはかりとり、少量の水を加え、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) **カルシウム標準液(Ca 1 mg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 1 mg/mL)。
- d) **検量線用カルシウム標準液(Ca 5 µg/mL～50 µg/mL)**⁽¹⁾: カルシウム標準液(Ca 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⁽³⁾、標線まで水を加える⁽⁴⁾。
- 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⁽³⁾、標線まで水を加える⁽⁴⁾。

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。

(4) 保存する場合は、カルシウムが溶出しにくい JIS R 3503 に規定するほうけい酸ガラス-1、テフロン等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (2)のカルシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 10 mg/mL)を用いて検量線用カルシウム標準液を調製することもできる。

備考 2. (2)のカルシウム標準液に換えて、4.5.1.a の(2)で調製した検量線用カルシウム標準液(CaO 5 µg/mL～50 µg/mL)を使用することもできる。この場合、検量線用カルシウム標準液の濃度(CaO)又は(4.2)で得られた測定値(CaO)に換算係数(0.7147)を乗じて分析試料中の水溶性カルシウム(W-Ca)を算出する。

(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) **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**: カルシウム中空陰極ランプ
 - 2) **ガス**: フレーム加熱用ガス
 - ① 燃料ガス: アセチレン
 - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気

(4) 試験操作

(4.1.1) 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 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 500 mL に入れる。
- b) 水約 400 mL を加え、30～40 回転/分で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

(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、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜ、更に標線まで水を加える。
- c) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(2) 試料中の含有量が水溶性カルシウムとして 0.01 % (質量分率)未満の場合は、分析試料の採取量を 10 g とする。

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

(4.2) 測定 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：422.7 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用カル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 422.7 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カルシウム標準液及び検量線用空試験液のカル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(Ca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⁽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) 検量線からカルシウム量を求め、次式によって分析試料中の水溶性カルシウム(W-Ca)を算出する。

備考 3. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、水溶性カルシウム(W-Ca)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 98.1 %～101.1 %であった。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.07 % (質量分率)及び液状肥料で 0.04 % (質量分率)程度である。

参考文献

- 1) 五十嵐総一, 木村康晴: 石灰及びカルシウム試験法の性能調査 –フレイム原子吸光法–, 肥料研究報告, 6, 183~192 (2013)

(5) **水溶性カルシウム試験法フローシート** 肥料中の水溶性カルシウム試験法のフローシートを次に示す。

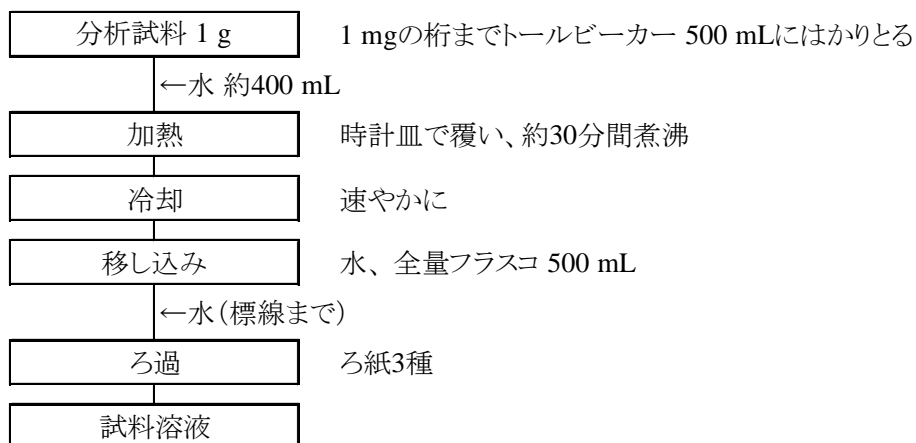


図1-1 肥料中の水溶性苦土試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

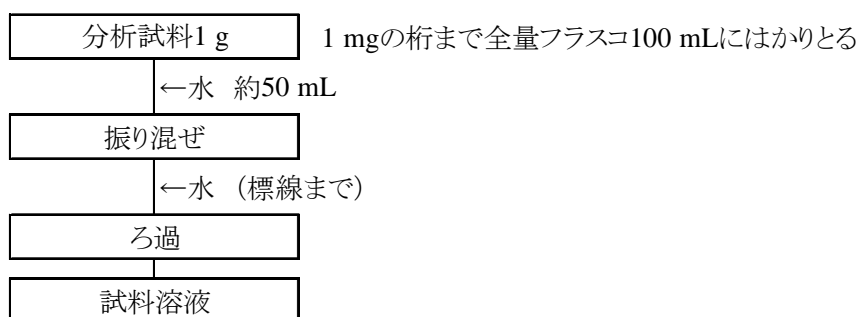


図1-2 肥料中の水溶性苦土試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

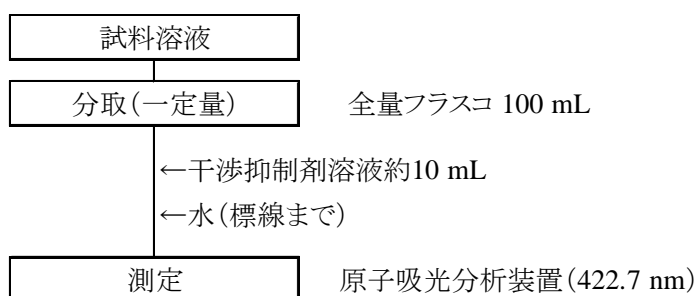


図2 肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート (測定操作)

4.5.3.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は液状複合肥料、液体微量元素複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.5.3.b-2017 又は W-Ca.b-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、カルシウムを波長 393.366 nm で測定して水溶性カルシウム(W-Ca)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) カルシウム標準液(Ca 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 1 mg/mL)。
- d) カルシウム標準液(Ca 0.1 mg/mL)⁽¹⁾: カルシウム標準液(Ca 1 mg/mL) 10 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- e) 検量線用カルシウム標準液(Ca 1 µg/mL~20 µg/mL)⁽¹⁾: カルシウム標準液(Ca 0.1 mg/mL)の 1 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用カルシウム標準液(Ca 0.1 µg/mL~1 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用カルシウム標準液(Ca 10 µg/mL)の 1 mL~10 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- g) 検量線用空試験液⁽¹⁾: d)、e)及びf)の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)のカルシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 10 mg/mL)を用いて検量線用カルシウム標準液を調製することもできる。

備考 2. ICP-OES の発光部からの光の観測方式には、横方向観測方式及び軸方向観測方式がある。e)及びf)の検量線用標準液の濃度は横方向観測方式に適用する範囲である。軸方向観測方式では低濃度の測定成分まで測定できる反面、高濃度範囲では検量線の直線性が得られないことがある。よって、軸方向観測方式の ICP-OES を用いる場合、使用する機器に適した濃度範囲の検量線用カルシウム標準液を調製するとよい。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
 - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.5 % (体積分率)以上のアルゴンガス

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

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

注(2) 試料中の含有量が水溶性カルシウムとして 0.01 % (質量分率)未満の場合は、分析試料の採取量を

10 g とする。

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

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

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

分析線波長：393.366 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用カル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 393.366 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カルシウム標準液及び検量線用空試験液のカル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(Caとして 0.01 mg～2 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 塩酸(1+5)25 mL を加え、標線まで水を加える。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からカルシウム量を求め、分析試料中の水溶性カルシウム(W-Ca)を算出する。

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

備考 5. 真度の評価のため、液状肥料(12点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 0.095 % (質量分率)～10.93 % (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 $y=0.005+0.978x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。また、液状複合肥料 1 銘柄及び家庭園芸用複合肥料 1 銘柄を用いて、添加回収試験を行った結果、0.01 % (質量分率)及び 0.1 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 105.9 % 及び 106.4 % であった。

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

なお、この試験法の定量下限は 0.0005 % (質量分率)程度である。

表1 水溶性カルシウムの日を変えての反復試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	反復試験	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	日数(T) ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
液状複合肥料	7	2.14	0.02	0.7	0.05	2.1
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.103	0.001	0.9	0.001	1.0

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数(T)×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 青山恵介: ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による液状肥料中の効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, 9, 1~9 (2016)

(5) **試験法フローシート** 液状肥料中の水溶性カルシウム試験法のフローシートを次に示す。

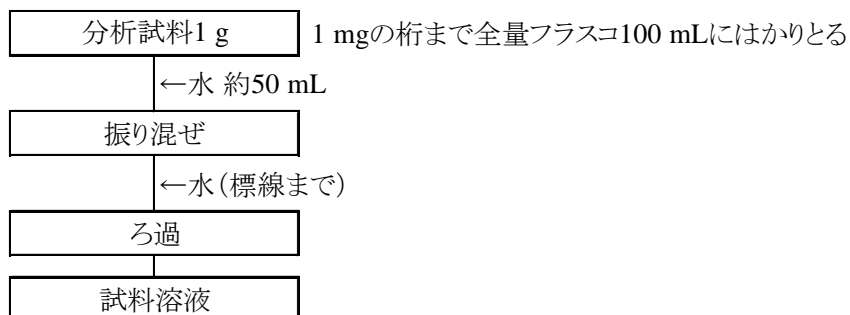


図1 肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート (抽出操作)

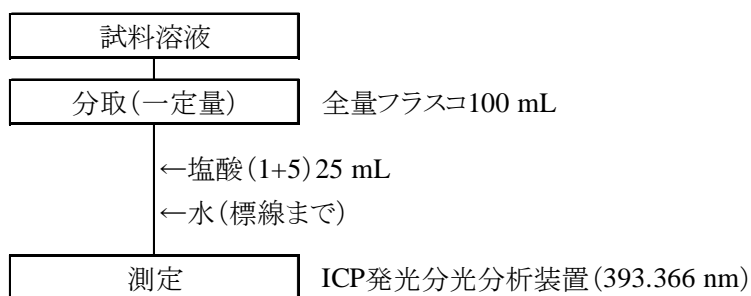


図2 肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート (測定操作)

4.5.4 アルカリ分

4.5.4.a エチレンジアミン四酢酸塩法

(1) 概要

この試験法は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 E であり、その記号は 4.5.4.a-2017 又は AL.a-1 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加え、煮沸して抽出し、2,2',2''-ニトリロトリエタノール及びシアン化カリウム溶液でマスキングし、0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液を加え、0.01 mol/L マグネシウム標準液でキレート滴定し、分析試料中のアルカリ分(AL)を求める。又は、マスキングした後、0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液でキレート滴定し、分析試料中のアルカリ分(AL)を求める。

(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) 水酸化ナトリウム: JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) アスコルビン酸: JIS K 9502 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- d) 2,2',2''-ニトリロトリエタノール⁽¹⁾: JIS K 8663 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) アセトン: JIS K 8034 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- f) アンモニア水: JIS K 8085 に規定する特級(NH₃ 28 % (質量分率))又は同等の品質の試薬。
- g) 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液: 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 3.72 g を水に溶かして 1000 mL とする。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の亜鉛を塩酸(1+3)、水、JIS K 8101 に規定するエタノール(99.5)、JIS K 8103 に規定するジエチルエーテルで順次洗い、直ちにデシケーター中に 2 kPa 以下で約 12 時間放置して乾燥した後、約 0.65 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 1000 mL に入れ、塩酸約 10 mL を加えて溶かした後、標線まで水を加える。この液 25 mL を三角フラスコ 200 mL ~ 300 mL にとり、水約 15 mL 及び塩化アンモニウム緩衝液約 5 mL を加え、エリオクロムブラック T 溶液を指示薬として、0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液で溶液の色が青色になるまで滴定する。次の式によって 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクターを算出する。

$$\begin{aligned}
 &0.01 \text{ mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクター}(f_1) \\
 &= W_1 \times (A/100) \times (1/65.409) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1) \\
 &= W_1 \times A \times (1/65.409) \times (0.25/V_3)
 \end{aligned}$$

W : 採取した亜鉛の質量(g)

A : 亜鉛の純度(% (質量分率))

V_1 : 分取した亜鉛溶液の容量(25 mL)

V_2 : 亜鉛溶液の定容量(1000 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の容量(mL)

C_1 : 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の設定濃度(0.01 mol/L)

- h) 0.01 mol/L マグネシウム標準液: JIS K 8875 に規定するマグネシウム 0.24 g をビーカー1000 mL にとり、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、水適量を加え、メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)を指示薬としてアンモニア水

(1+3)で溶液の色が黄色になるまで中和した後、水を加えて 1000 mL とする。

標定: 0.01 mol/L マグネシウム標準液 25 mL を三角フラスコ 200 mL~300 mL にとり、水 15 mL 及び塩化アンモニウム緩衝液 5 mL を加え、エリオクロムブラック T 溶液を指示薬として、0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液で溶液の色が青色になるまで滴定する。次の式によって 0.01 mol/L マグネシウム標準液のファクターを算出する。

0.01 mol/L マグネシウム標準液のファクター (f_2)

$$= (C_1 \times f_1 \times V_4) \times (1/V_5) \times (1/C_2)$$

$$= (f_1 \times V_4) \times (1/V_5)$$

C_1 : 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の設定濃度 (0.01 mol/L)

C_2 : 0.01 mol/L マグネシウム標準液の設定濃度 (0.01 mol/L)

f_1 : 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクター

V_4 : 滴定に要した 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の容量 (mL)

V_5 : 分取した 0.01 mol/L マグネシウム標準液の容量 (mL)

- i) **塩化アンモニウム溶液:** JIS K 8116 に規定する塩化アンモニウム 70 g 及びアンモニア水 570 mL を水に溶かして 1000 mL とする。
- j) **2-アミノエタノール溶液:** JIS K 8109 に規定する 2-アミノエタノール 150 mL に水 400 mL を加え、これに塩酸を徐々に加え、pH を 10.6 とする。
- k) **シアン化カリウム溶液:** JIS K 8443 に規定するシアン化カリウム 100 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- l) **エリオクロムブラック T 溶液:** JIS K 8736 に規定するエリオクロムブラック T 0.5 g 及び JIS K 8201 に規定する塩化ヒドロキシルアンモニウム 4.5 g をメタノール-水 (95+5) に溶かして 100 mL とする。
- m) **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。
- n) **メタノール:** JIS K 8891 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- o) **くえん酸溶液⁽²⁾:** 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。

注 (1) 肥料分析法 (1992 年版) のトリエタノールアミンに対応する。

(2) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)g) の 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム溶液を用いることもできる。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

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

(4) **試験操作**

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

a) 分析試料 2 g を 1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー 500 mL に入れる。

- b) 塩酸(1+23)約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱し、約 5 分間煮沸する⁽³⁾。
- c) 速やかに冷却した後、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す。
- d) 速やかに標線まで水を加える⁽⁴⁾。
- 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。

(4) マンガンを多量に含む場合は**備考 5**の操作を実施する。

備考 2. 副産苦土肥料等において、**d)**の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合、**a)**の操作の「分析試料 2 g」を「分析試料 1 g～1.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

備考 3. **a)**の操作でトールビーカー500 mL に代えて全量フラスコ 500 mL を用いることができる。ただし、使用する全量フラスコは、抽出用フラスコとして区別し、他の用途に用いないようにする。なお、**b)**の操作の「時計皿で覆い」を「漏斗をのせ」に変え、また、**c)**の操作の「水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す」を実施しない。

備考 4. (4.1)の操作は、4.5.2.a の(4.1)と同様の操作である。

備考 5. (4.1)e)のろ液の一定量をトールビーカー200 mL にとり、指示薬としてメチルレッド溶液 1 滴を加え、溶液の色が紫みの赤色からうすい黄赤色になるまで JIS K 8085 に規定するアンモニア水(28 % (質量分率))を滴下する。ペルオキソ二硫酸アンモニウム液 20 mL を加えて煮沸する⁽⁵⁾。速やかに水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、速やかに冷却した後、標線まで水を加える。ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(5) マンガンの酸化物等の沈殿が生成する。

(4.2) **測定** 測定は、次のとおり行う。なお、滴定による測定操作の二例を次に示す。

(4.2.1) **測定(A):** マグネシウム標準液(0.01 mol/L)で滴定する方法

- a) 試料溶液の一定量(CaO+MgO として 5 mg～20 mg 相当量)を三角フラスコ 200 mL～300 mL にとる。
- b) 水適量を加え、指示薬としてメチルレッド溶液 1 滴を加え、溶液の色が黄色になるまで水酸化ナトリウム溶液(5 g/100 mL)を滴下して中和する。
- c) アスコルビン酸 0.1 g、2,2',2''-ニトリロトリエタノール水(1+3) 1 mL～10 mL 及びシアン化カリウム溶液 1 mL～10 mL⁽⁶⁾を加える。
- d) 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の一定量を加える⁽⁷⁾。
- e) 塩化アンモニウム溶液又は 2-アミノエタノール溶液 20 mL を加える。
- f) エリオクロムブラック T 溶液数滴を加え、0.01 mol/L マグネシウム標準液で溶液の色が赤色になるまで滴定する。
- g) 次の式によって分析試料中のアルカリ分(AL)量を算出する。

分析試料中のアルカリ分(AL) (% (質量分率))

$$= ((C_1 \times f_1 \times V_6 / 1000) - (C_2 \times f_2 \times V_7 / 1000)) \times (56.077 / W_2) \times (V_8 / V_9) \times 100$$

$$= ((f_1 \times V_6) - (f_2 \times V_7)) \times (56.077 / W_2) \times (V_3 / V_4) \times (1 / 1000)$$

- C_1 : 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の設定濃度(0.01 mol/L)
 C_2 : 0.01 mol/L マグネシウム標準液の設定濃度(0.01 mol/L)
 f_1 : 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクター
 f_2 : 0.01 mol/L マグネシウム標準液のファクター
 V_6 : 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の添加容量(mL)
 V_7 : 滴定に要した 0.01 mol/L マグネシウム標準液の容量(mL)
 V_8 : (4.1 d)における試料溶液の定容量(mL)
 V_9 : (4.2.1 a)において滴定に供した試料溶液の分取量(mL)
 W_2 : 分析試料の質量(g)

注(6) マンガンが存在する場合は、「シアン化カリウム溶液 1 mL~10 mL」を「シアン化カリウム 1 g~5 g」に変える。

(7) CaO 1 mg につきエチレンジアミン四酢酸塩標準液(0.01 mol/L) 1.8 mL を必要とするので、過剰量を添加する。

(4.2.2) 測定(B): エチレンジアミン四酢酸塩標準液(0.01 mol/L)で滴定する方法

- 試料溶液の一定量(CaO+MgOとして 5 mg~20 mg 相当量)を三角フラスコ 200 mL~300 mL にとる。
- 水適量及びくえん酸溶液 5 mL⁽⁸⁾を加え、指示薬としてメチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)1滴を加え、溶液の色が黄色になるまで水酸化ナトリウム溶液(5 g/100 mL)を滴下して中和する。
- アスコルビン酸 0.1 g、2,2',2''-ニトリロトリエタノール水(1+3) 1 mL~10 mL 及びシアン化カリウム溶液 1 mL~10 mL⁽⁶⁾を加える。
- 塩化アンモニウム溶液又は 2-アミノエタノール溶液 20 mL を加える。
- エリオクロムブラック T 溶液数滴を加え、直ちに 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液で溶液の色が青緑色になるまで滴定する。
- 次の式によって分析試料中のアルカリ分(AL)量を算出する。

分析試料中のアルカリ分(AL) (% (質量分率))

$$\begin{aligned}
 &= (C_1 \times f_1 \times V_{10}/1000) \times (56.077/W_3) \times (V_{11}/V_{12}) \times 100 \\
 &= (f_1 \times V_{10}) \times (56.077/W_3) \times (V_{11}/V_{12}) \times (1/1000)
 \end{aligned}$$

- C_1 : 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の設定濃度(0.01 mol/L)
 f_1 : 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクター
 V_{10} : 滴定に要した 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の容量(mL)
 V_{11} : (4.1 d)における試料溶液の定容量(mL)
 V_{12} : (4.2.2 a)において滴定に供した試料溶液の分取量(mL)
 W : 分析試料の質量(g)

注(8) 試料溶液にりん酸塩、けい酸塩等を含まない場合はくえん酸を加えなくてもよい。

備考 6. シアン化カリウム及びそれを含む溶液は安全データシート(SDS)に従って十分に注意して作業する

こと。また、毒物及び劇物取締法等の関係法令を遵守すること。

毒物及び劇物取締法廃棄の基準(参考)：水酸化ナトリウムの水溶液を加えて pH 11 以上のアルカリ性にして、酸化剤(次亜塩素酸ナトリウム、さらし粉)の水溶液を加えて酸化分解処理する。CN 成分を分解した後、硫酸で中和し、多量の水で希釈してから廃棄する。CN 成分の分解にはアルカリ性で十分に時間をかける。

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.162~164, 養賢堂, 東京 (1988)
- (5) **アルカリ分試験法フローシート** 肥料中のアルカリ分試験法のフローシートを次に示す。

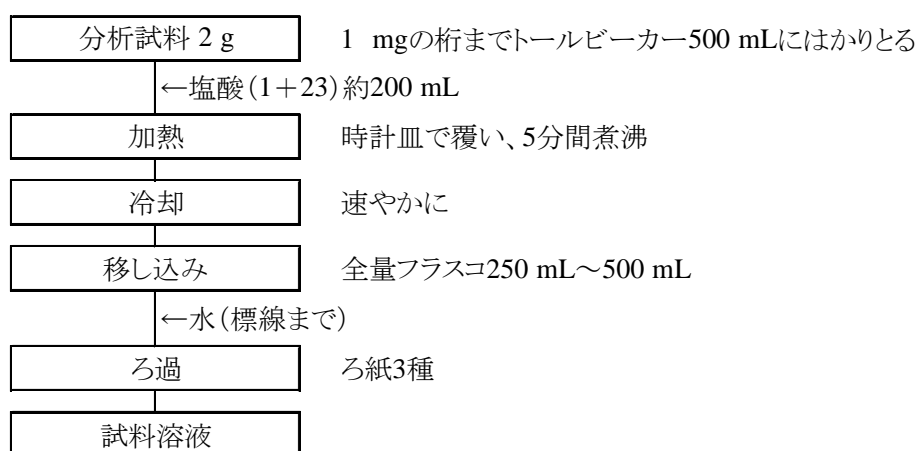


図1 肥料中のアルカリ分試験法フローシート(抽出操作)

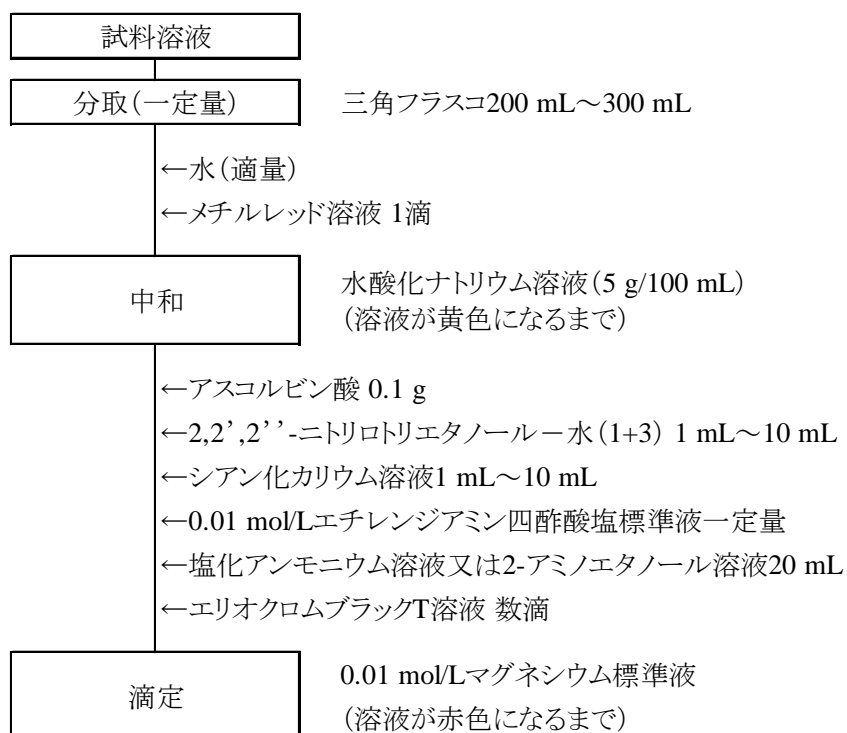


図2-1 肥料中のアルカリ分試験法フローシート (測定操作(4.2.1)(A))

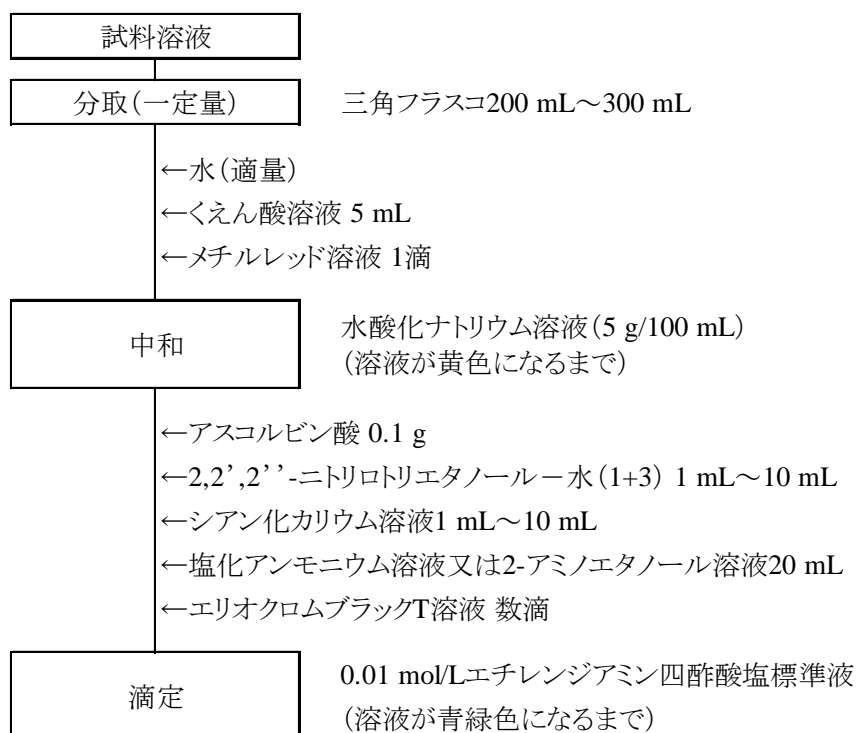


図2-2 肥料中のアルカリ分試験法フローシート (測定操作(4.2.2)(B))

4.5.4.b 可溶性石灰及び可溶性苦土による算出

(1) 概要

この試験法はアルカリ分(AL)を保証する肥料に適用することができる。この試験法の分類は Type A (Def-C) であり、その記号は 4.5.4.b-2017 又は AL.b-1 とする。

4.6.2 で求めた可溶性苦土(S-MgO)に係数(1.3914)を乗じ、4.5.2 で求めた可溶性石灰(S-CaO)に加えて分析試料中のアルカリ分(AL)を算出する。

(2) アルカリ分の計算

a) 次の式によって分析用試料中のアルカリ分(AL)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析用試料中のアルカリ分(AL) (\% (質量分率))} \\ & = (\text{S-CaO}) + 1.3914 \times (\text{S-MgO}) \end{aligned}$$

S-CaO: 4.5.2 で求めた分析試料中の可溶性石灰(% (質量分率))⁽¹⁾

S-MgO: 4.6.2 で求めた分析試料中の可溶性苦土(% (質量分率))⁽¹⁾

注(1) S-CaO 及び S-MgO は数値の丸めを実施しない生データを用いる。