

4.2 リン酸

4.2.1 リン酸全量

4.2.1.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法

(1) 概要

この試験法は有機物を含む肥料に適用する。この試験法の分類は **Type B** であり、その記号は 4.2.1.a-2017 又は T-P.a-1 とする。

分析試料に硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅(Ⅱ)五水和物を加え、ケルダール分解、灰化－塩酸煮沸又は王水分解で前処理し、全りんをりん酸イオンにし、バナジン(V)酸アンモニウム、七モリブデン酸六アンモニウム及び硝酸と反応して生ずるりんバナドモリブデン酸塩の吸光度を測定し、分析試料中のりん酸全量(T-P₂O₅)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) **硫酸**: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- 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(HNO₃ 60 % (質量分率))又は同等の品質の試薬。
- d) **アンモニア水**: JIS K 8085 に規定する特級(NH₃ 28 % (質量分率))又は同等の品質の試薬。
- e) **分解促進剤⁽¹⁾**: JIS K 8962 に規定する硫酸カリウムと JIS K 8983 に規定する硫酸銅(Ⅱ)五水和物⁽²⁾を9対1の割合で混合する。
- f) **発色試薬溶液⁽³⁾⁽⁴⁾**: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽⁵⁾1.12 g を水に溶かし、硝酸 250 mL を加えた後、JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物⁽⁶⁾27 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする⁽⁷⁾。
- 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。
- h) **りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL)⁽³⁾**: JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 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、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。
- i) **りん酸標準液(P₂O₅ 0.5 mg/mL)⁽³⁾**: りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL)50 mL を全量フラスコ 1000 mL にとり、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。

注(1) 錠剤が市販されている。

- (2) 必要に応じて粉末にする。
- (3) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。
- (4) 肥料分析法(1992年版)の a 試薬液に対応する。
- (5) 肥料分析法(1992年版)のメタバナジン酸アンモニウムに対応する。
- (6) 肥料分析法(1992年版)のモリブデン酸アンモニウムに対応する。
- (7) 褐色瓶に入れて保存する。

備考 1. (2)のりん酸標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。この場合、検量線用りん標準液の濃度(P)又は(4.3)で得られた測定値(P)に換算係数(2.2914)を乗じて分析試料中のりん酸全量(T-P₂O₅)

を算出する。

備考 2. (4.1.3)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) **器具及び装置** 器具及び装置は、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) **電気炉**: 550 °C±5 °C に調節できるもの。
- c) **ホットプレート又は砂浴**: ホットプレートは表面温度 250 °C まで設定可能なもの。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。
- d) **分解フラスコ**: ケルダールフラスコ

(4) **試験操作**

(4.1) **試料溶液の調製** 試料溶液の調製は、次のとおり行う。

(4.1.1) **ケルダール分解**

- a) 分析試料 0.5 g～5 g を 1 mg の桁まではかりとり、分解フラスコ 300 mL に入れる。
- b) 分解促進剤 5 g～10 g を加え、更に硫酸 20 mL～40 mL を加えて振り混ぜ、穏やかに加熱する。
- c) 泡が生じなくなってから硫酸の白煙が発生するまで加熱する。
- d) 有機物が完全に分解するまで強熱する⁽⁸⁾。
- e) 放冷後、少量の水を加えて良く振り混ぜ、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移し入れ、更に振り混ぜる。
- f) 冷却した後、標線まで水を加える。
- g) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(8) 溶液の色が変化しなくなってから、更に 2 時間以上加熱する。

備考 3. (4.1.1) の操作は、4.2.1.b の(4.1)と同様の操作である。また、(4.1.1) a)～f) の操作は、4.1.1.a の(4.1)と同様の操作である。

(4.1.2) **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⁽⁹⁾。
- c) 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる⁽⁹⁾。
- 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(9) 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 4. 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 5. (4.1.2)の操作は、4.3.1.a)の(4.1.1)、4.3.1.b)の(4.1)、4.5.1.a)の(4.1.1)、4.6.1.a)の(4.1.1)、4.9.1.a)の(4.1.1)、4.10.1.a)の(4.1.1)及び8.4.a)の(4.1)と同様の操作である。

(4.1.3) 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⁽¹⁰⁾。
- c) 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる⁽¹⁰⁾。
- 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⁽¹¹⁾、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⁽¹²⁾する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL～50 mL⁽¹³⁾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(10) 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。

(11) 時計皿を外してもかまわない。

(12) 乾固させると g) の操作でりん酸が溶解しきれずに低値となることがある。

(13) 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 6. 有機物を含有しない肥料の場合には、(4.1.3)b)～c)の操作を実施しない。

備考 7. (4.1.3)の操作は、4.3.1.a)の(4.1.2)、4.5.1.a)の(4.1.2)、4.6.1.a)の(4.1.2)、4.9.1.a)の(4.1.2)、4.10.1.a)の(4.1.2)と同様の操作である。また、4.9.1.b)の(4.1)、4.10.1.b)の(4.1)、5.3.a)の(4.1)a)～h)、5.3.b)の(4.1)a)～h)、5.4.a)の(4.1)a)～h)、5.4.b)の(4.1)a)～h)、5.5.a)の(4.1)a)～h)、5.5.d)の(4.1)a)～h)、5.6.a)の(4.1)a)～h)及び5.6.b)の(4.1)a)～h)と同様の操作である。

(4.2) 発色 発色は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(P₂O₅として 0.5 mg～6 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL にとる。
- b) フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL) 1～2 滴を加え、溶液の色が淡い赤紫色になるまでアンモニア水(1+1)を加えて中和する⁽¹⁴⁾。
- c) 溶液の淡い赤紫色が消失するまで硝酸(1+10)を加えて微酸性とし、適量の水を加える⁽¹⁵⁾。
- d) 発色試薬溶液 20 mL を加え、更に標線まで水を加えた後、約 30 分間放置する。

注(14) 銅イオンの変色(薄い青→青紫)で判別できる場合は、フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)を加えなくても良い。

(15) 水を加えないと、発色試薬溶液を加えた際に沈殿物を生ずる場合がある。

(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：420 nm

b) **検量線の作成**

- 1) リン酸標準液(P_2O_5 0.5 mg/mL) 1 mL～12 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。
- 2) 適量の水を加え⁽¹⁵⁾、(4.2)d)と同様の操作を行って P_2O_5 0.5 mg/100 mL～6 mg/100 mL の検量線用りん酸標準液とする。
- 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りん酸標準液の波長 420 nm の吸光度を測定する⁽¹⁶⁾。
- 5) 検量線用りん酸標準液のりん酸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⁽¹⁶⁾。
- 2) 検量線からりん酸(P_2O_5)量を求め、分析試料中のりん酸全量(T- P_2O_5)を算出する。

注(16) (4.2)d)の操作で発色試薬溶液を加えた後、6時間以内に測定する。

備考 8. (4.2)a)の操作の後、硝酸(1+1)4 mL 及びペーテルマンくえん酸塩溶液 2 mL を加えて、4.2.2.a)の(4.2)d)～(4.3)の操作(肥料分析法(1992年版)のb 試薬液を使用)を行い、可溶性りん酸と同時に測定することもできる。

(4.2)a)の操作の後、硝酸(1+1)4 mL 及びくえん酸溶液 17 mL を加えて、4.2.3.a)の(4.2)d)～(4.3)の操作(肥料分析法(1992年版)のb 試薬液を使用)を行い、可溶性りん酸と同時に測定することもできる。

備考 9. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、りん酸全量(T- P_2O_5)として 10 % (質量分率)～20 % (質量分率)及び 1 % (質量分率)～5 % (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 99.4 %～100.2 % 及び 101.0 %～105.7 %であった。

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

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.04 % (質量分率)及び液状肥料で 0.01 % (質量分率)程度である。

表1 りん酸全量試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
指定配合肥料	11	25.36	0.12	0.5	0.20	0.8
化成肥料	10	15.07	0.05	0.4	0.18	1.2
魚かす粉末	11	8.57	0.08	0.9	0.16	1.9
ひまし油かす及びその粉末	9	4.17	0.01	0.1	0.03	0.6
甲殻類質肥料粉末	10	3.26	0.01	0.5	0.03	0.8

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

表2 肥料認証標準物質のりん酸全量の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準 物質の名称	試験室 数(p) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)	s_R ⁸⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁹⁾ (%)
FAMIC-C-12	9	8.62	0.03	0.4	0.04	0.4	0.08	0.9

- 1) バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法を実施して解析に
用いられた試験室数
2) 平均値 (試験室数(p)×試験日数(2)×併行試験数(3))
3) 質量分率
4) 併行標準偏差
5) 併行相対標準偏差
6) 中間標準偏差
7) 中間相対標準偏差
8) 室間再現標準偏差
9) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.108~114, 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, りん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) 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)
- 4) 須永善行, 杉村 靖, 吉田一郎, 小西範英: りん酸試験法の性能調査 — バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法 —, 肥料研究報告, **5**, 167~179 (2012)
- 5) 平原稔夫, 阿部 進, 恵智正宏: りん酸試験法の性能調査 — 共同試験成績 —, 肥料研究報告, **12**, 94~108 (2019)

(5) リン酸全量試験法フローシート 肥料中のりん酸全量試験法のフローシートを次に示す。

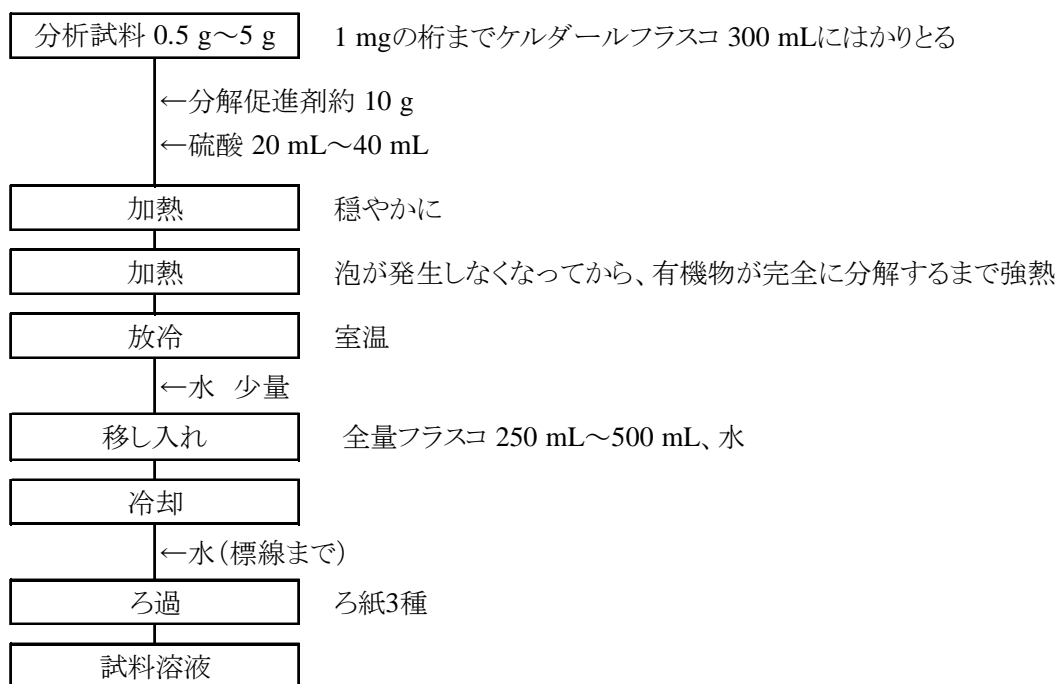


図1-1 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(ケルダール分解操作(4.1.1))

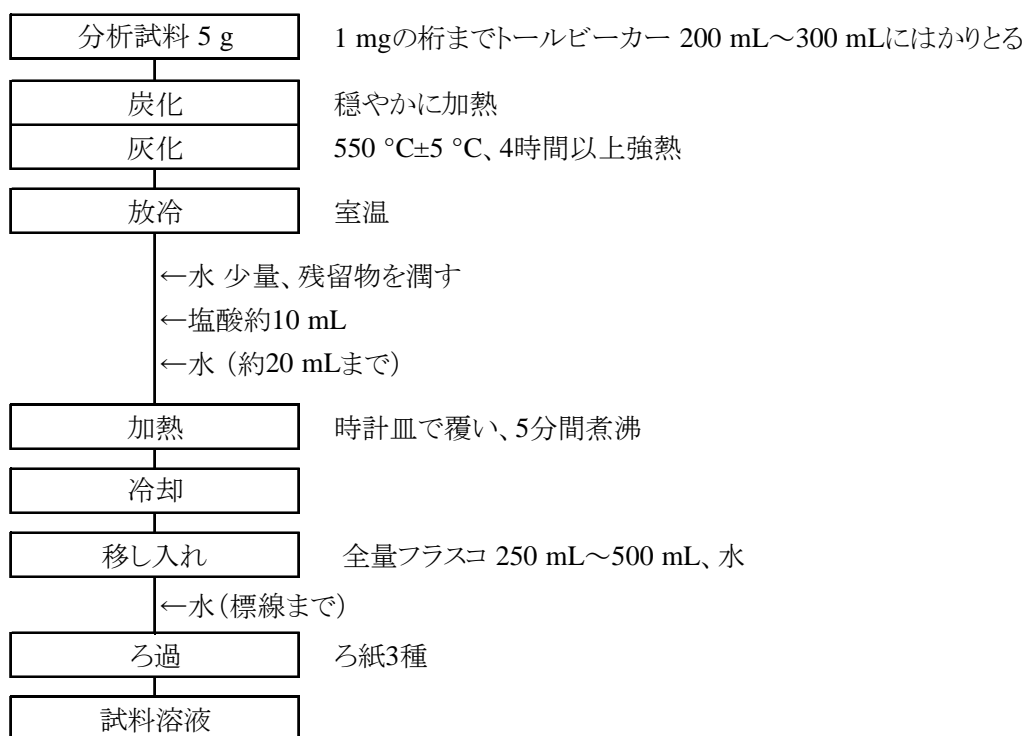


図1-2 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(灰化ー塩酸煮沸操作(4.1.2))

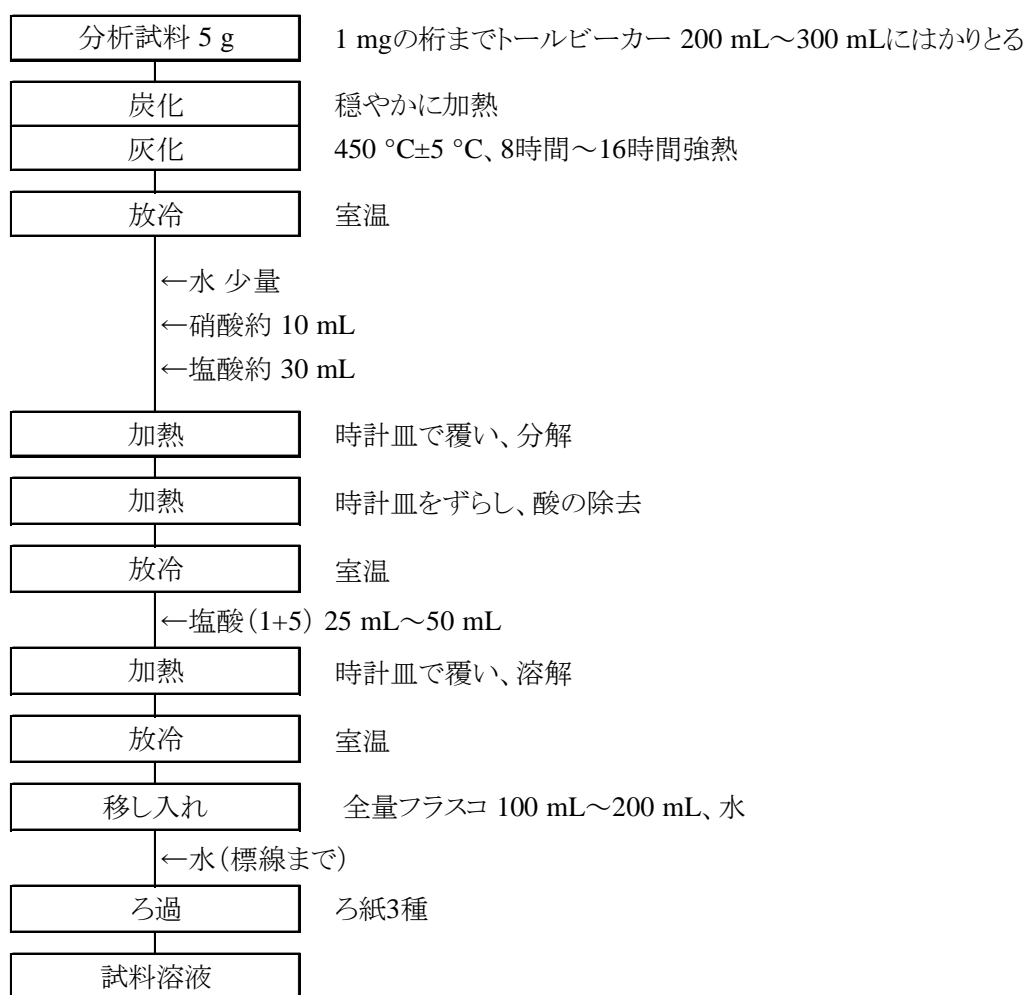


図1-3 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(灰化-王水分解操作(4.1.3))

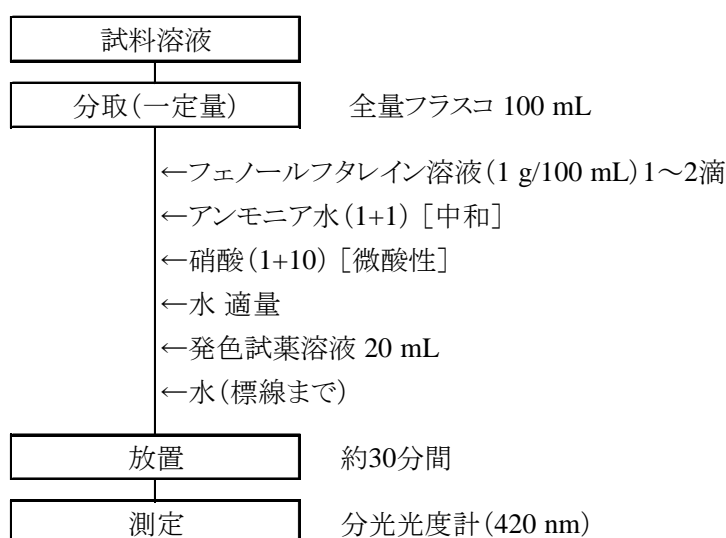


図2 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(発色及び測定操作)

4.2.1.b キノリン重量法

(1) 概要

この試験法は有機物を含む肥料に適用する。比較的りん酸含有量の高い肥料に適する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.2.1.b-2017 又は T-P.b-1 とする。

分析試料に硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅(Ⅱ)五水和物を加え、ケルダール分解法で前処理し、りん酸全量(T-P₂O₅)をりん酸イオンにし、キノリン、モリブデン酸及び硝酸と反応して生ずるりんモリブデン酸キノリニウムの質量を測定し、分析試料中のりん酸全量(T-P₂O₅)を求める。

(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) **硝酸**: JIS K 8541 に規定する特級(HNO₃ 60 % (質量分率))又は同等の品質の試薬。
- c) **モリブデン酸ナトリウム溶液⁽¹⁾**: モリブデン酸ナトリウム二水和物 70 g を水 150 mL に溶かす。
- d) **キノリン溶液⁽¹⁾**: JIS K 8279 に規定するキノリン 5 mL を硝酸 35 mL 及び水 100 mL の混合溶液に加える。
- e) **キモシアク溶液⁽¹⁾**: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 60 g を硝酸 85 mL 及び水 150 mL の混合溶液に加えて溶かす。モリブデン酸ナトリウム溶液の全量を徐々に加えて混合する。溶液をかき混ぜながらキノリン溶液の全量を徐々に加える。一夜放置した後、ろ紙 3 種で全量をろ過する。JIS K 8034 に規定するアセトン 280 mL を加え、更に水を加えて 1000 mL とする。
- f) **分解促進剤⁽²⁾**: JIS K 8962 に規定する硫酸カリウムと JIS K 8983 に規定する硫酸銅(Ⅱ)五水和物⁽³⁾を 9 対 1 の割合で混合する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

- (2) 錠剤が市販されている。
- (3) 必要に応じて粉末にする。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **水浴**: 60 °C～65 °C に調節できるもの。
- b) **乾燥器**: 220 °C±5 °C に調節できるもの。
- c) **るつぼ形ガラスろ過器**: JIS R 3503 に規定するるつぼ形ガラスろ過器 1G4。予め 220 °C±5 °C の乾燥器で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。
- d) **分解フラスコ**: ケルダールフラスコ

(4) 試験操作

(4.1) ケルダール分解 分解は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 0.5 g～5 g を 1 mg の桁まではかりとり、分解フラスコ 300 mL に入れる。
- b) 分解促進剤 5 g～10 g を加え、更に硫酸 20 mL～40 mL を加えて振り混ぜ、穏やかに加熱する。
- c) 泡が生じなくなってから硫酸の白煙が発生するまで加熱する。
- d) 有機物が完全に分解するまで強熱する⁽⁴⁾。
- e) 放冷後、少量の水を加えて良く振り混ぜ、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移し入れる。
- f) 冷却した後、標線まで水を加える。

g) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(4) 溶液の色が変化しなくなってから、更に 2 時間以上加熱する。

備考 1. (4.1)の操作は、4.2.1.a の(4.1.1)と同様の操作である。なお、4.2.1.a の(4.1.2)及び4.2.1.a の(4.1.3)で調製した試料溶液を用いることもできる。

(4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(P_2O_5 として 10 mg~30 mg 相当量で、硫酸として 5 mL 相当量以下)をトールビーカー 300 mL にとる。
- b) 硝酸 5 mL を加え、水を加えて約 80 mL とする。
- c) 時計皿で覆い、約 3 分間煮沸した後、時計皿及びトールビーカーの内壁を水で洗い、水を加えて約 100 mL とする。
- d) 直ちに、キモシアク溶液 50 mL を加え、60 °C~65 °C の水浴中で時々かき混ぜながら約 15 分間加熱してりんモリブデン酸キノリニウムの沈殿を生成させる。
- e) 時々かき混ぜながら室温まで放冷後、るつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、トールビーカーを水で 3 回洗浄して沈殿を全てるつぼ形ガラスろ過器中に移し入れ、更に水で 7~8 回洗浄する。
- f) 沈殿をるつぼ形ガラスろ過器とともに乾燥器に入れ、220 °C \pm 5 °C で約 30 分間加熱する。
- g) 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。
- h) 放冷後、るつぼ形ガラスろ過器をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。
- i) 次の式によって分析試料中のりん酸全量(T- P_2O_5)を算出する。

分析試料中のりん酸全量(T- P_2O_5) (% (質量分率))

$$=A \times 0.03207 \times (V_1/V_2) \times (1/W) \times 100$$

A: h)における沈殿の質量(g)

W: 分析試料の質量(g)

V_1 : 試料溶液の定容量(mL)

V_2 : a)における試料溶液の分取量(mL)

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.98~106, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) リン酸全量試験法フローシート 肥料中のりん酸全量試験法のフローシートを次に示す。

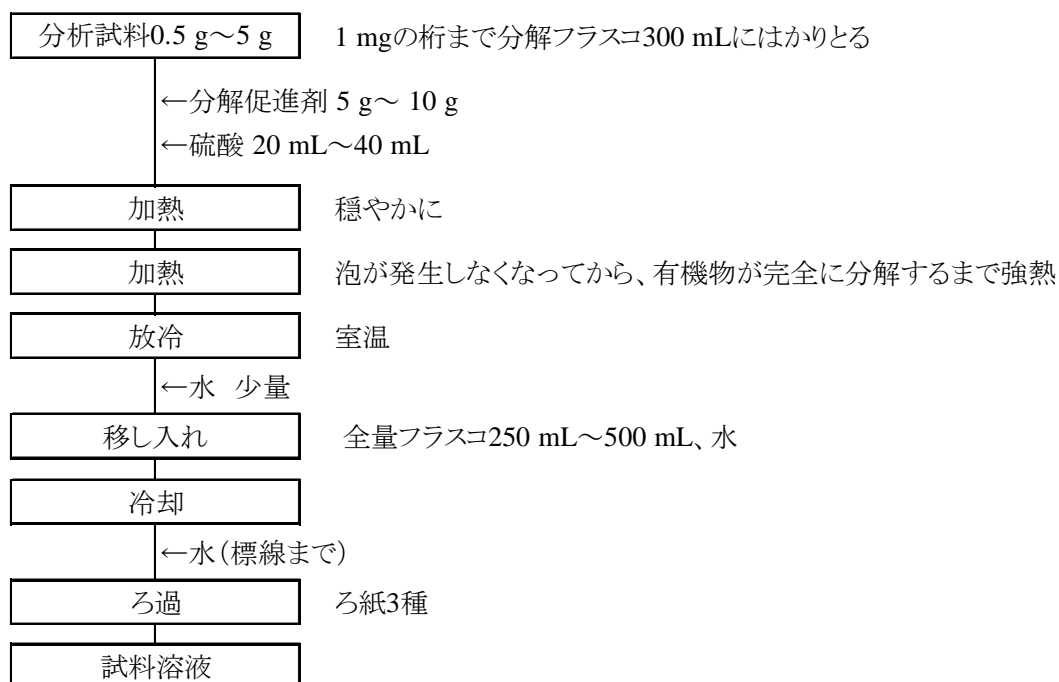


図1 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(ケルダール分解操作)

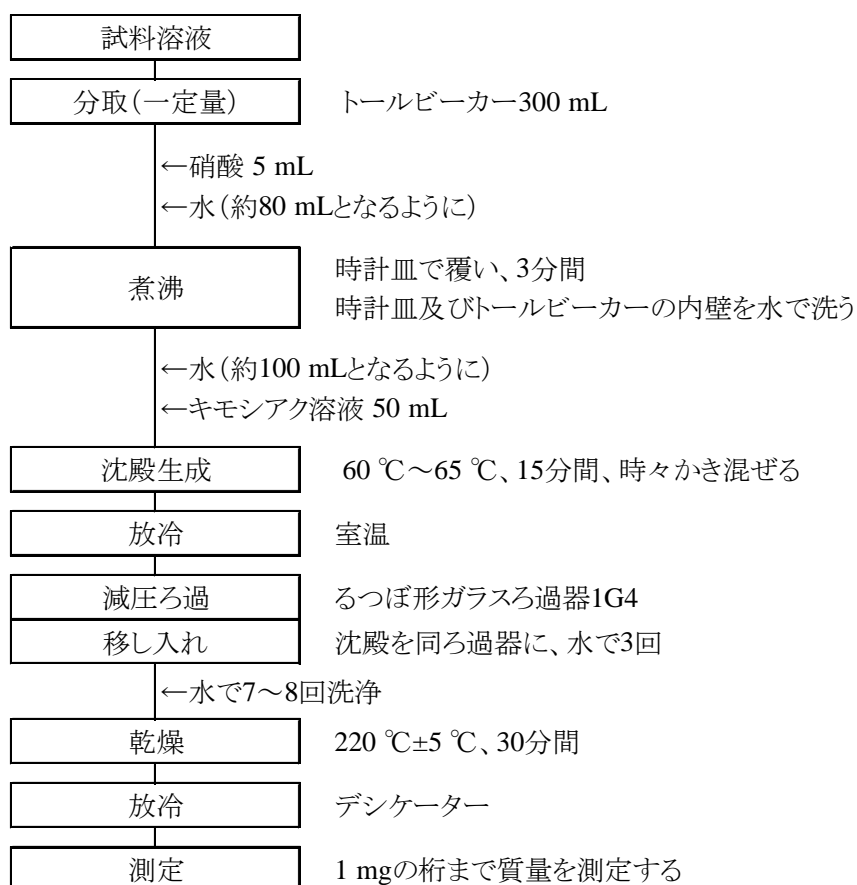


図2 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(測定操作)

4.2.2 可溶性りん酸

4.2.2.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法

(1) 概要

この試験法は亜りん酸等の硝酸による加水分解では発色しない物質を含有しない肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.2.2.a-2017 又は S-P.a-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、次にくえん酸アンモニウム溶液を加えて抽出し、それぞれの抽出液の一定量(等容量)をあわせる。硝酸(1+1)を加えて加熱し、非オルトリン酸をオルトリン酸イオンに加水分解し、バナジン(V)酸アンモニウム、七モリブデン酸六アンモニウム及び硝酸と反応して生ずるりんバナドモリブデン酸塩の吸光度を測定し、分析試料中のアンモニアアルカリ性くえん酸アンモニウム溶液可溶性りん酸(可溶性りん酸(S-P₂O₅))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) **硝酸**: JIS K 8541 に規定する特級(HNO₃ 60 % (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- b) **アンモニア水**: JIS K 8085 に規定する特級(NH₃ 28 % (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- c) **ペーテルマンくえん酸塩溶液**: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 173 g を水に加えて溶かし、窒素 42 g に相当するアンモニア水を冷却しながら徐々に加える。冷却した後、水を加えて 1000 mL とする。なお、この液の比重が 1.082~1.083 (15 °C) であり、1 mL 当たりの窒素量が 42 mg であることを確認する。
- d) **発色試薬溶液**⁽¹⁾⁽²⁾: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽³⁾ 1.12 g を水に溶かし、硝酸 150 mL を加えた後、JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物⁽⁴⁾ 50 g を水に溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする⁽⁵⁾。
- e) **りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL)**⁽¹⁾: JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デンケーター中で放冷した後、19.17 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、硝酸 2 mL~3 mL を加え、標線まで水を加える。
- f) **りん酸標準液(P₂O₅ 0.5 mg/mL)**⁽¹⁾: りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL) 50 mL を全量フラスコ 1000 mL にとり、硝酸 2 mL~3 mL を加え、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

- (2) 肥料分析法(1992年版)の b 試薬液に対応する。
- (3) 肥料分析法(1992年版)のメタバナジン酸アンモニウムに対応する。
- (4) 肥料分析法(1992年版)のモリブデン酸アンモニウムに対応する。
- (5) 褐色瓶に入れて保存する。ただしこの試薬液は長期間の保存に耐えない。

備考 1. d) の発色試薬溶液は、次の方法で調製しても良い。

JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽³⁾ 2.24 g を水に溶かし、硝酸 300 mL を加え、水を加えて 1000 mL とする。別に、JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物⁽⁴⁾ 100 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする。使用時にこれらの溶液を等量ずつ混合する。

備考 2. (2) のりん酸標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。この場合、検量線用りん標準液の濃度(P)又は(4.3)で得られた測定値(P)に換算係数(2.2914)を乗じて分析試料中の可溶性りん酸(S-P₂O₅)を算出する。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

- a) **水浴**: 65 °C±2 °C に調節できるもの。
- b) **ホットプレート**: 表面温度 250 °C まで調節できるもの。
- c) **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。

- a) 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、小型乳鉢に入れる。
- b) 水約 20 mL～25 mL を加え、すりつぶしその上澄み液をろ紙 6 種で全量フラスコ 250 mL にろ過⁽⁶⁾する。
- c) 更に b) の操作を 3 回繰返した後、小型乳鉢内の不溶解物を水でろ紙上に移し入れ、ろ液が約 200 mL になるまで水で洗浄する。
- d) ろ液に少量の硝酸を加え、更に標線まで水を加え、試料溶液(1)とする。
- e) ろ紙上の不溶解物をろ紙とともに別の全量フラスコ 250 mL⁽⁷⁾に移し入れ、ペーテルマンくえん酸塩溶液 100 mL を加えて栓をし、ろ紙が崩れるまで振り混ぜる。
- f) e) の全量フラスコを 65 °C±2 °C の水浴中で 15 分ごとに振り混ぜながら 1 時間加熱する。
- g) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。
- h) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液(2)とする。

注(6) 長脚漏斗を用いるとよい。

(7) 首太全量フラスコ 250 mL を用いるとよい。

備考 3. (4.1) の操作は、4.2.2.b の(4.1)と同様の操作である。

備考 4. d) 及び h) の試料溶液が着色して定量に影響がある場合は、試料溶液(1)及び試料溶液(2)の一定量⁽⁸⁾を全量フラスコ 100 mL にとり、塩酸(1+1)数滴を加えて酸性とし、活性炭 0.1 g 以下を加える。少時放置した後、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過する。ろ液を(4.2) a) の試料溶液の混合液とする。なお、活性炭に含まれるりんが溶出して定量値に影響を及ぼすことがあるので、空試験を実施する必要がある。

(4.2) **発色** 発色は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液(1)及び試料溶液(2)の一定量(P₂O₅として 0.5 mg～6 mg 相当量で、ペーテルマンくえん酸塩溶液 2 mL 相当量以下)⁽⁸⁾を全量フラスコ 100 mL にとる。
- b) ペーテルマンくえん酸塩溶液が 2 mL 相当量になるよう同溶液を加える。
- c) 硝酸(1+1)4 mL を加え⁽⁹⁾、加熱して煮沸する⁽¹⁰⁾。
- d) 冷却した後、適量の水を加える⁽¹¹⁾。
- e) 発色試薬溶液 20 mL を加え、更に標線まで水を加えた後、約 30 分間放置する⁽⁹⁾。

備考 5. a) の操作で使用する全量フラスコは、りん酸発色操作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。

注(8) 試料溶液(1)及び試料溶液(2)の分取量は同じであること。

- (9) 硝酸(1+1)を加えることによって溶液が濁る場合は、e)の操作を行った後、遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離⁽¹²⁾する。
- (10) 非オルトリン酸を含有しない場合は、煮沸の操作を行わなくても良い。
- (11) 水を加えないと、発色試薬溶液を加えた際に沈殿物を生ずる場合がある。
- (12) 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。

(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：420 nm

b) **検量線の作成**

- 1) リン酸標準液(P_2O_5 0.5 mg/mL) 1 mL~12 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。
- 2) ペーテルマンくえん酸塩溶液 2 mL、硝酸(1+1) 4 mL 及び適量の水を加え⁽¹¹⁾、(4.2) e)と同様の操作を行って P_2O_5 0.5 mg/100 mL~6 mg/100 mL の検量線用りん酸標準液とする。
- 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りん酸標準液の波長 420 nm の吸光度を測定する⁽¹³⁾。
- 5) 検量線用りん酸標準液のりん酸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⁽¹³⁾。
- 2) 検量線からりん酸(P_2O_5)量を求め、分析試料中の可溶性りん酸(S- P_2O_5)を算出する。

注(13) 発色試薬溶液を加えた後、2時間以内に測定する。

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、可溶性りん酸(S- P_2O_5)として 10% (質量分率)~20% (質量分率)及び 1% (質量分率)~5% (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 99.4%~100.6%及び 98.6%~100.3%であった。

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

なお、この試験法の定量下限は、0.08% (質量分率)程度である。

表1 可溶性りん酸試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
化成肥料1	11	1.55	0.02	1.5	0.06	3.6
化成肥料2	10	5.57	0.04	0.8	0.17	3.1
化成肥料3	11	9.43	0.13	1.3	0.30	3.2
重過りん酸石灰	10	44.90	0.32	0.7	0.26	0.6
化成肥料4	10	51.80	0.21	0.4	0.48	0.9

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

表1 肥料認証標準物質の可溶性りん酸の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準 物質の名称	試験室 数(p) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)	s_R ⁸⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁹⁾ (%)
FAMIC-B-10	10	8.62	0.04	0.4	0.05	0.6	0.06	0.7
FAMIC-B-14	10	9.18	0.03	0.4	0.04	0.5	0.09	1.0

- | | |
|--|---------------|
| 1) バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法を実施して解析に
用いられた試験室数 | 5) 併行相対標準偏差 |
| 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 | 8) 室間再現標準偏差 |
| | 9) 室間再現相対標準偏差 |

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.108~114, 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, りん酸及び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, 阿部 進: 可溶性りん酸試験法の性能調査 — バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法 —, 肥料研究報告, **5**, 180~189 (2012)
- 4) 平原稔夫, 阿部 進, 恵智正宏: りん酸試験法の性能調査 — 共同試験成績 —, 肥料研究報告, **12**, 94~108 (2019)

(5) 可溶性りん酸試験法フローシート 肥料中の可溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

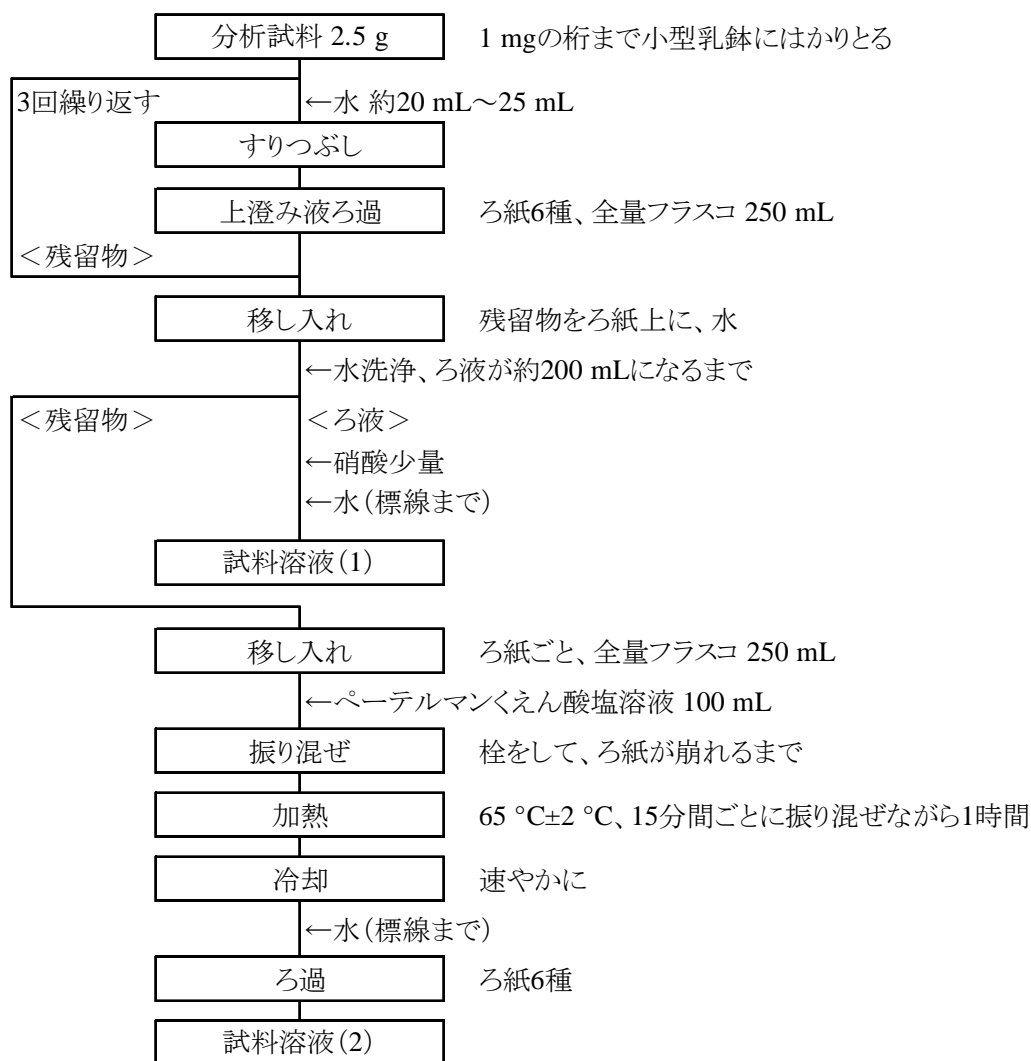


図1 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作)

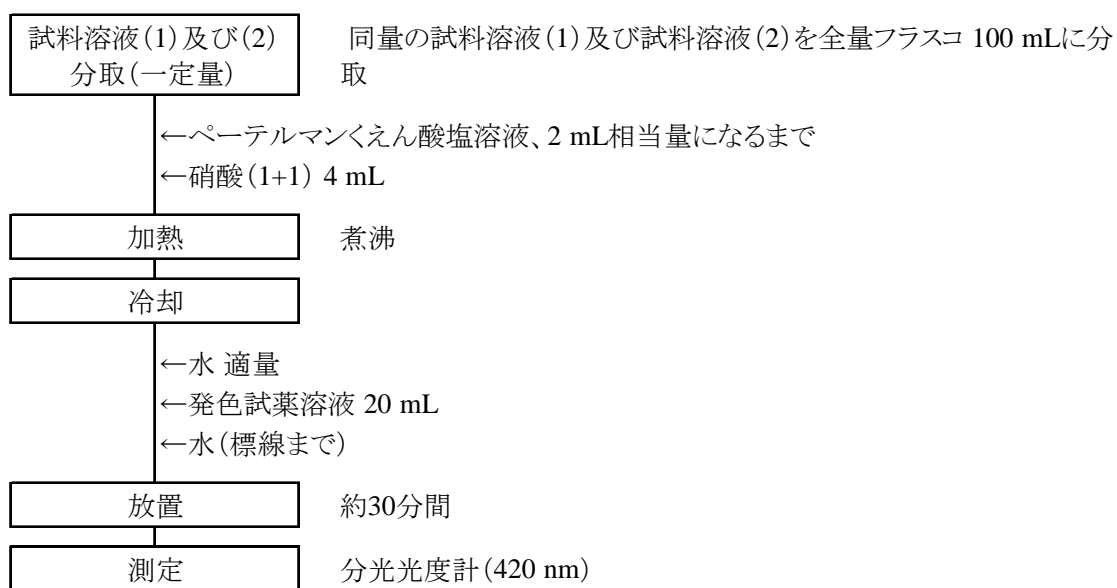


図2 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート (発色及び測定操作)

4.2.2.b キノリン重量法

(1) 概要

この試験法は亜りん酸等を含有しない肥料に適用する。比較的りん酸含有量の高い肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.2.2.b-2017 又は S-P.b-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、次にくえん酸アンモニウム溶液を加えて抽出し、それぞれの抽出液の一定量(等容量)をあわせる。硝酸及び水を加えて加熱し、非オルトリン酸をオルトリン酸イオンに加水分解し、キノリン、モリブデン酸及び硝酸と反応して生ずるりんモリブデン酸キノリニウムの質量を測定し、分析試料中のアンモニアルカリ性くえん酸アンモニウム溶液可溶性りん酸(可溶性りん酸(S-P₂O₅))を求める。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **硝酸**: JIS K 8541 に規定する特級(HNO₃ 60 % (質量分率))又は同等の品質の試薬。
- b) **アンモニア水**: JIS K 8085 に規定する特級(NH₃ 28 % (質量分率))又は同等の品質の試薬。
- c) **ペーテルマンくえん酸塩溶液**: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 173 g を水に加えて溶かし、窒素 42 g に相当するアンモニア水を冷却しながら徐々に加える。冷却した後、水を加えて 1000 mL とする。なお、この液の比重が 1.082~1.083 (15 °C) であり、1 mL 当たりの窒素量が 42 mg であることを確認する。
- d) **モリブデン酸ナトリウム溶液**: モリブデン酸ナトリウム二水和物 70 g を水 150 mL に溶かす。
- e) **キノリン溶液**: JIS K 8279 に規定するキノリン 5 mL を硝酸 35 mL 及び水 100 mL の混合溶液に加える。
- f) **キモシアク溶液**: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 60 g を硝酸 85 mL 及び水 150 mL の混合溶液に加え溶かす。モリブデン酸ナトリウム溶液の全量を徐々に加えて混合する。溶液をかき混ぜながらキノリン液の全量を徐々に加える。一夜放置した後、ろ紙 3 種で全量をろ過する。JIS K 8034 に規定するアセトン 280 mL を加え、更に水を加えて 1000 mL とする。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **水浴**: 65 °C±2 °C 及び 60 °C~65 °C に調節できるもの。
- b) **乾燥器**: 220 °C±5 °C に調節できるもの。
- c) **るつぼ形ガラスろ過器**: JIS R 3503 に規定するるつぼ形ガラスろ過器 1G4。予め 220 °C±5 °C の乾燥器で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、小型乳鉢に入れる。
- b) 水約 20 mL~25 mL を加え、よくすりつぶしその上澄み液をろ紙 6 種で全量フラスコ 250 mL にろ過⁽¹⁾する。
- c) 更に b) の操作を 3 回繰返した後、小型乳鉢内の不溶解物を水でろ紙上に移し入れ、ろ液が約 200 mL になるまで水で洗浄する。
- d) ろ液に少量の硝酸を加え、更に標線まで水を加え、試料溶液(1)とする。
- e) ろ紙上の不溶解物をろ紙とともに別の全量フラスコ 250 mL⁽²⁾に移し入れ、ペーテルマンくえん酸塩液 100 mL を加えて栓をし、ろ紙が完全に崩れるまで振り混ぜる。
- f) e) の全量フラスコを 65 °C±2 °C の水浴中で 15 分ごとに振り混ぜながら 1 時間加熱する。
- g) 速やかに冷却した後、標線まで水を加える。

h) ろ紙 6 種でろ過し、試料溶液(2)とする。

注(1) 長脚漏斗を用いるとよい。

(2) 首太全量フラスコ 250 mL を用いるとよい。

備考 1. (4.1)の操作は、4.2.2.a の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液(1)及び試料溶液(2)の一定量(P_2O_5 として 10 mg~30 mg 相当量で、ペーテルマンくえん酸塩溶液 8 mL 相当量以下)⁽³⁾をトールビーカー300 mL にとる。
- b) 硝酸 5 mL を加え、水を加えて約 80 mL とする。
- c) 時計皿で覆い、約 3 分間煮沸した後、時計皿及びトールビーカーの内壁を水で洗い、水を加えて約 100 mL とする。
- d) 直ちに、キモシアク溶液 50 mL を加え、60 °C~65 °C の水浴中で時々かき混ぜながら約 15 分間加熱してりんモリブデン酸キノリニウムの沈殿を生成させる。
- e) 時々かき混ぜながら室温まで放冷後、るつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、トールビーカーを水で 3 回洗浄して沈殿を全てるつぼ形ガラスろ過器中に移し入れ、更に水で 7~8 回洗浄する。
- f) 沈殿をるつぼ形ガラスろ過器とともに乾燥器に入れ、220 °C±5 °C で約 30 分間加熱する。
- g) 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。
- h) 放冷後、るつぼ形ガラスろ過器をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。
- i) 次の式によって分析試料中の可溶性りん酸(S- P_2O_5)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の可溶性りん酸(\% (質量分率))} \\ & = A \times 0.03207 \times (V_1/V_2) \times (1/W) \times 100 \end{aligned}$$

A: h)における沈殿の質量(g)

W: 分析試料の質量(2.5 g)

V_1 : 試料溶液の定容量(250 mL)

V_2 : a)における試料溶液の分取量(mL)

注(3) 試料溶液(1)及び試料溶液(2)の分取量は同じであること。

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.98~106, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) 可溶性りん酸試験法フローシート 肥料中の可溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

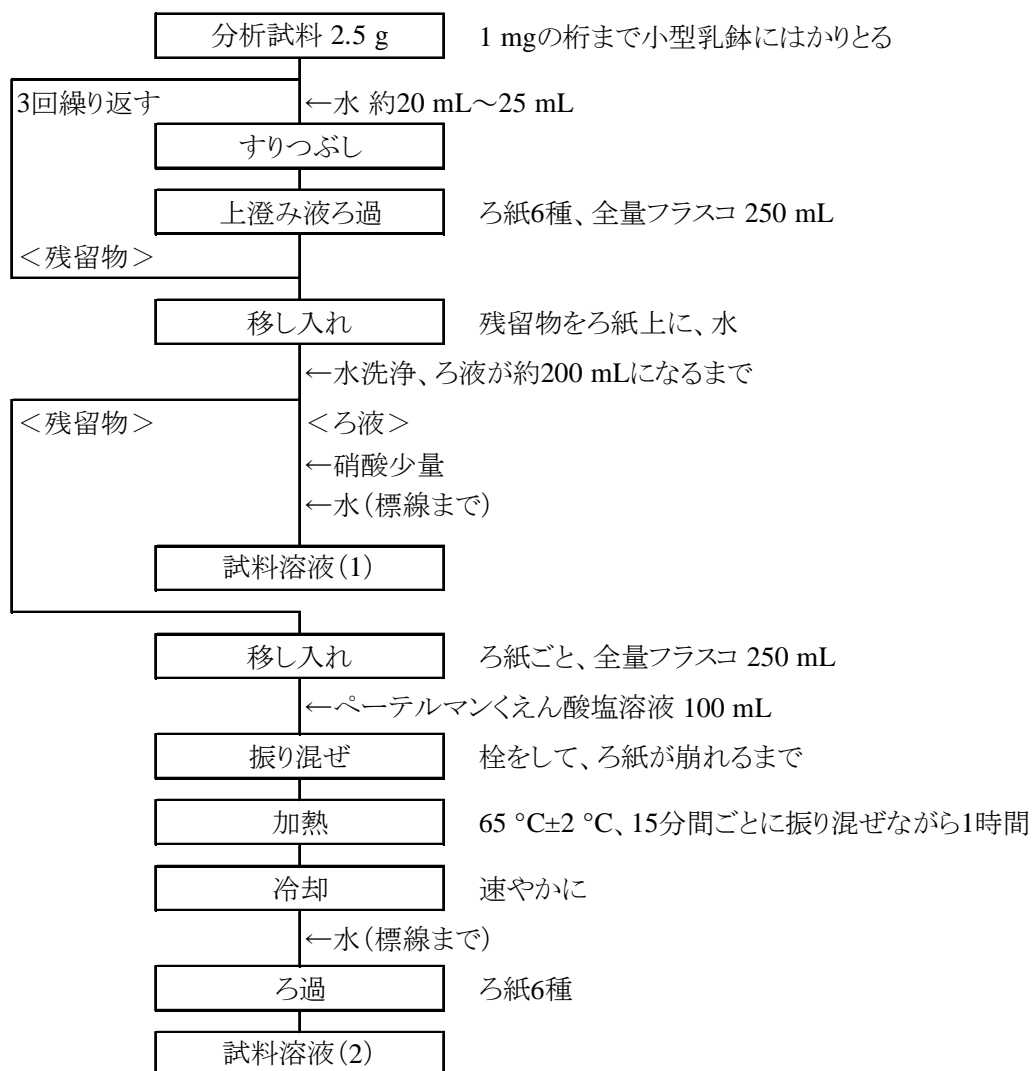


図1 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート (抽出操作)

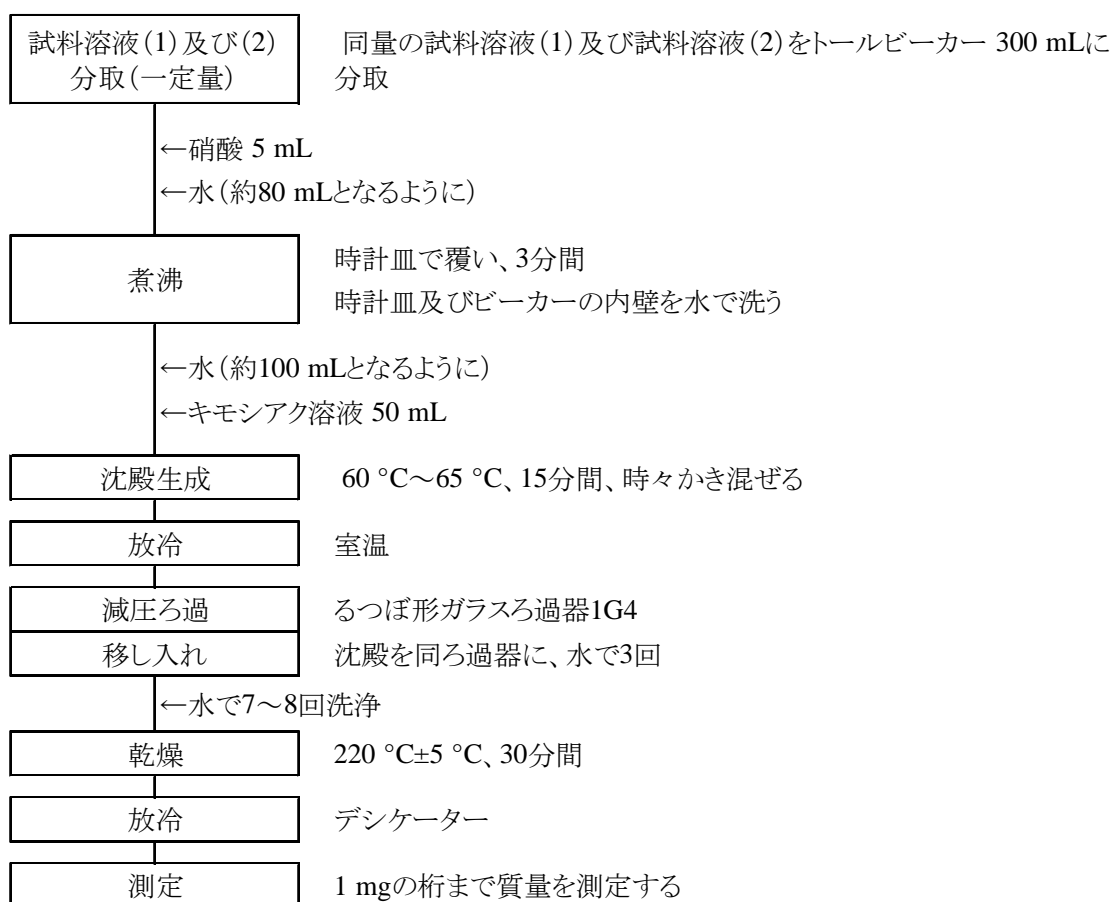


図2 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート (測定操作)

4.2.3 く溶性りん酸

4.2.3.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法

(1) 概要

この試験法は珪りん酸等の硝酸による加水分解では発色しない物質を含有しない肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.2.3.a-2018 又は C-P.a-2 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、硝酸(1+1)を加えて加熱し、非オルトリン酸をオルトリン酸イオンに加水分解し、バナジン(V)酸アンモニウム、七モリブデン酸六アンモニウム及び硝酸と反応して生ずるりんバナドモリブデン酸塩の吸光度を測定し、分析試料中のくえん酸可溶性りん酸(く溶性りん酸(C-P₂O₅))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) **硝酸**: JIS K 8541 に規定する特級(HNO₃ 60 % (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- b) **くえん酸溶液**⁽¹⁾: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- c) **発色試薬溶液**⁽¹⁾⁽²⁾: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽³⁾ 1.12 g を水に溶かし、硝酸 150 mL を加えた後、JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物⁽⁴⁾ 50 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする⁽⁵⁾。
- d) **りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL)**⁽¹⁾: JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 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、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。
- e) **りん酸標準液(P₂O₅ 0.5 mg/mL)**⁽¹⁾: りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL) 50 mL を全量フラスコ 1000 mL にとり、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

- (2) 肥料分析法(1992年版)の b 試薬液に対応する。
- (3) 肥料分析法(1992年版)のメタバナジン酸アンモニウムに対応する。
- (4) 肥料分析法(1992年版)のモリブデン酸アンモニウムに対応する。
- (5) 褐色瓶に入れて保存する。ただし、この試薬液は長期間の保存に耐えない。

備考 1. c) の発色試薬溶液は、次の方法で調製しても良い。

JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽³⁾ 2.24 g を水に溶かし、硝酸 300 mL を加え、水を加えて 1000 mL とする。別に、JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物⁽⁴⁾ 100 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする。使用時にこれらの溶液を等量ずつ混合する。

備考 2. (2) のりん酸標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。この場合、検量線用りん標準液の濃度(P)又は(4.3)で得られた測定値(P)に換算係数(2.2914)を乗じて分析試料中のく溶性りん酸(C-P₂O₅)を算出する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **抽出機器**: 次の恒温回転振り混ぜ機又は振とう恒温水槽。
- aa) **恒温回転振り混ぜ機**: 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内に設置された全量フラスコ 250 mL を 30～40

回転/分で上下転倒して回転させられるもの。

- ab) **振とう恒温水槽**: 30°C±1°Cに調節でき、振とうラック等を用いて全量フラスコ 250 mLを水面に対して垂直に入れた状態で 160 往復/分、振幅 25 mm~40 mm で水平往復振とうさせられるもの。
- b) **ホットプレート**: 表面温度 250°C まで調節可能なもの。
- c) **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⁽⁶⁾、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(6) 全量フラスコを緩やかに振り混ぜ、分析試料をくえん酸溶液に分散させる。

備考 3. (4.1.1)の操作は、4.2.3.b の(4.1.1)、4.2.3.c の(4.1)、4.2.3.d の(4.1.1)、4.3.2.a の(4.1.1)、4.3.2.b の(4.1)、4.3.2.c の(4.1)、4.3.2.d の(4.1.1)、4.5.3.a の(4.1.1)、4.5.3.b の(4.1.1)、4.6.3.a の(4.1.1)、4.6.3.b の(4.1.1)、4.7.2.a の(4.1.1)、4.7.2.b の(4.1.1)、4.8.1.a の(4.1.1)及び 4.8.1.b の(4.1.1)と同様の操作である。

(4.1.2) 振とう恒温水槽を用いる場合

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ⁽⁷⁾ 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⁽⁶⁾、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(7) 振とう状態を安定させるため、平らな底の全量フラスコ 250 mL を用いること。

備考 4. (4.1.2)の操作は、4.2.3.b の(4.1.2)、4.2.3.d の(4.1.2)、4.3.2.a の(4.1.2)、4.3.2.d の(4.1.2)、4.5.3.a の(4.1.2)、4.5.3.b の(4.1.2)、4.6.3.a の(4.1.2)、4.6.3.b の(4.1.2)、4.7.2.a の(4.1.2)、4.7.2.b の(4.1.2)、4.8.1.a の(4.1.2)及び 4.8.1.b の(4.1.2)と同様の操作である。

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

備考 6. 分析試料が全量フラスコ 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。

備考 7. (4.1.1)d)及び(4.1.2)d)の試料溶液が着色して定量に影響がある場合は、その試料溶液の一定量を全量フラスコ 100 mL にとり、塩酸(1+1)数滴を加えて酸性とし、活性炭 0.1 g 以下を加える。少時放置し

た後、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過する。ろ液を(4.2) a)の試料溶液とする。なお、活性炭に含まれるりんが溶出して定量値に影響を及ぼすことがあるので、空試験を実施する必要がある。

(4.2) **発色** 発色は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(P_2O_5 として 0.5 mg~6 mg 相当量で、くえん酸溶液 17 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 17 mL 相当量になるよう同溶液を加える。
- c) 硝酸(1+1) 4 mL を加え⁽⁸⁾、加熱して煮沸する⁽⁹⁾。
- d) 冷却した後、適量の水を加える⁽¹⁰⁾。
- e) 発色試薬溶液 20 mL を加え、更に標線まで水を加えた後、約 30 分間放置する。

備考 8. a)の操作で使用する全量フラスコは、りん酸発色操作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。

注(8) 硝酸(1+1)を加えることによって溶液が濁る場合は、e)の操作を行った後、遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離⁽¹¹⁾する。

(9) 非オルトリン酸を含有しない場合は、煮沸の操作を行わなくても良い。

(10) 水を加えないと、発色試薬溶液を加えた際に沈殿物を生ずる場合がある。

(11) 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。

(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：420 nm

b) **検量線の作成**

- 1) りん酸標準液(P_2O_5 0.5 mg/mL) 1 mL~12 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。
- 2) くえん酸溶液 17 mL を加え、硝酸(1+1) 4 mL を加え、更に適量の水を加え⁽¹⁰⁾、(4.2) e)と同様の操作を行って P_2O_5 0.5 mg/100 mL~6 mg/100 mL の検量線用りん酸標準液とする。
- 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りん酸標準液の波長 420 nm の吸光度を測定する⁽¹²⁾。
- 5) 検量線用りん酸標準液のりん酸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⁽¹²⁾。
- 2) 検量線からりん酸(P_2O_5)量を求め、分析試料中のく溶性りん酸(C- P_2O_5)を算出する。

注(12) 発色試薬溶液を加えた後、2 時間以内に測定する。

備考 9. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、く溶性りん酸(C- P_2O_5)として 10 % (質量分率)~20 % (質量分率)及び 1 % (質量分率)~5 % (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 96.6 %~103.4 %及び 102.0 %~103.8 %であった。

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

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で0.03% (質量分率) 及び液状肥料で0.01% (質量分率) 程度である。

表1 く溶性りん酸試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
加工りん酸肥料	11	42.29	0.14	0.3	0.37	0.9
熔成りん肥	9	20.72	0.21	1.0	0.24	1.2
化成肥料1	11	10.77	0.12	1.1	0.18	1.7
化成肥料2	10	4.15	0.02	0.5	0.03	0.8
化成肥料3	11	1.58	0.02	1.2	0.03	1.9

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

表2 肥料認証標準物質のく溶性りん酸の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準 物質の名称	試験室 数(p) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)	s_R ⁸⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁹⁾ (%)
FAMIC-A-10	11	10.05	0.04	0.4	0.05	0.5	0.13	1.3
FAMIC-A-13	10	10.79	0.06	0.6	0.08	0.8	0.09	0.8

1) バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法を実施して解析に
用いられた試験室数2) 平均値 (試験室数(p)×試験日数(2)×併行試験数(3))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

8) 室間再現標準偏差

9) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.108~114, 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, りん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) 須永善行, 杉村 靖, 吉田一郎, 小西範英: りん酸試験法の性能調査 — バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法 —, 肥料研究報告, **5**, 167~179 (2012)
- 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) 平原稔夫, 阿部 進, 恵智正宏: りん酸試験法の性能調査 — 共同試験成績 —, 肥料研究報告, **12**, 94~108 (2019)

(5) く溶性りん酸試験法フローシート 肥料中のく溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

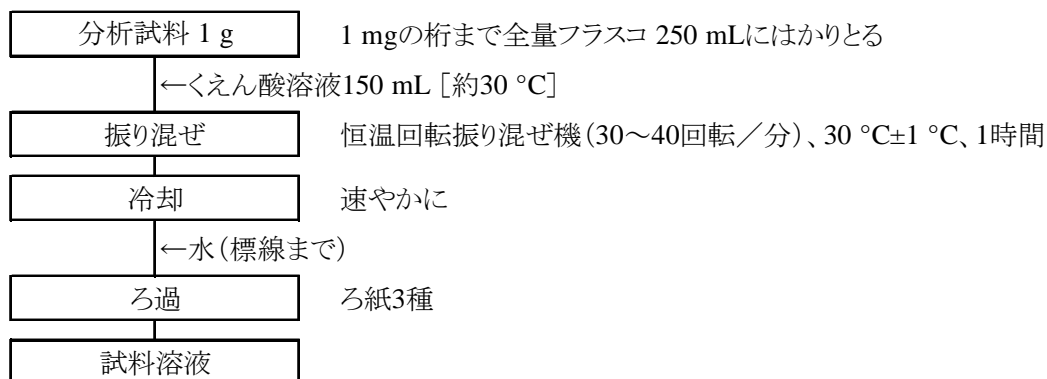


図1-1 肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

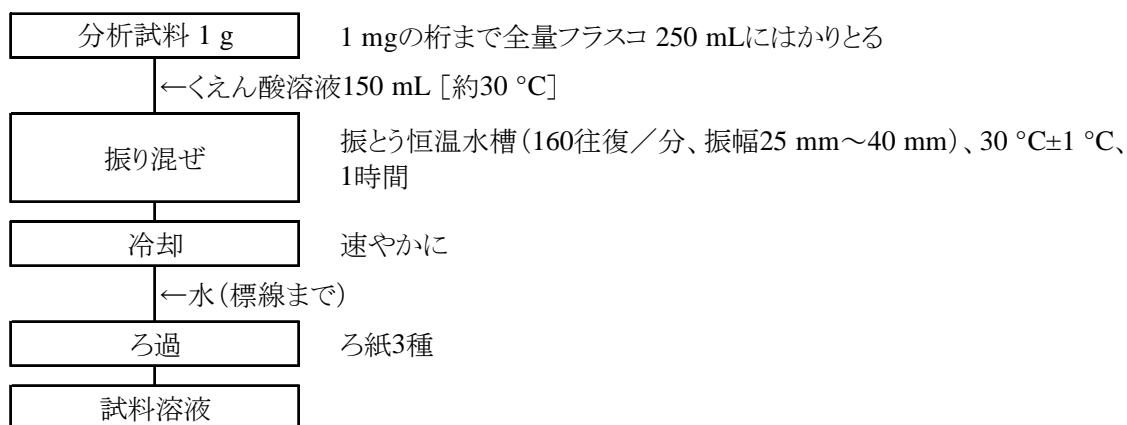


図1-2 肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

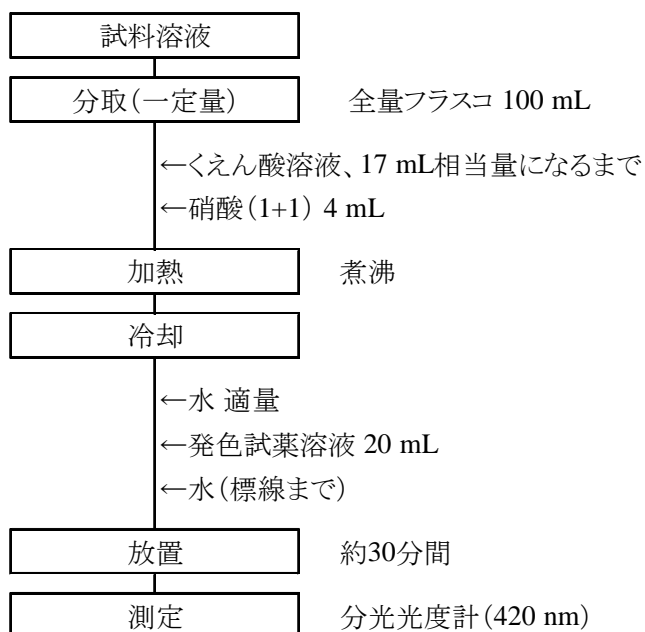


図2 肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート(発色及び測定操作)

4.2.3.b バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法(亜りん酸又はその塩を含む肥料)

(1) 概要

この試験法は亜りん酸又はその塩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 4.2.3.b-2018 又は C-P.b-2 とする。

くえん酸溶液を分析試料に加えて抽出し、塩酸-硝酸を加えて加熱し、亜りん酸イオンをオルトリン酸イオンに酸化し、バナジン(V)酸アンモニウム、七モリブデン酸六アンモニウム及び硝酸と反応して生ずるりんバナドモリブデン酸塩の吸光度を測定し、分析試料中のくえん酸可溶性りん酸(く溶性りん酸(C-P₂O₅))を求める。なお、この試験法の性能は備考 7 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級(HNO₃ 60% (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- c) くえん酸溶液⁽¹⁾: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- d) 発色試薬溶液⁽¹⁾⁽²⁾: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽³⁾ 1.12 g を水に溶かし、硝酸 150 mL を加えた後、JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物⁽⁴⁾ 50 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする⁽⁵⁾。
- e) りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 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、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。
- f) りん酸標準液(P₂O₅ 0.5 mg/mL)⁽¹⁾: りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL) 50 mL を全量フラスコ 1000 mL にとり、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

- (2) 肥料分析法(1992年版)の b 試薬液に対応する。
- (3) 肥料分析法(1992年版)のメタバナジン酸アンモニウムに対応する。
- (4) 肥料分析法(1992年版)のモリブデン酸アンモニウムに対応する。
- (5) 褐色瓶に入れて保存する。ただし、この試薬液は長期間の保存に耐えない。

備考 1. d) の発色試薬溶液は、次の方法で調製しても良い。

JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽³⁾ 2.24 g を水に溶かし、硝酸 300 mL を加え、水を加えて 1000 mL とする。別に、JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物⁽⁴⁾ 100 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする。使用時にこれらの溶液を等量ずつ混合する。

備考 2. (2) のりん酸標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。この場合、検量線用りん標準液の濃度(P)又は(4.3)で得られた測定値(P)に換算係数(2.2914)を乗じて分析試料中のく溶性りん酸(C-P₂O₅)を算出する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 抽出機器: 次の恒温回転振り混ぜ機又は振とう恒温水槽。
- aa) 恒温回転振り混ぜ機: 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内に設置された全量フラスコ 250 mL を 30～40

回転/分で上下転倒して回転させられるもの。

- ab) **振とう恒温水槽**: 30 °C±1 °C に調節でき、振とうラック等を用いて全量フラスコ 250 mL を水面に対して垂直に入れた状態で 160 往復/分、振幅 25 mm~40 mm で水平往復振とうさせられるもの。
- b) **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。
- c) **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⁽⁶⁾、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(6) 全量フラスコを緩やかに振り混ぜ、分析試料をくえん酸溶液に分散させる。

備考 3. (4.1.1)の操作は、4.2.3.a の(4.1.1)と同様の操作である。

(4.1.2) 振とう恒温水槽を用いる場合

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ⁽⁷⁾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⁽⁶⁾、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(7) 振とう状態を安定させるため、平らな底の全量フラスコ 250 mL を用いること。

備考 4. (4.1.2)の操作は、4.2.3.a の(4.1.2)と同様の操作である。

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

備考 6. 分析試料が全量フラスコ 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(25 mL まで、P₂O₅として 0.5 mg~6 mg 相当量)をトールビーカー100 mL~200 mL にとる。
- b) 塩酸 3 mL 及び硝酸 1 mL を加える。
- c) トールビーカーを時計皿で覆い⁽⁸⁾、200 °C~250 °C のホットプレート又は砂浴上で加熱し、液量が約 2

mL⁽⁹⁾になるまで濃縮する。

- d) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移し入れる⁽¹⁰⁾。
- e) くえん酸溶液が 17 mL 相当量になるように同溶液を加え、更に硝酸(1+1) 2 mL を加える。
- f) 発色試薬溶液 20 mL を加え、更に標線まで水を加えた後、約 30 分間放置する。

注(8) 加熱時に泡が生じているときは飛沫が飛ぶことがあるので時計皿は取らない。

(9) 事前にトールビーカー100 mL～200 mL に 2 mL の水を入れ、その量を確認しておくといよい。

(10) 移し入れる操作後の溶液量は 50 mL 程度までとする。

(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：420 nm

b) 検量線の作成

- 1) りん酸標準液(P₂O₅ 0.5 mg/mL) 1 mL～12 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。
- 2) くえん酸溶液 17 mL を加え、硝酸(1+1) 4 mL を加え、更に適量の水を加える⁽¹¹⁾。(4.2) f)と同様の操作を行って P₂O₅ 0.5 mg/100 mL～6 mg/100 mL の検量線用りん酸標準液とする。
- 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りん酸標準液の波長 420 nm の吸光度を測定する⁽¹²⁾。
- 5) 検量線用りん酸標準液のりん酸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) f) 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⁽¹²⁾。
- 2) 検量線からりん酸(P₂O₅) 量を求め、分析試料中のく溶性りん酸(C-P₂O₅)を算出する。

注(11) 水を加えないと、発色試薬溶液を加えた際に沈殿物を生ずる場合がある。

(12) (4.2) f) の操作で発色試薬溶液を加えた後、2 時間以内に測定する。

備考 7. 真度の評価のため、く溶性りん酸として 1.03 % (質量分率)～51.40 % (質量分率)相当量を含む固形肥料(10 点)を用いて添加回収試験を実施した結果、平均回収率は 99 %～100 %であった。

精度の評価のため、固形の調製試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 0.05 % (質量分率)程度である。

表1 く溶性りん酸の日を変えての反復試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	反復試験 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
調製試料1	5	51.01	0.12	0.2	0.16	0.3
調製試料2	5	2.57	0.01	0.6	0.03	1.1

- | | |
|------------------------------|-------------|
| 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 く溶性りん酸試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
加工りん酸肥料	12	47.21	0.13	0.3	0.69	1.5
化成肥料1	11	17.71	0.07	0.4	0.19	1.1
化成肥料2	12	5.08	0.08	1.6	0.17	3.3
吸着複合肥料	11	14.32	0.06	0.4	0.18	1.2
試薬	11	50.89	0.14	0.3	0.57	1.1

- | | |
|---------------------------|---------------|
| 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) 廣井利明, 山西正将: 亜りん酸(塩)を含む固形肥料中のりん酸の測定 —く溶性りん酸試験法の改良—, 肥料研究報告, **9**, 43~58 (2016)
- 2) 山西正将, 廣井利明, 高津文香: 亜りん酸(塩)を含む固形肥料中のりん酸の測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **9**, 59~68 (2016)
- 3) 杉村 靖: 汎用的な機器を用いた肥料中のく溶性主成分の抽出方法, 肥料研究報告, **11**, 1~13 (2018)

- (5) 亜りん酸等を含む肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート 亜りん酸等を含む肥料中のく溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

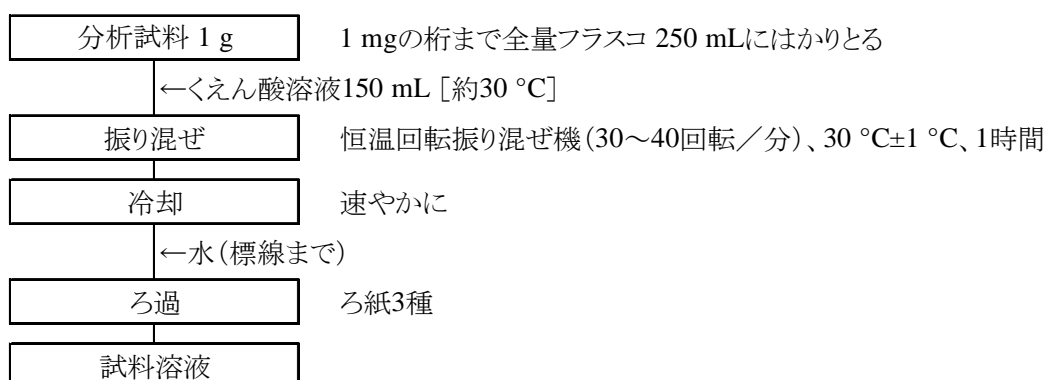


図1-1 亜りん酸等を含む肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

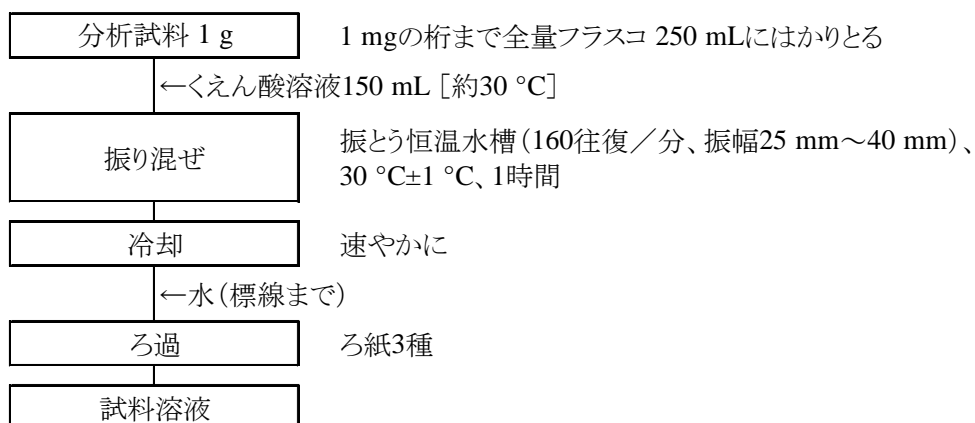


図1-2 亜りん酸等を含む肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

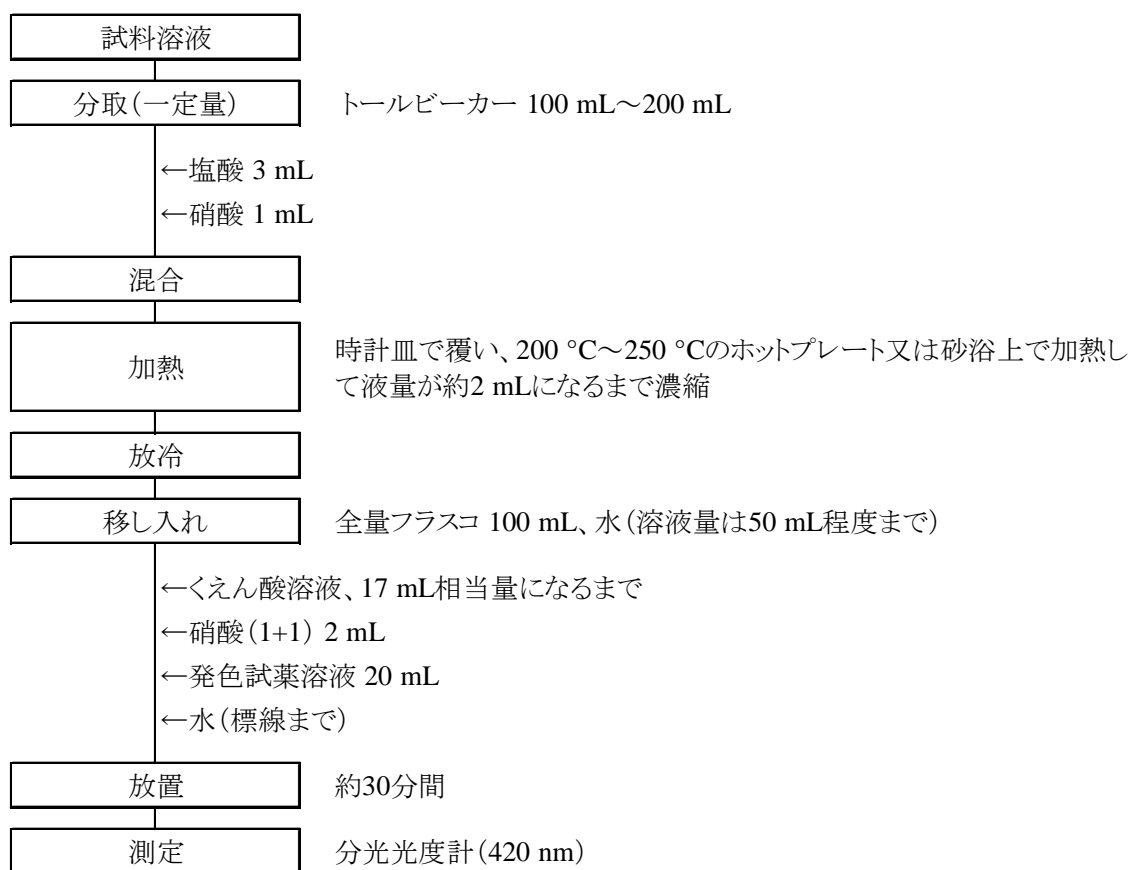


図2 珪りん酸等を含む肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート(発色及び測定操作)

4.2.3.c キノリン重量法

(1) 概要

この試験法は亜りん酸等を含むしない肥料に適用する。比較的りん酸含有量の高い肥料に適用する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.2.3.c-2017 又は C-P.c-1 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、硝酸及び水を加えて加熱し、非オルトリン酸をオルトリン酸イオンに加水分解し、キノリン、モリブデン酸及び硝酸と反応して生ずるりんモリブデン酸キノリニウムの質量を測定し、分析試料中のくえん酸可溶性りん酸(く溶性りん酸(C-P₂O₅))を求める。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **硝酸**: JIS K 8541 に規定する特級(HNO₃ 60 % (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- b) **くえん酸溶液**⁽¹⁾: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- c) **モリブデン酸ナトリウム溶液**: モリブデン酸ナトリウム二水和物 70 g を水 150 mL に溶かす。
- d) **キノリン溶液**: JIS K 8279 に規定するキノリン 5 mL を硝酸 35 mL 及び水 100 mL の混合溶液に加える。
- e) **キモシアク溶液**: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 60 g を硝酸 85 mL 及び水 150 mL の混合溶液に加え溶かす。モリブデン酸ナトリウム溶液の全量を徐々に加えて混合する。溶液をかき混ぜながらキノリン溶液の全量を徐々に加える。一夜放置した後、ろ紙 3 種で全量をろ過する。JIS K 8034 に規定するアセトン 280 mL を加え、更に水を加えて 1000 mL とする。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **恒温回転振り混ぜ機**: 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内に設置された全量フラスコ 250 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) **水浴**: 60 °C~65 °C に調節できるもの。
- c) **乾燥器**: 220 °C±5 °C に調節できるもの。
- d) **るつぼ形ガラスろ過器**: JIS R 3503 に規定するるつぼ形ガラスろ過器 1G4。予め 220 °C±5 °C の乾燥器で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

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

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

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

備考 2. 副産りん酸肥料又はそれを含む肥料において、d) の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合、a) の操作の「分析試料 1 g」を「分析試料 0.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

備考 3. 分析試料が全量フラスコ 250 mL の底部に固結していると測定値に影響するおそれがあることから、(4.1)b)の操作後の不溶解物の状態を確認する。

(4.2) **測定** 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(P₂O₅として 10 mg～30 mg 相当量)をトールビーカー300 mL にとる。
- b) 硝酸 5 mL を加え、水を加えて約 80 mL とする。
- c) 時計皿で覆い、約 3 分間煮沸した後、時計皿及びトールビーカーの内壁を水で洗い、水を加えて約 100 mL とする。
- d) 直ちに、キモシアク溶液 50 mL を加え、60 °C～65 °C の水浴中で時々かき混ぜながら約 15 分間加熱してりんモリブデン酸キノリニウムの沈殿を生成させる。
- e) 時々かき混ぜながら室温まで放冷後、るつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、トールビーカーを水で 3 回洗浄して沈殿を全てるつぼ形ガラスろ過器中に移し入れ、更に水で 7～8 回洗浄する。
- f) 沈殿をるつぼ形ガラスろ過器とともに乾燥器に入れ、220 °C±5 °C で約 30 分間加熱する。
- g) 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。
- h) 放冷後、るつぼ形ガラスろ過器をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。
- i) 次の式によって分析試料中のく溶性りん酸(C-P₂O₅)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中のく溶性りん酸(C-P}_2\text{O}_5\text{)} (\% \text{ (質量分率)}) \\ & = A \times 0.03207 \times (V_1/V_2) \times (1/W) \times 100 \end{aligned}$$

A: h)における沈殿の質量(g)

W: 分析試料の質量(1 g)

*V*₁: 試料溶液の定容量(250 mL)

*V*₂: a)における試料溶液の分取量(mL)

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法, p.98~106, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) **く溶性りん酸試験法フローシート** 肥料中のく溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

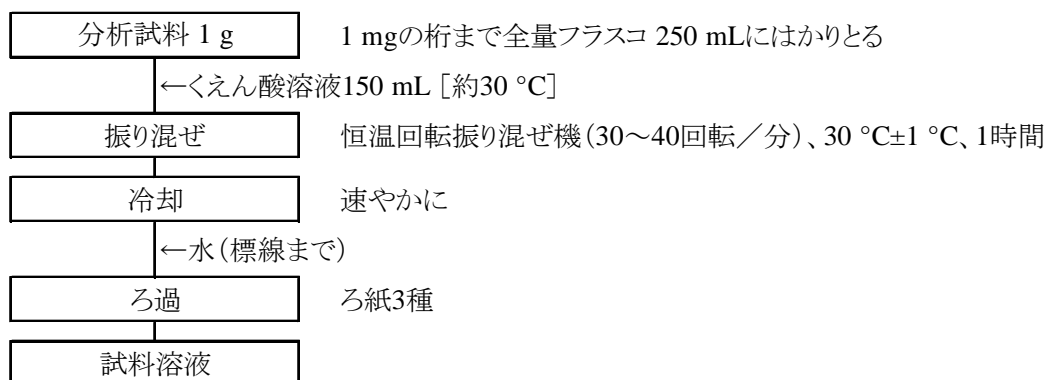


図1 肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作)

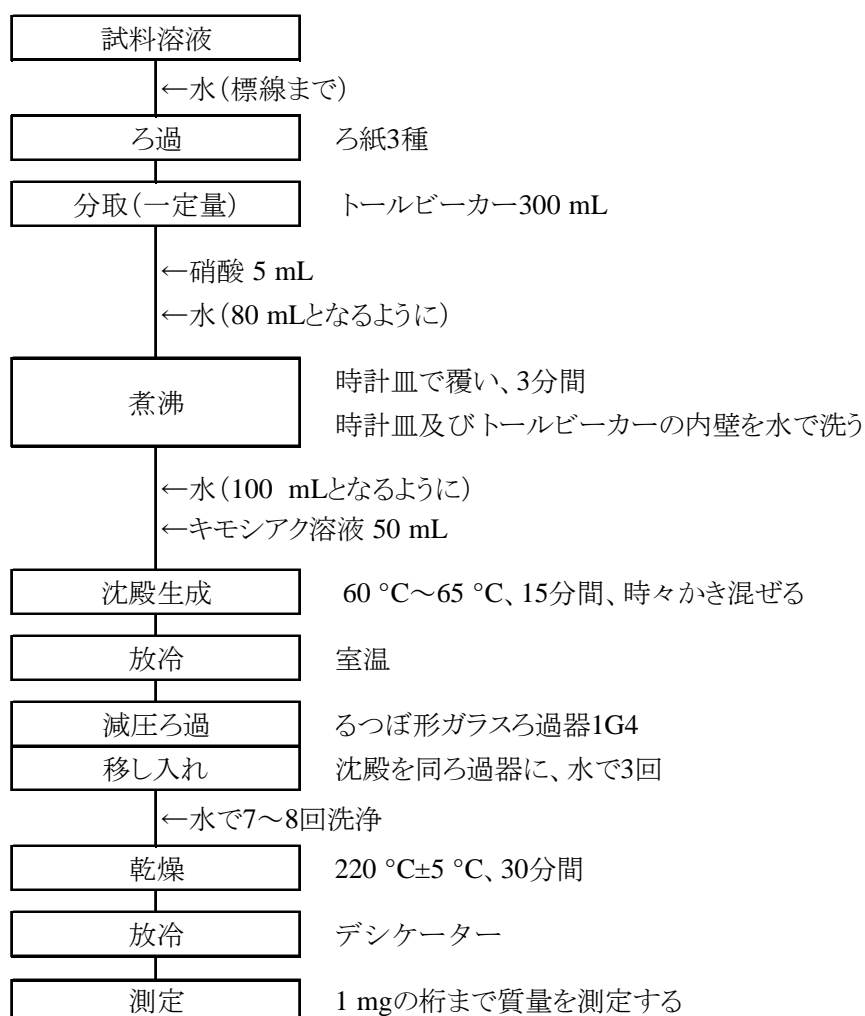


図2 肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート(測定操作)

4.2.3.d ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。なお、亜りん酸塩を含む肥料にも適用できる。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.2.3.d-2018 又は C-P.d-1 とする。

分析試料にくえん酸溶液を加えて抽出し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、りんを波長 178.287 nm で測定して分析試料中のくえん酸可溶性りん酸(く溶性りん酸(C-P₂O₅))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⁽¹⁾: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- d) りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 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、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。
- e) りん酸標準液(P₂O₅ 1 mg/mL)⁽¹⁾: りん酸標準液(P₂O₅ 10 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。
- f) 検量線用りん酸標準液(P₂O₅ 20 µg/mL～0.4 mg/mL)⁽¹⁾: りん酸標準液(P₂O₅ 1 mg/mL) の 2 mL～40 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) 検量線用りん酸標準液(P₂O₅ 5 µg/mL～20 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用りん酸標準液(P₂O₅ 0.1 mg/mL) の 5 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。
- h) 検量線用空試験液⁽¹⁾: e)～g) の操作で使用した塩酸(1+23)。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)のりん酸標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。この場合、検量線用りん標準液の濃度(P)又は(4.2)で得られた測定値(P)に換算係数(2.2914)を乗じて分析試料中のく溶性りん酸(C-P₂O₅)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: 次の恒温回転振り混ぜ機又は振とう恒温水槽。
 - ba) 恒温回転振り混ぜ機: 全量フラスコ 250 mL を 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内で 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
 - bb) 振とう恒温水槽: 30 °C±1 °C に調節でき、振とうラック等を用いて全量フラスコ 250 mL を水面に対して

垂直に入れた状態で 160 往復/分、振幅 25 mm~40 mm で水平往復振とうさせられるもの。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) 恒温回転振り混ぜ機を用いる場合

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

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

備考 3. (4.1.1)の操作は、4.2.3.a の(4.1.1)と同様の操作である。

(4.1.2) 振とう恒温水槽を用いる場合

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

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

備考 4. (4.1.2)の操作は、4.2.3.a の(4.1.2)と同様の操作である。

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

備考 6. 分析試料が全量フラスコ 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：178.287 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用りん酸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 178.287 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用りん酸標準液及び検量線用空試験液のりん酸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(P_2O_5 として 0.5 mg~40 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) 検量線からりん酸量を求め、分析試料中のく溶性りん酸(C- P_2O_5)を算出する。

備考 7. ICP 発光分光分析法では、く溶性りん酸、く溶性加里、く溶性苦土、く溶性マンガ、く溶性ほう素、く溶性石灰について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りん標準液(P 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、カリウム標準液(K 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、マグネシウム標準液(Mg 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、マンガ標準液(Mn 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)及びほう素標準液(B 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。一次混合標準液を段階的に全量フラスコにとり、標線まで塩酸(1+23)を加え、表 1 の濃度範囲の検量線用混合標準液を調製し、同表に示した分析線波長で測定する。検量線用混合標準液の各元素の濃度又は(4.2)で得られた各元素濃度の測定値に表 1 の換算係数を乗じて分析試料中の各主成分量を算出する。

なお、混合標準液を調製する場合、目的成分(りん酸等)を以外に含有する化合物(りん酸二水素カリウム等)を原料とした標準液の使用を避けるか、影響する成分(カリウム等)の検量専用標準液は別途調製すること。また、検量線用混合標準液を保存する場合は、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。

表1 検量線用混合標準液の調製濃度及び分析線波長

試験項目名	検量線用混合標準液				分析線波長 (nm)
	元素の濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	酸化物相当量の濃度 ($\mu\text{g/mL}$)	換算係数 ¹⁾		
く溶性りん酸	P 1~200	P_2O_5 2.291~458.2	2.2914	178.287	
く溶性加里	K 1~200	K_2O 1.205~241.0	1.2046	766.491	
く溶性石灰	Ca 0.1~20	CaO 0.1399~24.78	1.3992	393.366	
く溶性苦土	Mg 0.1~20	MgO 0.1658~33.16	1.6583	279.553	
く溶性マンガ	Mn 0.05~10	MnO 0.06455~12.91	1.2912	257.610	
く溶性ほう素	B 0.05~10	B_2O_3 0.1610~32.20	3.2199	249.773	

1) 元素を酸化物に換算する際の係数

備考 8. 真度の評価のため、加工りん酸肥料(2点)、化成肥料(12点)、家庭園芸用複合肥料(1点)、混合堆肥複合肥料(2点)、混合りん酸肥料(2点)、指定配合肥料(4点)、配合肥料(5点)、副産複合肥料(1点)、副産りん酸肥料(2点)、有機化成肥料(1点)及び溶成りん肥(1点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 1.74 % (質量分率)~49.04 % (質量分率))及びバナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.0027 + 1.001x$ であり、その相関係数(r)は 1.000 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、0.260 % (質量分率)~49.99 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率は 96.3 %~100.8 % 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)程度である。

表1 く溶性りん酸の日を変えての反復試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	反復試験 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
化成肥料	7	20.90	0.13	0.6	0.18	0.9
配合肥料	7	6.44	0.06	0.9	0.06	1.0

1) 2点併行試験を実施した試験日数

2) 平均値 (試験日数(T) × 併行試験数(2))

3) 質量分率

4) 併行標準偏差

5) 併行相対標準偏差

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

参考文献

- 1) 青山恵介: ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による液状肥料中の水溶性主成分の測定, 肥料研究報告, **8**, 1~9 (2015)
- 2) 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)
- 3) 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) く溶性りん酸試験法フローシート 肥料中のく溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

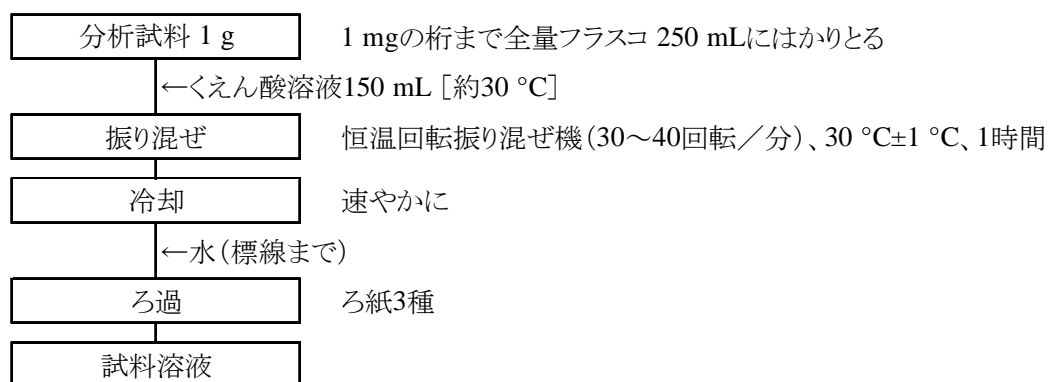


図1-1 肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1))

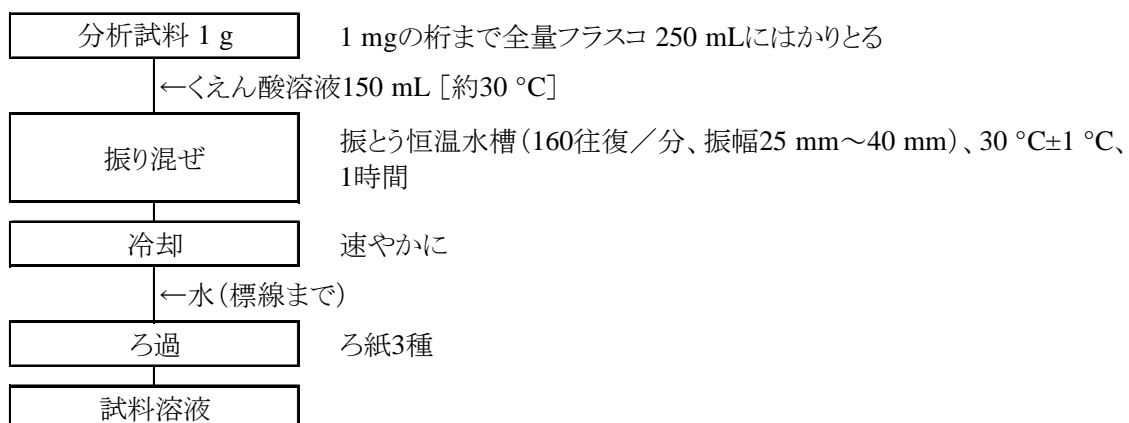


図1-2 肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

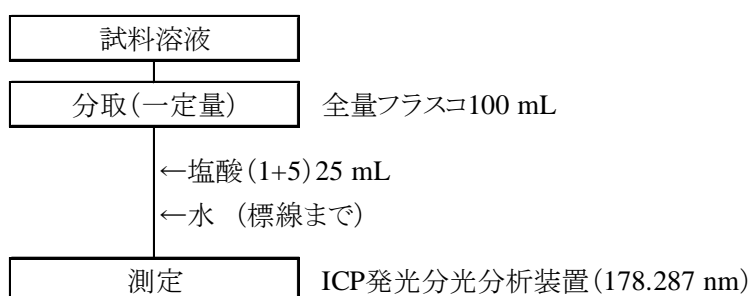


図2 肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート(測定操作)

4.2.4 水溶性りん酸

4.2.4.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法

(1) 概要

この試験法は亜りん酸等の硝酸による加水分解では発色しない物質を含有しない肥料に適用する。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.2.4.a-2017 又は W-P.a-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、硝酸(1+1)を加えて加熱し、非オルトリン酸をオルトリン酸イオンに加水分解し、バナジン(V)酸アンモニウム、七モリブデン酸六アンモニウム及び硝酸と反応して生ずるりんバナドモリブデン酸塩の吸光度を測定し、分析試料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)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) **硝酸**: JIS K 8541 に規定する特級(HNO₃ 60 % (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- b) **アンモニア水**: JIS K 8085 に規定する特級(NH₃ 28 % (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- c) **発色試薬溶液**⁽¹⁾⁽²⁾: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽³⁾ 1.12 g を水に溶かし、硝酸 250 mL を加えた後、JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物⁽⁴⁾ 27 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする⁽⁵⁾。
- d) **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。
- e) **りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL)**⁽¹⁾: JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 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、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。
- f) **りん酸標準液(P₂O₅ 0.5 mg/mL)**⁽¹⁾: りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL) 50 mL を全量フラスコ 1000 mL にとり、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

- (2) 肥料分析法(1992 年版)の a 試薬液に対応する。
- (3) 肥料分析法(1992 年版)のメタバナジン酸アンモニウムに対応する。
- (4) 肥料分析法(1992 年版)のモリブデン酸アンモニウムに対応する。
- (5) 褐色瓶に入れて保存する。

備考 1. (2)のりん酸標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。この場合、検量線用りん標準液の濃度(P)又は(4.3)で得られた測定値(P)に換算係数(2.2914)を乗じて分析試料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)を算出する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **抽出機器**: 次の回転振り混ぜ機又は垂直往復振とう機。
- aa) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 500 mL を 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- ab) **垂直往復振とう機**: フラスコ用アダプターを用いて全量フラスコ 250 mL を 300 往復/分(振幅 40 mm)で垂直往復振とうさせられるもの。

- b) **ホットプレート**: 表面温度 250 °C まで調節可能なもの。
- c) **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

(4.1.1.1) 回転振り混ぜ機を用いる場合

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

備考 2. (4.1.1.1) a) の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 3. (4.1.1.1) の操作は、4.1.2.b の(4.1.1)、4.2.4.b の(4.1.1.1)、4.2.4.c の(4.1)、4.2.4.d の(4.1.1.1)、4.3.3.a の(4.1.2.1)、4.3.3.b の(4.1.2)、4.3.3.c の(4.1.2)、4.3.3.d の(4.1.2.1)、4.7.3.a の(4.1.1.1)、4.7.3.b の(4.1.1.1)、4.9.2.a の(4.1.1)、4.10.2.a の(4.1.1)、4.13.1.a の(4.1.1)及び4.14.1.a の(4.1.1)と同様の操作である。

(4.1.1.2) 垂直往復振とう機を用いる場合

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

備考 4. (4.1.1.2) の操作は、4.2.4.b の(4.1.1.2)、4.2.4.d の(4.1.1.2)、4.3.3.a の(4.1.2.2)、4.3.3.d の(4.1.2.2)、4.7.3.a の(4.1.1.2)及び4.7.3.b の(4.1.1.2)と同様の操作である。

(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 5. (4.1.2) の操作は、4.2.4.b の(4.1.2)、4.2.4.d の(4.1.2)、4.3.3.a の(4.1.3)、4.3.3.d の(4.1.3)、4.5.3.a の(4.1.2)、4.5.3.b の(4.1)、4.5.4.a の(4.1.2)、4.6.4.a の(4.1.2)、4.6.4.b の(4.1.2)、4.7.3.a の(4.1.2)、4.7.3.b の(4.1.2)、4.8.2.a の(4.1.2)、4.8.2.b の(4.1.2)、4.9.2.a の(4.1.2)、4.9.2.b の(4.1)、4.10.2.a の(4.1.2)、4.10.2.b の(4.1)、4.13.1.a の(4.1.2)、4.13.1.b の(4.1)、4.14.1.a の(4.1.2)、4.14.1.b の(4.1)、4.15.1.a の(4.1)及び4.15.1.b の(4.1)と同様の操作である。

備考 6. (4.1.1.1) d)、(4.1.1.2) d)及び(4.1.2) d)の試料溶液が着色して定量に影響がある場合は、その試料

溶液の一定量を全量フラスコ 100 mL にとり、塩酸(1+1)数滴を加えて酸性とし、活性炭 0.1 g 以下を加える。少時放置した後、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過する。ろ液を(4.2) a)の試料溶液とする。なお、活性炭に含まれるりんが溶出して定量値に影響を及ぼすことがあるので、空試験を実施する必要がある。

(4.2) **発色** 発色は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(P_2O_5 として 0.5 mg~6 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL にとる。
- b) 硝酸(1+1)4 mLを加え⁽⁶⁾、加熱して煮沸する⁽⁷⁾。
- c) 冷却した後、フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)1~2 滴を加え、溶液の色が淡い赤紫色になるまでアンモニア水(1+1)を加えて中和する。
- d) 溶液の淡い赤紫色が消失するまで硝酸(1+10)を加えて微酸性とし、適量の水を加える⁽⁸⁾。
- e) 発色試薬溶液 20 mLを加え、更に標線まで水を加えた後、約 30 分間放置する⁽⁶⁾。

備考 7. a)の操作で使用する全量フラスコは、りん酸発色操作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。

注(6) 硝酸(1+1)を加えることによって溶液が濁る場合は、e)の操作を行った後、遠心力約 $1700 \times g$ で約 5 分間遠心分離⁽⁹⁾する。

(7) 非オルトリン酸を含有しない場合は、b)の操作を行わなくても良い。

(8) 水を加えないと、発色試薬溶液を加えた際に沈殿物を生ずる場合がある。

(9) 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。

(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：420 nm

b) **検量線の作成**

- 1) りん酸標準液(P_2O_5 0.5 mg/mL) 1 mL~12 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。
- 2) 適量の水を加え⁽⁸⁾、(4.2) e)と同様の操作を行って P_2O_5 0.5 mg/100 mL~6 mg/100 mL の検量線用りん酸標準液とする。
- 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りん酸標準液の波長 420 nm の吸光度を測定する⁽¹⁰⁾。
- 5) 検量線用りん酸標準液のりん酸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⁽¹⁰⁾。
- 2) 検量線からりん酸(P_2O_5)量を求め、分析試料中の水溶性りん酸(W- P_2O_5)を算出する。

注(10) (4.2) e)の操作で発色試薬溶液を加えた後、6 時間以内に測定する。

備考 8. (4.2) a)の操作の後、ペーテルマンくえん酸塩溶液 2 mL を加えて、4.2.2.a の(4.2) c)~(4.3)の操作(肥料分析法(1992 年版)の b 試薬液を使用)を行い、可溶性りん酸と同時に測定することもできる。

(4.2)a)の操作の後、くえん酸溶液 17 mLを加えて、4.2.3.aの(4.2)c)～(4.3)の操作(肥料分析法(1992年版)のb 試薬液を使用)を行い、く溶性りん酸と同時に測定することもできる。

備考 9. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、水溶性りん酸(W-P₂O₅)として10%(質量分率)～20%(質量分率)及び1%(質量分率)～5%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ100.5%～101.2%及び99.0%～101.7%であった。肥料(12点)を用いて垂直往復振とう機による抽出の測定値(y_i :0.292%(質量分率)～40.40%(質量分率))及び回転振り混ぜ機による抽出の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=-0.041+0.999x$ であり、その相関係数(r)は1.000であった。液状肥料(12点)を用いて簡易抽出の測定値(y_i :1.92%(質量分率)～12.21%(質量分率))及び回転振り混ぜ機による抽出の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=0.005+1.005x$ であり、その相関係数(r)は0.999であった。

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

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で0.03%(質量分率)及び液状肥料で0.004%(質量分率)程度である。

表1-1 水溶性りん酸の日を変えての反復試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	反復試験 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
指定配合肥料	7	13.77	0.03	0.2	0.06	0.5
化成肥料	7	1.19	0.01	0.5	0.01	0.5

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

表1-2 水溶性りん酸の日を変えての反復試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	反復試験 日数(T) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
液状複合肥料1	7	12.19	0.02	0.2	0.05	0.4
液状複合肥料2	7	2.88	0.01	0.2	0.02	0.5

脚注は表1-1参照

表2 水溶性りん酸試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験 室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
化成肥料1	11	48.43	0.26	0.5	0.34	0.7
重過りん酸石灰	11	36.21	0.29	0.8	0.47	1.3
化成肥料2	11	12.67	0.14	1.1	0.25	2.0
化成肥料3	10	2.82	0.02	0.6	0.05	1.7
化成肥料4	11	0.91	0.01	1.4	0.07	7.2

1) 解析に用いた試験室数

5) 併行相対標準偏差

2) 平均値(n =試験室数×試料数(2))

6) 室間再現標準偏差

3) 質量分率

7) 室間再現相対標準偏差

4) 併行標準偏差

表3 肥料認証標準物質の水溶性りん酸の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準 物質の名称	試験室 数(p) ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)	s_R ⁸⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁹⁾ (%)
FAMIC-B-10	9	7.00	0.02	0.3	0.03	0.5	0.07	1.0
FAMIC-B-14	15	6.70	0.02	0.3	0.03	0.5	0.06	0.9

1) バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法を実施して解析に
用いられた試験室数

5) 併行相対標準偏差

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

8) 室間再現標準偏差

9) 室間再現相対標準偏差

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.108~114，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，りん酸及び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) 須永善行，杉村 靖，吉田一郎，小西範英：りん酸試験法の性能調査 — バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法 —，肥料研究報告，**5**，167~179（2012）
- 4) 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) 川口伸司：汎用的な機器を用いた固形肥料中の水溶性主成分の抽出方法，肥料研究報告，**10**，1~8（2017）
- 6) 平原稔夫，阿部 進，恵智正宏：りん酸試験法の性能調査 — 共同試験成績 —，肥料研究報告，**12**，94~108（2019）

(5) 水溶性りん酸試験法フローシート 肥料中の水溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

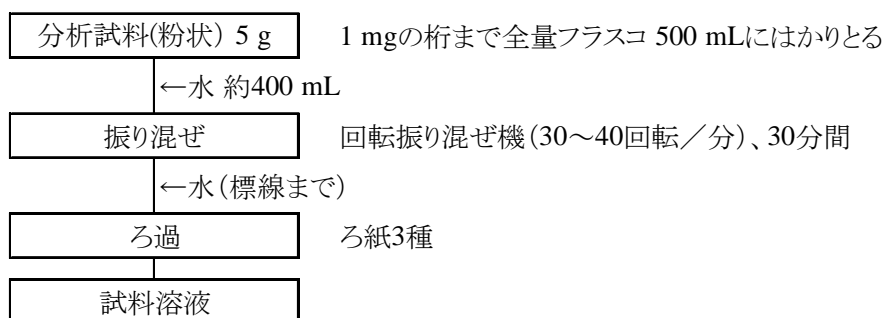


図1-1 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.1))

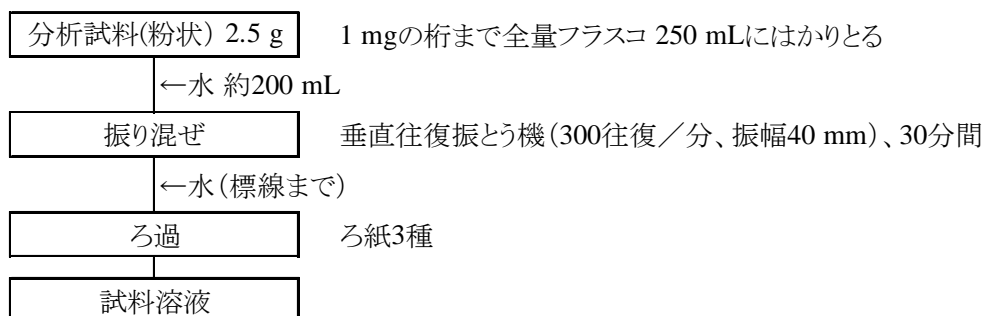


図1-2 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.2))

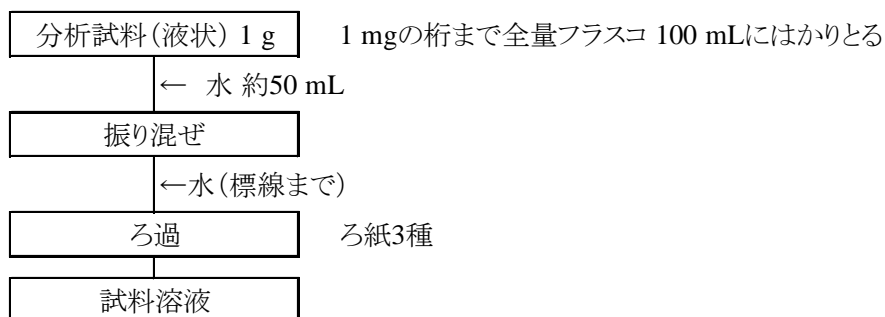


図1-3 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

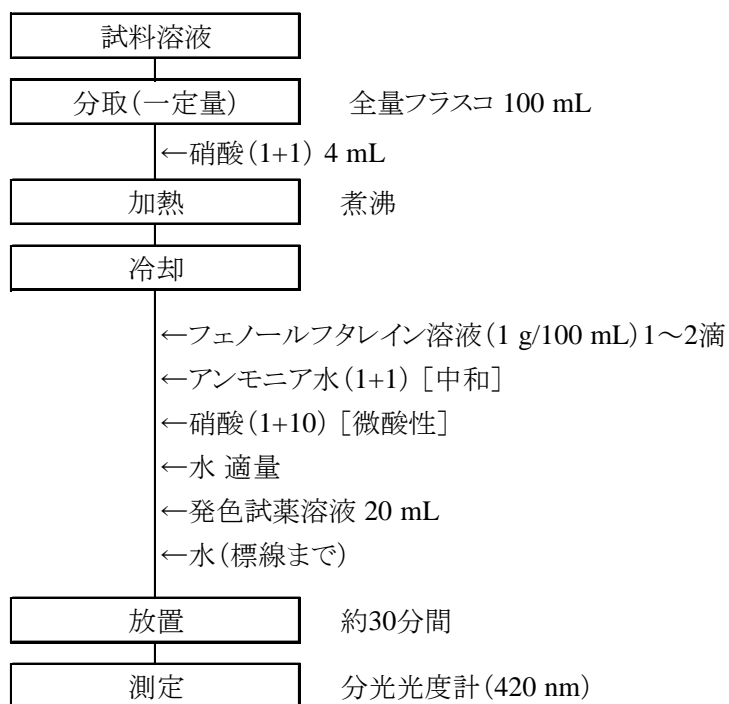


図2 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート (発色及び測定操作)

4.2.4.b バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法(亜りん酸又はその塩を含む肥料)

(1) 概要

この試験法は亜りん酸又はその塩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 4.2.4.b-2017 又は W-P.b-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、塩酸-硝酸を加えて加熱し、亜りん酸イオンをオルトリン酸イオンに酸化し、バナジン(V)酸アンモニウム、七モリブデン酸六アンモニウム及び硝酸と反応して生ずるりんバナドモリブデン酸塩の吸光度を測定し、分析試料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)を求める。なお、この試験法の性能は備考 6 に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級(HNO₃ 60 % (質量分率))又は同等の品質の試薬。
- c) アンモニア水: JIS K 8085 に規定する特級(NH₃ 28 % (質量分率))又は同等の品質の試薬。
- d) 発色試薬溶液⁽¹⁾⁽²⁾: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽³⁾ 1.12 g を水に溶かし、硝酸 250 mL を加えた後、JIS K 8905 に規定する七モリブデン酸六アンモニウム四水和物⁽⁴⁾ 27 g を水に溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする⁽⁵⁾。
- e) 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。
- f) りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 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、硝酸 2 mL~3 mL を加え、標線まで水を加える。
- g) りん酸標準液(P₂O₅ 0.5 mg/mL)⁽¹⁾: りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL) 50 mL を全量フラスコ 1000 mL にとり、硝酸 2 mL~3 mL を加え、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

- (2) 肥料分析法(1992年版)の a 試薬液に対応する。
- (3) 肥料分析法(1992年版)のメタバナジン酸アンモニウムに対応する。
- (4) 肥料分析法(1992年版)のモリブデン酸アンモニウムに対応する。
- (5) 褐色瓶に入れて保存する。

備考 1. (2)のりん酸標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 0.1 mg/mL、1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。この場合、検量線用りん標準液の濃度(P)又は(4.3)で得られた測定値(P)に換算係数(2.2914)を乗じて分析試料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)を算出する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 抽出機器: 次の回転振り混ぜ機又は垂直往復振とう機。
- aa) 回転振り混ぜ機: 全量フラスコ 250 mL~500 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- ab) 垂直往復振とう機: フラスコ用アダプターを用いて全量フラスコ 250 mL を 300 往復/分(振幅 40 mm)

で垂直往復振とうさせられるもの。

- b) **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。
- c) **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

(4.1.1.1) 回転振り混ぜ機を用いる場合

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

備考 2. (4.1.1.1) a) の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

備考 3. (4.1.1.1) の操作は、4.2.4.a の (4.1.1.1) と同様の操作である。

(4.1.1.2) 垂直往復振とう機を用いる場合

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

備考 4. (4.1.1.2) の操作は、4.2.4.a の (4.1.1.2) と同様の操作である。

(4.1.2) 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 5. (4.1.2) の操作は、4.2.4.a の (4.1.2) と同様の操作である。

(4.2) **発色** 発色は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量 (P_2O_5 として 0.5 mg~6 mg 相当量) をトールビーカー 100 mL~200 mL にとる。
- b) 塩酸 3 mL 及び硝酸 1 mL を加える。
- c) トールビーカーを時計皿で覆い、200 °C~250 °C のホットプレート又は砂浴上で加熱し、液量が約 2 mL⁽⁶⁾ になるまで濃縮する⁽⁷⁾。
- d) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移し入れる⁽⁸⁾。

- e) フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL) 1~2 滴を加え、溶液の色が淡い赤紫色になるまでアンモニア水(1+1)を加えて中和する。
- f) 溶液の淡い赤紫色が消失するまで硝酸(1+10)を加えて微酸性とする。
- g) 発色試薬溶液 20 mL を加え、更に標線まで水を加えた後、約 30 分間放置する。

注(6) 事前にトールビーカー100 mL~200 mLに約 2 mLの水を入れ、その量を確認しておくといよい。

(7) 乾固させないように注意する。乾固した場合は、定量値が低くなることもある。

(8) 移し入れる操作後の溶液量は 50 mL 程度までとする。

(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：420 nm

b) 検量線の作成

- 1) りん酸標準液(P_2O_5 0.5 mg/mL) 1 mL~12 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとる。
- 2) 適量の水を加え⁽⁹⁾、(4.2)gと同様の操作を行って P_2O_5 0.5 mg/100 mL~6 mg/100 mL の検量線用りん酸標準液とする。
- 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りん酸標準液の波長 420 nm の吸光度を測定する⁽¹⁰⁾。
- 5) 検量線用りん酸標準液のりん酸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)g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⁽¹⁰⁾。
- 2) 検量線からりん酸(P_2O_5)量を求め、分析試料中の水溶性りん酸(W- P_2O_5)を算出する。

注(9) 水を加えないと、発色試薬溶液を加えた際に沈殿物を生ずる場合がある。

(10) (4.2)gの操作で発色試薬溶液を加えた後、6 時間以内に測定する。

備考 6. 真度の評価のため、液状の調製試料を用いて回収試験を実施した結果、水溶性りん酸(W- P_2O_5)として 30 % (質量分率)~50 % (質量分率)、10 % (質量分率)~20 % (質量分率)、4 % (質量分率)及び 0.2 % (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 101.1 %~101.8 %、101.1 %~101.5 %、100.8 %及び 102.5 %であった。また、固形の調製試料を用いた場合は、30 % (質量分率)~59 % (質量分率)、12 % (質量分率)~21 % (質量分率)及び 1 % (質量分率)~9 % (質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 99.5 %~100.4 %、99.3 %~100.3 %及び 96.9 %~100.4 %であった。

精度の評価のため、固形の調製試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、固形肥料及び液状肥料を用いて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 2-1 及び表 2-2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は固形肥料で 0.04 % (質量分率)程度及び液状肥料で 0.01 % (質量分率)程度である。

表1 水溶性りん酸の日を変えての反復試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	反復試験	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	日数(T) ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
調製試料1	7	59.36	0.09	0.2	0.13	0.2
調製試料2	7	5.90	0.07	1.2	0.07	1.2

- 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2-1 水溶性りん酸試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	試験	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	s_R ⁶⁾	RSD_R ⁷⁾
	室数 ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
化成肥料1	12	58.47	0.13	0.2	0.42	0.7
配合肥料	12	21.80	0.12	0.5	0.18	0.8
化成肥料2	12	13.37	0.10	0.7	0.20	1.5
吸着複合肥料	12	7.16	0.03	0.4	0.16	2.3
化成肥料3	12	3.92	0.04	1.0	0.08	2.1

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

表2-2 水溶性りん酸試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果(液状複合肥料)

試料名	試験	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	s_R ⁶⁾	RSD_R ⁷⁾
	室数 ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
液状複合肥料 1	12	33.56	0.25	0.7	0.59	1.8
液状複合肥料 5	11	24.10	0.08	0.3	0.47	2.0
液状複合肥料 2	12	17.93	0.08	0.5	0.30	1.7
液状複合肥料 4	11	11.93	0.13	1.1	0.33	2.8
液状複合肥料 3	12	7.99	0.12	1.5	0.31	3.8

脚注は表2-1参照

参考文献

- 1) 廣井利明, 齊木雅一, 加藤公栄: 亜りん酸等入り肥料中の水溶性りん酸測定 —発色方法の改良—, 肥料研究報告, **1**, 25~33 (2008)
- 2) 廣井利明, 齊木雅一, 加藤公栄: 亜りん酸等入り肥料中の水溶性りん酸測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **1**, 34~40 (2008)
- 3) 阿部文浩, 佐々木徳幸, 平原稔夫: 亜りん酸(塩)を含む固形肥料中の水溶性りん酸の測定 —適用範囲拡大—, 肥料研究報告, **8**, 10~16 (2015)

4) 山西正将, 廣井利明, 高津文香: 亜りん酸(塩)を含む固形肥料中のりん酸の測定 ー共同試験成績ー, 肥料研究報告, 9, 59~68 (2016)

(5) **亜りん酸等を含む肥料の水溶性りん酸試験法フローシート** 亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

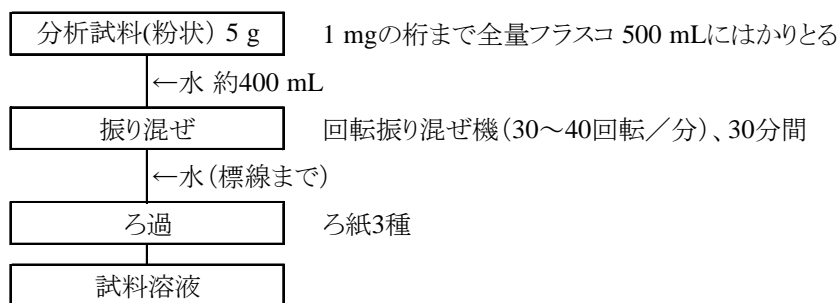


図1-1 亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.1))

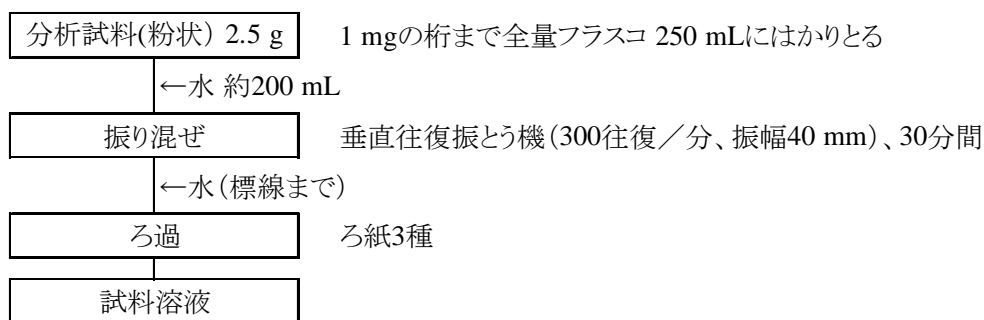


図1-2 亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.2))

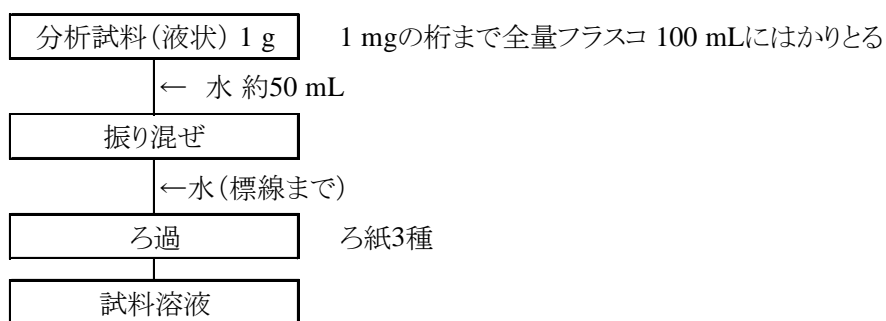


図1-3 亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

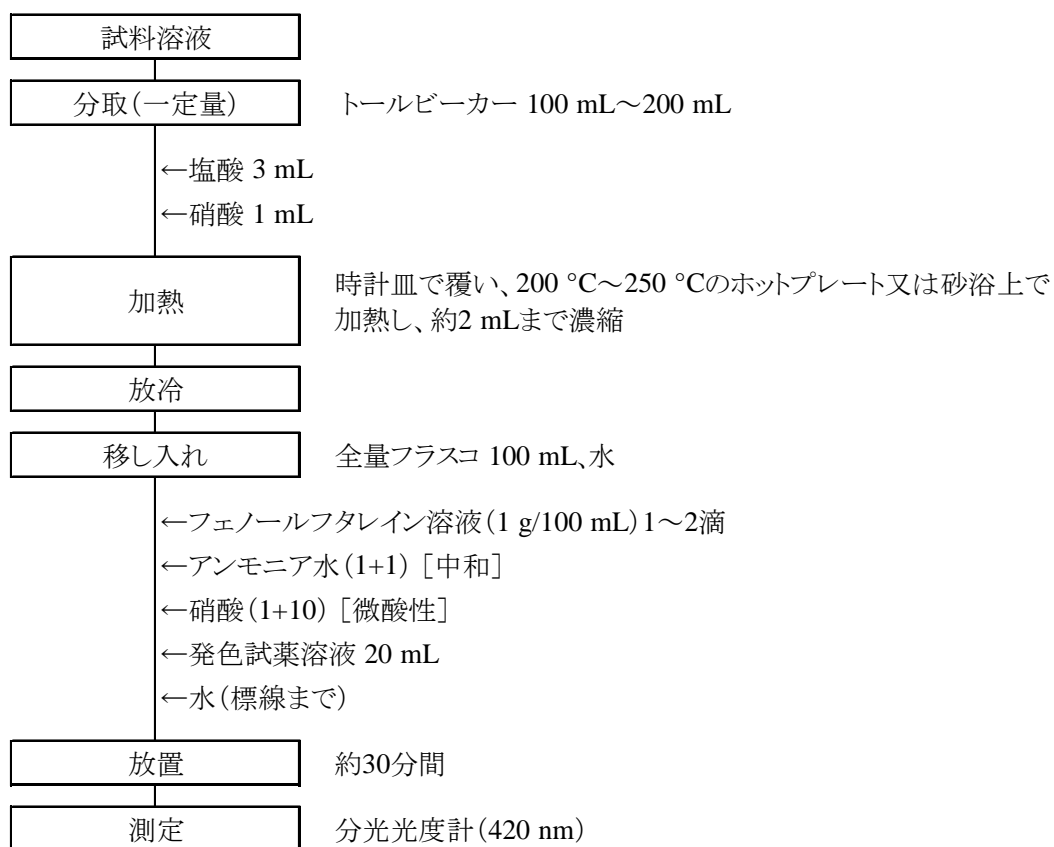


図2 亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート（発色及び測定操作）

4.2.4.c キノリン重量法

(1) 概要

この試験法は亜りん酸等を含むしない肥料に適用する。比較的りん酸含有量の高い肥料に適する。この試験法の分類は Type E であり、その記号は 4.2.4.c-2017 又は W-P.c-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、硝酸及び水を加えて加熱し、非オルトリン酸をオルトリン酸イオンに加水分解し、キノリン、モリブデン酸及び硝酸と反応して生ずるりんモリブデン酸キノリニウムの質量を測定し、分析試料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)を求める。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **硝酸**: JIS K 8541 に規定する特級(HNO₃ 60% (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- b) **モリブデン酸ナトリウム溶液**: モリブデン酸ナトリウム二水和物 70 g を水 150 mL に溶かす。
- c) **キノリン溶液**: JIS K 8279 に規定するキノリン 5 mL を硝酸 35 mL 及び水 100 mL の混合溶液に加える。
- d) **キシリアク溶液**: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 60 g を硝酸 85 mL 及び水 150 mL の混合溶液に加え溶かす。モリブデン酸ナトリウム溶液の全量を徐々に加えて混合する。溶液をかき混ぜながらキノリン液の全量を徐々に加える。一夜放置した後、ろ紙 3 種で全量をろ過する。JIS K 8034 に規定するアセトン 280 mL を加え、更に水を加えて 1000 mL とする。

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 500 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) **水浴**: 60 °C~65 °C に調節できるもの。
- c) **乾燥器**: 220 °C±5 °C に調節できるもの。
- d) **るつぼ形ガラスろ過器**: JIS R 3503 に規定するるつぼ形ガラスろ過器 1G4。予め 220 °C±5 °C の乾燥器で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

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

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

備考 2. (4.1) の操作は、4.2.4.a の(4.1.1.1)と同様の操作である。

(4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(P₂O₅として 10 mg~30 mg 相当量かつ全体の液量として 20 mL 以下)をトールビーカー 300 mL にとる。
- b) 硝酸 5 mL を加え、水を加えて 80 mL とする。
- c) 時計皿で覆い、約 3 分間煮沸した後、時計皿及びトールビーカーの内壁を水で洗い、水を加えて 100 mL とする。

- d) 直ちに、キモシアク溶液 50 mL を加え、60 °C～65 °C の水浴中で時々かき混ぜながら約 15 分間加熱してりんモリブデン酸キノリニウムの沈殿を生成させる。
- e) 時々かき混ぜながら室温まで放冷後、るつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、トールビーカーを水で 3 回洗浄して沈殿を全てるつぼ形ガラスろ過器中に移し入れ、更に水で 7～8 回洗浄する。
- f) 沈殿をるつぼ形ガラスろ過器とともに乾燥器に入れ、220 °C±5 °C で約 30 分間加熱する。
- g) 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。
- h) 放冷後、るつぼ形ガラスろ過器をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。
- i) 次の式によって分析試料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の水溶性りん酸(\% (質量分率))} \\ & = A \times 0.03207 \times (V_1/V_2) \times (1/W) \times 100 \end{aligned}$$

A: h)における沈殿の質量(g)

W: 分析試料の質量(5 g)

V₁: 試料溶液の定容量(500 mL)

V₂: a)における試料溶液の分取量(mL)

参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.98~114, 養賢堂, 東京 (1988)

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

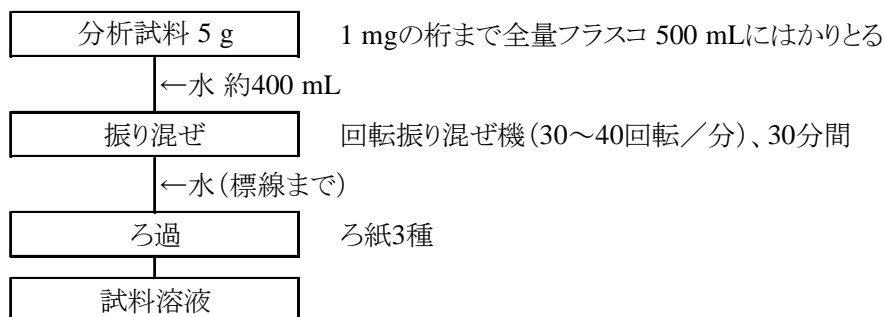


図1 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作)

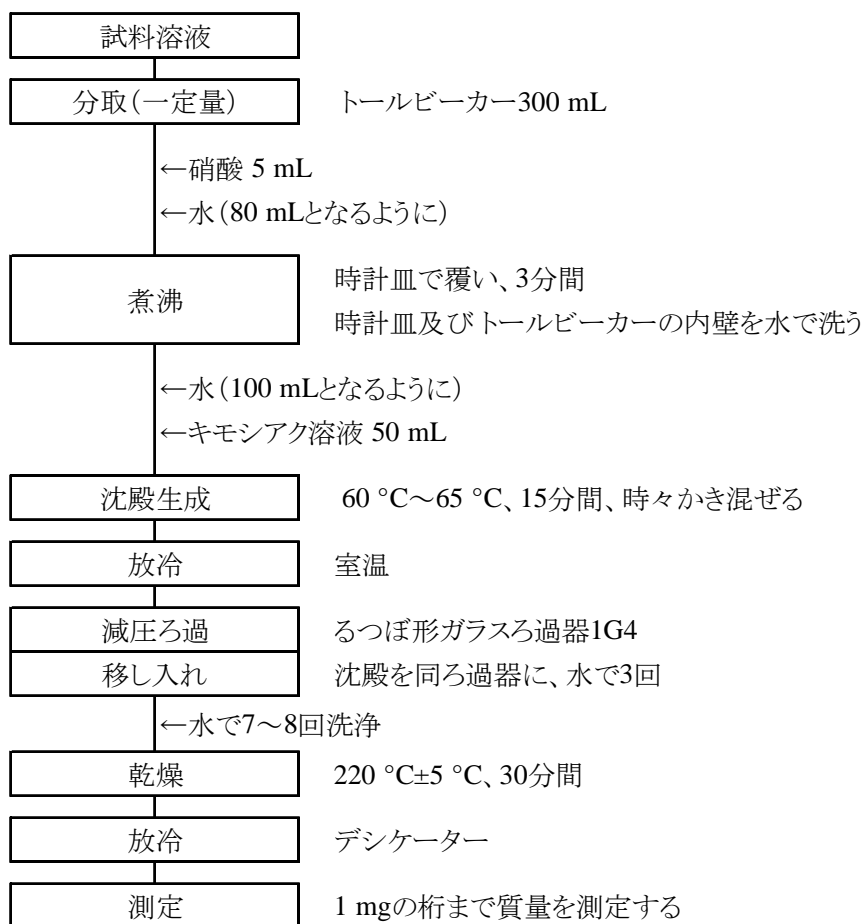


図2 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート (測定操作)

4.2.4.d ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。なお、重りん酸(塩)を含む肥料にも適用できる。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 4.2.4.d-2019 又は W-P.d-2 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、りんを波長 178.287 nm で測定して水溶性りん酸(W-P₂O₅)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) りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL)⁽¹⁾: JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デンケーター中で放冷した後、19.17 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、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。
- d) りん酸標準液(P₂O₅ 1 mg/mL)⁽¹⁾: りん酸標準液(P₂O₅ 10 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) 検量線用りん酸標準液(P₂O₅ 20 µg/mL～0.4 mg/mL)⁽¹⁾: りん酸標準液(P₂O₅ 1 mg/mL)の 2 mL～40 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) 検量線用りん酸標準液(P₂O₅ 5 µg/mL～20 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用りん酸標準液(P₂O₅ 0.1 mg/mL)の 5 mL～20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- g) 検量線用空試験液⁽¹⁾: 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)のりん酸標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用りん標準液を調製することもできる。この場合、検量線用りん標準液の濃度(P)又は(4.2)で得られた測定値(P)に換算係数(2.2914)を乗じて分析試料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)を算出する。

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

(3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 抽出機器: 次の回転振り混ぜ機又は垂直往復振とう機。
 - aa) 回転振り混ぜ機: 全量フラスコ 500 mL を 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
 - ab) 垂直往復振とう機: フラスコ用アダプターを用いて全量フラスコ 250 mL を 300 往復/分(振幅 40 mm)で垂直往復振とうさせられるもの。
- b) ICP 発光分光分析装置: JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。
 - 1) ガス: JIS K 1105 に規定する純度 99.5 % (体積分率)以上のアルゴンガス

(4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) **粉状分析用試料**

(4.1.1.1) **回転振り混ぜ機を用いる場合**

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

備考 3. (4.1.1.1) a) の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

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

(4.1.1.2) **垂直往復振とう機を用いる場合**

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

備考 5. (4.1.1.2) の操作は、4.2.4.a の (4.1.1.2) と同様の操作である。

(4.1.2) **液状分析用試料**

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

注(2) 家庭園芸用肥料などでりん酸含有量が低い場合は、分析試料の採取量を 10 g とする。

備考 6. (4.1.2) の操作は、4.2.4.a の (4.1.2) と同様の操作である。

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

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

分析線波長：178.287 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用りん酸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 178.287 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用りん酸標準液及び検量線用空試験液のりん酸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(P₂O₅として 0.5 mg～40 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) 検量線からりん酸量を求め、分析試料中の水溶性りん酸(W-P₂O₅)を算出する。

備考 7. ICP 発光分光分析法では、液状肥料中の水溶性りん酸、水溶性加里、水溶性苦土、水溶性マンガ
ン、水溶性ほう素、水溶性カルシウム、水溶性鉄、水溶性コバルト、水溶性銅、水溶性亜鉛及び水溶性モリ
ブデンについて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りん標準液(P 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、カリウム標準液
(K 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、マグネシウム標準液(Mg 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、マンガ
ン標準液(Mn 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)及びほう素標準液(B 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(1)を調製する。一次混合標準液(1)を段階的に全量フラスコにとり、標線まで塩酸(1+23)を加え、表 1-
1 の濃度範囲の検量線用混合標準液(1)を調製し、同表に示した分析線波長で測定する。検量線用混合
標準液の各元素の濃度又は(4.2)で得られた各元素濃度の測定値に表 1 の換算係数を乗じて分析試料
中の各主成分量を算出する。

また、カルシウム標準液(Ca 1 mg/mL)、鉄標準液(Fe 1 mg/mL)、コバルト標準液(Co 1 mg/mL)、銅標
準液(Cu 1 mg/mL)、亜鉛標準液(Zn 1 mg/mL)及びモリブデン標準液(Mo 1 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(2)を調製する。一次混合標準液(2)を段階的に全量フラスコにとり、標線まで塩酸(1+23)
を加え、表 1-2 の濃度範囲の検量線用混合標準液(2)を調製し、同表に示した分析線波長で測定する。

なお、混合標準液を調製する場合、目的成分(りん酸等)を以外に含有する化合物(りん酸二水素カリウ
ム等)を原料とした標準液の使用を避けるか、影響する成分(カリウム等)の検量専用標準液は別途調製す
ること。また、検量線用混合標準液を保存する場合は、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。

表1-1 検量線用混合標準液の調製濃度及び分析線波長

試験項目名	検量線用混合標準液				換算係数 ¹⁾	分析線波長 (nm)
	元素の濃度 (µg/mL)	酸化物相当量の濃度 (µg/mL)				
水溶性りん酸	P 1~200	P ₂ O ₅ 2.291~458.2			2.2914	178.287
水溶性加里	K 1~200	K ₂ O 1.205~241.0			1.2046	766.491又は769.896
水溶性苦土	Mg 0.1~20	MgO 0.1658~33.16			1.6583	279.553又は280.270
水溶性マンガ ン	Mn 0.05~10	MnO 0.06455~12.91			1.2912	257.610又は260.569
水溶性ほう素	B 0.05~10	B ₂ O ₃ 0.1610~32.20			3.2199	249.773又は249.678

1) 元素を酸化物に換算する際の係数

表1-2 検量線用混合標準液の調製濃度及び分析線波長

試験項目名	検量線用混合標準液		分析線波長 (nm)
	元素の濃度 ($\mu\text{g/mL}$)		
水溶性カルシウム	Ca	0.1~20	393.366又は317.933
水溶性亜鉛	Zn	0.1~20	213.856又は206.200
水溶性銅	Cu	0.1~20	327.396、224.700又は324.754
水溶性鉄	Fe	0.1~20	259.940又は238.204
水溶性モリブデン	Mo	0.1~20	202.030又は277.540
水溶性コバルト	Co	0.1~20	228.616

備考 8. 真度の評価のため、粉状分析用肥料(26点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i : 0.390 % (質量分率)~29.5 % (質量分率))及びバナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.115 + 0.977x$ であり、その相関係数(r)は 0.998 であった。液状肥料(12点)を用いて同様に測定値(y_i : 0.179 % (質量分率)~10.88 % (質量分率))及び測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y = -0.022 + 1.008x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。また、調製肥料5点を用いて添加回収試験を実施した結果、1.64 % (質量分率)~52.15 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率は 99.8 % ~103.0 % であった。液状複合肥料1銘柄及び家庭園芸用複合肥料1銘柄を用いて添加回収試験を実施した結果、10 % (質量分率)及び 1 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 98.1 % 及び 101.9 % であった。

精度の評価のため、家庭園芸用複合肥料(固形)、配合肥料、液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料(液状)を用い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 2-1 及び表 2-2 に示す。また、試験法の妥当性確認のために実施した共同試験の成績及び解析結果を表 3 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.04 % (質量分率)程度であり、液状肥料で 0.02 % (質量分率)程度である。

表2-1 水溶性りん酸の日を変えての反復試験成績の解析結果(固形肥料)

試料名	反復試験	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{1(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{1(T)}$ ⁷⁾
	日数(T) ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
家庭園芸用複合肥料(固形)	5	28.91	0.54	1.9	0.54	1.9
配合肥料	5	1.58	0.05	3.3	0.07	4.5

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) \times 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2-2 水溶性りん酸の日を変えての反復試験成績の解析結果(液状肥料)

試料名	反復試験	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	日数(T) ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
液状複合肥料	7	10.83	0.10	0.9	0.14	1.3
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.829	0.008	0.9	0.015	1.8

脚注は表2-1参照

表3 水溶性りん酸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 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	s_R ⁶⁾	RSD_R ⁷⁾
	室数 ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
調製試料(液状)1	10	9.45	0.16	1.7	0.29	3.0
調製試料(液状)2	10	2.02	0.02	1.2	0.04	2.0
調製試料(液状)3	10	5.07	0.06	1.1	0.09	1.9
調製試料(液状)4	9	1.04	0.01	0.8	0.04	3.5
調製試料(液状)5	10	0.519	0.003	0.6	0.013	2.5

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)

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

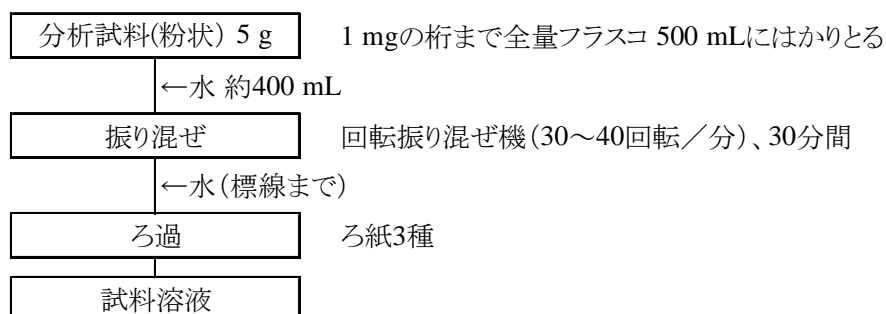


図1-1 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.1))

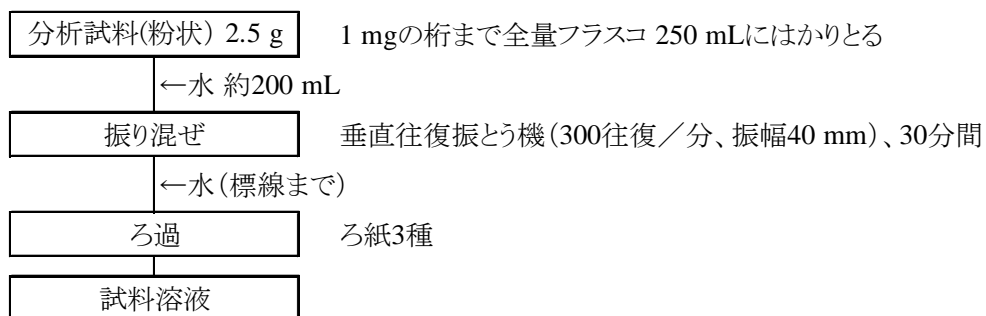


図1-2 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.2))

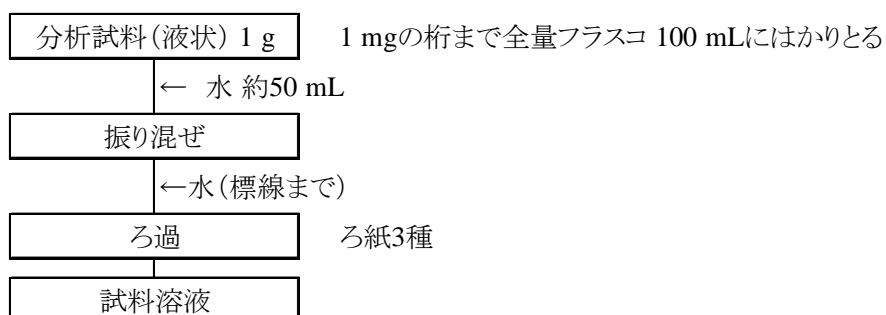


図1-3 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

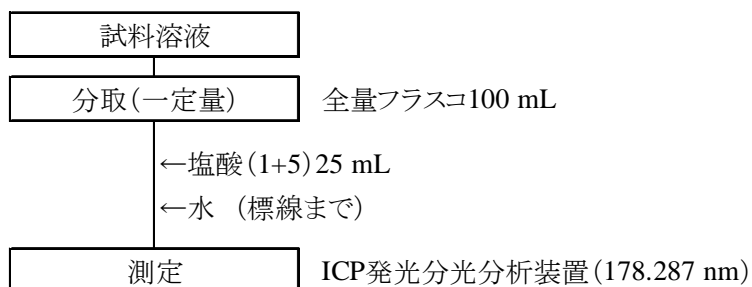


図2 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(測定操作)