

## 4.8 ほう素

### 4.8.1 く溶性ほう素

#### 4.8.1.a アゾメチン H 法

##### (1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.8.1.a-2019 又は C-B.a-3 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、共存する銅、鉄、その他塩類をエチレンジアミン四酢酸塩でマスクングし、アゾメチン H と反応して生ずるアゾメチン H ほう酸塩の吸光度を測定し、試料液の着色由来の吸光度を補正し、分析試料中のくえん酸可溶性ほう素(く溶性ほう素(C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>))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) **くえん酸溶液**<sup>(1)</sup>: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- b) **エチレンジアミン四酢酸塩溶液**<sup>(1)</sup>: JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 37.2 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- c) **酢酸アンモニウム溶液**<sup>(1)</sup>: JIS K 8359 に規定する酢酸アンモニウム 250 g を水に溶かして 500 mL とし、硫酸(1+4)で pH を 5.2±0.1 に調整する。
- d) **アゾメチン H 溶液**: アゾメチン H 0.6 g 及び JIS K 9502 に規定する L(+)-アスコルビン酸 2 g に水を加え、35 °C~40 °C に加温して溶かし、冷却した後水を加えて 100 mL とする。
- e) **ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5 mg/mL)**<sup>(1)</sup>: JIS K 8863 に規定するほう酸をデシケーター中に約 24 時間放置して乾燥した後、4.441 g ひょう量皿にとる。少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- f) **ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 mg/mL)**: ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5 mg/mL)の一定量を水で正確に 25 倍に希釈する。
- g) **ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.01 mg/mL)**: ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 mg/mL)の一定量を水で正確に 10 倍に希釈する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

**備考 1.** (2)のほう素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなほう素標準液(B 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用ほう素標準液を調製することもできる。この場合、検量線用ほう素標準液の濃度(B)又は(4.3)で得られた測定値(B)に換算係数(3.2199)を乗じて分析試料中のく溶性ほう素(C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を算出する。

##### (3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **抽出機器**: 次の恒温上下転倒式回転振り混ぜ機又は水平往復振とう恒温水槽。
  - 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) **水平往復振とう恒温水槽**: 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 で水平往復振り混ぜさせられるもの。

b) **分光光度計**: JIS K 0115 に規定する分光光度計。

#### (4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

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

##### (4.1.2) 水平往復振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<sup>(3)</sup> 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<sup>(2)</sup>、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)** 振り混ぜ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) の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

**備考 4.** 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) **発色** 発色は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として 0.01 mg~0.8 mg 相当量で、くえん酸溶液 15 mL 相当量以下)を全量フラスコ 100 mL にとる。
- b) くえん酸溶液が 15 mL 相当量になるよう同溶液を加える。
- c) エチレンジアミン四酢酸塩溶液 25 mL 及び酢酸アンモニウム溶液 10 mL を順次加える。
- d) アゾメチン H 溶液 10 mL を加える。
- e) 標線まで水を加えた後、約 2 時間放置し<sup>(4)</sup>、測定用試料溶液とする。
- f) 別の全量フラスコ 100 mL を用いて a)~c) 及び e) と同様の操作を行い、補正用試料溶液とする。

**注(4)** 溶液が濁っている場合は、e) の操作を行った後、遠心力約 1700×g で約 5 分間遠心分離<sup>(5)</sup>又はろ紙 3 種でろ過する。

(5) 回転半径 16.5 cm 及び回転数 3000 rpm で遠心力 1700×g 程度となる。

**備考 5.** ホルムアルデヒド加工尿素、多量のアルミニウム、銅、鉄、亜鉛、有機物等が共存して定量に影響がある場合は、試料溶液の一定量( $B_2O_3$ として0.1 mg~0.8 mg相当量、溶液量10 mL以下)を分液漏斗100 mLにとり、塩酸(1+3)10 mLを加え、水を加えて約20 mLとし、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール-4-メチル-2-ペンタノン(1+9)20 mLを加え、振とう機で約1分間振り混ぜる。静置後、下層(水相)を除去し、水酸化ナトリウム溶液(20 mg/L)20 mLを加え、振とう機で約1分間振り混ぜる。静置後、下層(水相)を全量フラスコ100 mLに移し、フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)1~2滴を加え、溶液の色が無色になるまで塩酸(1+3)を加えて中和し、(4.2)b)の操作を実施する。

(4.3) **測定** 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は測定に使用する分光光度計の操作方法による。

a) **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長：415 nm

b) **検量線の作成**

- 1) ほう素標準液( $B_2O_3$  0.1 mg/mL) 1 mL~8 mLを全量フラスコ100 mLに段階的にとる。
- 2) ほう素標準液( $B_2O_3$  0.01 mg/mL) 1 mL~10 mLを全量フラスコ100 mLに段階的にとる。
- 3) くえん酸溶液15 mLを加え、(4.2)c)~e)と同様の操作を行って $B_2O_3$  0.01 mg/100 mL~0.8 mg/100 mLの検量線用ほう素標準液とする。
- 4) 別の全量フラスコ100 mLについて、3)と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。
- 5) 更に別の全量フラスコ100 mLについて、くえん酸溶液15 mLをとり、(4.2)c)及びe)と同様の操作を行って対照用試験液とする。
- 6) 対照用試験液を対照として検量線用空試験液及び検量線用ほう素標準液の波長415 nmの吸光度を測定する。
- 7) 検量線用ほう素標準液及び検量線用空試験液のほう素濃度と吸光度との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) (4.2)e)の測定用試料溶液及び(4.2)f)の補正用試料溶液について、b)6)と同様の操作を行って吸光度を測定する。
- 2) 測定用試料溶液の吸光度から補正用試料溶液の吸光度を差し引いた吸光度を用いて検量線からほう素( $B_2O_3$ )量を求め、分析試料中のく溶性ほう素(C- $B_2O_3$ )を算出する。

**備考 6.** 品質管理分析の成績等から、試料溶液の着色が分析試料中のく溶性ほう素の分析値に影響を与えないことが予め判明している場合は、補正用試料溶液((4.2)f))を調製しなくてもよい。その場合、(4.3)c)2)は「測定用試料溶液の吸光度を用いて検量線からほう素( $B_2O_3$ )量を求め、分析試料中のく溶性ほう素(C- $B_2O_3$ )を算出する。」とする。

**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、く溶性ほう素(C- $B_2O_3$ )として10.22%(質量分率)、1.02%~5.11%(質量分率)及び0.20%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率は99%、97%~99%、106%であった。

精度の評価のため、ほう酸塩肥料及び化成肥料各1銘柄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。また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表2に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.01%(質量分率)程度と推定された。

表1 く溶性ほう素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 <sup>2)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup>	$s_{I(T)}$ <sup>6)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>7)</sup>
	日数( $T$ ) <sup>1)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%)	(%) <sup>3)</sup>	(%)
ほう酸塩肥料	5	39.35	0.49	1.2	0.68	1.7
化成肥料	5	0.117	0.001	1.0	0.005	4.7

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

表2 く溶性ほう素試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験	平均値 <sup>2)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup>	$s_R$ <sup>6)</sup>	$RSD_R$ <sup>7)</sup>
	室数 <sup>1)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%)	(%) <sup>3)</sup>	(%)
熔成微量元素複合肥料	9	11.26	0.19	1.7	0.46	4.1
混合微量元素複合肥料	10	1.87	0.05	2.7	0.07	4.0
化成肥料A	10	0.54	0.01	1.3	0.03	5.3
混合堆肥複合肥料	8	0.32	0.01	2.7	0.01	4.4
化成肥料B	10	0.12	0.01	5.7	0.01	6.5

- |                           |               |
|---------------------------|---------------|
| 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                 |               |

## 参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.184~187, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 加藤公栄, 高橋佐貴子, 白井裕治: 吸光度分析による窒素, リン酸及びほう素試験法の妥当性確認 — 検量線の評価 —, 肥料研究報告, **2**, 137~144 (2009)
- 3) 清水 昭: ほう素試験法の性能調査 —アゾメチンH法—, 肥料研究報告, **6**, 174~182 (2013)
- 4) 杉村 靖: 汎用的な機器を用いた肥料中のく溶性主成分の抽出方法, 肥料研究報告, **11**, 1~13 (2018)
- 5) 山西正将: 肥料中のほう素の測定方法の改良, 肥料研究報告, **22**, 10~27 (2019)
- 6) 青山恵介: く溶性ほう素及び水溶性ほう素の測定法の性能評価 —室間共同試験成績—, 肥料研究報告, **13**, 112~122 (2020)

(5) く溶性ほう素試験法フローシート 肥料中のく溶性ほう素試験法のフローシートを次に示す。

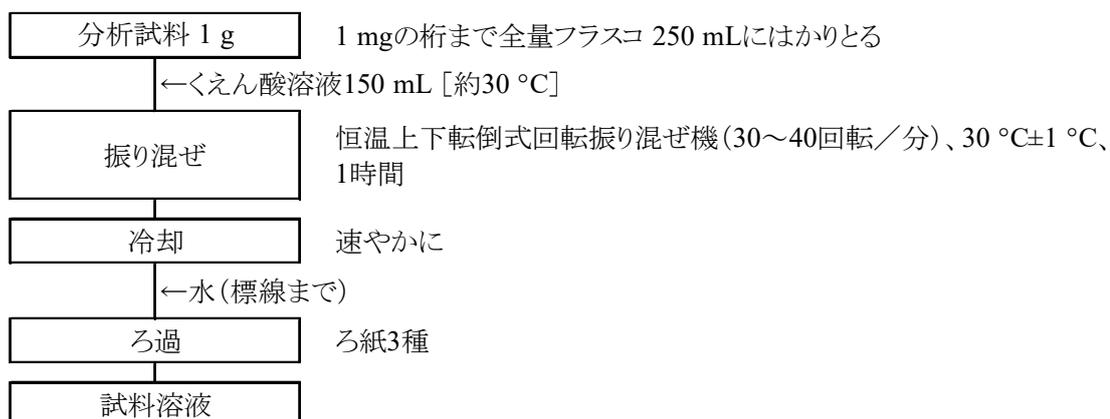


図1-1 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

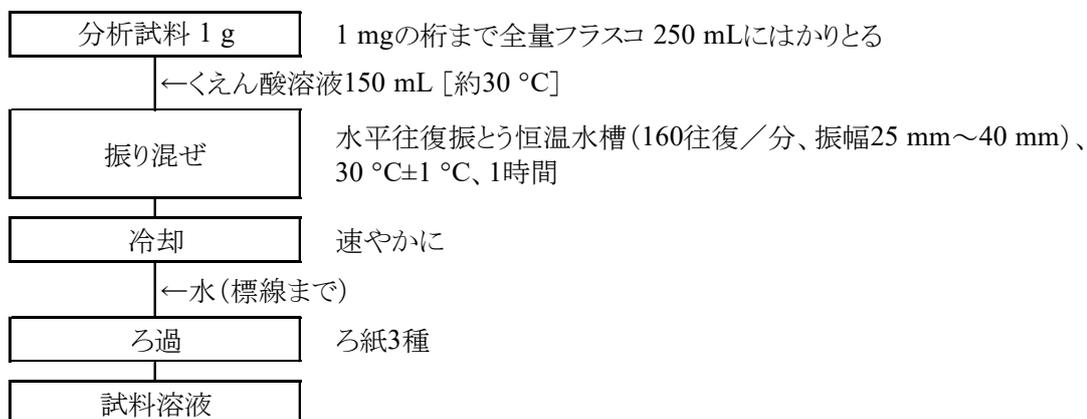


図1-2 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

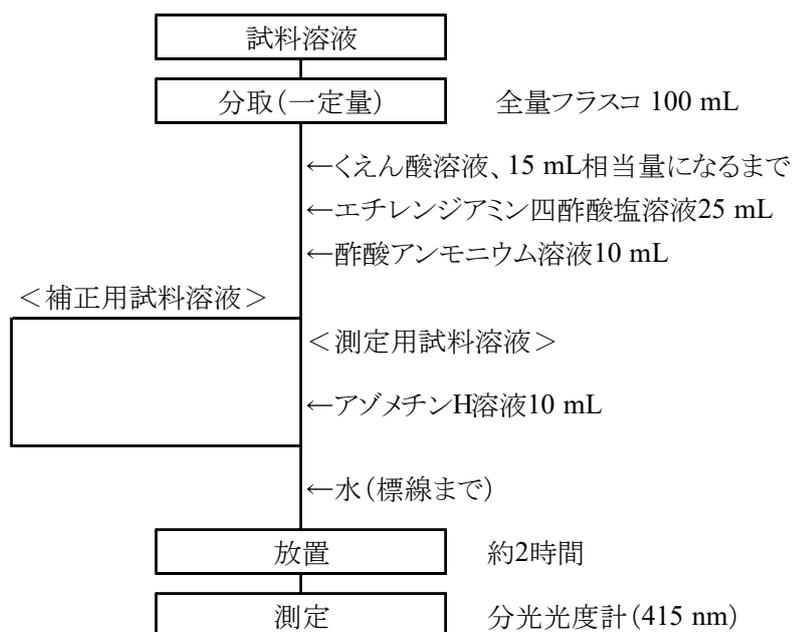


図2-1 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート  
(測定用試料溶液及び補正用試料溶液の調製及び測定操作)

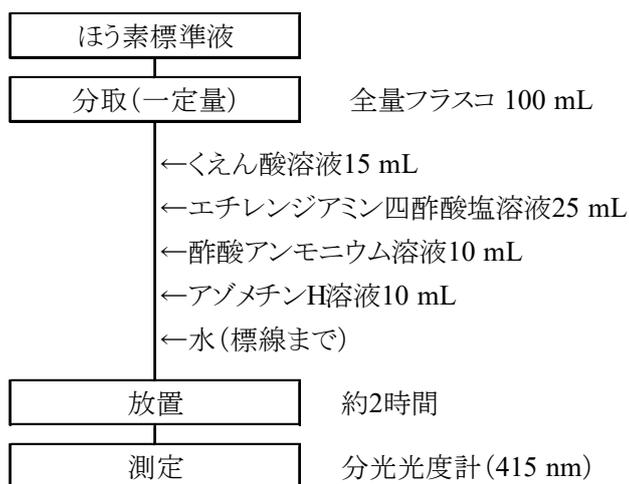


図2-2 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート  
(検量線用ほう素標準液の調製及び測定操作)

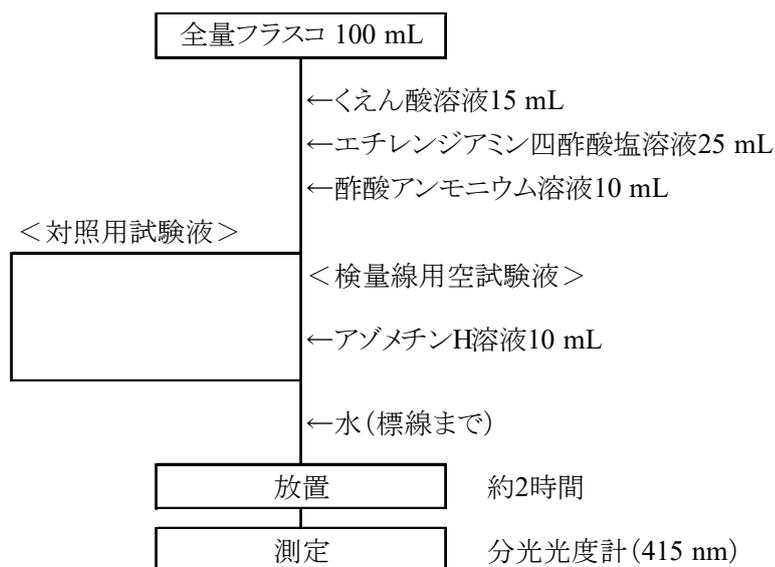


図2-3 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート  
(対照用試験液及び検量線用空試験液の調製及び測定操作)

**参考** 分析用試料中のく溶性ほう素含有量の算出例を次に示す。

- a) 対照用試験液を対照とした検量線用標準液及び検量線用空試験液の吸光度(例)を参考表 1-1 に示す。また、検量線を参考図 1 に示し、その回帰式の回帰係数を参考表 1-2 に示す。
- b) 分析試料の採取量、抽出液定容量、抽出液分取量及び測定用試料溶液定容量並びに対照用試験液を対照とした測定用試料溶液及び補正用試料溶液の吸光度(例)を参考表 2 に示す。
- c) 式(1)によって測定用試料溶液中のほう素( $B_2O_3$ )量を求め(参考図 1 参照)、式(2)によって分析試料中のく溶性ほう素( $C-B_2O_3$ )を算出する。

測定用試料溶液中のほう素( $B_2O_3$ )量( $C_1$ )

$$\begin{aligned} &= ((A_s - A_b) - a) / b \\ &= (A_c - a) / b \quad \dots\dots (1) \end{aligned}$$

分析試料中のく溶性ほう素( $C-B_2O_3$ )( $C_2$ )

$$= C_1 \times (V_1/V_2) \times (1/W) \times (100/1000) \quad \dots\dots (2)$$

$C_1$ : 測定用試料溶液 100 mL 中のほう素( $B_2O_3$ )量(mg)

$A_s$ : 対照用試験液((4.3)b5))を対照とした測定用試料溶液((4.2)e))の吸光度

$A_b$ : 対照用試験液((4.3)b5))を対照とした補正用試料溶液((4.2)f))の吸光度

$A_c$ : 補正吸光度

$a$ : 検量線の回帰式の切片

$b$ : 検量線の回帰式の傾き

$C_2$ : 分析試料中のく溶性ほう素( $C-B_2O_3$ )(%(質量分率))

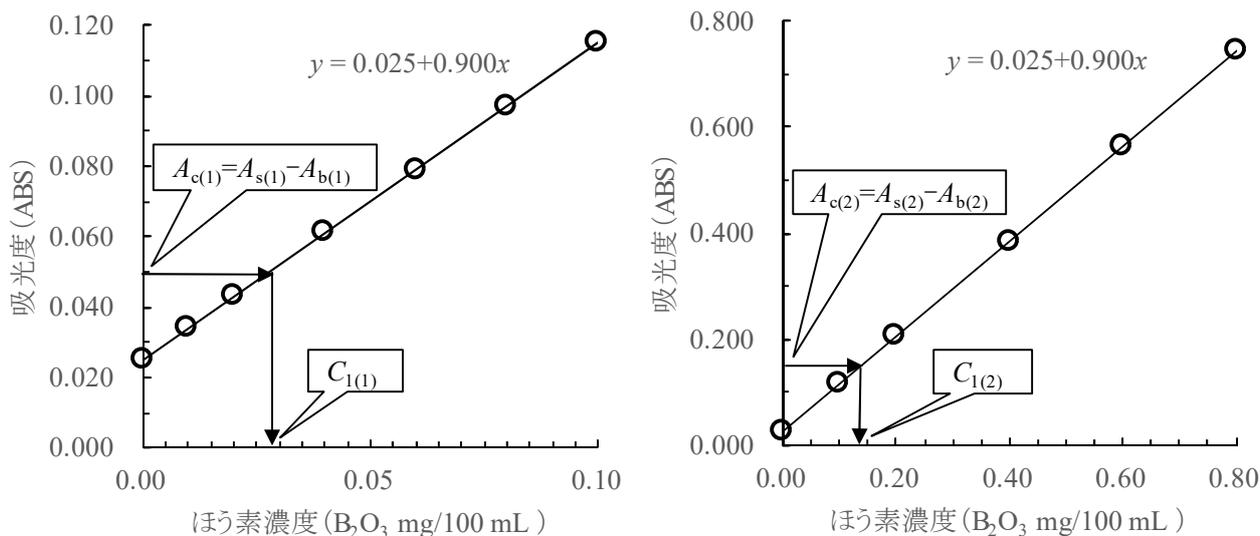
$V_1$ : (4.1.1)c)又は(4.1.2)c)における試料溶液の定容量(mL)

$V_2$ : (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)

参考表1-1 く溶性ほう素の検量線(例)

	低濃度用検量線		中・高濃度用検量線	
	ほう素( $B_2O_3$ )濃度 (mg/100 mL)	吸光度 (ABS)	ほう素( $B_2O_3$ )濃度 (mg/100 mL)	吸光度 (ABS)
検量線用空試験液	0	0.025	0.0	0.025
検量線用標準液	0.01	0.034	0.1	0.115
検量線用標準液	0.02	0.043	0.2	0.205
検量線用標準液	0.04	0.061	0.4	0.385
検量線用標準液	0.06	0.079	0.6	0.565
検量線用標準液	0.08	0.097	0.8	0.745
検量線用標準液	0.1	0.115		



1) 低濃度範囲

( $B_2O_3$  0 mg/100 mL ~ 0.10 mg/100 mL)

2) 高濃度範囲

( $B_2O_3$  0 mg/100 mL ~ 0.80 mg/100 mL)

参考図1 く溶性ほう素( $C-B_2O_3$ )の検量線(例)

参考表1-2 く溶性ほう素の検量線(例)の回帰式<sup>1)</sup>

	回帰係数( $y=a+bx$ )	
	$a$	$b$
低濃度範囲	0.025	0.900
高濃度範囲	0.025	0.900

1) 最小二乗法より算出した回帰式

参考表2 試料溶液の測定(例)及びく溶性ほう素の算出

	単位	配合肥料(1)	化成肥料(2)	ほう酸塩肥料
分析試料採取量( $W$ )	g	1	1	1
抽出液定容量( $V_1$ )	mL	250	250	250
抽出液分取量( $V_2$ ) <sup>1)</sup>	mL	25	10	0.25
測定用試料溶液等定容量( $V_3$ ) <sup>1)</sup>	mL	100	100	100
測定用試料溶液の吸光度( $A_s$ )	ABS	0.055	0.170	0.400
補正用試料溶液の吸光度( $A_b$ )	ABS	0.005	0.020	0.000
補正吸光度( $A_c=A_s-A_b$ )	ABS	0.050	0.150	0.400
測定用試料溶液中のほう素濃度( $C_1$ ) <sup>2)</sup>	mg/100 mL	0.028	0.139	0.417
分析試料中のく溶性ほう素含有量( $C_2$ ) <sup>3)</sup>	%	0.03	0.35	41.7

1) ほう酸塩肥料は2段希釈する。例: (5 mL→50 mL) (2.5 mL→100 mL)

2) 表1-2の回帰係数(切片( $a$ )及び傾き( $b$ ))を式1に代入して $C_1$ を算出する。

3)  $C_1$ 、 $W$ 、 $V_1$ 及び $V_2$ を式2に代入して $C_2$ を算出する。

## 4.8.1.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 4.8.1.b-2018 又は C-B.b-1 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、ほう素を波長 249.773 nm で測定して分析試料中のくえん酸可溶性ほう素(く溶性ほう素(C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>))を求める。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) 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<sup>(1)</sup>: 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) ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5 mg/mL)<sup>(1)</sup>: JIS K 8863 に規定するほう酸をデシケーター中に約 24 時間放置して乾燥した後、4.441 g ひょう量皿にとる。少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- e) ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 mg/mL): ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5 mg/mL) 4 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える<sup>(2)</sup>。
- f) 検量線用ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 µg/mL～16 µg/mL)<sup>(1)</sup>: ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 mg/mL) の 2 mL～16 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える<sup>(2)</sup>。
- g) 検量線用ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 µg/mL～2 µg/mL)<sup>(1)</sup>: 検量線用ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 µg/mL) の 2 mL～20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える<sup>(2)</sup>。
- h) 検量線用空試験液<sup>(1)</sup>: e)～g) の操作で使用した塩酸(1+23)<sup>(2)</sup>。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 保存する場合は、ほう素が溶出しにくい PTFE 等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (2)のほう素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなほう素標準液(B 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用ほう素標準液を調製することもできる。この場合、検量線用ほう素標準液の濃度(B)又は(4.2)で得られた測定値(B)に換算係数(3.2199)を乗じて分析試料中のく溶性ほう素(C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を算出する。

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

## (3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
  - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.5 % (体積分率) 以上のアルゴンガス
- b) 抽出機器: 次の恒温上下転倒式回転振り混ぜ機又は水平往復振とう恒温水槽。
- ba) 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機: 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) **水平往復振とう恒温水槽**: 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、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<sup>(3)</sup>、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 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<sup>(4)</sup> 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<sup>(3)</sup>、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)** 振り混ぜ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 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: 249.773 nm

##### b) 検量線の作成

- 1) 検量線用ほう素標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、波長 249.773 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用ほう素標準液及び検量線用空試験液のほう素濃度と指示値との検量線を作成する。

##### c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として 0.02 mg~1.6 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 塩酸(1+5)25 mL を加え、標線まで水を加える。

- 3) **b)1)**と同様に操作して指示値を読み取る。  
 4) 検量線からほう素量を求め、分析試料中のく溶性ほう素(C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を算出する。

**備考 6.** ほう素はメモリー効果が発生しやすいことから、分析毎に ICP-OES の試料導入部を水で十分に洗浄すること。

**備考 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.** 真度の評価のため化成肥料(7点)、混合りん酸肥料(1点)、成形複合肥料(2点)、配合肥料(3点)及び有機化成肥料(1点)及びを用いて ICP 発光分光分析法の測定値( $y_i$ : 0.073 % (質量分率)～0.51 % (質量分率))及びフレイム原子吸光法の測定値( $x_i$ )を比較した結果、回帰式は $y = -0.0408 + 1.0456x$ であり、その相関係数( $r$ )は 0.992 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、0.601 % (質量分率)～36.51 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率は 97.0 %～102.0 %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 0.01 % (質量分率)程度と推定された。

表1 く溶性ほう素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 日数( $T$ ) <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>7)</sup> (%)
化成肥料	7	0.38	0.01	1.9	0.01	3.1
配合肥料	7	0.076	0.003	4.2	0.006	7.5

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数( $T$ )×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

## 参考文献

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

(5) く溶性ほう素試験法フローシート 肥料中のく溶性ほう素試験法のフローシートを次に示す。

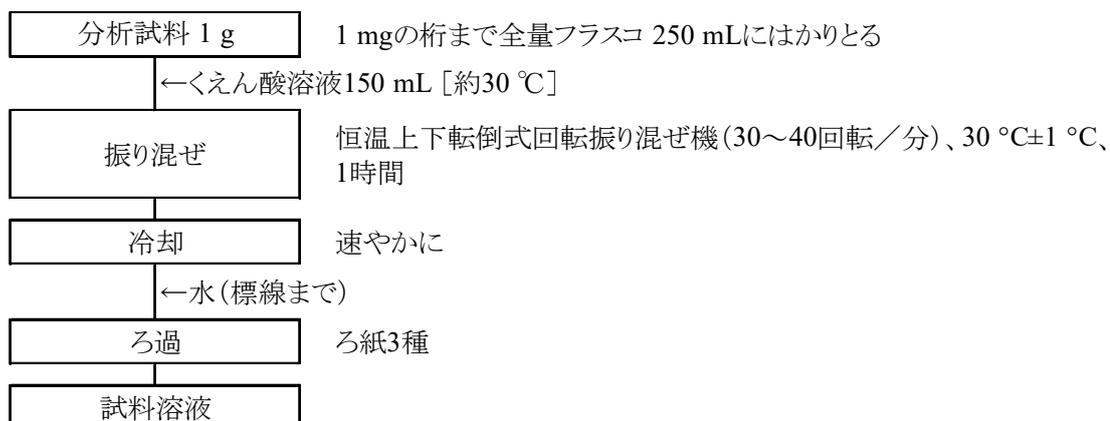


図1-1 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

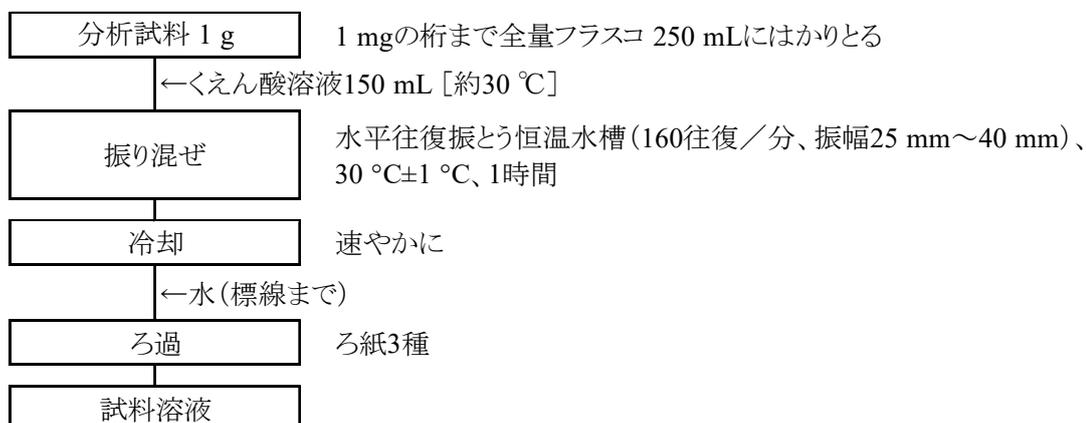


図1-2 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

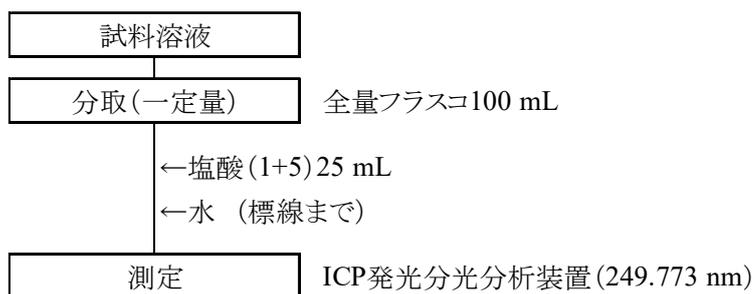


図2 肥料中のく溶性ほう素試験法フローシート(測定操作)

## 4.8.2 水溶性ほう素

### 4.8.2.a アゾメチンH法

#### (1) 概要

この試験法はほう酸塩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 4.8.2.a-2019 又は W-B.a-2 とする。

分析試料に水を加え、煮沸して抽出し、共存する銅、鉄、その他塩類をエチレンジアミン四酢酸塩でマスクングし、アゾメチンHと反応して生ずるアゾメチンHほう酸塩の吸光度を測定し、試料溶液の着色由来の吸光度を補正し、水溶性ほう素(W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を求める。なお、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) エチレンジアミン四酢酸塩溶液<sup>(1)</sup>: JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物 37.2 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- b) 酢酸アンモニウム溶液<sup>(1)</sup>: JIS K 8359 に規定する酢酸アンモニウム 250 g を水に溶かして 500 mL とし、硫酸(1+4)で pH を 5.2±0.1 に調整する。
- c) アゾメチンH溶液<sup>(1)</sup>: アゾメチンH 0.6 g 及び JIS K 9502 に規定するL(+)-アスコルビン酸 2 g に水を加え、35 °C~40 °C に加温して溶かし、冷却した後水を加えて 100 mL とする。
- d) ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5 mg/mL)<sup>(1)</sup>: JIS K 8863 に規定するほう酸をデシケーター中に約 24 時間放置して乾燥した後、4.441 g ひょう量皿にとる。少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- e) ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 mg/mL): ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5 mg/mL)の一定量を水で正確に 25 倍に希釈する。
- f) ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.01 mg/mL): ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 mg/mL)の一定量を水で正確に 10 倍に希釈する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)のほう素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなほう素標準液(B 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用ほう素標準液を調製することもできる。この場合、検量線用ほう素標準液の濃度(B)又は(4.3)で得られた測定値(B)に換算係数(3.2199)を乗じて分析試料中の水溶性ほう素(W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を算出する。

#### (3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 分光光度計: JIS K 0115 に規定する分光光度計。
- b) ホットプレート: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。

#### (4) 試験操作

##### (4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

##### (4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 2.5 g<sup>(2)</sup>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 に移し入れる。
- d) 標線まで水を加える。
- e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

**注(2)** ほう酸塩肥料及びほう酸肥料などでほう酸含有量が高い場合は、分析試料の採取量を 1 g とする。

**備考 2.** (4.1.1) a) 及び(4.1.1) b) の操作でトールビーカー 300 mL に代えて全量フラスコ 250 mL を用いることができる。ただし、使用する全量フラスコは、抽出用フラスコとして区別し、他の用途に用いないようにする。なお、b) の操作の「時計皿で覆い」を「漏斗をのせ」に変え、また、c) の操作の「水で全量フラスコ 250 mL に移し入れる」を実施しない。

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

#### (4.2) 発色 発色は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量 ( $B_2O_3$  として 0.01 mg ~ 0.8 mg 相当量) を全量フラスコ 100 mL にとる。)
- b) エチレンジアミン四酢酸塩溶液 25 mL 及び酢酸アンモニウム溶液 10 mL を順次加える。
- c) アゾメチン H 溶液 10 mL を加える。
- d) 標線まで水を加えた後、約 2 時間放置し<sup>(4)</sup>、測定用試料溶液とする。
- e) 別の全量フラスコ 100 mL について、a) ~ b) 及び d) と同様の操作を行い、補正用試料溶液とする。

**注(4)** 溶液が濁っている場合は、d) の操作を行った後、遠心力約  $1700 \times g$  で約 5 分間遠心分離<sup>(5)</sup>又はろ紙 3 種でろ過する。

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

**備考 5.** ホルムアルデヒド加工尿素、多量のアルミニウム、銅、鉄、亜鉛、有機物等が共存して定量に影響がある場合は、試料溶液の一定量 ( $B_2O_3$  として 0.01 mg ~ 0.8 mg 相当量、溶液量 10 mL 以下) を分液漏斗 100 mL にとり、塩酸(1+3) 10 mL を加え、水を加えて約 20 mL とし、2-エチル-1,3-ヘキサジオール-4-メチル-2-ペンタノン(1+9) 20 mL を加え、振とう機で約 1 分間振り混ぜる。静置後、下層(水相)を除去し、水酸化ナトリウム溶液(20 g/L) 20 mL を加え、振とう機で約 1 分間振り混ぜる。静置後、下層(水相)を全量フラスコ 100 mL に移し、フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL) 1~2 滴を加え、溶液の色が無色になるまで塩酸(1+3)を加えて中和し、(4.2) b) の操作を実施する。

**備考 6.** (4.2) b) の操作の前にくえん酸溶液 15 mL を加えて、く溶性ほう素と同時に測定することもできる。

(4.3) **測定** 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

a) **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長：415 nm

b) **検量線の作成**

- 1) ほう素標準液( $B_2O_3$  0.1 mg/mL) 1 mL～8 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。
- 2) ほう素標準液( $B_2O_3$  0.01 mg/mL) 1 mL～10 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。
- 3) (4.2) b)～d)と同様の操作を行って  $B_2O_3$  0.01 mg/100 mL～0.8 mg/100 mL の検量線用ほう素標準液とする。
- 4) 別の全量フラスコ 100 mL について、3)と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。
- 5) 更に別の全量フラスコ 100 mL について、(4.2) b) 及び d)と同様の操作を行って対照用試験液とする。
- 6) 対照用試験液を対照として検量線用空試験液及び検量線用ほう素標準液の波長 415 nm の吸光度を測定する。
- 7) 検量線用ほう素標準液及び検量線用空試験液のほう素濃度と吸光度との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) (4.2) d) の測定用試料溶液及び(4.2) e) の補正用試料溶液について、b) 6)と同様の操作を行って吸光度を測定する。
- 2) 測定用試料溶液の吸光度から補正用試料溶液の吸光度を差し引いた吸光度を用いて検量線からほう素( $B_2O_3$ ) 量を求め、分析試料中の水溶性ほう素(W- $B_2O_3$ )を算出する。

**備考 7.** (4.2) b)、(4.3) b) 3)、(4.3) b) 4) 及び(4.3) b) 5) の操作の前にくえん酸溶液 15 mL を加えて、く溶性ほう素と同時に測定することもできる。

**備考 8.** 品質管理分析の成績等から、試料溶液の着色が分析試料中の水溶性ほう素の分析値に影響を与えないことが予め判明している場合は、補正用試料溶液((4.2) e))を調製しなくてもよい。その場合、(4.3) c) 2)は「測定用試料溶液の吸光度を用いて検量線からほう素( $B_2O_3$ ) 量を求め、分析試料中の水溶性ほう素(W- $B_2O_3$ )を算出する。」とする。

**備考 9.** 真度の評価のため、粉状の調製試料を用いて回収試験を実施した結果、水溶性ほう素(W- $B_2O_3$ )として 10.22 % (質量分率)、1.02 %～5.11 % (質量分率) 及び 0.20 % (質量分率) の含有量レベルでの平均回収率は 99 %、101 %～103 %、102 %であった。液状試料を用いて回収試験を実施した結果、水溶性ほう素(W- $B_2O_3$ )として 5 % (質量分率)、0.1 % (質量分率) 及び 0.01 % (質量分率) の含有量レベルでの平均回収率は 102 %、99 % 及び 93 % であった。

精度の評価のため、ほう酸肥料、化成肥料、家庭園芸用複合肥料及び液状複合肥料各 1 銘柄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。また、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.01 % (質量分率) 程度であり、液状肥料で 0.003 % (質量分率) 程度と推定された。

表1-1 水溶性ほう素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( $T$ ) <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>7)</sup> (%)
ほう酸肥料	5	56.25	0.43	0.8	0.43	0.8
化成肥料	5	0.29	0.00	0.7	0.00	0.8

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数( $T$ )×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

表1-2 水溶性ほう素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( $T$ ) <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>7)</sup> (%)
家庭園芸用複合肥料	5	4.096	0.03	0.6	0.10	2.4
液状複合肥料	5	0.018	0.00	1.9	0.00	2.4

脚注は表1-1参照

表2 水溶性ほう素試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_R$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_R$ <sup>7)</sup> (%)
混合微量要素複合肥料1	8	11.69	0.15	1.3	0.51	4.3
混合微量要素複合肥料2	9	1.82	0.08	4.4	0.10	5.6
化成肥料A	9	0.52	0.01	1.4	0.02	4.0
化成肥料B	10	0.32	0.01	2.4	0.02	7.5
混合堆肥複合肥料	10	0.11	0.00	3.2	0.01	7.4

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値( $n$ =試験室数×試料数(2))

3) 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.184~187, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 加藤公栄, 高橋佐貴子, 白井裕治: 吸光度分析による窒素, リン酸及びほう素試験法の妥当性確認 — 検量線の評価 —, 肥料研究報告, **2**, 137~144 (2009)
- 3) 清水 昭: ほう素試験法の性能調査 —アゾメチンH法—, 肥料研究報告, **6**, 174~182 (2013)
- 4) 山西正将: 肥料中のほう素の測定方法の改良, 肥料研究報告, **22**, 10~27 (2019)
- 5) 青山恵介: <溶性ほう素及び水溶性ほう素の測定法の性能評価 —室間共同試験成績—, 肥料研究報告, **13**, 112~122 (2020)

(5) 水溶性ほう素試験法フローシート 肥料中の水溶性ほう素試験法のフローシートを次に示す。

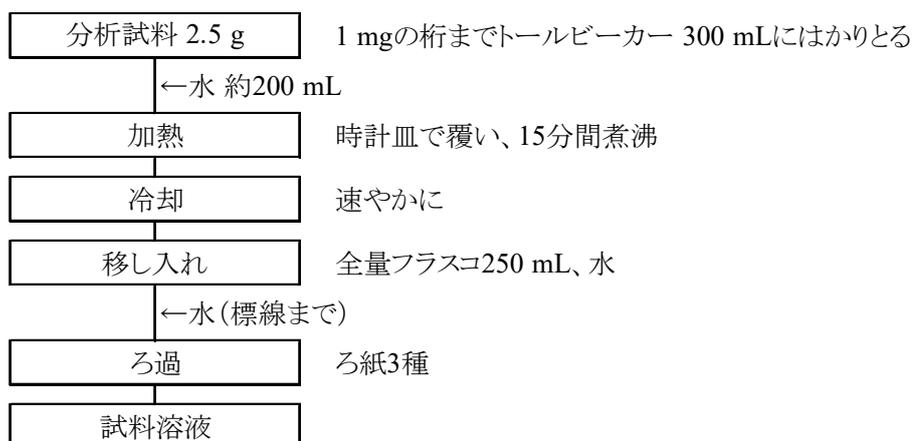


図1-1 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

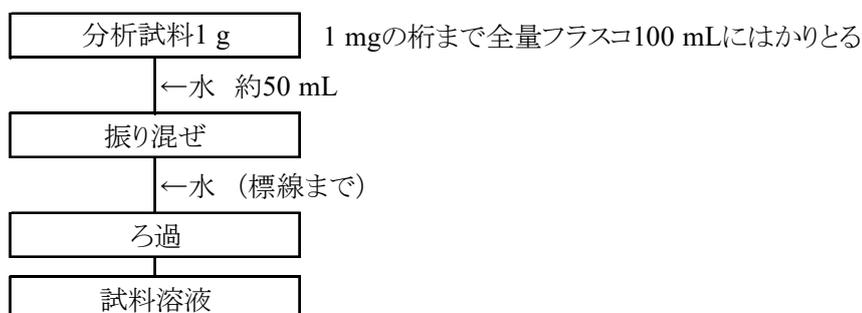


図1-2 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

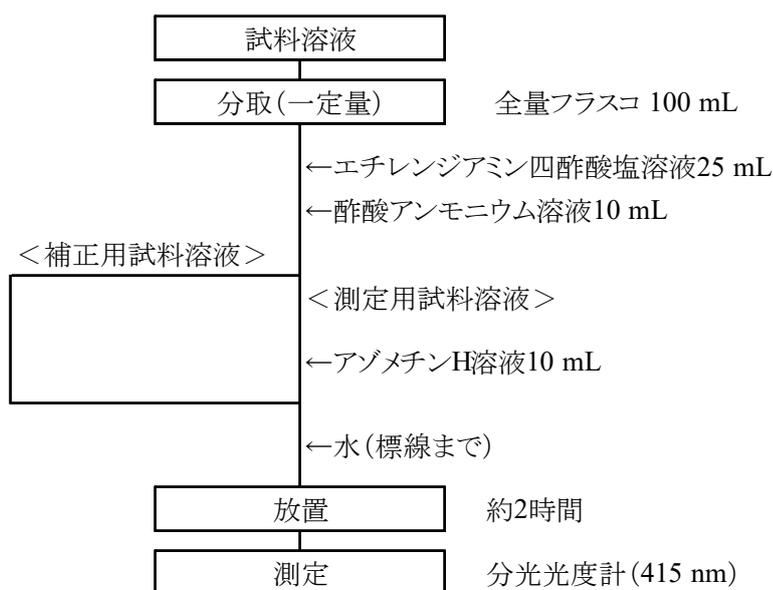


図2-1 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート  
(測定用試料溶液及び補正用試料溶液の調製及び測定操作)

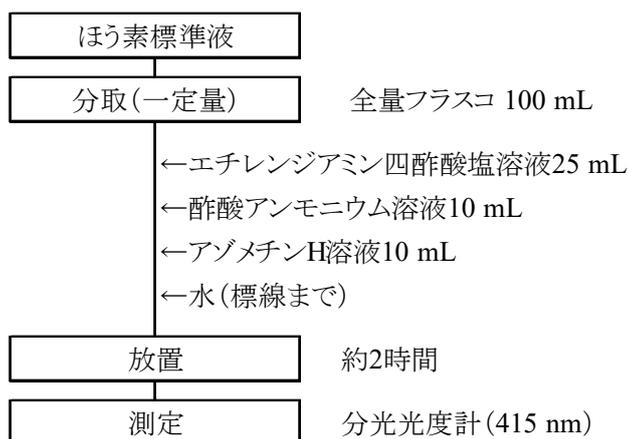


図2-2 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート  
(検量線用ほう素標準液の調製及び測定操作)

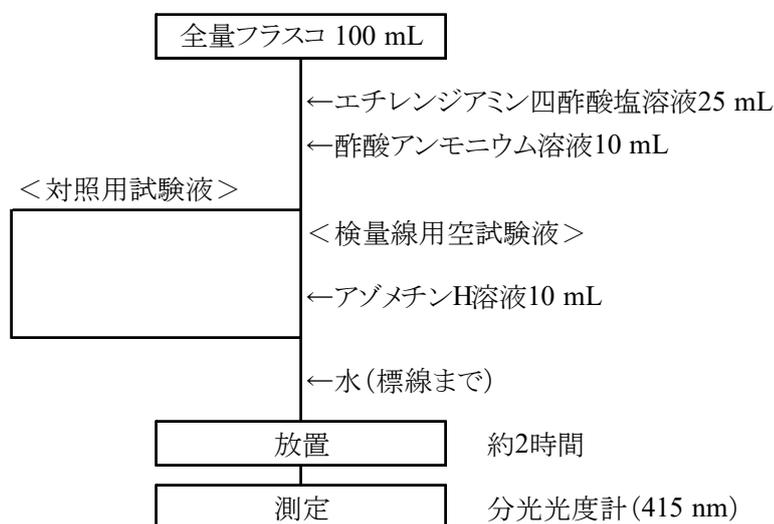


図2-3 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート  
(対照用試験液及び検量線用空試験液の調製及び測定操作)

**参考** 分析用試料中の水溶性ほう素含有量の算出例を次に示す。

- a) 対照用試験液を対照とした検量線用標準液及び検量線用空試験液の吸光度(例)を参考表 1-1 に示す。また、検量線を参考図 1 に示し、その回帰式の回帰係数を参考表 1-2 に示す。
- b) 分析試料の採取量、抽出液定容量、抽出液分取量及び測定用試料溶液定容量並びに対照用試験液を対照とした測定用試料溶液及び補正用試料溶液の吸光度(例)を参考表 2 に示す。
- c) 式(1)によって測定用試料溶液中のほう素( $B_2O_3$ )量を求め(参考図 1 参照)、式(2)によって分析試料中の水溶性ほう素(W- $B_2O_3$ )を算出する。

測定用試料溶液中のほう素( $B_2O_3$ )量( $C_1$ )

$$\begin{aligned} &= ((A_s - A_b) - a) / b \\ &= (A_c - a) / b \quad \dots\dots (1) \end{aligned}$$

分析試料中の水溶性ほう素(W- $B_2O_3$ )( $C_2$ )

$$= C_1 \times (V_1/V_2) \times (1/W) \times (100/1000) \quad \dots\dots (2)$$

$C_1$ : 測定用試料溶液 100 mL 中のほう素( $B_2O_3$ )量(mg)

$A_s$ : 対照用試験液((4.3)b5)を対照とした測定用試料溶液((4.2)d)の吸光度

$A_b$ : 対照用試験液((4.3)b5)を対照とした補正用試料溶液((4.2)e)の吸光度

$A_c$ : 補正吸光度

$a$ : 検量線の回帰式の切片

$b$ : 検量線の回帰式の傾き

$C_2$ : 分析試料中の水溶性ほう素(W- $B_2O_3$ )(%(質量分率))

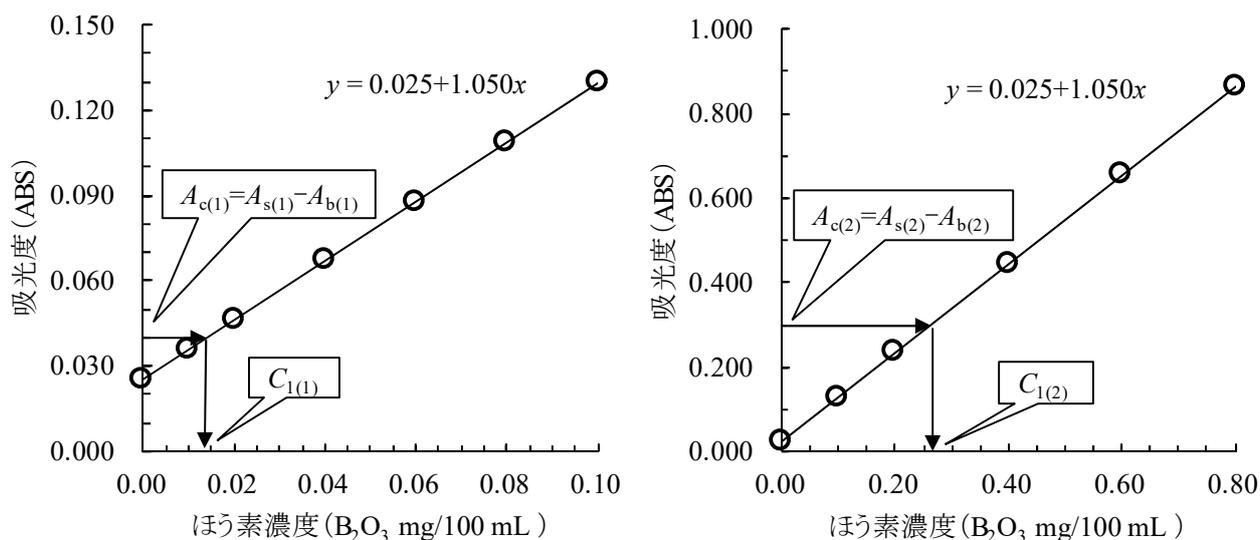
$V_1$ : (4.1.1)d)又は(4.1.2)c)における試料溶液の定容量(mL)

$V_2$ : (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)

参考表1 水溶性ほう素の検量線(例)及び回帰式

試料名	低濃度用検量線		高濃度用検量線	
	ほう素( $B_2O_3$ )濃度 (mg/100 mL)	吸光度 (ABS)	ほう素( $B_2O_3$ )濃度 (mg/100 mL)	吸光度 (ABS)
検量線用空試験液	0	0.025	0.0	0.025
検量線用標準液	0.01	0.036	0.1	0.130
検量線用標準液	0.02	0.046	0.2	0.235
検量線用標準液	0.04	0.067	0.4	0.445
検量線用標準液	0.06	0.088	0.6	0.655
検量線用標準液	0.08	0.109	0.8	0.865
検量線用標準液	0.1	0.130		



1) 低濃度範囲

( $B_2O_3$  0 mg/100 mL ~ 0.10 mg/100 mL)

2) 高濃度範囲

( $B_2O_3$  0 mg/100 mL ~ 0.80 mg/100 mL)

参考図1 水溶性ほう素(W- $B_2O_3$ )の検量線(例)

参考表1-2 水溶性ほう素の検量線(例)の回帰式<sup>1)</sup>

	回帰係数 ( $y=a+bx$ )	
	a	b
低濃度範囲	0.025	1.050
高濃度範囲	0.025	1.050

1) 最小二乗法より算出した回帰式

参考表2 試料溶液の測定(例)及び水溶性ほう素の算出

	単位	液状複合肥料(1)	化成肥料(2)	ほう酸肥料
分析試料採取量( $W$ )	g	1	2.5	2.5
抽出液定容量( $V_1$ )	mL	100	250	250
抽出液分取量( $V_2$ ) <sup>1)</sup>	mL	25	5	0.05
測定用試料溶液等定容量( $V_3$ ) <sup>1)</sup>	mL	100	100	100
測定用試料溶液の吸光度( $A_s$ )	ABS	0.045	0.320	0.315
補正用試料溶液の吸光度( $A_b$ )	ABS	0.005	0.020	0.000
補正吸光度( $A_c=A_s-A_b$ )	ABS	0.040	0.300	0.315
測定用試料溶液中のほう素濃度( $C_1$ ) <sup>2)</sup>	mg/100 mL	0.014	0.262	0.276
分析試料中の水溶性ほう素含有量( $C_2$ ) <sup>3)</sup>	%	0.006	0.52	55.2

1) ほう酸肥料は2段希釈する。例: (2 mL→100 mL) (2.5 mL→100 mL)

2) 表1-2の回帰係数(切片( $a$ )及び傾き( $b$ ))を式1に代入して $C_1$ を算出する。

3)  $C_1$ 、 $W$ 、 $V_1$ 及び $V_2$ を式2に代入して $C_2$ を算出する。

#### 4.8.2.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、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 4.8.2.b-2019 又は W-B.b-2 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、ろ過した溶液をさらに希釈した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、ほう素を波長 249.773 nm 等で測定し、分析試料中の水溶性ほう素(W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)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) ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5 mg/mL)<sup>(1)</sup>: JIS K 8863 に規定するほう酸をデシケーター中に約 24 時間放置して乾燥した後、4.441 g ひょう量皿にとる。少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- d) ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 mg/mL): ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5 mg/mL) 4 mL を全量フラスコ 100 mL にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える<sup>(2)</sup>。
- e) 検量線用ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 µg/mL~16 µg/mL)<sup>(1)</sup>: ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 mg/mL)の 2 mL~16 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える<sup>(2)</sup>。
- f) 検量線用ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 µg/mL~2 µg/mL)<sup>(1)</sup>: 検量線用ほう素標準液(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 µg/mL)の 2 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える<sup>(2)</sup>。
- g) 検量線用空試験液<sup>(1)</sup>: d)、e)及びf)の操作で使用した塩酸(1+23)<sup>(2)</sup>。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 保存する場合は、ほう素が溶出しにくい PTFE 等の材質で密閉できる容器を用いる。

**備考 1.** (2)のほう素標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなほう素標準液(B 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用ほう素標準液を調製することもできる。この場合、検量線用ほう素標準液の濃度(B)又は(4.2)で得られた測定値(B)に換算係数(3.2199)を乗じて分析試料中の水溶性ほう素(W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を算出する。

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

##### (3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

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

##### (4) 試験操作

###### (4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

**(4.1.1) 粉状分析用試料**

- a) 分析試料 2.5 g<sup>(3)</sup>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)** ほう酸塩肥料及びほう酸肥料などでほう酸含有量が高い場合は、分析試料の採取量を 1 g とする。

**備考 3.** (4.1.1) 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 に移し入れる」を実施しない。

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

**(4.1.2) 液状分析用試料**

- a) 分析試料 1 g<sup>(4)</sup>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(4)** 家庭園芸用肥料などでほう素含有量が低い場合は、分析試料の採取量を 10 g とする。

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

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

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

分析線波長：249.773 nm 又は 249.678 nm<sup>(5)</sup>

**b) 検量線の作成**

- 1) 検量線用ほう素標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、分析線波長の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用ほう素標準液及び検量線用空試験液のほう素濃度と指示値との検量線を作成する。

**c) 試料の測定**

- 1) 試料溶液の一定量(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として 0.02 mg～1.6 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 塩酸(1+5)25 mL を加え、標線まで水を加える。
- 3) b) 1) と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からほう素量を求め、分析試料中の水溶性ほう素(W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を算出する。

注(5) 249.678 nm を用いることもできる。ただし、249.773 nm とは得られる発光強度が異なるため、事前に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製すること。

備考 6. ほう素はメモリー効果が発生しやすいことから、分析毎に ICP-OES の試料導入部を水で十分に洗浄すること。

備考 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、固形肥料(21 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値( $y_i$ : 0.0165 % (質量分率)～0.590 % (質量分率))及びアゾメチン H 法の測定値( $x_i$ )を比較した結果、回帰式は  $y=0.0002+0.993x$  であり、その相関係数( $r$ )は 0.998 であった。液状肥料(12 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値( $y_i$ : 0.013 % (質量分率)～0.530 % (質量分率))及びアゾメチン H 法の測定値( $x_i$ )を比較した結果、回帰式は  $y=-0.0041+0.986x$  であり、その相関係数( $r$ )は 0.999 であった。また、調製肥料 6 点を用いて添加回収試験を実施した結果、0.0912 % (質量分率)～56.30 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率は 97.4 %～101.2 %であった。液状複合肥料 1 銘柄、家庭園芸用複合肥料 1 銘柄及び液体微量元素複合肥料 1 銘柄を用いて添加回収試験を行った結果は、0.15 % (質量分率)～0.2 % (質量分率)及び 0.01 % (質量分率)の添加レベルで平均回収率が 95.5 %～99.4 %及び 96.5 %であった。

精度の評価のため、化成肥料、配合肥料、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。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 0.0005 % (質量分率)程度と推定された。

表1-1 水溶性ほう素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 <sup>2)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup>	$s_{I(T)}$ <sup>6)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>7)</sup>
	日数( $T$ ) <sup>1)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%)	(%) <sup>3)</sup>	(%)
化成肥料	5	0.365	0.008	2.3	0.016	4.3
配合肥料	5	0.0456	0.0019	4.1	0.0028	6.1

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 水溶性ほう素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 <sup>2)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup>	$s_{I(T)}$ <sup>6)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>7)</sup>
	日数( $T$ ) <sup>1)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%)	(%) <sup>3)</sup>	(%)
液状複合肥料	7	0.166	0.001	0.7	0.002	1.2
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.0134	0.0001	1.0	0.0001	1.0

脚注は表1-1参照

表2 水溶性ほう素試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

分析線波長 (nm)	試料名	試験 室数 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_R$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_R$ <sup>7)</sup> (%)
249.773	調製試料(液状)1	11	0.515	0.004	0.8	0.008	1.5
	調製試料(液状)2	12	1.03	0.02	1.7	0.02	2.2
	調製試料(液状)3	11	2.06	0.02	0.9	0.03	1.6
	調製試料(液状)4	10	0.0515	0.0008	1.6	0.0010	2.0
	調製試料(液状)5	12	0.0121	0.0004	3.5	0.0007	6.1
249.678	調製試料(液状)1	11	0.515	0.005	0.9	0.007	1.3
	調製試料(液状)2	11	1.03	0.02	1.7	0.01	1.4
	調製試料(液状)3	12	2.07	0.05	2.2	0.07	3.2
	調製試料(液状)4	10	0.0513	0.0008	1.5	0.0011	2.1
	調製試料(液状)5	11	0.0118	0.0003	2.7	0.0006	4.9

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) 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 肥料中の水溶性ほう素試験法のフローシートを次に示す。

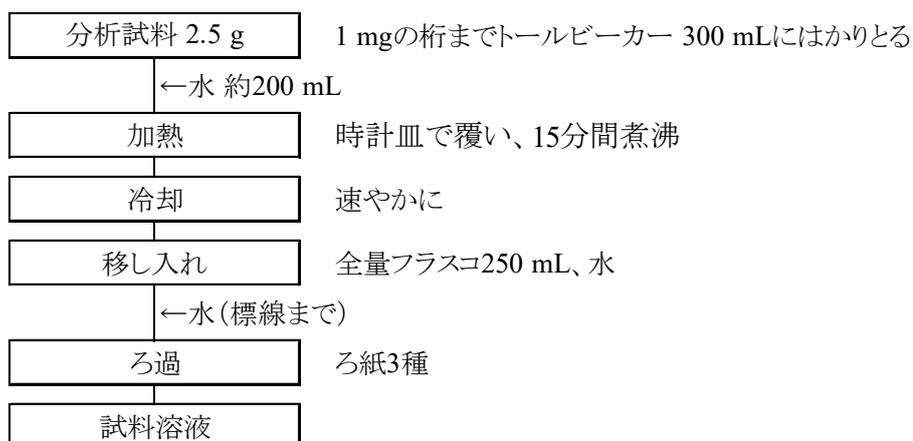


図1-1 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

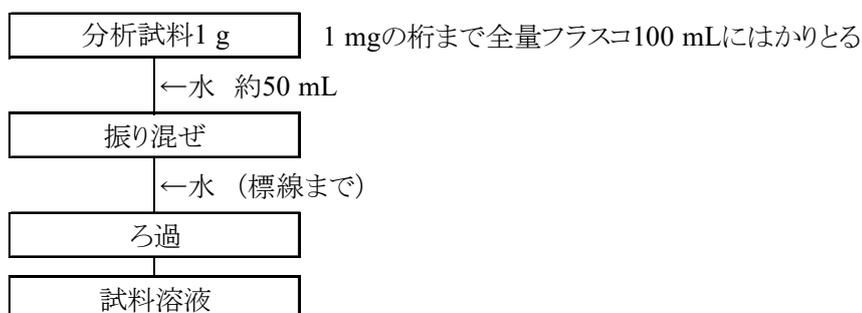


図1-2 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

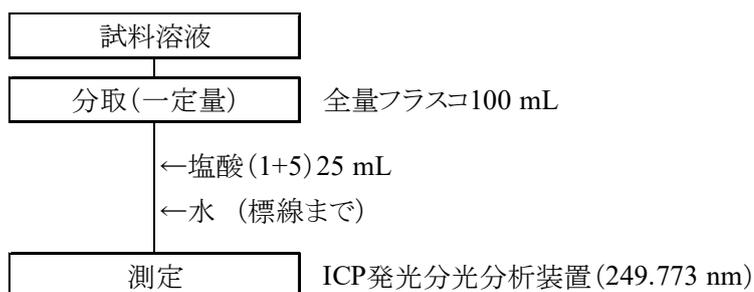


図2 肥料中の水溶性ほう素試験法フローシート (測定操作)

## 4.9 亜鉛

### 4.9.1 亜鉛全量

#### 4.9.1.a フレーム原子吸光法

##### (1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type C であり、その記号は 4.9.1.a-2017 又は T-Zn.a-1 とする。

分析試料を灰化、硝酸-塩酸(1+3)で前処理した後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、亜鉛による原子吸光を波長 213.9 nm で測定して亜鉛全量(T-Zn)を定量する。なお、この試験法の性能は備考 8 に示す。

##### (2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級(HNO<sub>3</sub> 60 % (質量分率))又は同等の品質の試薬。
- d) 亜鉛標準液(Zn 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 0.1 mg/mL)。
- e) 検量線用亜鉛標準液(Zn 0.5 µg/mL~5 µg/mL)<sup>(1)</sup>: 亜鉛標準液(Zn 0.1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用空試験液<sup>(1)</sup>: e)の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)の亜鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用亜鉛標準液を調製することもできる。

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でバックグラウンド補正<sup>(2)</sup>機能を有するもの。
  - 1) 光源部: 亜鉛中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
  - 2) ガス: フレーム加熱用ガス
    - ① 燃料ガス: アセチレン
    - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気
- b) 電気炉: 450 °C±5 °C 又は 550 °C±5 °C に調節できるもの。
- c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

注(2) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

**(4) 試験操作**

**(4.1) 抽出** 抽出は、次のとおり行う。

**(4.1.1) 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<sup>(3)</sup>。
- c) 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる<sup>(3)</sup>。
- 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) 冷却した後、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移し入れる。
- g) 標線まで水を加える。
- h) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

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

**(4.1.2) 灰化－王水分解**

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、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<sup>(4)</sup>。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる<sup>(4)</sup>。
- 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<sup>(5)</sup>、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<sup>(6)</sup>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 に移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

**注(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：213.9 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用亜鉛標準液及び検量線用空試験液をフレーム中に噴霧し、波長 213.9 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用亜鉛標準液及び検量線用空試験液の亜鉛濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液<sup>(7)</sup>を b) 1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 検量線から亜鉛量を求め、分析試料中の亜鉛全量(T-Zn)を算出する。

**注(7)** 試料溶液中の亜鉛濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、一定量を塩酸(1+23)で希釈する。

**備考 7.** 空試験溶液を c) 1)と同様に操作し、空試験溶液中の亜鉛量を求め、分析試料中の亜鉛濃度を補正してもよい。

**備考 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、亜鉛全量(T-Zn)として 1.2 % (質量分率)及び 90 mg/kg の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 99.5 % 及び 97.8 %であった。

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

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 5 mg/kg 程度と推定された。

表1 肥料認証標準物質の亜鉛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( $p$ ) <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> mg/kg	$s_r$ <sup>3)</sup> mg/kg	$RSD_r$ <sup>4)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>5)</sup> mg/kg	$RSD_{I(T)}$ <sup>6)</sup> (%)	$s_R$ <sup>7)</sup> mg/kg	$RSD_R$ <sup>8)</sup> (%)
FAMIC-C-12	12	992	11	1.1	17	1.7	32	3.3

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

## 参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.193~194, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 加藤公栄, 義本将之, 白井裕治：汚泥肥料, たい肥及び有機質肥料中の主要な成分等の試験法の系統化, 肥料研究報告, **3**, 107~116 (2010)
- 3) 阿部進, 須永善行：亜鉛試験法の性能調査 —フレーム原子吸光法—, 肥料研究報告, **6**, 156~164 (2013)

## (5) 亜鉛全量試験法フローシート 肥料中の亜鉛全量試験法のフローシートを次に示す。

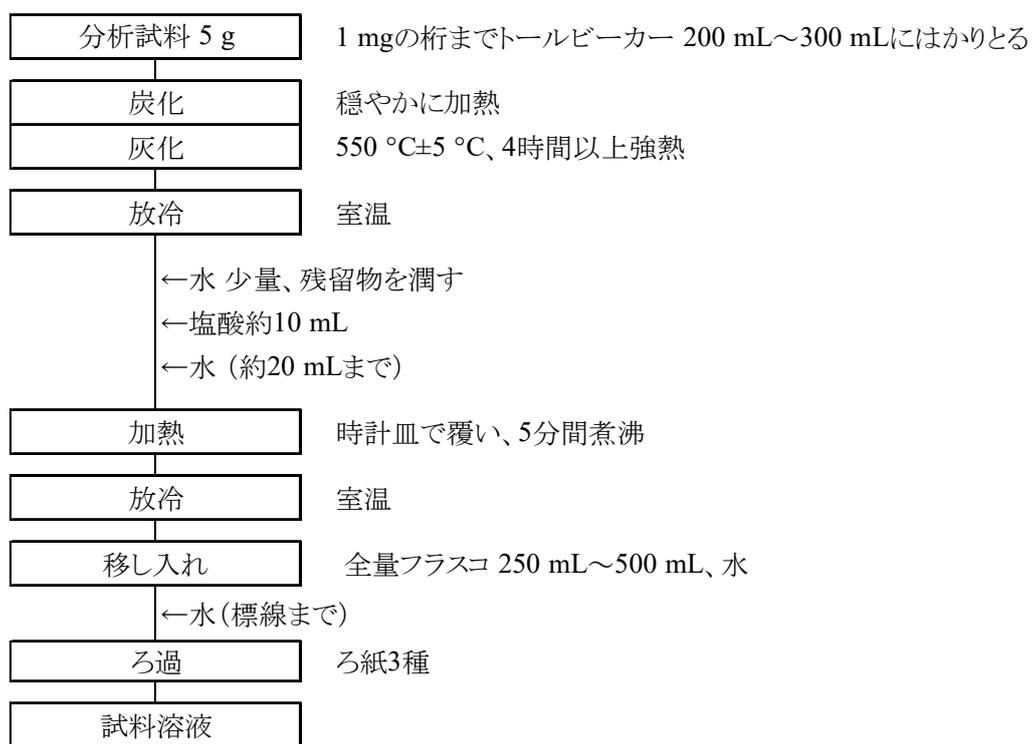


図1-1 肥料中の亜鉛全量試験法フローシート (灰化-塩酸煮沸操作(4.1.1))

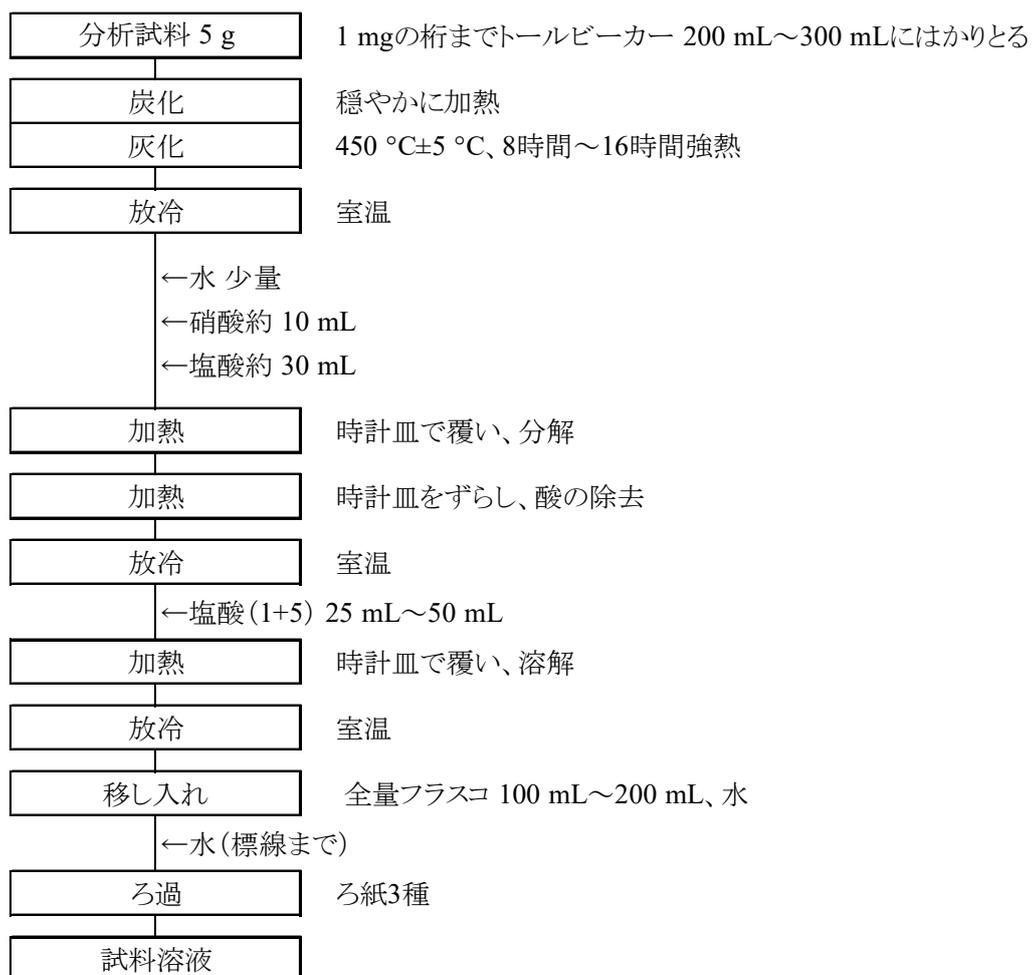


図1-2 肥料中の亜鉛全量試験法フローシート(灰化-王水分解操作(4.1.2))

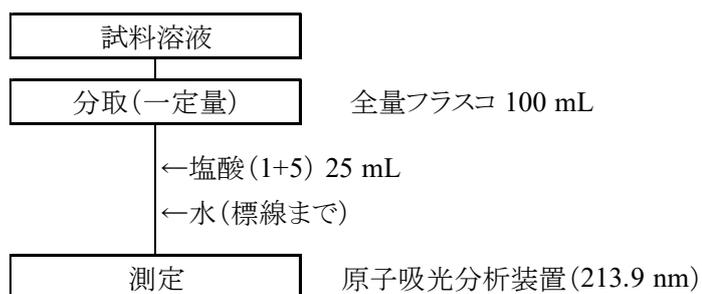


図2 肥料中の亜鉛全量試験法フローシート(測定操作)

#### 4.9.1.b ICP 発光分光分析法

##### (1) 概要

この試験法は汚泥肥料等に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.9.1.b-2017 又は T-Zn.b-1 とする。

分析試料を灰化、硝酸-塩酸(1+3)で前処理した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、亜鉛による発光を波長 206.191 nm で測定し、分析試料中の亜鉛全量(T-Zn)を求める。なお、この試験法の性能は備考 7 に示す。

##### (2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) 亜鉛標準液(Zn 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 0.1 mg/mL)。
- e) 亜鉛標準液(Zn 25 µg/mL)<sup>(1)</sup>: 亜鉛標準液(0.1 mg/mL)一定量を塩酸(1+23)で希釈し、亜鉛標準液(Zn 25 µg/mL)を調製する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)の亜鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用亜鉛標準液を調製することもできる。

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

##### (3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
  - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.5 % (体積分率) 以上のアルゴンガス
- b) 電気炉: 450 °C±5 °C に保持できるもの。
- c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

##### (4) 試験操作

###### (4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL~300 mL に入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる<sup>(2)</sup>。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間~16 時間強熱して灰化させる<sup>(2)</sup>。
- 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<sup>(3)</sup>、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<sup>(4)</sup>を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して

溶かす。

- h)** 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- i)** 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b)**～**h)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

**注(2)** 炭化及び灰化操作例：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。加熱する。

(3) 時計皿を外してもかまわない。

(4) 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 3.** 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1)**b)**～**c)** の操作を実施しない。

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

**a) ICP 発光分光分析装置の測定条件** ICP 発光分光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。  
分析線波長：206.191 nm

**b) 検量線の作成及び試料の測定**

- 1) 試料溶液 5 mL をそれぞれ 3 個の全量フラスコ 10 mL にとる。
- 2) 亜鉛標準液(25 µg/mL) 2 mL 及び 4 mL を 1) の全量フラスコに加え、更に塩酸(1+23)を標線まで加えて標準添加法の試料溶液とする。
- 3) 1) の残りの全量フラスコに、塩酸(1+23)を標線まで加えて標準液無添加の試料溶液とする。
- 4) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液を誘導プラズマ中に噴霧し、波長 206.191 nm の指示値を読み取る。
- 5) 空試験溶液 5 mL を全量フラスコ 10 mL にとり、3)～4)と同様に操作して指示値を読み取り、各試料溶液で得たの指示値を補正する。
- 6) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液について、添加した亜鉛濃度と補正した指示値との検量線を作成する。
- 7) 検量線の切片から亜鉛量を求め、分析試料中の亜鉛全量(T-Zn)を算出する。

**備考 5.** 空試験溶液を **b) 1)**～**b) 4)** 及び **b) 6)**～**b) 7)**と同様に操作し、空試験溶液中の亜鉛量を求め、分析試料中の亜鉛全量(T-Zn)を補正してもよい。

**備考 6.** ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、亜鉛標準液(Zn 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、カドミウム標準液(Cd 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、ニッケル標準液(Ni 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、クロム標準液(Cr 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)及び鉛標準液(Pb 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)の一定量を全量フラスコに入れて混合し、酸濃度として 0.5 mol/L となるように塩酸(1+5)を加え、更に標線まで水を加えて一次混合標準液を調製する。一次混合標準液の一定量を全量フラスコにとり、標線まで塩酸(1+23)を加え、表 1 の濃度範囲の添加用混合標準液を調製する。ただし、各

元素の測定波長は表 1 による。

また、添加用混合標準液の添加量と試料溶液中の各元素の添加濃度を表に示す。

表1 添加用混合標準液の調製濃度、試料溶液中の各元素の添加濃度及び測定波長

試験項目名	添加用混合 標準液濃度 ( $\mu\text{g/mL}$ )	試料溶液中の元素添加濃度 ( $\mu\text{g/mL}$ )			測定波長 (nm)
		添加量 <sup>1)</sup>			
		0 mL	2 mL	4 mL	
亜鉛全量	Zn 25	0	5	10	206.191
銅全量	Cu 25	0	5	10	324.754
カドミウム	Cd 0.25	0	0.05	0.1	228.802
ニッケル	Ni 2.5	0	0.5	1	231.604
クロム	Cr 2.5	0	0.5	1	205.552
鉛	Pb 2.5	0	0.5	1	220.351

1) 添加用混合標準液の添加量

**備考 7.** 真度の評価のため、汚泥肥料(49 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値( $x_i$ : 65.0 mg/kg～3310 mg/kg) 及びフレイム原子吸光法の測定値( $y_i$ )を比較した結果、回帰式は $y = -47.6 + 1.080x$ であり、その相関係数( $r$ )は 0.995 であった。下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、混合汚泥肥料、焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料各 1 点について、3 点併行で測定して得られた併行精度は、相対標準偏差で 0.1%～2.3%である。

なお、この試験法の定量下限は 8 mg/kg 程度と推定された。

## 参考文献

- 1) 恵智正宏, 井上智江, 田淵 恵, 野村哲也: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 銅及び亜鉛の同時測定 -ICP 発光分光分析装置の適用-, 肥料研究報告, 4, 30~35 (2011)

## (5) 亜鉛全量試験法フローシート 肥料中の亜鉛全量試験法のフローシートを次に示す。

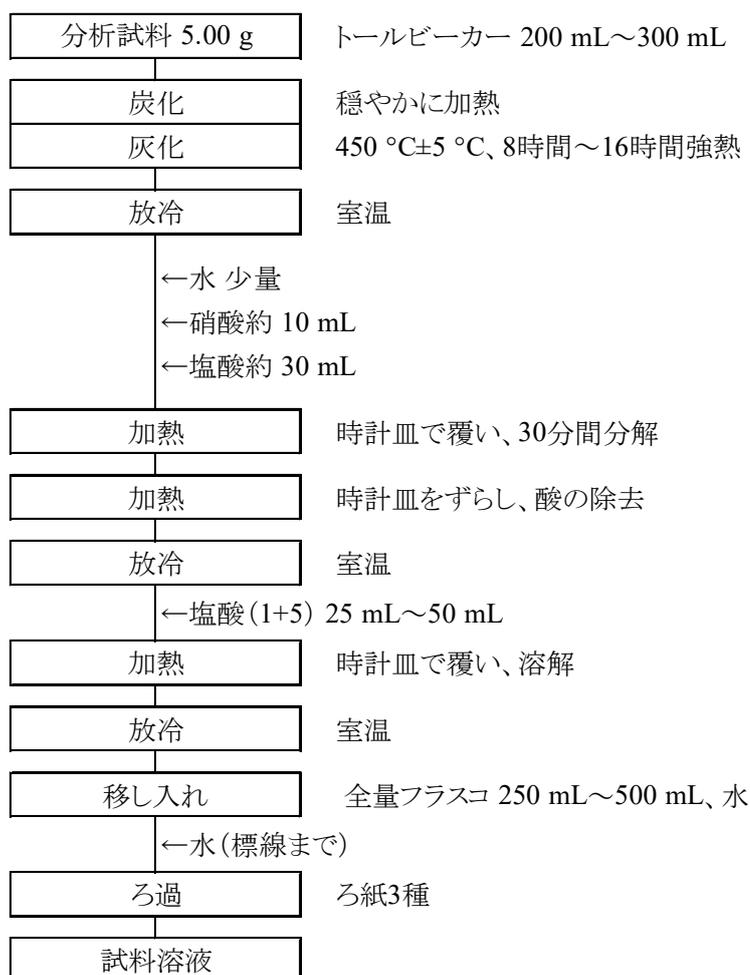


図1 肥料中の亜鉛全量試験法フローシート(抽出操作)

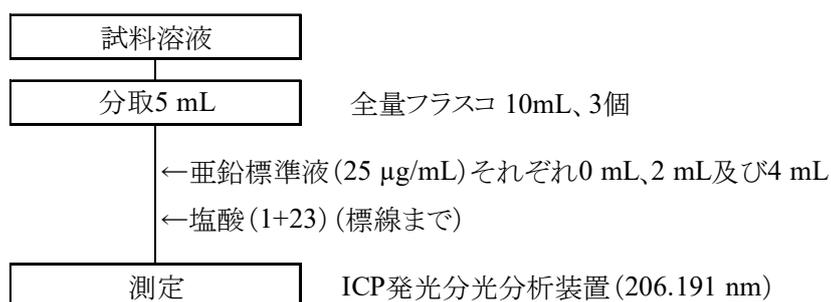


図2 肥料中の亜鉛全量試験法フローシート(測定操作)

## 4.9.2 水溶性亜鉛

### 4.9.2.a フレーム原子吸光法

#### (1) 概要

この試験法は効果発現促進材として亜鉛量を表示する肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.9.2.a-2017 又は W-Zn.a-1 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、亜鉛による原子吸光を波長 213.9 nm で測定し、分析試料中の水溶性亜鉛(W-Zn)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

#### (2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) 亜鉛標準液(Zn 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 0.1 mg/mL)。
- d) 検量線用亜鉛標準液(Zn 0.5 µg/mL~5 µg/mL)<sup>(1)</sup>: 亜鉛標準液(Zn 0.1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- e) 検量線用空試験液<sup>(1)</sup>: d)の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)の亜鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用亜鉛標準液を調製することもできる。

#### (3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 上下転倒式回転振り混ぜ機: 全量フラスコ 500 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置でバックグラウンド補正<sup>(2)</sup>機能を有するもの。
  - 1) 光源部: 亜鉛中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
  - 2) ガス: フレーム加熱用ガス
    - ① 燃料ガス: アセチレン
    - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気

注(2) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

#### (4) 試験操作

##### (4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

##### (4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、全量フラスコ 500 mL に入れる。
- b) 水約 400 mL を加え、30~40 回転/分で約 30 分間振り混ぜる。

- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

**備考 2.** (4.1.1) a) の操作で、分析試料 2.50 g をはかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。その場合は b) の操作で水約 200 mL を加える。

**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) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

**備考 4.** (4.1.2) の操作で得た試料溶液は、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：213.9 nm

#### b) 検量線の作成

- 1) 検量線用亜鉛標準液及び検量線用空試験液をフレーム中に噴霧し、波長 213.9 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用亜鉛標準液及び検量線用空試験液の亜鉛濃度と指示値との検量線を作成する。

#### c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量 (Zn として 0.05 mg～0.5 mg 相当量) を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 塩酸(1+5) 約 25 mL を加え、標線まで水を加える。
- 3) b) 1) と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線から亜鉛量を求め、分析試料中の水溶性亜鉛 (W-Zn) を算出する。

**備考 5.** 真度の評価のため、調製試料(固形)を用いて回収試験を実施した結果、水溶性亜鉛 (W-Zn) として 10 % (質量分率)、2 % (質量分率) 及び 0.01 % (質量分率) の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 101.6 %、101.9 % 及び 98.9 % であった。また、調製試料(液状)を用いて回収試験を実施した結果、水溶性亜鉛 (W-Zn) として 1 % (質量分率)、0.05 % (質量分率) 及び 20 mg/kg の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 99.6 %、100.4 % 及び 100.6 % であった。

液状肥料の抽出の精度の評価のための、液状複合肥料及び液体微量要素複合肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 10 mg/kg 及び液状肥料で 0.9 mg/kg 程度と推定された。

表1 水溶性亜鉛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( $T$ ) <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>7)</sup> (%)
液状複合肥料	7	1.28	0.01	0.4	0.02	1.3
液体微量要素複合肥料	7	0.230	0.001	0.5	0.003	1.5

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数( $T$ )×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

### 参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.192~194，養賢堂，東京（1988）
  - 2) 阿部進，須永善行：亜鉛試験法の性能調査 — フレーム原子吸光法 —，肥料研究報告，**6**，156~164（2013）
  - 3) 川口伸司：液状肥料中の水溶性成分の簡易抽出方法，肥料研究報告，**9**，10~20（2016）
- (5) **水溶性亜鉛試験法フローシート** 肥料中の水溶性亜鉛試験法のフローシートを次に示す。

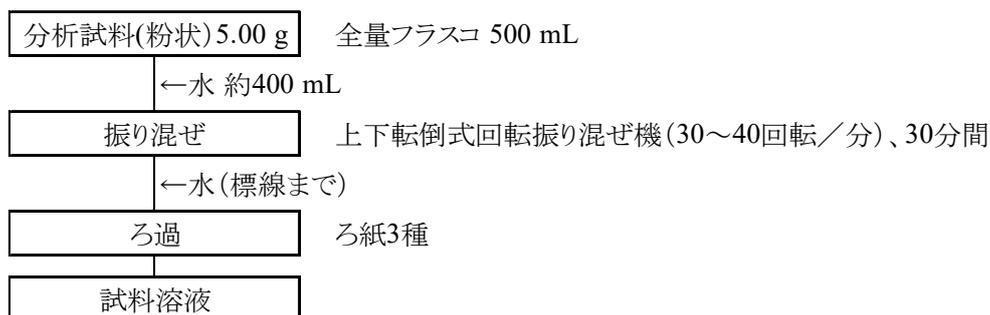


図1-1 肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

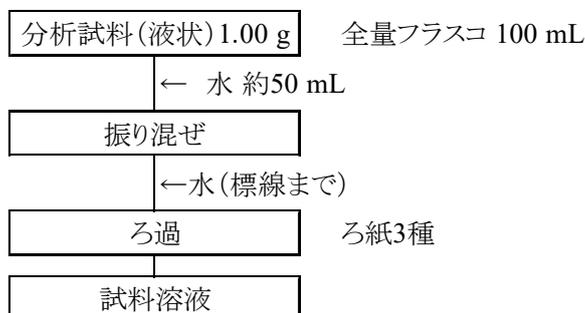


図1-2 肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

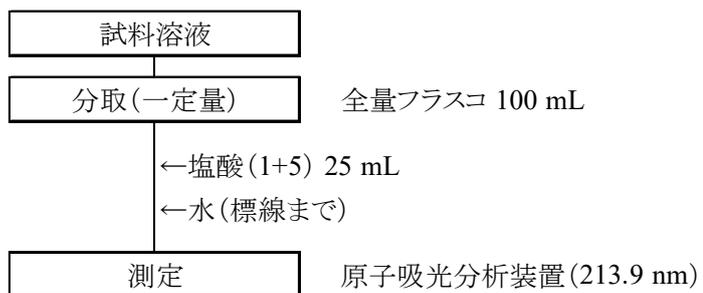


図2 肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート(測定操作)

#### 4.9.2.b ICP 発光分光分析法

##### (1) 概要

この試験法は液状複合肥料、液体微量要素複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.9.2.b-2017 又は W-Zn.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、亜鉛を波長 213.856 nm 等で測定して水溶性亜鉛(W-Zn)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

##### (2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

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

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)の亜鉛標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな亜鉛標準液(Zn 10 mg/mL)を用いて検量線用亜鉛標準液を調製することもできる。

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

##### (3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

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

##### (4) 試験操作

###### (4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g<sup>(2)</sup>をはかりとり、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜ、更に標線まで水を加える。
- c) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

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

**備考 3.** (4.1)の操作で得た試料溶液は、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：213.856 nm 又は 206.200 nm<sup>(3)</sup>

b) **検量線の作成**

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

c) **試料の測定**

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

**注(3)** 206.200 nm を用いることもできる。ただし、213.856 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 4.** ICP 発光分光分析法では多元素同時測定が可能である。その場合は、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 5.** 真度の評価のため、液状肥料(12点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値( $y_i$ : 0.0109%(質量分率)～0.0827%(質量分率))及びフレイム原子吸光法の測定値( $x_i$ )を比較した結果、回帰式は  $y = -0.0007 + 0.984x$  であり、その相関係数( $r$ )は 0.998 であった。また、液状複合肥料 1 銘柄及び家庭園芸用複合肥料 1 銘柄を用いて、添加回収試験を行った結果、0.01%(質量分率)及び 0.1%(質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 91.6%及び 95.9%であった。

精度の評価のため、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。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 0.0005%(質量分率)程度と推定された。

表1 水溶性亜鉛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( $T$ ) <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>7)</sup> (%)
液状複合肥料	7	0.0677	0.0004	0.6	0.0005	0.7
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.0107	0.0003	2.3	0.0004	4.2

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

表2 水溶性亜鉛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 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_R$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_R$ <sup>7)</sup> (%)
213.856	調製試料(液状)1	12	1.07	0.01	1.3	0.03	2.8
	調製試料(液状)2	12	2.14	0.02	0.8	0.06	2.9
	調製試料(液状)3	11	0.525	0.002	0.4	0.011	2.0
	調製試料(液状)4	10	0.106	0.0005	0.5	0.003	2.5
	調製試料(液状)5	11	0.0522	0.0005	1.0	0.0012	2.3
206.200	調製試料(液状)1	12	1.07	0.02	1.5	0.04	3.6
	調製試料(液状)2	12	2.14	0.02	0.9	0.07	3.1
	調製試料(液状)3	10	0.530	0.002	0.4	0.011	2.1
	調製試料(液状)4	10	0.105	0.0004	0.3	0.003	2.8
	調製試料(液状)5	11	0.0517	0.0005	1.1	0.0014	2.7

- |                           |               |
|---------------------------|---------------|
| 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                 |               |

### 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)
- 2) 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) 水溶性亜鉛試験法フローシート 液状肥料中の水溶性亜鉛試験法のフローシートを次に示す。

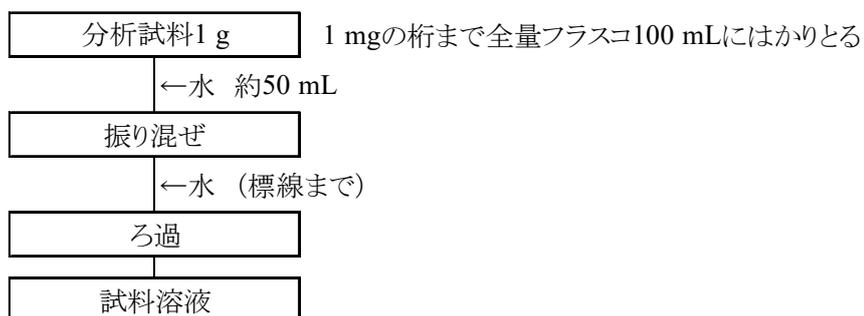


図1 液状肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート (抽出操作)

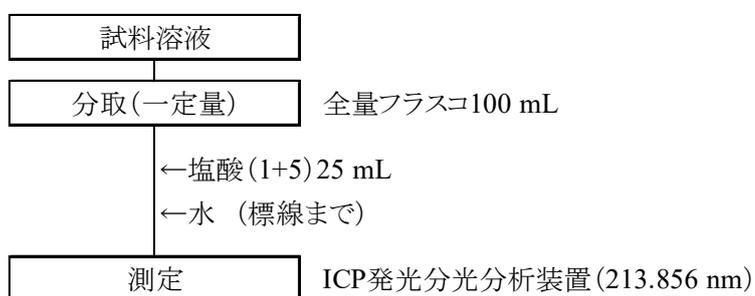


図2 液状肥料中の水溶性亜鉛試験法フローシート (測定操作)

## 4.10 銅

### 4.10.1 銅全量

#### 4.10.1.a フレーム原子吸光法

##### (1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type C であり、その記号は 4.10.1.a-2017 又は T-Cu.a-1 とする。

分析試料を灰化、硝酸-塩酸(1+3)で前処理した後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、銅による原子吸光を波長 324.8 nm で測定し、分析試料中の銅全量(T-Cu)を求める。なお、この試験法の性能は備考 8 に示す。

##### (2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級( $\text{HNO}_3$  60% (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- d) 銅標準液(Cu 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 0.1 mg/mL)。
- e) 検量線用銅標準液(Cu 0.5  $\mu\text{g/mL}$ ~5  $\mu\text{g/mL}$ )<sup>(1)</sup>: 銅標準液(Cu 0.1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用空試験液<sup>(1)</sup>: e)の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)の銅標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用銅標準液を調製することもできる。

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でバックグラウンド補正<sup>(2)</sup>機能を有するもの。
  - 1) 光源部: 銅中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
  - 2) ガス: フレーム加熱用ガス
    - ① 燃料ガス: アセチレン
    - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気
- b) 電気炉: 450 °C $\pm$ 5 °C 又は 550 °C $\pm$ 5 °C に調節できるもの。
- c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

注(2) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

**(4) 試験操作**

**(4.1) 抽出** 抽出は、次のとおり行う。

**(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<sup>(3)</sup>。
- c) 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる<sup>(3)</sup>。
- 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) 冷却した後、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移し入れる。
- g) 標線まで水を加える。
- h) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

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

**(4.1.2) 灰化－王水分解**

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、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<sup>(4)</sup>。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる<sup>(4)</sup>。
- 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<sup>(5)</sup>、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<sup>(6)</sup>を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して溶かす。
- h) 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

**注(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：324.8 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用銅標準液及び検量線用空試験液をフレーム中に噴霧し、波長 324.8 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用銅標準液及び検量線用空試験液の銅濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液<sup>(7)</sup>を b) 1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 2) 検量線から銅量を求め、分析試料中の銅全量(T-Cu)を算出する。

**注(7)** 試料溶液中の銅濃度が検量線の上限を超えるおそれのある場合は、一定量を塩酸(1+23)で希釈する。

**備考 7.** 空試験溶液を c) 1)と同様に操作し、空試験溶液中の銅量を求め、分析試料中の銅濃度を補正してもよい。

**備考 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、銅全量(T-Cu)として 0.15%(質量分率)及び 0.03%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.4%及び 99.6%であった。

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

なお、この試験法の定量下限は、4 mg/kg 程度と推定された。

表1 肥料認証標準物質の銅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> ) <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> mg/kg	<i>s<sub>r</sub></i> <sup>3)</sup> mg/kg	<i>RSD<sub>r</sub></i> <sup>4)</sup> (%)	<i>s<sub>I(T)</sub></i> <sup>5)</sup> mg/kg	<i>RSD<sub>I(T)</sub></i> <sup>6)</sup> (%)	<i>s<sub>R</sub></i> <sup>7)</sup> mg/kg	<i>RSD<sub>R</sub></i> <sup>8)</sup> (%)
FAMIC-C-12	11	583	7	1.1	11	1.9	22	3.8

- |   |               |
|---|---------------|
| 1) フレーム原子吸光法を実施して解析に用いられた試験室数             | 5) 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)) | 6) 中間相対標準偏差   |
| 3) 併行標準偏差                                 | 7) 室間再現標準偏差   |
| 4) 併行相対標準偏差                               | 8) 室間再現相対標準偏差 |

## 参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.254~255，養賢堂，東京（1988）
- 2) 加藤公栄，義本将之，白井裕治：汚泥肥料，たい肥及び有機質肥料中の主要な成分等の試験法の系統化，肥料研究報告，**3**，107~116（2010）
- 3) 阿部進，須永善行：銅試験法の性能調査 —フレーム原子吸光法—，肥料研究報告，**6**，165~173（2013）

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

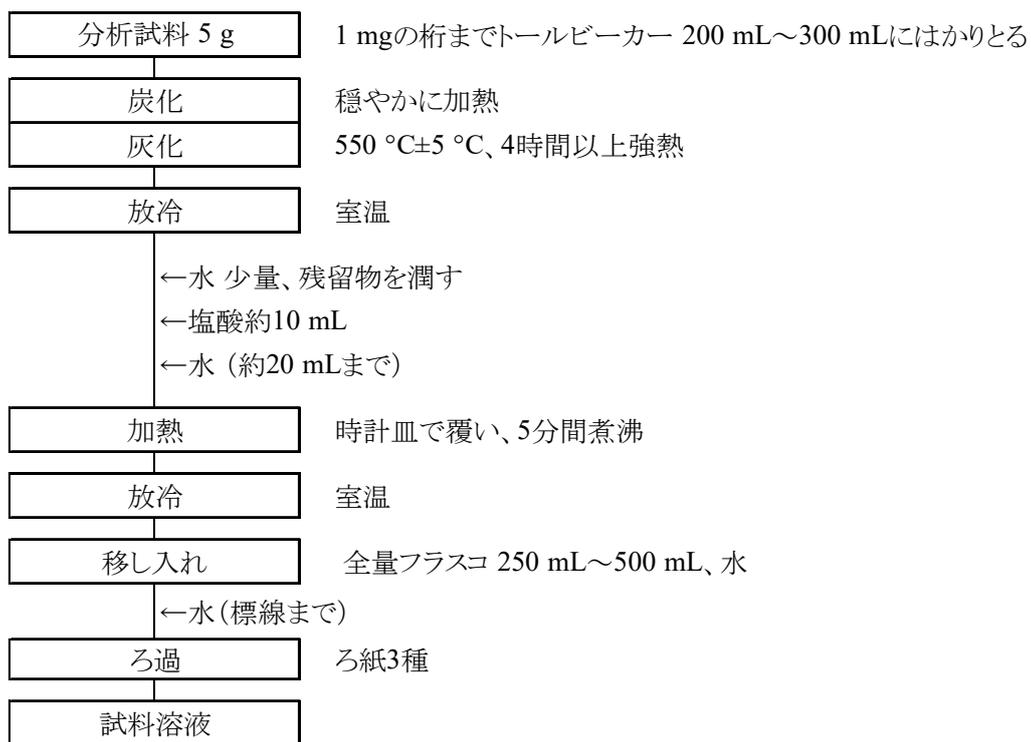


図1-1 肥料中の銅全量試験法フローシート (灰化-塩酸煮沸操作(4.1.1))

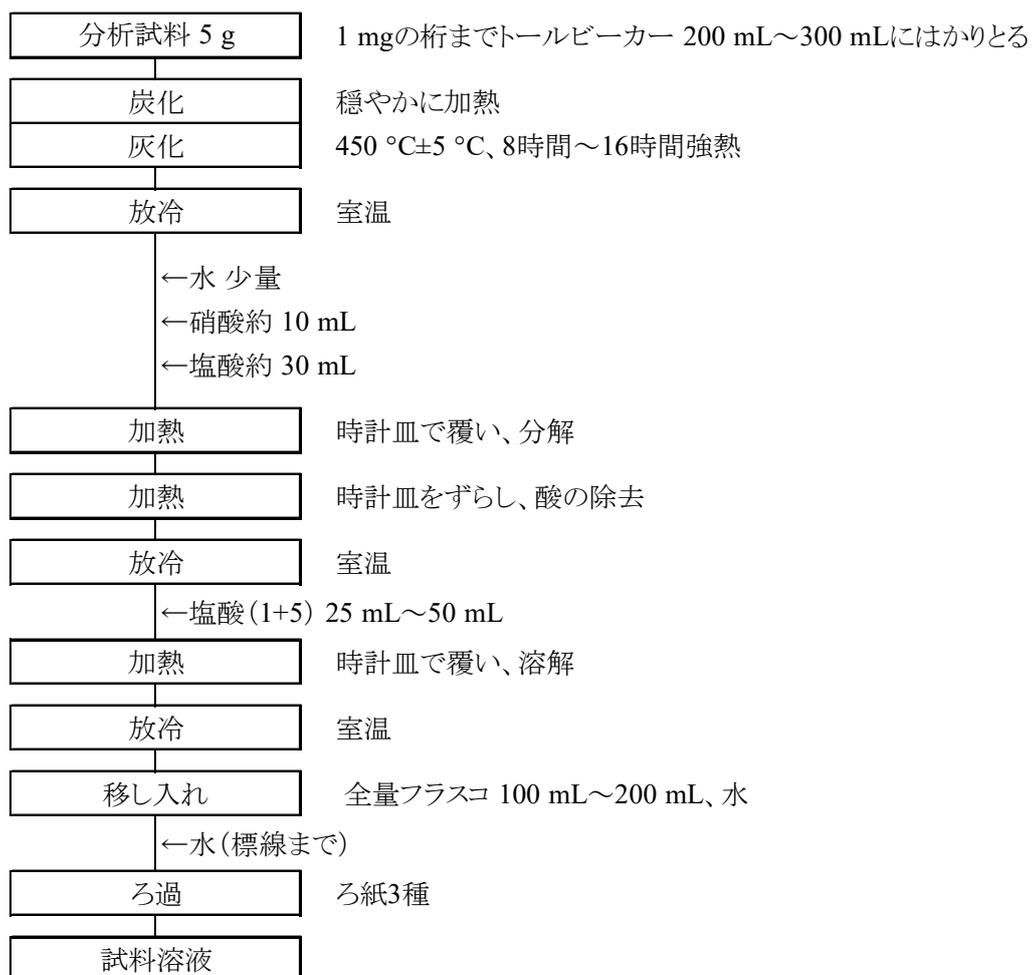


図1-2 肥料中の銅全量試験法フローシート(灰化-王水分解操作(4.1.2))

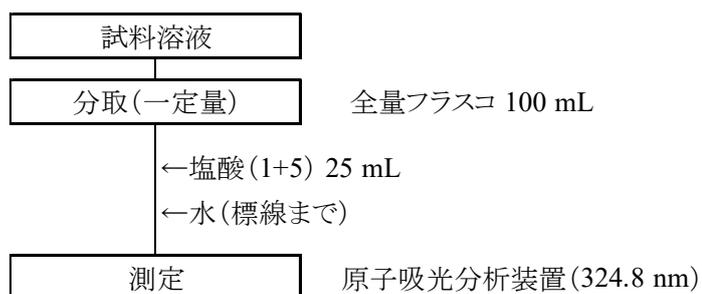


図2 肥料中の銅全量試験法フローシート(測定操作)

#### 4.10.1.b ICP 発光分光分析法

##### (1) 概要

この試験法は汚泥肥料等に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.10.1.b-2017 又は T-Cu.b-1 とする。

分析試料を灰化、硝酸-塩酸(1+3)で前処理した後、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、銅による発光を波長 324.754 nm で測定し、分析試料中の銅全量(T-Cu)を求める。なお、この試験法の性能は備考 7 に示す。

##### (2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 硝酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- d) 銅標準液(Cu 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 0.1 mg/mL)。
- e) 銅標準液(Cu 25 µg/mL)<sup>(1)</sup>: 銅標準液(Cu 0.1 mg/mL)一定量を塩酸(1+23)で希釈し、銅標準液(Cu 25 µg/mL)を調製する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)の銅標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用銅標準液を調製することもできる。

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

##### (3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
  - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.5 % (体積分率) 以上のアルゴンガス
- b) 電気炉: 450 °C±5 °C に保持できるもの。
- c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節可能なもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °C にできるようにしたもの。

##### (4) 試験操作

###### (4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL に入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる<sup>(2)</sup>。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる<sup>(2)</sup>。
- 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<sup>(3)</sup>、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<sup>(4)</sup>を分解物に加え、トールビーカーを時計皿で覆い、静かに加熱して

溶かす。

- h)** 放冷後、溶解液を水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。
- i)** 空試験として、別のトールビーカーを用いて **b)**～**h)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

**注(2)** 炭化及び灰化操作例：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。

(3) 時計皿を外してもかまわない。

(4) 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 3.** 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1)**b)**～**c)** の操作を実施しない。

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

**a) ICP 発光分光分析装置の測定条件** ICP 発光分光分析装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。  
分析線波長：324.754 nm

**b) 検量線の作成及び試料の測定**

- 1) 試料溶液 5 mL をそれぞれ 3 個の全量フラスコ 10 mL にとる。
- 2) 銅標準液(25 µg/mL) 2 mL 及び 4 mL を 1) の全量フラスコに加え、更に塩酸(1+23)を標線まで加えて標準添加法の試料溶液とする。
- 3) 1) の残りの全量フラスコに、塩酸(1+23)を標線まで加えて標準液無添加の試料溶液とする。
- 4) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液を誘導プラズマ中に噴霧し、波長 324.754 nm の指示値を読み取る。
- 5) 空試験溶液 5 mL を全量フラスコ 10 mL にとり、3)～4)と同様に操作して指示値を読み取り、各試料溶液で得たの指示値を補正する。
- 6) 標準添加法の試料溶液及び標準液無添加の試料溶液について、添加した銅濃度と補正した指示値との検量線を作成する。
- 7) 検量線の切片から銅量を求め、分析試料中の銅全量(T-Cu)を算出する。

**備考 5.** 空試験溶液を **b) 1)**～**b) 4)** 及び **b) 6)**～**b) 7)** と同様に操作し、空試験溶液中の銅量を求め、分析試料中の銅全量(T-Cu)を補正してもよい。

**備考 6.** ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.9.1.b **備考 6** を参照のこと。

**備考 7.** 真度の評価のため、汚泥肥料(49 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値( $x_i$ : 12.0 mg/kg～1400 mg/kg)及びフレーム原子吸光法の測定値( $y_i$ )を比較した結果、回帰式は  $y = -5.5 + 1.062x$  であり、その相関係数( $r$ )は 0.997 であった。下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、混合汚泥肥料、焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料各 1 点について、3 点併行で測定して得られた併行精度は、相対標準偏差で 0.6%～1.8%である。

なお、この試験法の定量下限は 3 mg/kg 程度と推定された。

## 参考文献

- 1) 恵智正宏, 井上智江, 田淵 恵, 野村哲也: 汚泥肥料中のカドミウム, 鉛, ニッケル, クロム, 銅及び亜鉛の同時測定 -ICP 発光分光分析装置の適用-, 肥料研究報告, 4, 30~35 (2011)

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

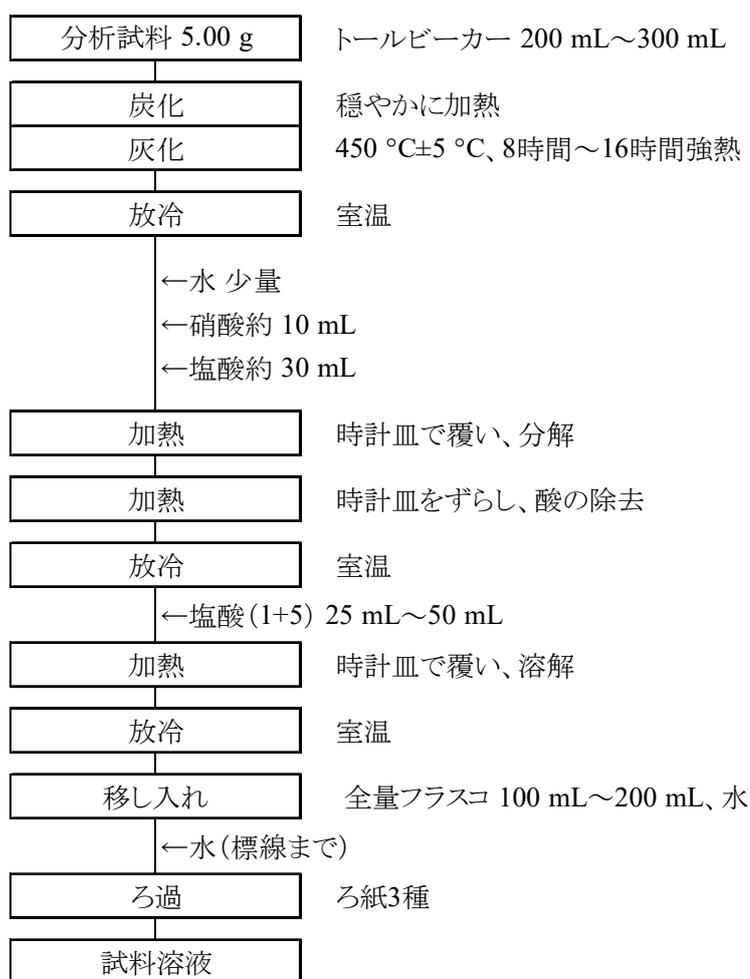


図1 肥料中の銅全量試験法フローシート(抽出操作)

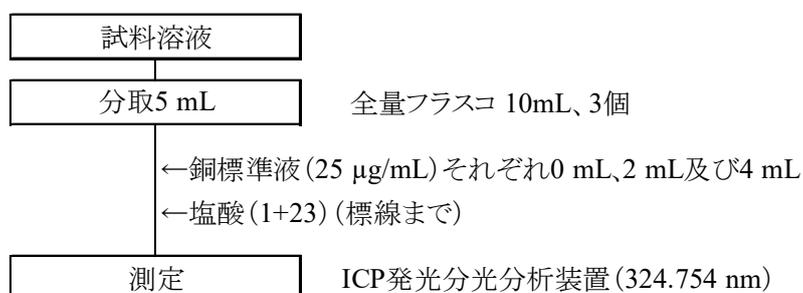


図2 肥料中の銅全量試験法フローシート(測定操作)

## 4.10.2 水溶性銅

### 4.10.2.a フレーム原子吸光法

#### (1) 概要

この試験法は効果発現促進材として銅量を表示する肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.10.2.a-2017 又は W-Cu.a-1 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、銅による原子吸光を波長 324.8 nm で測定し、分析試料中の水溶性銅(W-Cu)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

#### (2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) 銅標準液(Cu 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 0.1 mg/mL)。
- d) 検量線用銅標準液(Cu 0.5 µg/mL~5 µg/mL)<sup>(1)</sup>: 銅標準液(Cu 0.1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- e) 検量線用空試験液<sup>(1)</sup>: d)の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)の銅標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用銅標準液を調製することもできる。

#### (3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 上下転倒式回転振り混ぜ機: 全量フラスコ 500 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置でバックグラウンド補正<sup>(2)</sup>機能を有するもの。
  - 1) 光源部: 銅中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
  - 2) ガス: フレーム加熱用ガス
    - ① 燃料ガス: アセチレン
    - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気

注(2) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

#### (4) 試験操作

##### (4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

##### (4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、全量フラスコ 500 mL に入れる。
- b) 水約 400 mL を加え、30~40 回転/分で約 30 分間振り混ぜる。

- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

**備考 2.** (4.1.1) a) の操作で、分析試料 2.50 g をはかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。その場合は b) の操作で水約 200 mL を加える。

**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) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

**備考 4.** (4.1.2) の操作で得た試料溶液は、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：324.8 nm

#### b) 検量線の作成

- 1) 検量線用銅標準液及び検量線用空試験液をフレーム中に噴霧し、波長 324.8 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用銅標準液及び検量線用空試験液の銅濃度と指示値との検量線を作成する。

#### c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量 (Cu として 0.05 mg ~ 0.5 mg 相当量) を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 塩酸 (1+5) 約 25 mL を加え、標線まで水を加える。
- 3) b) 1) と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線から銅量を求め、分析試料中の水溶性銅 (W-Cu) を算出する。

**備考 5.** 真度の評価のため、調製試料 (固形) を用いて回収試験を実施した結果、水溶性銅 (W-Cu) として 10 % (質量分率)、1 % (質量分率) 及び 0.03 % (質量分率) の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.7 %、99.4 % 及び 102.6 % であった。また、調製試料 (液状) を用いて回収試験を実施した結果、水溶性銅として 1 % (質量分率)、0.05 % (質量分率)、20 mg/kg の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 98.8 %、99.3 % 及び 101.4 % であった。

液状肥料の抽出の精度の評価のための、液状複合肥料及び液体微量元素複合肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 10 mg/kg 及び液状肥料で 3 mg/kg 程度と推定された。

表1 水溶性銅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( $T$ ) <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>7)</sup> (%)
液状複合肥料	7	0.0540	0.0003	0.6	0.0007	1.3
液体微量要素複合肥料	7	0.0172	0.0001	0.7	0.0003	1.5

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数( $T$ )×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

### 参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.254~255, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 阿部進, 須永善行: 銅試験法の性能調査 - フレーム原子吸光法 -, 肥料研究報告, **6**, 165~173 (2013)
- 3) 川口伸司: 液状肥料中の水溶性成分の簡易抽出方法, 肥料研究報告, **9**, 10~20 (2016)

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

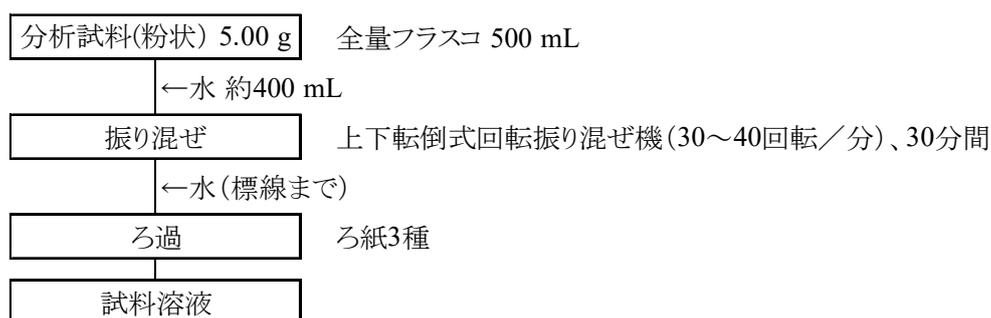


図1-1 肥料中の水溶性銅試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

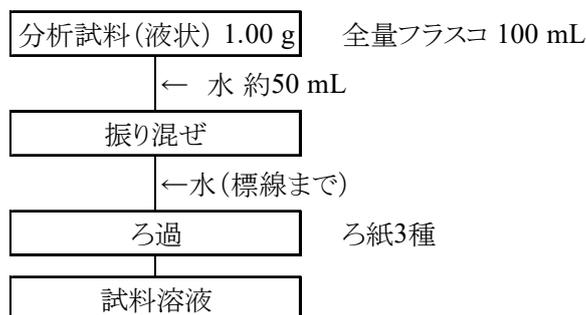


図1-2 肥料中の水溶性銅試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

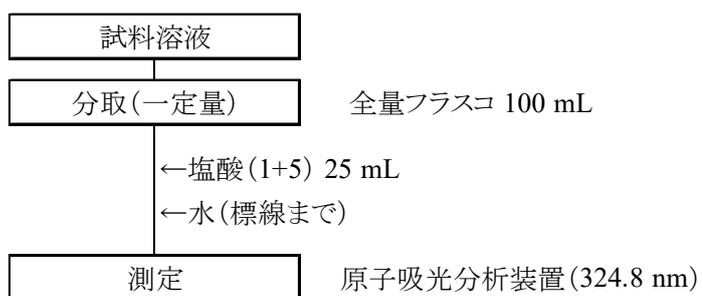


図2 肥料中の水溶性銅試験法フローシート(測定操作)

#### 4.10.2.b ICP 発光分光分析法

##### (1) 概要

この試験法は液状複合肥料、液体微量要素複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.10.2.b -2017 又は W-Cu.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、銅を波長 327.396 nm 等で測定して水溶性銅(W-Cu)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

##### (2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

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

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)の銅標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな銅標準液(Cu 10 mg/mL)を用いて検量線用銅標準液を調製することもできる。

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

##### (3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

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

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

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

**備考 3.** (4.1)の操作で得た試料溶液は、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：327.396 nm、224.700 nm 又は 324.754 nm<sup>(3)</sup>

**b) 検量線の作成**

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

**c) 試料の測定**

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

**注(3)** 224.700 nm 又は 324.754 nm を用いることもできる。ただし、327.396 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 4.** ICP 発光分光分析法では多元素同時測定が可能である。その場合は、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 5.** 真度の評価のため、液状肥料(12 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値( $y_i$ : 0.00982 % (質量分率)～0.0819 % (質量分率))及びフレイム原子吸光法の測定値( $x_i$ )を比較した結果、回帰式は  $y = -0.0006 + 0.966x$  であり、その相関係数( $r$ )は 0.999 であった。また、液状複合肥料 1 銘柄及び家庭園芸用複合肥料 1 銘柄を用いて、添加回収試験を行った結果、0.01 % (質量分率)及び 0.1 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 93.5 % 及び 95.3 % であった。

精度の評価のため、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。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 0.0005 % (質量分率)程度と推定された。

表1 水溶性銅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( $T$ ) <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>7)</sup> (%)
液状複合肥料	7	0.0643	0.0006	0.9	0.0011	1.7
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.00976	0.00006	0.6	0.00033	3.4

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

表2 水溶性銅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 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_R$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_R$ <sup>7)</sup> (%)
327.396	調製試料(液状)1	12	2.14	0.03	1.2	0.06	2.6
	調製試料(液状)2	11	0.533	0.006	1.1	0.010	1.8
	調製試料(液状)3	11	1.09	0.007	0.6	0.02	1.6
	調製試料(液状)4	11	0.113	0.0005	0.4	0.005	4.1
	調製試料(液状)5	11	0.0530	0.0005	1.0	0.0010	1.9
224.700	調製試料(液状)1	10	2.12	0.01	0.7	0.03	1.2
	調製試料(液状)2	10	0.535	0.005	1.0	0.008	1.4
	調製試料(液状)3	10	1.09	0.006	0.6	0.01	1.0
	調製試料(液状)4	10	0.111	0.0005	0.4	0.002	1.5
	調製試料(液状)5	10	0.0527	0.0006	1.1	0.0008	1.5
324.756	調製試料(液状)1	12	2.14	0.03	1.2	0.05	2.4
	調製試料(液状)2	11	0.534	0.005	0.8	0.011	2.0
	調製試料(液状)3	11	1.09	0.007	0.7	0.02	1.7
	調製試料(液状)4	11	0.111	0.0011	1.0	0.002	1.8
	調製試料(液状)5	11	0.0532	0.0004	0.8	0.0009	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

## 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)  
 2) 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) **水溶性銅試験法フローシート** 液状肥料中の水溶性銅試験法のフローシートを次に示す。

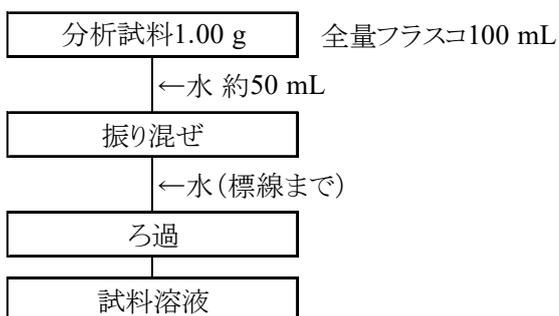


図1 液状肥料中の水溶性銅試験法フローシート (抽出操作)

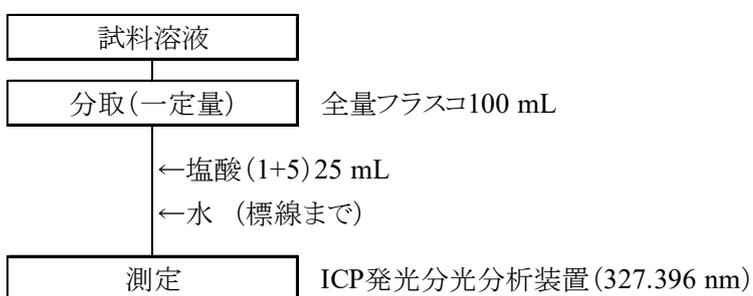


図2 液状肥料中の水溶性銅試験法フローシート (測定操作)

## 4.11 有機炭素及び炭素窒素比

### 4.11.1 有機炭素

#### 4.11.1.a ニクロム酸酸化法

##### (1) 概要

この試験法は汚泥肥料、堆肥等に適用する。この試験法の分類は Type C であり、その記号は 4.11.1.a-2017 又は O-C.a-1 とする。

分析試料にニクロム酸カリウム-硫酸溶液を加えて加熱し、有機炭素をニクロム酸カリウムで酸化する。酸化還元滴定によって消費されなかったニクロム酸カリウムを測定し、分析試料中の有機炭素(O-C)を求める。この試験法は、チューリン法とも呼ばれている。なお、この試験法の性能は**備考 2**に示す。

##### (2) 試薬 試薬は、次による。

a) **水**: JIS K 0557 に規定する A3 の水。

b) **硫酸**: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) **0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液<sup>(1)</sup>**: JIS K 8979 に規定する硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物 80 g をビーカー2000 mL にはかりとり、硫酸(1+50)1000 mL を加えて溶かす。

**標定**: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のニクロム酸カリウムをめのう乳鉢で粉末にし、150 °C±2 °C で 1 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、約 1 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。少量の水で溶かし、全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで水を加えてニクロム酸カリウム標準液とする<sup>(1)(2)</sup>。0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の使用日毎に、ニクロム酸カリウム標準液 10 mL を三角フラスコ 100 mL にとり、硫酸(1+2)約 5 mL を加え、以下、(4.2) b)～c)の操作を実施し、次の式によって 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液のファクターを算出する。

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

$W_1$ : 採取したニクロム酸カリウムの質量(g)

$A$ : ニクロム酸カリウムの純度(%(質量分率))

$V_1$ : 分取したニクロム酸カリウム溶液の容量(10 mL)

$V_2$ : ニクロム酸カリウム溶液の定容量(100 mL)

$V_3$ : 滴定に要した 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の容量(mL)

$C$ : 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の設定濃度(0.2 mol/L)

d) **ニクロム酸カリウム-硫酸溶液<sup>(1)</sup>**: JIS K 8517 に規定するニクロム酸カリウム 40 g をビーカー3000 mL にはかりとる。水 1000 mL を加えて溶かし、更に冷却しながら硫酸 1000 mL を徐々に混合しながら加える。

e) **N-フェニルアントラニル酸溶液**: 純度 98 % (質量分率) 以上の N-フェニルアントラニル酸 0.2 g 及び JIS K 8625 に規定する炭酸ナトリウム 0.2 g を少量の水で溶かし、水で 100 mL とする。

**注**(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 肥料分析法(1992年版)の**7.1 B 1)**の標準ニクロム酸カリウム溶液(0.2 M(1/6 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)溶液)に対応

する。

(3) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **ホットプレート**: 表面温度 250 °C まで調節できるもの。
- b) **試料分解フラスコ**<sup>(3)</sup>: ほうけい酸ガラス製全量フラスコ 100 mL (全高 180 mm、口径 13 mm)

**注(3)** 分解に使用する全量フラスコは試料分解フラスコとして区別し、他の用途に用いないようにする。

(4) **試験操作**

(4.1) **ニクロム酸酸化** 酸化は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 0.05 g を 0.1 mg の桁まではかりとり<sup>(4)</sup>、試料分解フラスコに入れる。
- b) ニクロム酸カリウム-硫酸溶液 25 mL を加える。
- c) 200 °C のホットプレート上で有機物が完全に分解するまで加熱する<sup>(5)</sup>。
- d) 速やかに冷却した後、水を加えて 100 mL に定容し、試料溶液とする。
- e) 空試験として、別の試料分解フラスコを用いて **b)** 及び **d)** の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

**注(4)** 有機炭素(O-C)として 28 mg 程度まで。

(5) 沸騰してから、1 時間以上加熱する。

**備考 1.** 分析試料は、**2.3.3 粉碎**の(3.1)の操作において目開き 500 μm のふるいを全量通過するまで粉碎機で粉碎して調製した分析用試料又は **2.3.3 粉碎**の**備考 1**により調製した分析用試料から採取する。

(4.2) **測定** 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の 20 mL を三角フラスコ 100 mL にとる。
- b) ニクロム酸イオンの褐色が試料溶液からほぼ消失するまで 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液を滴加する。
- c) N-フェニルアントラニル酸溶液約 0.25 mL を加え<sup>(6)</sup>、溶液の色が暗赤紫色から青緑色になるまで 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液で滴定する。
- d) 空試験溶液 20 mL を三角フラスコ 100 mL に入れ、**b)~c)**の操作を実施し、滴定する。
- e) 次の式によって分析試料中の有機炭素(O-C)を算出する。

分析試料中の有機炭素(%(質量分率))

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

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

$V_4$ : 空試験溶液の滴定に要した 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の容量(mL)

$V_5$ : 試料溶液の滴定に要した 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の容量(mL)

$C$ : 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液の設定濃度(0.2 mol/L)

$f$ : 0.2 mol/L 硫酸アンモニウム鉄(II)溶液のファクター

$V_6$ : (4.1 d)における試料溶液及び空試験溶液の定容量(100 mL)

$V_1$ : (4.2 a) 及び(4.2 d)において滴定に供した試料溶液及び空試験溶液の分取量(20 mL)

$W_2$ : 分析試料の質量(g)

注(6) 駒込ピペット 1 mL~2 mL で 5 滴程度。試料溶液と空試験溶液は同じ量を加える。

備考2. 肥料認証標準物質値付けのための共同試験成績について3段枝分かれ分散分析を用いて解析し、室間再現精度、中間精度及び併行精度を算出した結果を表1に示す。

なお、この試験法の定量下限は 1.5 % (質量分率) 程度と推定された。

表1 肥料認証標準物質の有機炭素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( $p$ ) <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>7)</sup> (%)	$s_R$ <sup>8)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_R$ <sup>9)</sup> (%)
FAMIC-C-12	12	20.2	0.3	1.5	0.5	2.3	0.6	3.1

1) 二クロム酸酸化法を実施して解析に用いられた試験室数

2) 平均値 (試験室数( $p$ ) × 試験日数(2) × 併行試験数(3))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

8) 室間再現標準偏差

9) 室間再現相対標準偏差

## 参考文献

- 1) 白井裕治, 関根優子, 廣井利明: 汚泥肥料及びたい肥中の有機炭素試験法の妥当性確認, 肥料研究報告, 3, 117~122 (2010)

- (5) 有機炭素試験法フローシート 汚泥肥料、堆肥等中の有機炭素試験法のフローシートを次に示す。

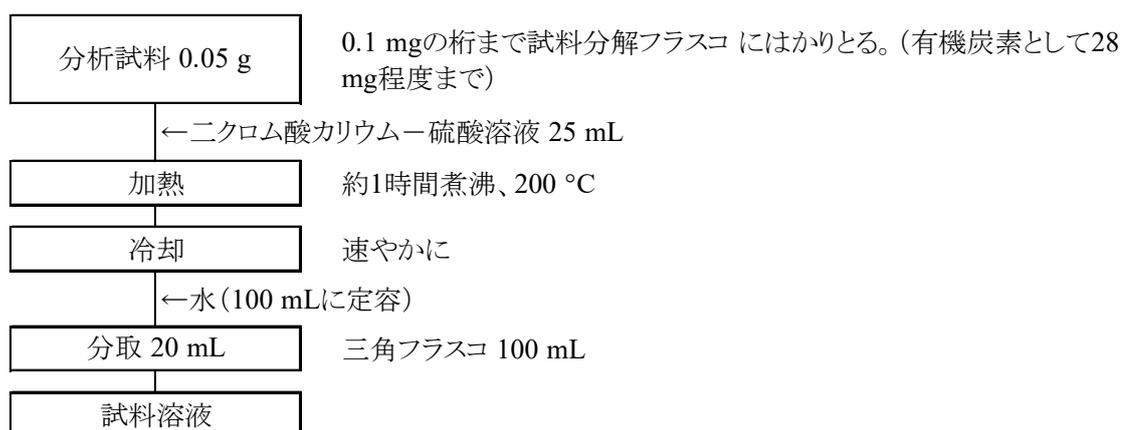


図1 汚泥肥料、堆肥等中の有機炭素試験法フローシート(二クロム酸酸化操作)

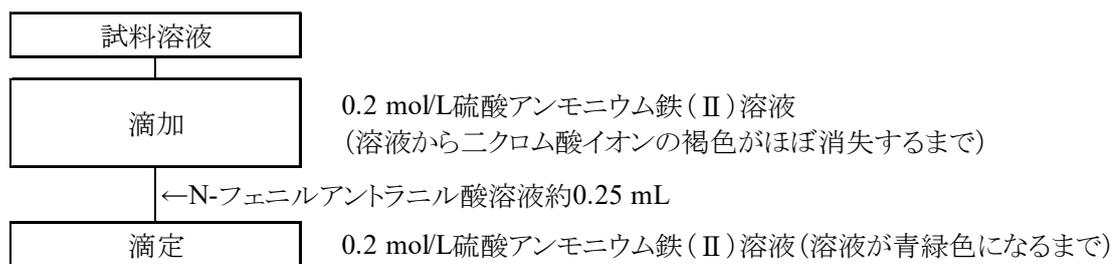


図2 汚泥肥料、堆肥等中の有機炭素試験法フローシート(測定操作)

## 4.11.1.b 燃焼法

## (1) 概要

この試験法は堆肥及び汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.11.1.b-2017 又は O-C.b-1 とする。

分析試料に塩酸(1+3)を滴加し無機炭素を二酸化炭素として揮発させた後、燃焼法全窒素全炭素測定装置を用いて炭素化合物を熱分解し、発生した二酸化炭素ガスを熱伝導度検出器で測定し、分析試料中の有機炭素(O-C)を求める。なお、この試験法の性能は備考 4 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) 海砂： 粒径 425  $\mu\text{m}$ ～850  $\mu\text{m}$  のもの。
- b) 塩酸： JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

備考 1. 海砂(粒径 425  $\mu\text{m}$ ～850  $\mu\text{m}$ )は富士フイルム和光純薬及び米山薬品工業より市販されている。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 燃焼法全窒素全炭素測定装置： 燃焼法(改良デュマ法)の原理に基づいて構成された全窒素全炭素測定装置。
  - 1) 燃焼法全窒素全炭素測定装置<sup>(1)</sup>を作動し、安定した指示値が得られるように調整する。
    - ① 燃焼ガス： 純度 99.99 % (体積分率) 以上の酸素
    - ② キャリヤーガス： 純度 99.99 % (体積分率) 以上のヘリウム
- b) ホットプレート： 表面温度 250  $^{\circ}\text{C}$  まで調節できるもの。
- c) 乾燥器： 105  $^{\circ}\text{C}$ ±2  $^{\circ}\text{C}$  に調節できるもの。

注(1) 装置のプログラム及びパラメーターの設定は、使用する燃焼法全窒素全炭素測定装置の仕様及び操作方法による。

(4) 試験操作 測定は、次のとおり行う。ただし、予め分析試料を用いて 4.11.1.a に従って求めた有機炭素の測定値との差がないことを確認する。

## (4.1) 塩酸処理

- a) 分析試料 0.05 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、燃焼用容器に入れる。
- b) 分析試料を海砂 0.2 g 程度で覆い、数滴の水を滴加して分析試料を潤す。
- c) 塩酸(1+3) 0.5 mL～0.7 mL を少しずつ滴加<sup>(2)</sup>した後、水 0.3 mL 程度を滴加する<sup>(3)(4)</sup>。
- d) 燃焼用容器を 100  $^{\circ}\text{C}$  のホットプレート上で 90 分間加熱し、乾固させる。
- e) 燃焼用容器を 105  $^{\circ}\text{C}$ ±2  $^{\circ}\text{C}$  の乾燥器に入れ、30 分加熱乾燥する<sup>(5)</sup>。
- f) 加熱後、放冷して測定用試料とする。

注(2) 塩酸(1+3)添加量は目安であり、分析試料全体に塩酸を接触させればよい。発泡する場合は少時静置する。

(3) 容器の大きさにより水を加えなくてもよい場合がある。

- (4) 燃焼用容器を静かに揺すって分析試料を完全に塩酸と接触させる。
- (5) 塩酸を完全に除去する。

**備考 2.** 分析試料は、**2.3.3 粉砕**の(3.1)の操作において目開き 500  $\mu\text{m}$  のふるいを全量通過するまで粉砕機で粉砕して調製した分析用試料又は **2.3.3 粉砕**の**備考 1**により調製した分析用試料から採取する。

**備考 3.** d)の操作において、試験紙等で塩化水素の揮発が認められない等の塩酸が完全に除去されたことを確認できた場合は、e)の操作を省略することができる。

(4.2) **測定** 具体的な測定操作は、測定に使用する燃焼法全窒素全炭素燃焼装置の操作方法による。

a) **燃焼法全窒素全炭素測定装置の測定条件** 燃焼法全窒素全炭素測定装置の測定条件は、以下を参考に設定する。

燃焼温度：870  $^{\circ}\text{C}$  以上

b) **検量線の作成**

- 1) 燃焼法全窒素全炭素測定装置を作動<sup>(1)</sup>し、安定した指示値が得られるように調整する。
- 2) 検量線用標準品<sup>(6)</sup>の一定量を 0.1 mg の桁まで燃焼用容器にはかりとる。
- 3) 燃焼用容器を燃焼法全窒素全炭素測定装置に挿入し、指示値を読み取る。
- 4) 別の空試験用の燃焼用容器について、3)の操作を行い、指示値を読み取る。
- 5) 検量線用標準品及び検量線用空試験の炭素量と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

- 1) 測定用試料の入った燃焼用容器を燃焼法全窒素全炭素測定装置に挿入し、指示値を読み取る。
- 2) 検量線から炭素量を求め、分析試料中の有機炭素量を算出する。

**注(6)** 検量線用標準品：使用する燃焼法全窒素全炭素測定装置で推奨する純度の試薬(例：DL-アスパラギン酸(純度 99 % (質量分率)以上)、EDTA(純度 99 % (質量分率)以上)、馬尿酸(純度 98 % (質量分率)以上))

**備考 4.** 真度の評価のため、汚泥肥料及び堆肥(合計 25 点)を用いて燃焼法の測定値( $y_i$ : 0.21 % (質量分率)~45.40 % (質量分率))及び二クロム酸酸化法の測定値( $x_i$ )を比較した結果、回帰式は  $y=0.004+1.009x$  であり、その相関係数( $r$ )は 0.999 であった。

試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は 0.05 % (質量分率)程度と推定された。

表1 有機炭素試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_R$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_R$ <sup>7)</sup> (%)
し尿汚泥肥料	8	34.96	0.07	0.2	0.62	1.8
工業汚泥肥料	8	15.13	0.20	1.3	0.42	2.8
焼成汚泥肥料	9	9.45	0.17	1.8	0.38	4.0
汚泥発酵肥料	9	38.20	0.27	0.7	0.73	1.9
堆肥	9	20.50	0.76	3.7	0.94	4.6

- 1) 解析に用いた試験室数  
2) 平均値 ( $n = \text{試験室数} \times \text{試料数}(2)$ )  
3) 質量分率  
4) 併行標準偏差  
5) 併行相対標準偏差  
6) 室間再現標準偏差  
7) 室間再現相対標準偏差

### 参考文献

- 1) 矢野愛子, 秋元里乃, 白井裕治: 燃焼法による汚泥肥料及び堆肥中の有機炭素の測定, 肥料研究報告, 6, 9~19 (2013)
- 2) 矢野愛子, 白井裕治: 燃焼法による汚泥肥料及び堆肥中の有機炭素の測定 — 共同試験成績 —, 肥料研究報告, 7, 22~27 (2014)
- (4) **有機炭素試験法フローシート** 堆肥及び汚泥肥料中の有機炭素試験法のフローシートを次に示す。

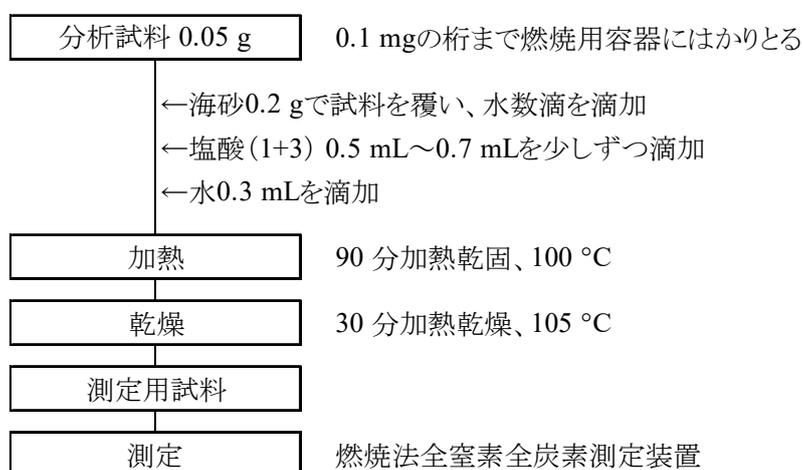
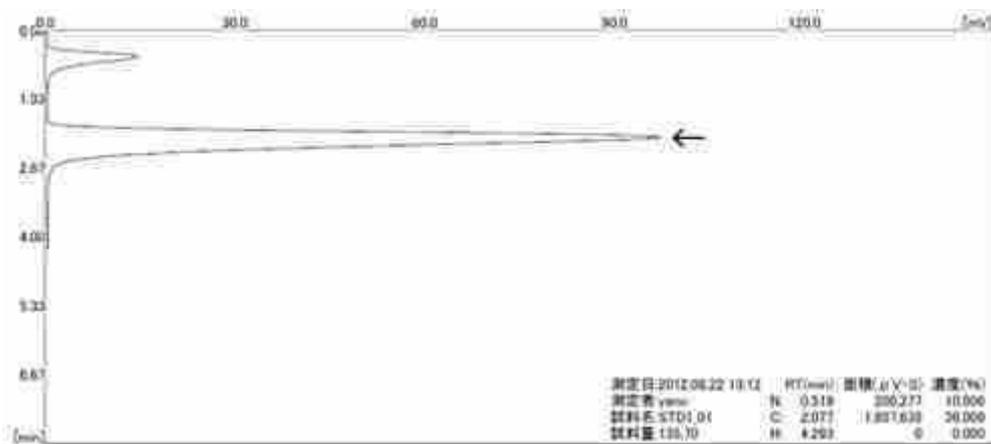


図 燃焼法による有機炭素試験法フローシート

参考 検量線用標準品及び分析試料のクロマトグラムを次に示す。



### 1) 検量線用標準品(DL-アスパラギン酸)中の炭素全量



### 2) 分析試料(汚泥肥料)中の有機炭素量

参考図 炭素量のクロマトグラム例

燃焼法全窒素全炭素測定装置の測定条件

燃焼ガス: 高純度酸素, 純度 99.99995 % (体積分率) 以上, 流量 200 mL/min

キャリアガス: 高純度ヘリウム, 純度 99.9999 % (体積分率) 以上, 流量 80 mL/min

分離カラム: シリカゲル系ステンレスカラム(長さ 1 m)

検出部: 熱伝導度検出器(TCD)

測定サイクル: パージ時間 60 秒, 循環燃焼時間 300 秒, 計測時間 270 秒

検出器電流値: 160 mA

温度条件: 反応炉温度: 870 °C

還元炉温度: 600 °C

カラム槽温度: 70 °C

検出器温度: 100 °C

## 4.11.2 炭素窒素比

### 4.11.2.a 有機炭素及び窒素全量による算出

#### (1) 概要

この試験法は堆肥及び汚泥肥料に適用する。この試験法の分類は Type A (Def-C) であり、その記号は 4.11.2.a-2017 又は C/N.a-1 とする。

4.11.1 で求めた有機炭素量を 4.1.1 で求めた窒素全量で除して炭素窒素比 (CN 比) を算出する。

#### (2) 炭素窒素比の計算

a) 次の式によって分析用試料中の炭素窒素比 (CN 比) を算出する。

分析用試料中の炭素窒素比

$$= O-C/T-N$$

O-C: 4.11.1 で求めた分析試料中の有機炭素量(% (質量分率))<sup>(1)</sup>

T-N: 4.1.1 で求めた分析試料中の窒素全量(% (質量分率))<sup>(1)</sup>

**注(1)** O-C 及び T-N は数値の丸めを実施しない生データを用いる。

## 4.12 硫黄

## 4.12.1 硫黄分全量

## 4.12.1.a 過マンガン酸カリウム法

## (1) 概要

この試験法は硫黄及びその化合物のうち硫酸第一鉄(硫酸鉄(II) ( $\text{FeSO}_4$ ))を主体と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 4.12.1.a-2017 又は T-S.a-1 とする。

分析試料を水及び希硫酸に溶かし、りん酸を加えた後、硫酸鉄(II) ( $\text{FeSO}_4$ )を過マンガン酸カリウム溶液で酸化還元滴定し、分析試料中の硫黄分全量(T-SO<sub>3</sub>)を求める。なお、この試験法の性能は備考 1 に示す。

(2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。

b) 硫酸: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) りん酸: JIS K 9005 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液: JIS K 8247 に規定する過マンガン酸カリウム 3.16 g を水約 800 mL に溶かして煮沸し、水を加えて 1000 mL とし 1~2 日放置する。更に、漏斗型ガラスろ過器(G4)でろ過して着色瓶に貯蔵する。又は市販の同等の品質の試薬(容量分析用)。

**標定:** JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のしゅう酸ナトリウムを 200 °C で 1 時間乾燥させデシケーター中で放冷した後、約 0.3 g をひょう量皿にとり、その質量を 0.1 mg の桁まで測定する。煮沸してから 25 °C~30 °C に冷却した硫酸(1+20)約 250 mL を加えて溶かす。これに 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液約 40 mL をゆっくりかき混ぜながら約 1 分間かけて加える。過マンガン酸カリウム溶液の紅色が消えてから 55 °C~60 °C に加温する。温度を保ちながら 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液で滴定を行い、溶液の色が薄い紅色となるまで滴定する<sup>(1)</sup>。次式によって 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液のファクターを算出する。

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

$W_1$ : 採取したしゅう酸ナトリウムの質量(g)

$A$ : 採取したしゅう酸ナトリウムの純度(%(質量分率))

$V_1$ : 滴定に要した 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の容量(mL)

$C$ : 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液

注(1) 終点は、溶液の色が着色して 30 秒間保つ点とする。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) マグネチックスターラー

(4) 試験操作

(4.1) 測定 測定は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 0.5 g～1 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー 200 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL 及び硫酸(1+5)約 15 mL を加え、マグネチックスターラーでかき混ぜて溶かす。
- c) 直ちにりん酸約 1 mL を加えた後、溶液の色が薄い紅色となるまで 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液で滴定する<sup>(2)</sup>。
- d) 空試験として、別のトールビーカー 200 mL を用いて b)～c) の操作を実施し、滴定する<sup>(2)</sup>。
- e) 次の式によって分析試料中の硫黄分全量(T-SO<sub>3</sub>)を算出する。

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

$W_2$ : 採取した分析試料の質量(g)

$V_2$ : 滴定に要した 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の容量(mL)

$V_3$ : 空試験の滴定に要した 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液の容量(mL)

$f$ : 0.02 mol/L 過マンガン酸カリウム溶液のファクター

注(2) 褐色ビュレットを用いて滴定する。

**備考 1.** 試薬(硫酸第一鉄七水和物)を用いて回収試験を実施した結果、硫黄分全量(T-SO<sub>3</sub>)として 29.1 % (質量分率)で、理論値に対する回収率は 101.0 %であった。

なお、この試験法の定量下限は、0.04 % (質量分率)程度と推定された。

### 参考文献

- 1) 杉村 靖, 井塚進次郎: 硫黄化合物肥料中の硫黄分全量測定, 肥料研究報告, **3**, 25~29 (2010)
- 2) JIS K 8978: 硫酸鉄(II)七水和物(試薬) (2008)

(5) **硫黄分全量試験法フローシート** 硫酸第一鉄を主体とする肥料中の硫黄分全量試験法のフローシートを次に示す。

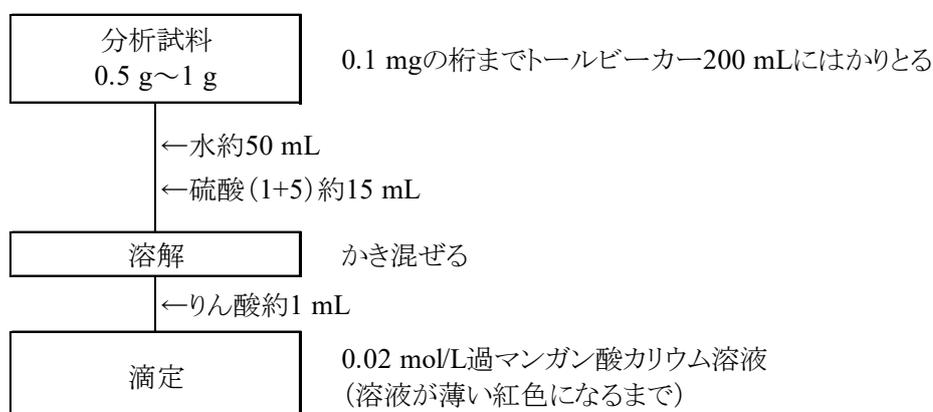


図 硫黄分全量試験法フローシート(原料:硫酸第一鉄)

## 4.12.1.b 塩化バリウム重量法

## (1) 概要

この試験法は硫黄及びその化合物のうち硫黄又は硫酸を主体とする肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.12.1.b-2017 又は T-S.b-1 とする。

分析試料を水酸化カリウム・エタノール溶液に溶かし、更に過酸化水素を加えて酸化し、塩化バリウムと反応して生ずる硫酸バリウム( $\text{BaSO}_4$ )の質量を測定し、分析試料中の硫黄分全量(T-SO<sub>3</sub>)を求める。なお、この試験法の性能は備考 1 に示す。

## (2) 試薬 試薬は、次による。

- a) 水酸化カリウム・エタノール溶液: JIS K 8574 に規定する水酸化カリウム 10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 50 mL に溶かし、さらに水 50 mL を加える。
- b) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級(30%(質量分率))又は同等の品質の試薬。
- c) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- d) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級( $\text{HNO}_3$  60%(質量分率))又は同等の品質の試薬。
- e) 塩化バリウム溶液<sup>(1)</sup>: JIS K 8155 に規定する塩化バリウム二水和物 100 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- f) 硝酸銀溶液(2 g/100 mL): JIS K 8550 に規定する硝酸銀 2 g を水に溶かして 100 mL とする。
- g) フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL): JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。

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) ホットプレート: 表面温度 250 °C まで調節できるもの。
- b) 水浴: 80 °C~90 °C に調節できるもの。
- c) るつぼ: 磁器るつぼ又は白金るつぼを予め 800 °C の電気炉で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 0.1 mg の桁まで測定しておく。
- d) 乾燥器: 110 °C~120 °C に調節できるもの。
- e) 電気炉: 800 °C±5 °C に保持できるもの。

## (4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う<sup>(2)</sup>。

- a) 分析試料 1 g~5 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー 200 mL に入れる。
- b) 水酸化カリウム・エタノール溶液約 50 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱して煮沸する<sup>(3)</sup>。
- c) 放冷した後、水で全量フラスコ 250 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し<sup>(4)</sup>、試料溶液とする。

注(2) 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している場合は、抽出を省略する。

(3) 硫黄分が溶解するまで。材料等が溶解しない場合は、約 5 分間。

(4) 全て溶解している場合は、d) の操作を省略する。

(4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(SO<sub>3</sub>として 30 mg～170 mg 程度)をトールビーカー300 mL にとる<sup>(5)</sup>。
- b) 水約 50 mL 及び過酸化水素約 5 mL を加え、80 °C～90 °C の水浴上で時々かき混ぜながら約 1 時間加熱する<sup>(6)</sup>。
- c) 放冷後、フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)を 1～2 滴を加え<sup>(7)</sup>、溶液の色が消失するまで塩酸(2+1)を加える<sup>(8)</sup>。
- d) 更に塩酸(2+1)約 1 mL を加え、水を加えて約 100 mL とし、ホットプレート上で加熱し、約 5 分間煮沸する。
- e) 直ちに、80 °C～90 °C の水浴上で熱塩化バリウム溶液<sup>(9)</sup>約 6 mL を混ぜながら加える<sup>(10)</sup>。
- f) 数分放置した<sup>(11)</sup>後、熱塩化バリウム溶液を数滴加え、新たな硫酸バリウムの沈殿が生じないことを確認する。
- g) 更に、熱塩化バリウム溶液(100 g/L)約 2 mL をかき混ぜながら加える<sup>(12)</sup>。
- h) 80 °C～90 °C の水浴上で約 2 時間加熱した後、水浴の熱源を止め、4 時間以上かけて放冷する<sup>(6)</sup>。
- i) ろ紙(5 種 C)でろ過し、容器を水で洗浄して沈殿を全てろ紙上に移し入れる。
- j) 沈殿及びろ紙を(5 種 C)水で数回洗浄する<sup>(13)</sup>。
- k) 沈殿をろ紙ごとろつぼに入れる。
- l) ろつぼを乾燥器に入れ、110 °C～120 °C で 1 時間乾燥する。
- m) 放冷後、ろつぼを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる<sup>(14)</sup>。
- n) 800 °C±5 °C で 2 時間強熱する<sup>(14)</sup>。
- o) 強熱後<sup>(15)</sup>、ろつぼをデシケーターに移して放冷する<sup>(16)</sup>。
- p) ろつぼの質量を 0.1 mg の桁まで測定する。
- q) 次の式によって分析試料中の硫黄分全量(T-SO<sub>3</sub>)を算出する。

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

A: p)における沈殿の質量(g)

W: 分析試料の質量(g)

V<sub>1</sub>: 試料溶液の定容量(mL)

V<sub>2</sub>: 試料溶液の分取量(mL)

注(5) 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している分析試料の場合は、分析試料 1 g～5 g を 0.1 mg の桁まではかりとる。

(6) 操作終了後に中断することができる。

(7) 中和は pH 計を用いてもよい。

(8) 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している分析試料の場合は、c)の操作を省略する。

(9) 水浴上で 70 °C～80 °C に加温しておいたもの。

(10) 一滴ずつ滴加する。

(11) 沈殿が沈降するまで。

- (12) 塩化バリウム溶液をわずかに過剰に添加して、硫酸バリウムの溶解度を減少させる。
- (13) 沈殿物の洗浄は、洗液約 20 mL に硝酸(1+2)約 5 mL 及び硝酸銀溶液(2 g/100 mL)約 1 mL を加えたときに白濁しなくなるまで行う。
- (14) 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 800 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。
- (15) るつぼの破損を防止するため、電気炉温度が 200 °C 以下になるまで電気炉中で緩やかに放冷するとよい。
- (16) デシケーター内での放冷の時間は一定とする。磁器るつぼの場合は、45～60 分程度。

**備考 1.** 材料を含まない硫黄単体の肥料(2 点)を用いて試験した結果、硫黄分全量(T-SO<sub>3</sub>)の定量値は理論値に対して 99.9 %～100.1 %であった。

試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、0.4 % (質量分率)程度と推定された。

表1 塩化バリウム重量法による硫黄分全量の共同試験の解析結果(硫黄(S)として解析)

試料	試験室数 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>8)</sup>	平均値 <sup>3)</sup> (%) <sup>8)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>8)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_R$ <sup>6)</sup> (%) <sup>8)</sup>	$RSD_R$ <sup>7)</sup> (%)
硫黄資材 a	8	8.32	3.33	0.02	0.7	0.05	1.4
硫黄資材 b	10	12.71	5.09	0.03	0.6	0.14	2.8
硫黄資材 c	9	247.6	99.17	0.24	0.2	1.39	1.4
硫黄資材 d	8	245.6	98.37	0.18	0.2	0.30	0.3
硫酸資材 e	8	1.41	0.564	0.002	0.4	0.003	0.6
硫酸資材 f	9	2.89	1.157	0.001	0.1	0.010	0.9

1) 解析に用いた試験室数

2) 三酸化硫黄(SO<sub>3</sub>)としての総平均値( $n$ =試験室数×繰り返し数(2))

3) 注記 2) の総平均値を2.4969で除した硫黄(S)としての総平均値

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 室間再現標準偏差

7) 室間再現相対標準偏差

8) 質量分率

## 参考文献

- 1) JIS K 8088: 硫黄(試薬)(2010)
- 2) JIS M 8217: 鉄鉱石—硫黄定量方法(1994)
- 3) 関東化学株式会社編: 試薬に学ぶ化学分析技術 現場で役立つ基礎技術と知識, p.112～120(2009)
- 4) 杉村 靖: 硫黄及び硫黄化合物を含む肥料中の硫黄分全量測定 —重量法の適用—, 肥料研究報告, 4, 9～15(2011)
- 5) 阿部 進, 鈴木知華, 白井裕治: 硫黄分全量試験法 —共同試験成績—, 肥料研究報告, 7, 28～35(2014)

- (5) **硫黄分全量試験法フローシート** 硫黄及び硫酸を主体とする肥料中の硫黄分全量試験法のフローシートを次に示す。

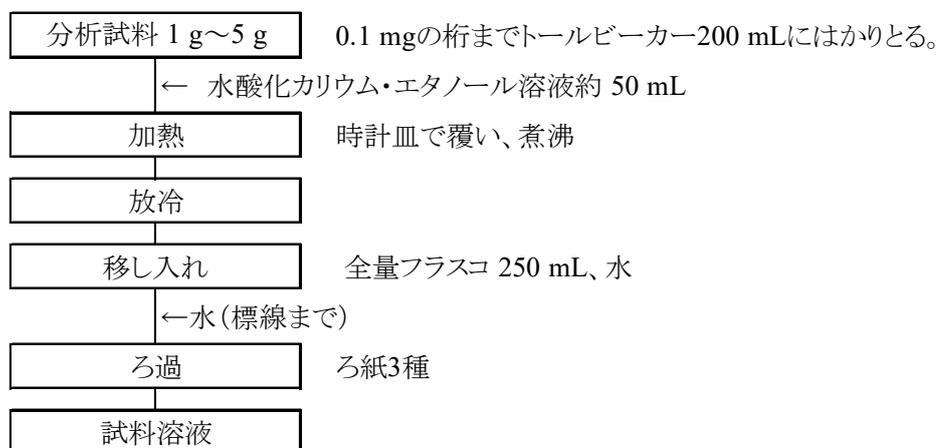


図1 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート(抽出操作)

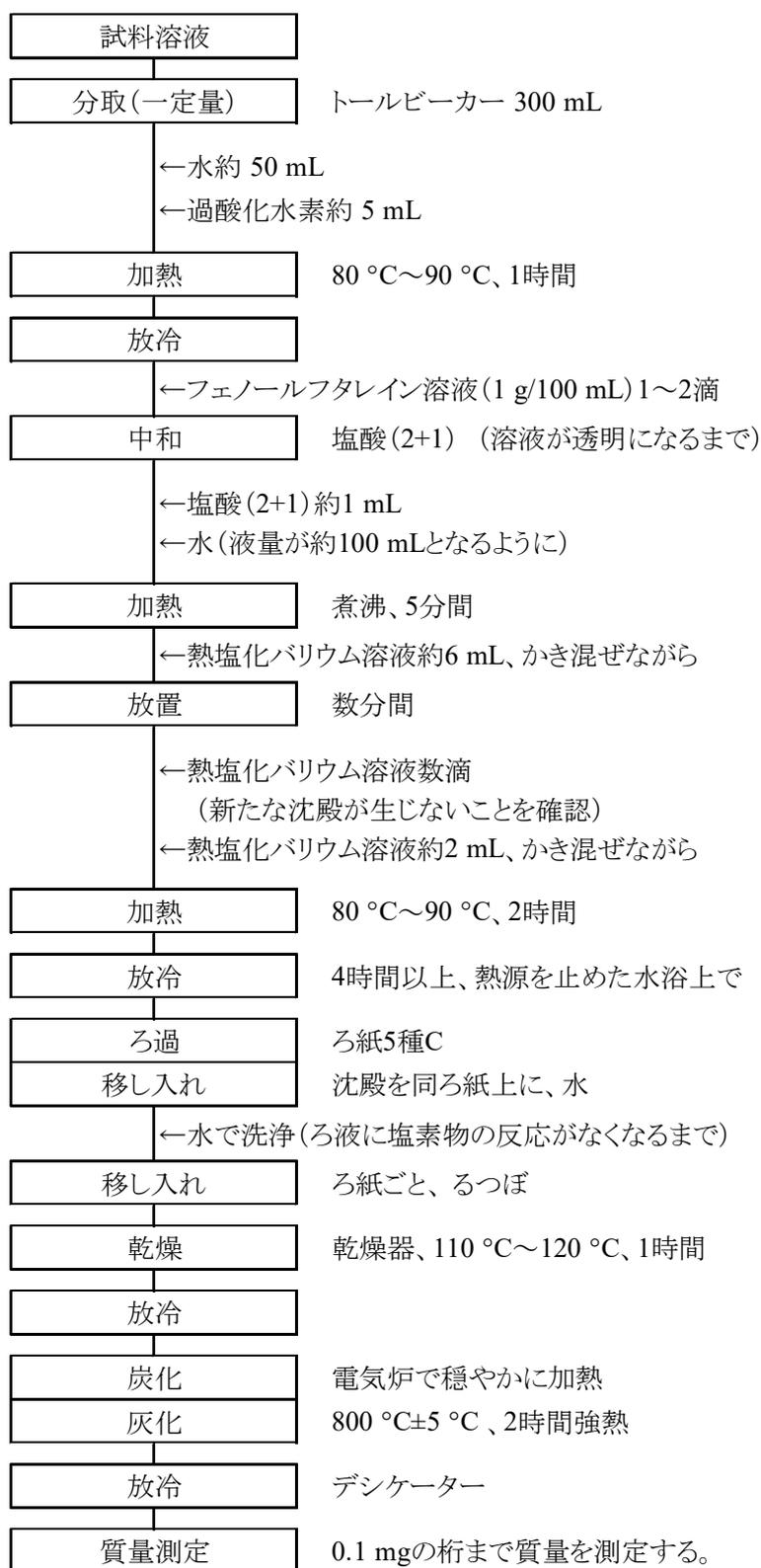


図2 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート(測定操作)

## 4.12.1.c 透過光測定法

## (1) 概要

この試験法は硫黄及びその化合物のうち硫黄又は硫酸を主体とする肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.12.1.c-2017 又は T-S.c-1 とする。

分析試料を水酸化カリウム・エタノール溶液に溶かしさらに過酸化水素を加え酸化し、塩化バリウムと反応して生じる硫酸バリウム( $\text{BaSO}_4$ )の懸濁液の透過光の強度を吸光度として測定し、分析試料中の硫黄分全量( $\text{T-SO}_3$ )を求める。なお、この試験法の性能は備考 2 に示す。

## (2) 試薬等 試薬は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 水酸化カリウム・エタノール溶液: JIS K 8574 に規定する水酸化カリウム 10 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 50 mL に溶かし、さらに水 50 mL を加える。
- c) 過酸化水素: JIS K 8230 に規定する特級( $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- d) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) グリセリン・エタノール溶液(1+1): JIS K 8295 に規定するグリセリン 250 mL に JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 250 mL を加える。
- f) 塩化ナトリウム溶液<sup>(1)</sup>: JIS K 8150 に規定する塩化ナトリウム 240 g を JIS K 8180 に規定する塩酸 20 mL を含む水に溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。
- g) 塩化バリウム: JIS K 8155 に規定する塩化バリウム二水和物をふるい分け、粒子径 500  $\mu\text{m}$ ~710  $\mu\text{m}$  の間に入る大きさのもの。
- h) 硫酸塩標準液( $\text{SO}_3$  2 mg/mL)<sup>(1)</sup>: JIS K 8962 に規定する硫酸カリウムをあらかじめ 800 °C で恒量となるまで加熱し、デシケーター中で放冷した後、4.3531 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- i) 硫酸塩標準液( $\text{SO}_3$  0.02 mg/mL~0.1 mg/mL): 硫酸塩標準液( $\text{SO}_3$  2 mg/mL) 2 mL~10 mL を全量フラスコ 200 mL に段階的にとり、標線まで水を加える。
- j) フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL): JIS K 8799 に規定するフェノールフタレイン 1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。

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) 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。
- b) 水浴: 30 °C $\pm$ 2 °C、80 °C~90 °C に調節できるもの。
- c) マグネチックスターラー
- d) 分光光度計: JIS K 0115 に規定する分光光度計。

## (4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う<sup>(2)</sup>。

- a) 分析試料 1 g~2 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー 200 mL に入れる。
- b) 水酸化カリウム・エタノール溶液約 50 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱して煮沸する<sup>(3)</sup>。

- c) 放冷後、水で全量フラスコ 250 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し<sup>(4)</sup>、抽出液とする。

**注(2)** 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している場合は、抽出を省略する。

(3) 硫黄分が溶解するまで。材料等が溶解しない場合は、約 5 分間。

(4) 全て溶解している場合は、**d)**の操作を省略する。

**(4.2) 酸化** 酸化は、次のとおり行う。

- a) 抽出液の一定量(SO<sub>3</sub>として 5 mg~200 mg の量)をトールビーカー300 mL にとる<sup>(5)</sup>。
- b) 水約 50 mL 及び過酸化水素約 5 mL を加え、80 °C~90 °C の水浴上で時々かき混ぜながら約 1 時間加熱する<sup>(6)</sup>。
- c) 放冷後、フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)を 1~2 滴を加え<sup>(7)</sup>、溶液の色が消失するまで塩酸(2+1)を加える<sup>(8)</sup>。
- d) 放冷後、全量フラスコ 200 mL に水で移し入れ、標線まで水を加える。
- e) 0.3 μm のガラスろ紙でろ過する。

**注(5)** 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している分析試料の場合は、分析試料 1 g~5 g を 0.1 mg の桁まではかりとる。

(6) 操作終了後に中断することができる。

(7) 中和は pH 計を用いてもよい。

(8) 硫酸のみを原料とする液状肥料で全てが溶解している分析試料の場合は、**c)**の操作を省略する。

**(4.3) 沈殿生成** 沈殿生成は、次のとおり行う。

- a) ろ液 50 mL をネジロ三角フラスコ 100 mL にとる。
- b) ネジロ三角フラスコにグリセリン・エタノール溶液(1+1)約 10 mL 及び塩化ナトリウム溶液約 5 mL を加える。
- c) 30 °C±2 °C の水浴上で加温する。
- d) 加温後、塩化バリウム 0.30 g を加え、マグネチックスターラーで約 2 分間かき混ぜる。
- e) 30 °C±2 °C の水浴上で約 4 分間加温する。
- f) 加温後、マグネチックスターラーで約 3 分間かき混ぜて試料溶液とする。
- g) 空試験として、別のネジロ三角フラスコ 100 mL を用いて **a)~c)**及び **f)**の操作を実施し、空試験溶液を調製する。

**(4.4) 測定** 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

- a) **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長： 450 nm

- b) **検量線の作成**

- 1) 硫酸塩標準液(SO<sub>3</sub> 0.02 mg/mL~0.1 mg/mL) 50 mL をそれぞれネジロ三角フラスコ 100 mL にとり、**(4.3) b)~f)**の操作を行って SO<sub>3</sub> 1 mg/65 mL~5 mg/65 mL の検量線用硫酸塩標準液とする。
- 2) 別のネジロ三角フラスコ 100 mL に水 50 mL をとり、**1)**と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。

- 3) 検量線用空試験液を対照として検量線用硫酸塩標準液の波長 450 nm の吸光度を測定する<sup>(8)(9)</sup>。
- 4) 検量線用硫酸塩標準液の硫酸塩濃度と吸光度との検量線を作成する。

### c) 試料の測定

- 1) 試料溶液について、b)3)と同様の操作を行って吸光度を測定する。
- 2) 空試験溶液を1)と同様に操作して吸光度を読み取り、試料溶液について得た吸光度を補正する。
- 3) 検量線から硫酸塩(SO<sub>3</sub>)量を求め、分析試料中の硫黄分全量(T-SO<sub>3</sub>)を算出する。

**注(8)** 硫酸バリウムは沈殿しやすいため、かき混ぜ後直ちに測定する。

(9) 自動試料導入装置を付属しているものがよい。

**備考 1.** 直線性を有する検量線の範囲は SO<sub>3</sub> 1 mg/65 mL～5 mg/65 mL であり、原点付近を通過しない。

**備考 2.** 材料を含まない硫黄単体の肥料(2点)を用いて試験した結果、硫黄分全量(T-SO<sub>3</sub>)の定量値は理論値に対して 98.4%～99.4%であった。

なお、この試験法の定量下限は、1%(質量分率)程度と推定された。

### 参考文献

- 1) JIS K 8001: 試薬試験方法通則(2009)
- 2) JIS K 8088: 硫黄(試薬)(2010)
- 3) 日本下水道協会: 下水汚泥分析方法 -2007年版-, p132～134, 東京(2007)
- 4) 関東化学株式会社編: 試薬に学ぶ化学分析技術 現場で役立つ基礎技術と知識, p131～135(2009)
- 5) 杉村 靖: 硫黄及び硫黄化合物を含む肥料中の硫黄分全量測定 -透過光測定法の適用-, 肥料研究報告, 6, 20～26(2013)

- (5) **硫黄分全量試験法フローシート** 硫黄及び硫酸を主体とする肥料中の硫黄分全量試験法のフローシートを次に示す。

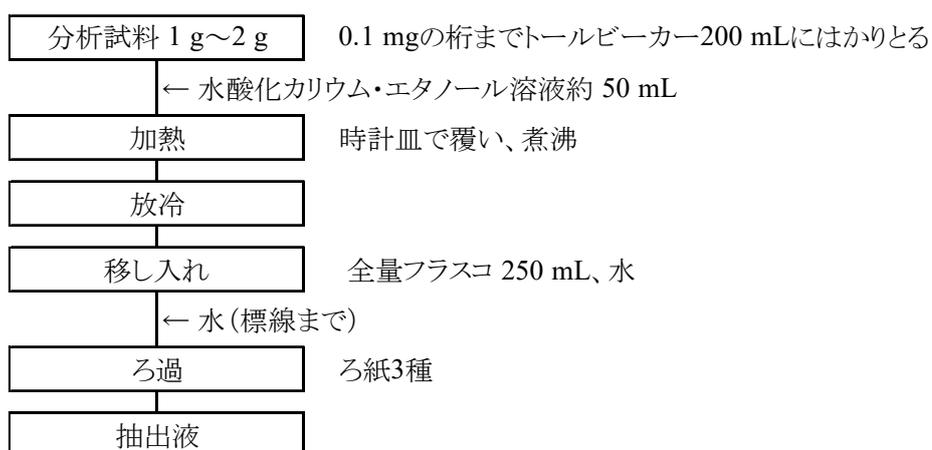


図1 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート(抽出操作)

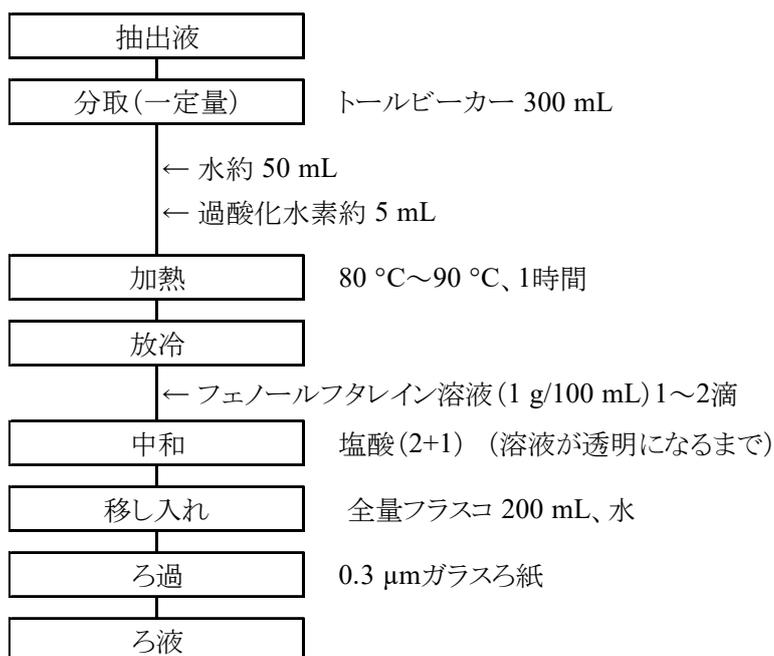


図2 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート(酸化操作)

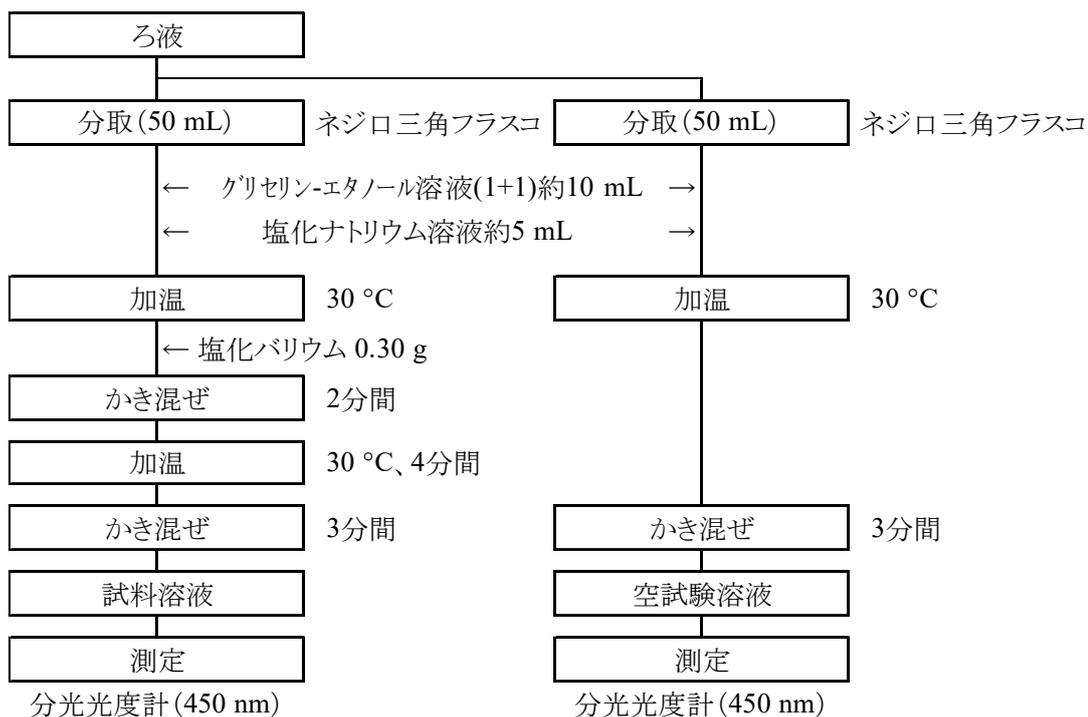


図2 肥料中の硫黄分全量試験法フローシート(沈殿生成及び測定操作)

## 4.12.2 可溶性硫黄

## 4.12.2.a イオンクロマトグラフ法

## (1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.12.2.a-2021 又は S-S.a-2 とする。

分析試料に塩酸(1+23)を加えて硫酸イオンを抽出し、イオンクロマトグラフ(IC)に導入し、イオン交換カラムで分離した後、電気伝導度検出器で測定し、分析試料中の硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )を求め、可溶性硫黄(S-S)を算出する。なお、この試験法の性能は備考 6 に示す。また、使用するカラムや測定条件及び IC クロマトグラムの一例を附属書 D で示す。

## (2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A4 の水。
- b) 炭酸ナトリウム: JIS K 8625 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) 炭酸水素ナトリウム: JIS K 8622 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- d) 溶離液<sup>(1)</sup>: 使用するカラムに対応した組成の溶離液を調製する。イオンクロマトグラフの溶離液に使用する場合は、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(孔径 0.5  $\mu\text{m}$  以下)でろ過する。
- e) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- f) 硫酸イオン標準液( $\text{SO}_4^{2-}$  1000 mg/L): 国家計量標準にトレーサブルな硫酸イオン標準液( $\text{SO}_4^{2-}$  1000 mg/L)。
- g) 硫酸イオン標準液( $\text{SO}_4^{2-}$  50  $\mu\text{g/mL}$ )<sup>(1)</sup>: 硫酸イオン標準液( $\text{SO}_4^{2-}$  1000 mg/L)の一定量を全量フラスコにとり、標線まで水を加える。
- h) 検量線用硫酸イオン標準液( $\text{SO}_4^{2-}$  2  $\mu\text{g/mL}$ ~5  $\mu\text{g/mL}$ )<sup>(1)</sup>: 硫酸イオン標準液( $\text{SO}_4^{2-}$  50  $\mu\text{g/mL}$ ) 4 mL~10 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで水を加える。
- i) 検量線用硫酸イオン標準液( $\text{SO}_4^{2-}$  0.2  $\mu\text{g/mL}$ ~1  $\mu\text{g/mL}$ )<sup>(1)</sup>: 検量線用硫酸イオン標準液( $\text{SO}_4^{2-}$  5  $\mu\text{g/mL}$ ) 4 mL~20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. 溶離液には、炭酸塩緩衝液と水酸化物系溶液がある。炭酸ナトリウム 0.191 g 及び炭酸水素ナトリウム 0.143 g を水に溶かして全量フラスコ 1000 mL として調製した炭酸塩緩衝液は約 pH 10 となり、この炭酸塩緩衝液 1000 mL 中には炭酸ナトリウム 1.8 mmol 及び炭酸水素ナトリウム 1.7 mmol を含む。また、溶離液自動調製システムを用いて溶離液を調製する方法もあり、使用する原液は EGC-KOH 等の名称で市販されている。

## (3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 垂直往復振とう機: 共栓三角フラスコ 200 mL を 300 往復/分(振幅 40 mm)で垂直往復振り混ぜさせられるもの。
- b) 遠心分離機: 1700×g で遠心分離可能なもの。
- c) イオンクロマトグラフ: JIS K 0127 に規定するイオンクロマトグラフで次の要件を満たすもの。
  - 1) カラム: 内径 4.0 mm 以上、長さ 7.5 mm 以上、粒径 3.5  $\mu\text{m}$  以上に第 4 級アンモニウム基、第 4 級アル

キルアミン類又は第4級アルカノールアミン類を結合したポリマー系粒子を充填したもの<sup>(3)</sup>。

- 2) **カラム槽**
- 3) **サプレッサー**: 陽イオン交換膜又は樹脂を用いたものであること。
- 4) **検出部**: 電気伝導度検出器。
- d) **メンブレンフィルター**: 孔径 0.45  $\mu\text{m}$  以下、親水性 PTFE 製

**備考 2.** 炭酸塩緩衝液を溶離液とするカラムは Shodex IC SI-90 4E、TSKgel SuperIC-Anion HS、PCI-205、IonPac AS22、Shim-pack IC-SA2 等の名称で、水酸化物系溶液を溶離液とするカラムは IonPac AS20 等の名称で市販されている。

#### (4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、共栓三角フラスコ 200 mL に入れる。
- b) 塩酸(1+23) 100 mL を加え、垂直往復振とう機を用いて約 300 往復/分(振幅 40 mm)で約 10 分間振り混ぜる。
- c) 静置後、上澄み液を共栓遠心沈殿管 50 mL にとる<sup>(2)</sup>。
- d) 遠心力約  $1700 \times g$  で約 10 分間遠心分離し<sup>(3)</sup>、上澄み液を抽出液とする。
- e) 抽出液の一定量を取り、溶離液又は水で 100 倍に希釈する<sup>(4)(5)</sup>。
- f) メンブレンフィルター(孔径 0.45  $\mu\text{m}$  以下)でろ過し、試料溶液とする。

**注(2)** ポリプロピレン製等の容器で測定に影響しないものを用いてもよい。

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

(4) 検量線を越える場合には 100 倍以上で希釈する。

(5) あらかじめ試料溶液がカラムの適用 pH 範囲内であることを確認すること。

**備考 3.** 溶離液に炭酸塩緩衝液を用いるカラムでは、適用 pH 範囲が限定されていることから、(4.1) e) の操作では溶離液を用いて希釈した方がよい。

**備考 4.** (4.1) f) の操作に代えて、希釈液を共栓遠心沈殿管<sup>(4)</sup> 1.5 mL にとり、遠心力  $8000 \times g \sim 10000 \times g$  で約 5 分間遠心分離し、上澄み液を試料溶液としてもよい。

(4.2) **測定** 測定は、サプレッサー法を用い JIS K 0127 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用するイオンクロマトグラフの操作方法による。

- a) **イオンクロマトグラフの測定条件**: 測定条件の一例を附属書 D の表 1 に示す。実際の測定条件は使用する機器やカラム等に合わせて附属書 D を参考に以下の項目を設定する。
  - 1) **カラム**: 第4級アンモニウム基、第4級アルキルアミン類又は第4級アルカノールアミン類を結合したポリマー系粒子を充填したイオン交換カラム
  - 2) **カラム槽温度**: 25  $^{\circ}\text{C} \sim 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$
  - 3) **溶離液**: 炭酸塩緩衝液又は水酸化物系溶液
  - 4) **流量**: 0.8  $\sim 1.5 \text{ mL/min}$

## 5) 検出器: 電気伝導度検出器

備考 5. カラム槽温度、溶離液、流量及び注入量等は使用するカラムの性能に合わせて設定する。

## b) 検量線の作成

- 1) 各検量線用標準液 20  $\mu\text{L}$ <sup>(6)</sup>をイオンクロマトグラフに注入し、電気伝導度のクロマトグラムを記録し、ピーク面積又はピーク高さを求める。
- 2) 各検量線用標準液の濃度と電気伝導度のピーク面積又はピーク高さとの検量線を作成する<sup>(7)</sup>。  
検量線の作成は、試料の測定時に行う。

注(6) 注入量は使用するカラムに応じて変更する。

## c) 試料の測定

- 1) 試料溶液 20  $\mu\text{L}$  を b) 1) と同様に操作する。
- 2) ピーク面積又はピーク高さから検量線より硫酸イオン濃度を求め、分析試料中の硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )を算出する<sup>(7)</sup>。
- 3) 次の式によって可溶性硫黄(S-S)を算出する。

分析試料中の可溶性硫黄(S-S) (%(質量分率))

$$= A \times (MW_1/MW_2)$$

$$= A \times 0.3338$$

A: 分析試料中の硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ ) (%(質量分率))

$MW_1$ : 硫黄の原子量(32.066)

$MW_2$ : 硫酸イオンの分子量(96.063)

注(7) 腐植酸加里肥料及びこれを含む肥料については測定条件によってピーク形状が変形している場合があるため、ピーク高さで算出すること。

備考 6. 真度評価のため、硫酸アンモニア(1点)、硫酸グアニル尿素(1点)、過りん酸石灰(1点)、重過りん酸石灰(1点)、硫酸加里(1点)、化成肥料(1点)、硫酸苦土肥料(2点)、腐植酸苦土肥料(1点)、混合苦土肥料(1点)、硫酸マンガン肥料(1点)、指定配合肥料(1点)、石こう(1点)、10%調製試料(1点)を用いて塩酸(1+23)で抽出した本法(6.10.1.a-2021)による分析値( $y_i$ : 3.90%(質量分率)~73.09%(質量分率))及び肥料等試験法(2020)の6.10.1.a イオンクロマトグラフ法(6.10.1.a-2020)による分析値( $x_i$ )を比較した結果、回帰式は $y=1.001x+0.423$ であり、その相関係数( $r$ )は0.999であった。

硫酸加里及び重過りん酸石灰を用いた反復実験で得た分析値について、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推定した結果を表1に示す。また、室間再現精度を推定するために国際的に標準とされる共同試験を実施して得られた分析値を用いて統計解析した結果を表2に示す。

また、この試験法の定量下限は0.2%(質量分率)程度と推定された。

なお、この試験法の妥当性評価は硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ )による評価である。

表1 併行精度及び中間精度の推定結果

試料名	反復 日数 $T^{1)}$	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	併行精度		中間精度	
			$s_r^{4)}$	$RSD_r^{5)}$	$s_{I(T)}^{6)}$	$RSD_{I(T)}^{7)}$
			(%) <sup>3)</sup>	(%)	(%) <sup>3)</sup>	(%)
硫酸加里	5	56.69	0.66	1.16	0.97	1.71
重過りん酸石灰	5	3.74	0.03	0.76	0.05	1.33

- 1) 2点併行分析を実施した日数  
2) 平均値(反復日数( $T$ )×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2 室間共同試験の結果から推定した併行精度及び室間再現精度

試料名	試験 室数 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	併行精度		室間再現精度	
			$s_r^{4)}$	$RSD_r^{5)}$	$s_R^{6)}$	$RSD_R^{7)}$
			(%) <sup>3)</sup>	(%)	(%) <sup>3)</sup>	(%)
硫酸アンモニア	9	71.77	2.14	3.0	2.81	3.9
石こう	9	48.80	0.61	1.3	1.35	2.8
化成肥料1	10	32.96	0.49	1.5	1.89	5.7
化成肥料2	9	15.99	0.38	2.4	1.34	8.4
重過りん酸石灰	9	3.64	0.05	1.4	0.35	9.7
化成肥料3	10	1.90	0.07	3.8	0.27	14.3

- 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) 坂井田里子, 小塚健志, 白井裕治: イオンクロマトグラフィーによる硫酸イオンの測定法の開発, 肥料研究報告, 13, 50~64 (2020)

## (5) 試験法フローシート 肥料中の可溶性硫黄試験法のフローシートを次に示す。

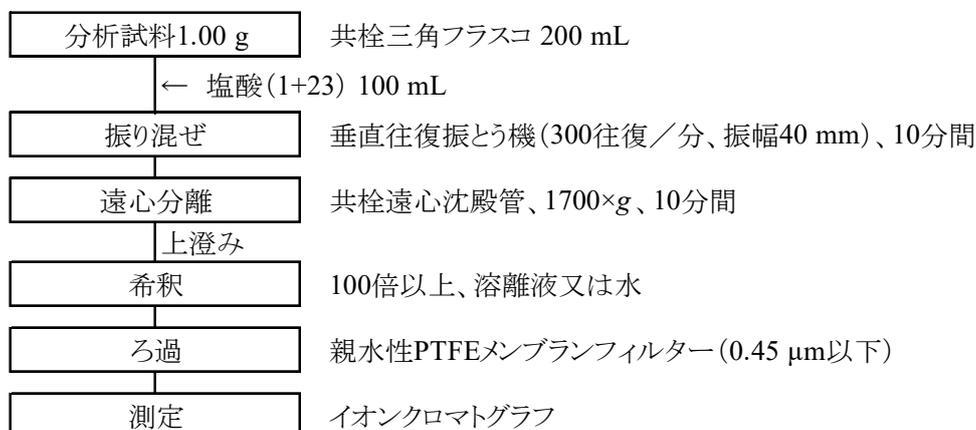


図 肥料中の可溶性硫黄試験法フローシート

## 4.13 鉄

### 4.13.1 水溶性鉄

#### 4.13.1.a フレーム原子吸光法

##### (1) 概要

この試験法は効果発現促進材として鉄量を表示する肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.13.1.a-2017 又は W-Fe.a-1 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、鉄による原子吸光を波長 248.3 nm で測定し、分析試料中の水溶性鉄(W-Fe)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

##### (2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) 鉄標準液(Fe 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルな鉄標準液(Fe 0.1 mg/mL)。
- d) 検量線用鉄標準液(Fe 0.5 µg/mL~5 µg/mL)<sup>(1)</sup>: 鉄標準液(Fe 0.1 mg/mL) 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- e) 検量線用空試験液<sup>(1)</sup>: d)の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)の鉄標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな鉄標準液(Fe 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用鉄標準液を調製してもよい。

##### (3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 上下転倒式回転振り混ぜ機: 全量フラスコ 500 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置でバックグラウンド補正<sup>(2)</sup>機能を有するもの。
  - 1) 光源部: 鉄中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
  - 2) ガス: フレーム加熱用ガス
    - ① 燃料ガス: アセチレン
    - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気

注(2) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

##### (4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

###### (4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、全量フラスコ 500 mL に入れる。

- b) 水約 400 mL を加え、30～40 回転／分で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

**備考 2.** (4.1.1)a)の操作で、分析試料 2.50 g をはかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。その場合は b)の操作で水約 200 mL を加える。

**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) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

**備考 4.** (4.1.2)の操作で得た試料溶液は、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：248.3 nm

#### b) 検量線の作成

- 1) 検量線用鉄標準液及び検量線用空試験液をフレーム中に噴霧し、波長 248.3 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用鉄標準液及び検量線用空試験液の鉄濃度と指示値との検量線を作成する。

#### c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量(Feとして 0.05 mg～0.5 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 塩酸(1+5)約 25 mL を加え、標線まで水を加える。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線から鉄量を求め、分析試料中の水溶性鉄(W-Fe)を算出する。

**備考 5.** 真度の評価のため、調製試料(固形)を用いて回収試験を実施した結果、水溶性鉄(W-Fe)として 10%(質量分率)、5%(質量分率)及び 0.05%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 101.1%、102.8%及び 107.0%であった。また、調製試料(液状)を用いて回収試験を実施した結果、水溶性鉄(W-Fe)として 1%(質量分率)、0.1%(質量分率)及び 0.01%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 103.6%、105.7%及び 105.1%であった。

液状肥料の抽出の精度の評価のための、液状複合肥料及び液体微量要素複合肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 40 mg/kg 及び液状肥料で 4 mg/kg 程度と推定された。

表1 水溶性鉄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 <sup>2)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup>	$s_{I(T)}$ <sup>6)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>7)</sup>
	日数( $T$ ) <sup>1)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%)	(%) <sup>3)</sup>	(%)
液状複合肥料	7	0.244	0.002	0.6	0.003	1.4
液体微量要素複合肥料	7	0.099	0.001	0.5	0.003	2.9

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数( $T$ )×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

### 参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.252, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 高橋伸英, 鈴木知華, 佐々木徳幸：鉄試験法の性能調査 —フレイム原子吸光法—, 肥料研究報告, 7, 131~137(2014)
- 3) 川口伸司：液状肥料中の水溶性成分の簡易抽出方法, 肥料研究報告, 9, 10~20 (2016)

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

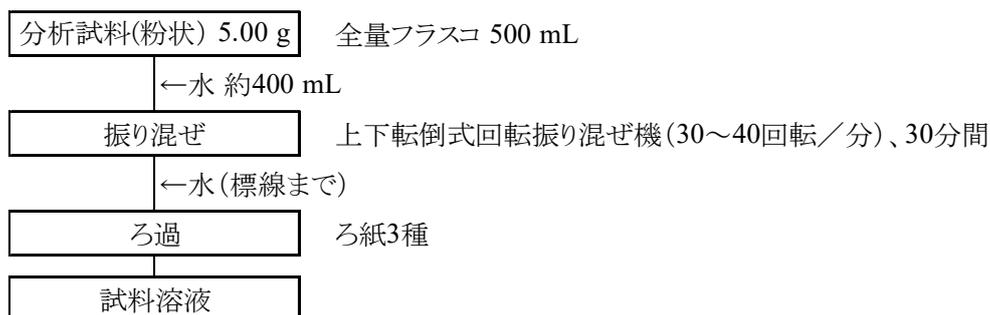


図1-1 肥料中の水溶性鉄試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

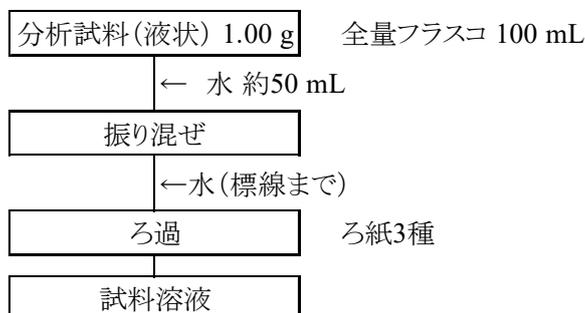


図1-2 肥料中の水溶性鉄試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

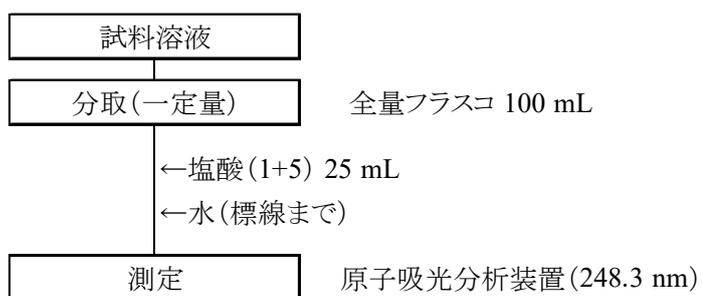


図2 肥料中の水溶性鉄試験法フローシート(測定操作)

## 4.13.1.b ICP 発光分光分析法

## (1) 概要

この試験法は液状複合肥料、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 B であり、その記号は 4.13.1.b-2017 又は W-Fe.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、鉄を波長 259.940 nm 等で測定して水溶性鉄(W-Fe)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

## (2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

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

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)の鉄標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな鉄標準液(Fe 10 mg/mL)を用いて検量線用鉄標準液を調製してもよい。

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

## (3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

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

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

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

**備考 3.** (4.1)の操作で得た試料溶液は、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：259.940 nm 又は 238.204 nm<sup>(3)</sup>

**b) 検量線の作成**

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

**c) 試料の測定**

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

**注(3)** 238.204 nm を用いることもできる。ただし、259.940 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 4.** ICP 発光分光分析法では多元素同時測定が可能である。その場合は、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 5.** 真度の評価のため、液状肥料(12 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値( $y_i$ : 0.0191%(質量分率)～0.517%(質量分率))及びフレイム原子吸光法の測定値( $x_i$ )を比較した結果、回帰式は  $y=0.001+0.968x$  であり、その相関係数( $r$ )は 0.999 であった。また、液状複合肥料 1 銘柄及び家庭園芸用複合肥料 1 銘柄を用いて、添加回収試験を行った結果、0.01%(質量分率)及び 0.1%(質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 96.5%及び 93.9%であった。

精度の評価のため、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。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 0.0005%(質量分率)程度と推定された。

表1 水溶性鉄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( $T$ ) <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>7)</sup> (%)
液状複合肥料	7	0.145	0.001	0.6	0.002	1.1
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.0485	0.0003	0.5	0.0005	0.9

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

表2 水溶性鉄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 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_R$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_R$ <sup>7)</sup> (%)
259.940	調製試料(液状)1	11	2.09	0.03	1.2	0.03	1.6
	調製試料(液状)2	11	0.511	0.004	0.8	0.008	1.5
	調製試料(液状)3	11	1.05	0.007	0.7	0.01	1.3
	調製試料(液状)4	11	0.111	0.0008	0.8	0.002	2.2
	調製試料(液状)5	11	0.0530	0.0005	1.0	0.0009	1.6
238.204	調製試料(液状)1	11	2.08	0.02	1.2	0.03	1.5
	調製試料(液状)2	11	0.509	0.005	1.0	0.012	2.3
	調製試料(液状)3	11	1.05	0.007	0.7	0.02	1.9
	調製試料(液状)4	10	0.110	0.0008	0.7	0.002	1.7
	調製試料(液状)5	11	0.0528	0.0006	1.1	0.0010	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

### 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)  
 2) 山西正将, 加藤まどか, 白井 裕治: ICP-OES 法による液状肥料中の有効成分の測定法の性能評価—室間共同試験成績—, 肥料研究報告, 13, 123~145 (2020)

(5) 試験法フローシート 液状肥料中の水溶性鉄試験法のフローシートを次に示す。

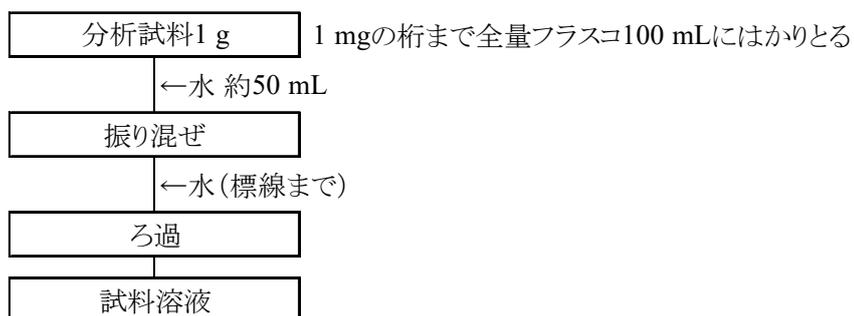


図1 液状肥料中の水溶性鉄試験法フローシート (抽出操作)

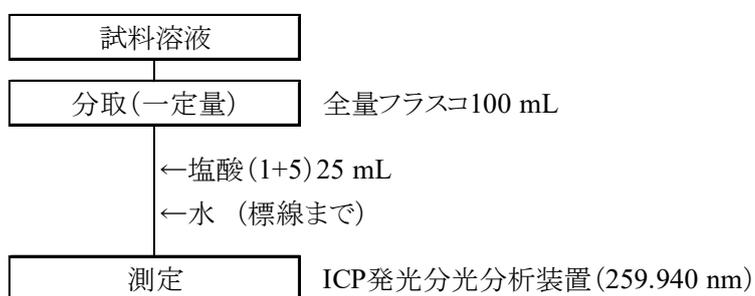


図2 液状肥料中の水溶性鉄試験法フローシート (測定操作)

## 4.14 モリブデン

### 4.14.1 水溶性モリブデン

#### 4.14.1.a チオシアン酸ナトリウム吸光光度法

##### (1) 概要

この試験法は効果発現促進材としてモリブデン量を表示する肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.14.1.a-2017 又は W-Mo.a-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、硫酸(1+1)及び過塩素酸を加え、更にチオシアン酸ナトリウム溶液及び塩化すず(Ⅱ)溶液を加え、還元されたモリブデン(V)がチオシアン酸イオンと反応して生ずるチオシアン酸錯体の吸光度を測定し、分析試料中の水溶性モリブデン(W-Mo)を求める。なお、この試験法の性能は備考 6 に示す。

##### (2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **硫酸**: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) **過塩素酸**: JIS K 8223 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) **硫酸鉄(Ⅲ)溶液<sup>(1)</sup>**: JIS K 8981 に規定する定する硫酸鉄(Ⅲ) 5 g を硫酸(1+1)約 10 mL 及び適量の水に溶かし、更に水を加えて 100 mL とする。
- d) **チオシアン酸ナトリウム溶液<sup>(1)</sup>**: JIS K 9002 に規定するチオシアン酸ナトリウム 50 g を水に溶かして 500 mL とする。
- e) **塩化すず(Ⅱ)溶液<sup>(1)</sup>**: JIS K 8136 に規定する塩化すず(Ⅱ)二水和物 20 g を塩酸(1+1) 80 mL に加熱して溶かしたのち、水を加えて 200 mL とする。
- f) **モリブデン標準液(Mo 1 mg/mL)<sup>(1)</sup>**: 酸化モリブデン(VI)<sup>(2)</sup>をデシケーター中に約 24 時間放置して乾燥した後、1.500 g ひょう量皿にとる。少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 5 g を加えて溶かし、標線まで水を加える。
- g) **モリブデン標準液(Mo 0.01 mg/mL)**: モリブデン標準液(Mo 1 mg/mL)の一定量の水で正確に 100 倍に希釈する。

**注(1)** 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 酸化モリブデン(VI)として 99.5 % (質量分率)以上の純度の試薬が市販されている。

**備考 1.** (2)のモリブデン標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなモリブデン標準液(Mo 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用モリブデン標準液を調製することもできる。

##### (3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **上下転倒式回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 500 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) **分光光度計**: JIS K 0115 に規定する分光光度計。

##### (4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

###### (4.1.1) 粉状分析用試料

- a) 分析試料 5.00 g をはかりとり、全量フラスコ 500 mL に入れる。

- b) 水約 400 mL を加え、30～40 回転／分で約 30 分間振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

**備考 2.** (4.1.1) a) の操作で、分析試料 2.50 g をはかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。その場合は b) の操作で水約 200 mL を加える。

**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。

**備考 4.** d) の試料溶液に定量に影響がある有機物が含まれる場合は、その試料溶液の一定量をトールビーカー 100 mL にとり、少量の硫酸及び硝酸を加えて加熱し、硫酸の白煙が生ずるまで有機物を分解する。放冷後、溶液を水で全量フラスコ 100 mL に移し入れ、標線まで水を加え、ろ過する。ろ液を(4.2) a) の試料溶液とする。

#### (4.1.2) 液状分析用試料

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、全量フラスコ 100 mL に入れる。
- b) 水約 50 mL を加え、振り混ぜる。
- c) 標線まで水を加える。
- d) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

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

#### (4.2) 発色 発色は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(Mo として 0.01 mg～0.3 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL にとる。
- b) 硫酸(1+1)約 5 mL、過塩素酸約 5 mL 及び硫酸鉄(Ⅲ)溶液約 2 mL を加える。
- c) チオシアン酸ナトリウム溶液約 16 mL 及び塩化すず(Ⅱ)溶液約 10 mL を順次振り混ぜながら加え、更に標線まで水を加える<sup>(3)</sup>。

**注(3)** 溶液が混濁している場合は、c) の操作を行った後遠心分離する。ただし、チオシアン酸銅(Ⅰ)による混濁と推定される場合は、1 時間放置した後遠心分離する。

#### (4.3) 測定 測定は、JIS K 0115 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する分光光度計の操作方法による。

- a) **分光光度計の測定条件** 分光光度計の測定条件は、以下を参考にして設定する。

分析波長：460 nm

- b) **検量線の作成**

- 1) モリブデン標準液(Mo 0.01 mg/mL) 1 mL～30 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。
- 2) (4.2) b)～c) と同様の操作を行って 0.01 mg/100 mL～0.3 mg/100 mL の検量線用モリブデン標準液とする。
- 3) 別の全量フラスコ 100 mL について、2) と同様の操作を行って検量線用空試験液とする。
- 4) 検量線用空試験液を対照として検量線用モリブデン標準液の波長 460 nm の吸光度を測定する。
- 5) 検量線用モリブデン標準液のモリブデン濃度と吸光度との検量線を作成する。

## c) 試料の測定

- 1) (4.2)c)の溶液について、b)4)と同様の操作を行って吸光度を測定する。
- 2) 検量線からモリブデン(Mo)量を求め、分析試料中の水溶性モリブデン(W-Mo)を算出する。

**備考 6.** 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、水溶性モリブデン(W-Mo)として 2.5%(質量分率)及び 0.1%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.2%及び 100.8%であった。

液状肥料の抽出の精度の評価のための、液状複合肥料及び液体微量要素複合肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表1に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 60 mg/kg 及び液状肥料で 6 mg/kg 程度と推定された。

表1 水溶性モリブデン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( $T$ ) <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>7)</sup> (%)
液状複合肥料	7	0.242	0.001	0.4	0.002	1.0
液体微量要素複合肥料	7	0.0228	0.0001	0.4	0.0002	0.8

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数( $T$ )×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

## 参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.281~283，養賢堂，東京（1988）
- 2) 八木啓二，豊留夏紀，鈴木時也，添田英雄：モリブデン試験法の性能調査 —チオシアン酸ナトリウム吸光光度法—，肥料研究報告，7，138~144（2014）
- 3) 川口伸司：液状肥料中の水溶性成分の簡易抽出方法，肥料研究報告，9，10~20（2016）

(5) **水溶性モリブデン試験法フローシート** 肥料中の水溶性モリブデン試験法のフローシートを次に示す。

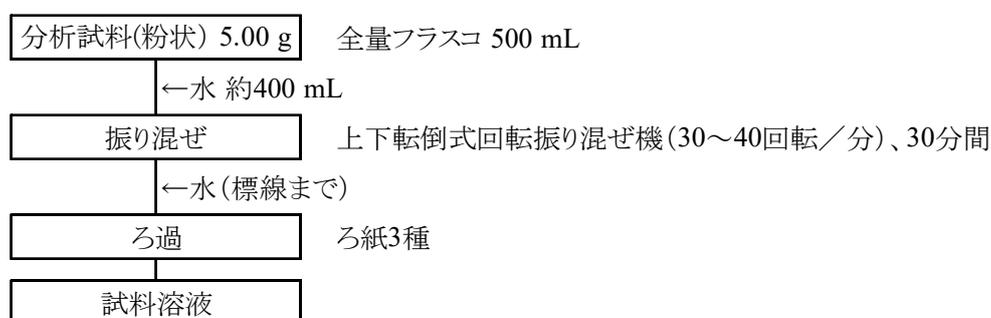


図1-1 肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

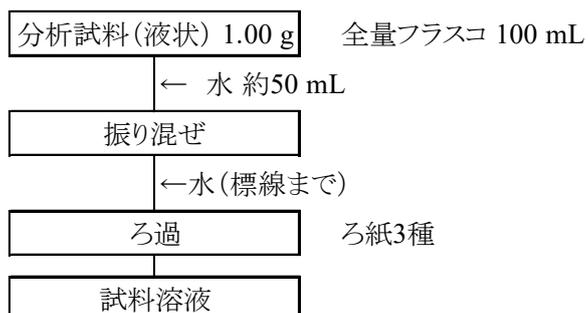


図1-2 肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

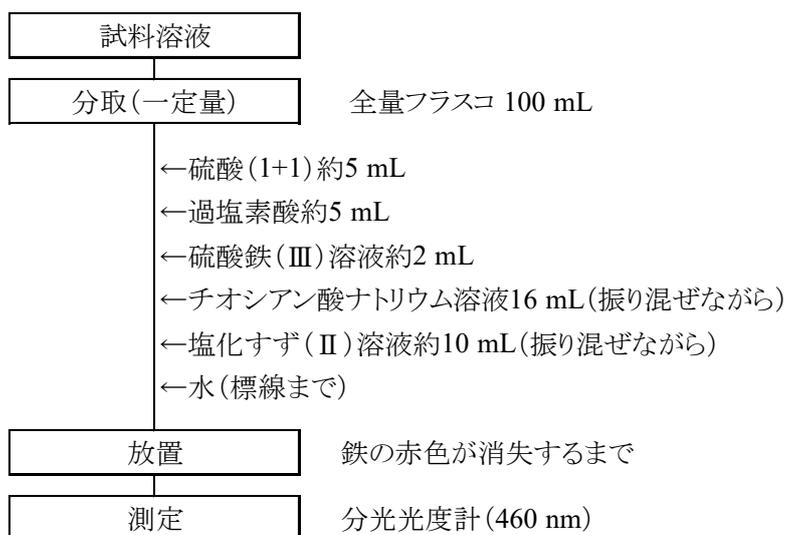


図2 肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート(測定操作)

## 4.14.1.b ICP 発光分光分析法

## (1) 概要

この試験法は液状複合肥料、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 B であり、その記号は 4.14.1.b-2017 又は W-Mo.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、モリブデンを波長 202.030 nm 等で測定して水溶性モリブデン(W-Mo)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

## (2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

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

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)のモリブデン標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなモリブデン標準液(Mo 10 mg/mL)を用いて検量線用モリブデン標準液を調製することもできる。

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

## (3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

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

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

注(2) 試料中の含有量が水溶性モリブデンとして 0.01 % (質量分率) 未満の場合は、分析試料の採取量を 10 g とする。

**備考 3.** (4.1)の操作で得た試料溶液は、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：202.030 nm 又は 277.540 nm<sup>(3)</sup>

**b) 検量線の作成**

- 1) 検量線用モリブデン標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、波長 202.030 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用モリブデン標準液及び検量線用空試験液のモリブデン濃度と指示値との検量線を作成する。

**c) 試料の測定**

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

**注(3)** 277.540 nm を用いることもできる。ただし、202.030 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 4.** ICP 発光分光分析法では多元素同時測定が可能である。その場合は、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 5.** 真度の評価のため、液状肥料(12 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値( $y_i$ : 0.00342 % (質量分率)～0.20374 % (質量分率))及びチオシアン酸ナトリウム吸光度法の測定値( $x_i$ )を比較した結果、回帰式は  $y=0.0004+0.982x$  であり、その相関係数( $r$ )は 0.999 であった。また、液状複合肥料 1 銘柄及び家庭園芸用複合肥料 1 銘柄を用いて、添加回収試験を行った結果、0.01 % (質量分率)及び 0.1 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 95.4 %及び 97.6 %であった。

精度の評価のため、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。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 0.0005 % (質量分率)程度と推定された。

表1 水溶性モリブデン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( $T$ ) <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>7)</sup> (%)
液状複合肥料	7	0.124	0.001	0.5	0.001	1.2
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.00359	0.00001	0.3	0.00014	4.0

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

表2 水溶性モリブデン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 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_R$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_R$ <sup>7)</sup> (%)
202.030	調製試料(液状)1	12	1.03	0.02	1.5	0.03	2.5
	調製試料(液状)2	11	0.499	0.006	1.1	0.012	2.3
	調製試料(液状)3	11	1.96	0.02	0.9	0.05	2.3
	調製試料(液状)4	11	0.0471	0.0006	1.2	0.0012	2.6
	調製試料(液状)5	10	0.0544	0.0003	0.5	0.0009	1.6
277.540	調製試料(液状)1	11	1.04	0.01	1.3	0.02	2.4
	調製試料(液状)2	10	0.501	0.004	0.8	0.012	2.4
	調製試料(液状)3	10	1.95	0.02	1.0	0.04	2.2
	調製試料(液状)4	9	0.0478	0.0003	0.7	0.0008	1.6
	調製試料(液状)5	10	0.0540	0.0005	1.0	0.0010	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

### 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)  
 2) 山西正将, 加藤まどか, 白井 裕治: ICP-OES 法による液状肥料中の有効成分の測定法の性能評価—室間共同試験成績—, 肥料研究報告, 13, 123~145 (2020)

(5) 試験法フローシート 液状肥料中の水溶性モリブデン試験法のフローシートを次に示す。

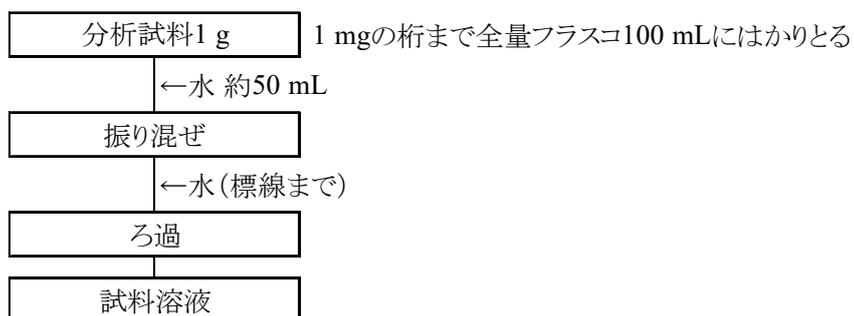


図1 液状肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート (抽出操作)

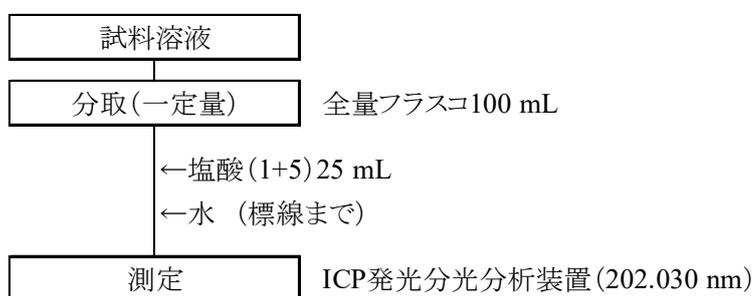


図2 液状肥料中の水溶性モリブデン試験法フローシート (測定操作)

## 4.15 コバルト

### 4.15.1 水溶性コバルト

#### 4.15.1.a フレーム原子吸光法

##### (1) 概要

この試験法は液状複合肥料、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 E であり、その記号は 4.15.1.a-2017 又は W-Co.a-1 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、コバルトによる原子吸光を波長 240.7 nm で測定し、分析試料中の水溶性コバルト(W-Co)を求める。

##### (2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) コバルト標準液(Co 0.1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなコバルト標準液(Co 0.1 mg/mL)。
- d) 検量線用コバルト標準液(Co 0.5 µg/mL~5 µg/mL)<sup>(1)</sup>: コバルト標準液(Co 0.1 mg/mL)の 2.5 mL~25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- e) 検量線用空試験液<sup>(1)</sup>: d)の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)のコバルト標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなコバルト標準液(Co 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用コバルト標準液を調製してもよい。

##### (3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置でバックグラウンド補正<sup>(2)</sup>機能を有するもの。
  - 1) 光源部: コバルト中空陰極ランプ(バックグラウンド補正方式として連続スペクトル光源方式を用いる場合は、その光源は重水素ランプ)
  - 2) ガス: フレーム加熱用ガス
    - ① 燃料ガス: アセチレン
    - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気

注(2) 連続スペクトル光源補正方式、ゼーマン分裂補正方式、非共鳴近接線補正方式、自己反転補正方式などがある。

##### (4) 試験操作

###### (4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

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

注(3) 試料中の含有量が水溶性コバルトとして 0.01 % (質量分率) 未満の場合は、分析試料の採取量を 10 g とする。

備考 2. (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：240.7 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用コバルト標準液及び検量線用空試験液をフレーム中に噴霧し、波長 240.7 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用コバルト標準液及び検量線用空試験液のコバルト濃度と指示値との検量線を作成する。

c) 試料の測定

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

(5) 試験法フローシート 液状肥料中の水溶性コバルト試験法のフローシートを次に示す。

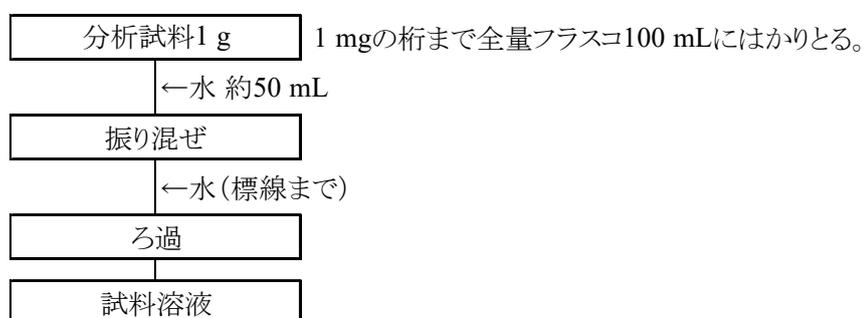


図1 液状肥料中の水溶性コバルト試験法フローシート (抽出操作)

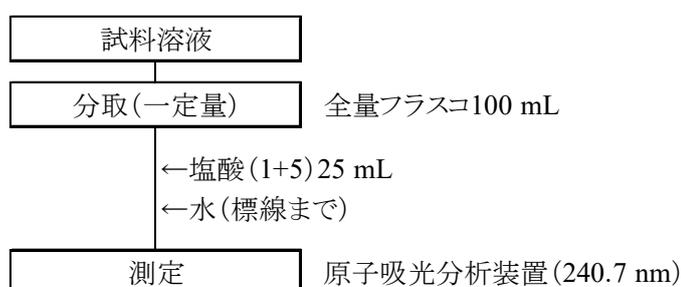


図2 液状肥料中の水溶性コバルト試験法フローシート (測定操作)

## 4.15.1.b ICP 発光分光分析法

## (1) 概要

この試験法は液状複合肥料、液体微量要素複合肥料及び家庭園芸用複合肥料の液状肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.15.1.b-2017 又は W-Co.b-1 とする。

水を分析試料に加えて抽出し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、コバルトを波長 228.616 nm で測定して水溶性コバルト(W-Co)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

## (2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

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

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)のコバルト標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなコバルト標準液(Co 10 mg/mL)を用いて検量線用コバルト標準液を調製してもよい。

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

## (3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

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

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

注(2) 試料中の含有量が水溶性コバルトとして 0.01 % (質量分率) 未満の場合は、分析試料の採取量を 10 g とする。

**備考 3.** (4.1)の操作で得た試料溶液は、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：228.616 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用コバルト標準液及び検量線用空試験液を誘導結合プラズマ中に噴霧し、波長 228.616 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用コバルト標準液及び検量線用空試験液のコバルト濃度と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

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

**備考 4.** ICP 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 5.** 真度の評価のため、液状肥料(12 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値( $y_i$ : 0.00105 % (質量分率)～0.0213 % (質量分率))及びフレイム原子吸光法の測定値( $x_i$ )を比較した結果、回帰式は  $y=0.0001+0.927x$  であり、その相関係数( $r$ )は 0.996 であった。また、液状複合肥料 1 銘柄及び家庭園芸用複合肥料 1 銘柄を用いて、添加回収試験を行った結果、0.01 % (質量分率)及び 0.1 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 94.6 %及び 98.4 %であった。

精度の評価のため、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料を用いて日を変えての反復試験の試験成績について一元配置分散分析を用いて解析し、中間精度及び併行精度を算出した結果を表 1 に示す。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 0.0005 % (質量分率)程度と推定された。

表1 水溶性コバルト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( $T$ ) <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>7)</sup> (%)
液状複合肥料	7	0.0554	0.0010	1.7	0.0024	4.4
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.0105	0.0003	3.3	0.0005	4.8

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値(試験日数( $T$ )×併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

表2 水溶性コバルト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 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$s_r$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_r$ <sup>5)</sup> (%)	$s_R$ <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_R$ <sup>7)</sup> (%)
調製試料(液状)1	11	0.524	0.006	1.2	0.009	1.7
調製試料(液状)2	11	1.08	0.01	0.7	0.02	1.9
調製試料(液状)3	10	2.15	0.005	0.2	0.03	1.2
調製試料(液状)4	10	0.108	0.0003	0.3	0.002	1.4
調製試料(液状)5	11	0.0521	0.0005	1.1	0.0014	2.6

1) 解析に用いた試験室数

2) 平均値 ( $n$ =試験室数×試料数(2))

3) 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効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, 9, 1~9 (2016)
- 2) 山西正将, 加藤まどか, 白井 裕治: ICP-OES 法による液状肥料中の有効成分の測定法の性能評価—室間共同試験成績—, 肥料研究報告, 13, 123~145 (2020)

(5) **試験法フローシート** 液状肥料中の水溶性コバルト試験法のフローシートを次に示す。

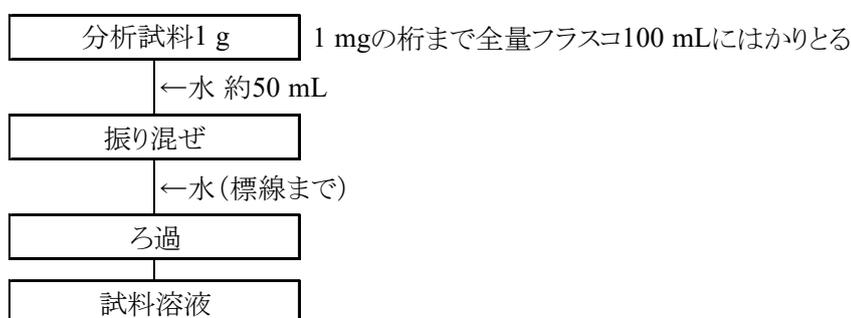


図1 液状肥料中の水溶性コバルト試験法フローシート (抽出操作)

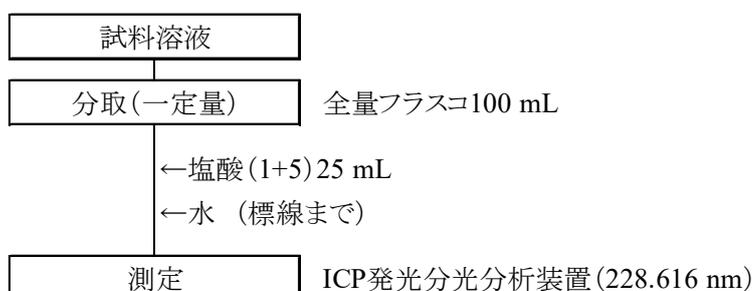


図2 液状肥料中の水溶性コバルト試験法フローシート (測定操作)