

2 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—

阿部文浩¹, 佐々木徳幸², 平原稔夫²

キーワード 亜りん酸, 亜りん酸塩, 固形肥料, 水溶性りん酸, 分光光度法

1. はじめに

亜りん酸及び亜りん酸塩(以下, 亜りん酸等という.)を含む肥料の多くは液状であるが, 近年, 固形肥料についても少数ながら流通してきている. 液状肥料については「亜りん酸等入り肥料中の水溶性りん酸測定」として検討¹⁾され「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液状肥料)」が肥料等試験法²⁾に記載されている. この試験法の適用範囲は液状肥料に限られているため, 化成肥料等固形肥料は適用範囲外となっている. このことから, 同様の方法で亜りん酸等を含む固形肥料中の水溶性りん酸が測定できるように単一試験室での妥当性確認を行ったので, その結果を報告する.

2. 材料及び方法

1) 試料の調製

試料の調製は Table 1 に示した 3 種類の材料を使用した. 亜りん酸カリウム(KH_2PO_3)は JIS 規格に規定されている試薬がないことから肥料登録見本品を使用し, そのほかの材料は JIS 規格に規定されている特級試薬を使用した. 亜りん酸カリウムは非常に吸湿性が高い物質であるため, 予め約 80 °C で乾燥した後, 乳鉢を用いて目開き 500 μm のふるいを全通するまで粉砕し, ポリエチレン袋に入れてよく混合したのち, 密封してデシケーター中で保管した. その他の材料については乳鉢を用いて目開き 500 μm のふるいを全通するまで粉砕した.

配合設計の作成に当たっては, 亜りん酸カリウムの量が質量分率 100 %, 60 %, 50 %, 35 %, 30 %, 20 %, 15 %, 10 %, 5 %, 2 % 及び 0.4 % となるように Table 2 のとおり各材料の量を決定し, 水溶性りん酸(W- P_2O_5)として質量分率 59.10 % ~ 0.236 % 含有する試験品 1~11 を調製した. 試験品は材料をポリエチレン袋に入れてよく混合し調製した. 調製した試験品の全てはデシケーター中で保管した.

Table 1 Properties of material		(% (mass fraction))
	Material	W- P_2O_5 ^{a)}
A	Potassium phosphonate (KH_2PO_3)	59.10
B	Ammonium sulfate	0.00
C	Potassium sulfate	0.00

a) Theoretical value of water-soluble phosphorus (W- P_2O_5)

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター仙台センター (現) 肥飼料安全検査部

² 独立行政法人農林水産消費安全技術センター仙台センター

Number of analytical sample	The mixing ratio of the materials			Content of W-P ₂ O ₅ ^{b)}
	A ^{a)}	B ^{a)}	C ^{a)}	
1	100	0	0	59.10
2	60	20	20	35.46
3	50	25	25	29.55
4	35	32.5	32.5	20.69
5	30	35	35	17.73
6	20	40	40	11.82
7	15	42.5	42.5	8.87
8	10	45	45	5.91
9	5	47.5	47.5	2.96
10	2	49	49	1.18
11	0.4	49.8	49.8	0.236

a) These are substances which are shown in Table 1.

b) All content of water-soluble phosphorus (P₂O₅) is derived from phosphonate-group.

2) 試薬

- (1) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水.
- (2) 塩酸: JIS K 8180 に規定する試薬.
- (3) 硝酸: JIS K 8541 に規定する試薬.
- (4) フェノールフタレイン溶液: 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 に溶かした.
- (5) アンモニア水: JIS K 8085 に規定する試薬.
- (6) りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL): 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った. 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, 標線まで水を加えた.
- (7) りん酸標準液(P₂O₅ 0.5 mg/mL): 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, 標線まで水を加えた.
- (8) 発色試薬溶液: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム 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 27 g を水に溶かして加え, 更に水を加えて 1000 mL とした.

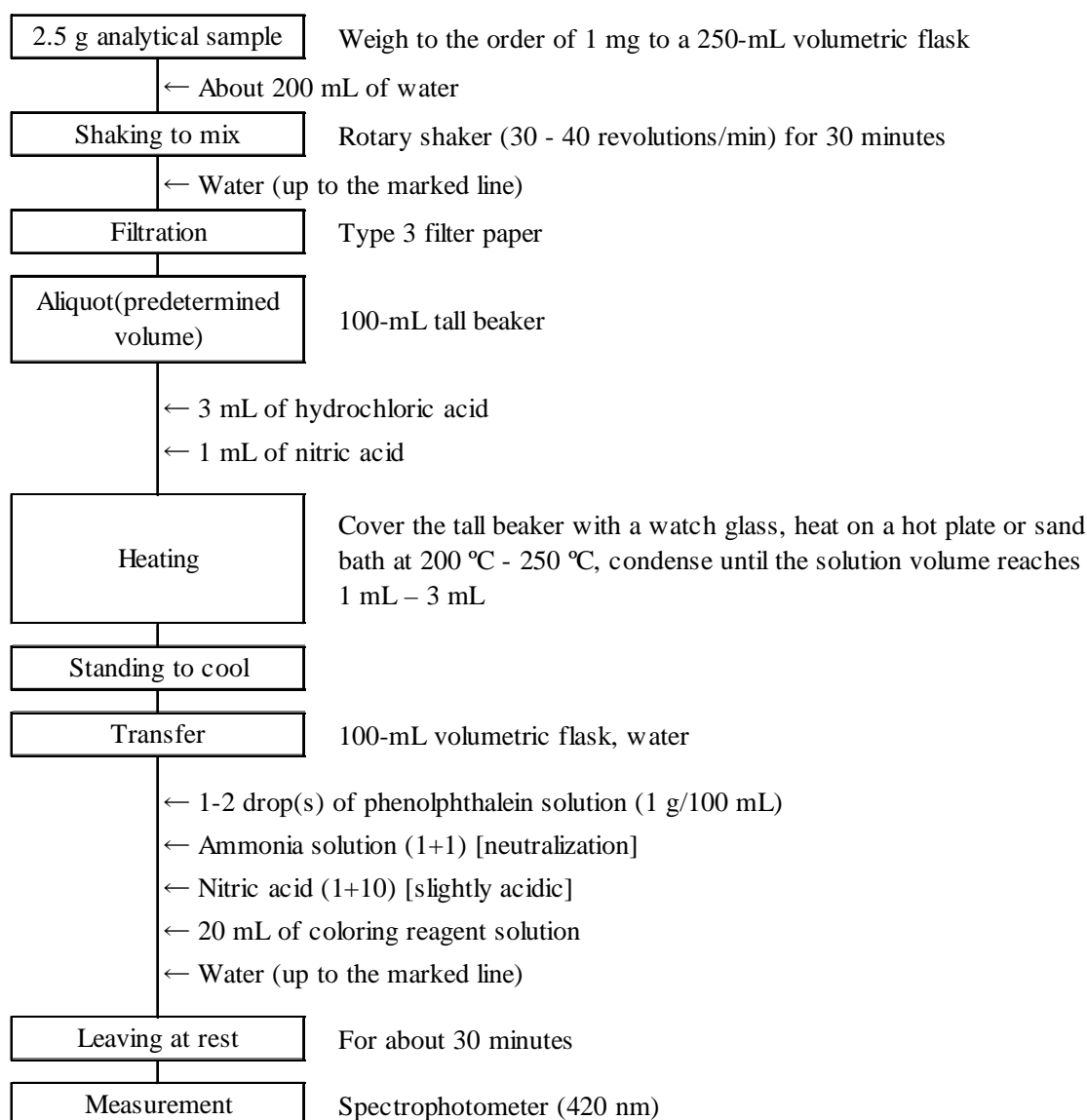
3) 器具及び装置

- (1) 電子天びん: METTLER TOLEDO MS403S
- (2) 上下転倒式恒温回転振り混ぜ機: ADVANTEC THM062FA
- (3) ホットプレート: アサヒ理化製作所 APS-500
- (4) 分光光度計: 島津製作所 UV-1800

4) 試験方法

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 に入れ水約 200 mL を加え、30～40 回転／分で 30 分間振り混ぜ、標線まで水を加えた。ろ紙 3 種でろ過して試料溶液とした。

試料溶液の一定量をトールビーカー 100 mL に入れ、塩酸 3 mL 及び硝酸 1 mL を加え混合した後、時計皿で覆い、約 250 °C のホットプレートで加熱した。液量が約 1 mL～3 mL になるまで濃縮した。放冷後、全量フラスコ 100 mL に水で移し、フェノールフタレイン溶液を 1～2 滴加え、溶液の色が薄い赤紫色になるまでアンモニア水 (1+1) を加えた。その後、溶液の薄い赤紫色が消失するまで硝酸 (1+10) を加えて微酸性とし、適量の水を入れた後、発色試薬溶液 20 mL を加えて標線まで水を加えた。約 30 分間放置し分光光度計で波長 420 nm の吸光度を測定した。測定方法の概要を Scheme 1 に示した。



Scheme 1 The flow sheet for water-soluble phosphorous (W-P₂O₅) in solid fertilizers containing phosphonic acid, etc.

3. 結果及び考察

1) 調製試料測定による真度の評価

本法の真度を確認するため、試験品 1～試験品 10 を用いて水溶性りん酸(W-P₂O₅)の試験を 3 点併行で実施した結果を Table 3 に示した。水溶性りん酸の設計値については亜りん酸カリウムは理論値を用いた。

水溶性りん酸含有量が質量分率 1.18 %～59.10 %で、回収率は 96.9 %～100.4 %であり、いずれの回収率もこれらの濃度範囲における肥料等試験法が示している真度(回収率)の目標以内であった。

Table 3 Result of trueness confirmation test for water-soluble phosphorus (W-P₂O₅)

Number of analytical sample	Content of W-P ₂ O ₅ (%) ^{a)}	Mean value ^{b)} (%) ^{a)}	Mean recovery (%)	RSD _r ^{c)} (%)	Criteria of the trueness ^{d)} (%)
1	59.10	59.33	100.4	0.2	98~102
2	35.46	35.28	99.5	0.2	98~102
3	29.55	29.57	100.1	0.2	98~102
4	20.69	20.75	100.3	0.8	97~103
5	17.73	17.60	99.3	0.5	97~103
6	11.82	11.80	99.8	1.0	97~103
7	8.87	8.91	100.4	0.5	96~104
8	5.91	5.88	99.5	3.5	96~104
9	2.96	2.94	99.3	1.0	96~104
10	1.18	1.14	96.9	2.8	96~104

a) Mass fraction

b) Mean value of parallel test ($n = 3$)

c) Repeatability relative standard deviation

d) Criteria of trueness (recovery) shown in Testing Methods of Fertilizers

2) 併行精度及び中間精度の評価

本法の併行精度及び中間精度を確認するため、試験品 1 及び試験品 8 を用いて、水溶性りん酸(W-P₂O₅)の試験を 2 点併行で日を変えて 7 回実施して得られた結果を Table 4 に示した。また、この結果から一元配置の分散分析を行って得られた併行精度及び中間精度を Table 5 に示した。

試験品 1 の平均値は質量分率で 59.36 %で、併行相対標準偏差は 0.1 %、中間相対標準偏差は 0.2 %であった。また、試験品 8 の平均値は質量分率で 5.90 %で、併行相対標準偏差は 1.2 %、中間相対標準偏差は 1.2 %であった。

これらの濃度におけるいずれの相対標準偏差も肥料等試験法に示されている併行精度(併行相対標準偏差)及び中間精度(中間相対標準偏差)の目安内であったことから、本法は十分な精度を有していることが確認された。

Table 4 Individual result of repetition test of changing the date
for the precision confirmation (% (Mass fraction))

Test day	Analytical sample 1		Analytical sample 4	
1	59.24	59.38	5.93	5.75
2	59.48	59.42	5.80	6.00
3	59.54	59.52	5.95	5.94
4	59.44	59.20	5.87	5.89
5	59.22	59.14	5.92	5.96
6	59.28	59.40	5.92	5.91
7	59.38	59.34	5.90	5.91

Table 5 Statistical analysis of repetition test result for evaluating precision

Number of analytical sample	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Repeatability			Intermediate precision		
		s_r ^{c)} (%) ^{b)}	RSD_r ^{d)} (%)	$CRSD_r$ ^{e)} (%)	$s_{I(T)}$ ^{f)} (%) ^{b)}	$RSD_{I(T)}$ ^{g)} (%)	$CRSD_{I(T)}$ ^{h)} (%)
1	59.36	0.09	0.1	1	0.13	0.2	2
8	5.90	0.07	1.2	2	0.07	1.2	3.5

a) Mean value ($n =$ Sample number of parallel test (2) \times Number of Test days (7))

b) Mass fraction

c) Repeatability standard deviation

d) Repeatability relative standard deviation

e) Criteria of repeatability (repeatability relative standard deviation)

shown in Testing Methods for Fertilizers

f) Intermediate standard deviation

g) Intermediate relative standard deviation

h) Criteria of intermediate precision (intermediate relative standard deviation)

shown in Testing Methods for Fertilizers

3) 定量下限等の確認

本法の定量下限を確認するため、試験品 11 を用いて水溶性りん酸(W-P₂O₅)の試験を 7 点併行で実施した結果を Table 6 に示した。その結果、水溶性りん酸(W-P₂O₅)の平均値は質量分率 0.229 % であり、その標準偏差は質量分率 0.004 % であった。定量下限は標準偏差 \times 10、また、検出下限は標準偏差 \times 2 \times t($n-1$, 0.05)として示される³⁾ので、本法の水溶性りん酸(W-P₂O₅)の定量下限は質量分率 0.04 %、検出下限は質量分率 0.02 % 程度と推定された。

Table 6 Estimation of the lower limit of quantitation (*LOQ*) of water-soluble phosphorus (W-P₂O₅) (% (mass fraction))

Number of analytical sample	Content	Mean ^{a)}	<i>s_r</i> ^{b)}	<i>LOQ</i> ^{c)}	<i>LOD</i> ^{d)}
11	0.236	0.229	0.004	0.04	0.02

a) Mean value of the parallel test ($n=7$)

b) Repeatability Standard deviation

c) Lower limit of quantitation ($LOQ = s_r \times 10$)

d) Lower limit of detection ($LOD = s_r \times 2 \times t(n-1,0.05)$)

4. まとめ

亜りん酸塩を含む固形肥料中の水溶性りん酸の定量法の単一試験室における妥当性確認を実施したところ次の結果を得た。

(1) 真度を確認するため、試験品 10 点を用いて水溶性りん酸(W-P₂O₅)の試験を 3 点併行で実施したところ、水溶性りん酸の平均値が質量分率 1.18 %～59.10 %の範囲で、回収率は 96.9 %～100.4 %であり、いずれの回収率もこれらの濃度範囲における肥料等試験法が示している真度(回収率)の目標以内であった。

(2) 併行精度及び中間精度を確認するため、試験品 2 点を用いて、水溶性りん酸(W-P₂O₅)の試験を 2 点併行で日を変えて 7 回実施したところ、水溶性りん酸平均値は質量分率で 59.36 %及び 5.90 %で、併行相対標準偏差は 0.1 %及び 1.2 %、中間相対標準偏差は 0.2 %及び 1.2 %であった。この濃度におけるいずれの相対標準偏差も肥料等試験法に示されている併行精度(併行相対標準偏差)及び中間精度(中間相対標準偏差)の目安内であった。

(3) 定量下限は質量分率 0.04 %程度と推定された。

文 献

- 1) 廣井利明, 齋木雅一, 加藤公栄: 亜りん酸等入り肥料中の水溶性りん酸測定, 肥料研究報告, **1**, 25～33 (2008)
- 2) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC): 肥料等試験法(2015)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2015.pdf>
- 3) Codex: “Guideline on Analytical Terminology”, CAC/GL 72-2009 (2009)

Determination of Water-Soluble Phosphorus in Solid Fertilizer Containing Phosphonic Acid by Spectrophotometry

Fumihiro ABE¹, Noriyuki SASAKI² and Toshio HIRABARA²

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center
(Now) Fertilizer and Feed Inspection Department

² Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center

We validated a spectrophotometry for determination of water-soluble phosphorus (as phosphorus oxide; W-P₂O₅) in solid fertilizer containing phosphonic acid or phosphonate (phosphite). Phosphonate ion and phosphate ion in fertilizer were extracted with water. Oxidation of phosphonate ion with aqua regia (nitric acid-hydrochloric acid (1+3)) was used to formation of phosphate ion. After phosphate ion colored with an ammonium vanadomolybdate reagent according to Testing Methods for Fertilizers, W-P₂O₅ was determined using a spectrophotometer. As a result of 3 replicate analysis in 10 fertilizer samples prepared to contain 1.18 % ~ 59.10 % mass fraction as W-P₂O₅, the mean recoveries ranged from 94.9 % to 100.4 %. As a result of repetition test on 7 different days using two samples, the mean values were 59.36 % and 5.90 % mass fraction, repeatability relative standard deviation (*RSD_r*) were 0.1 % and 1.2 % and intermediate relative standard deviation (*RSD_{I(T)}*) were 0.2 % and 1.2 %, respectively. On the basis of 7 replicate analysis of W-P₂O₅, the limit of quantitative value (*LOQ*) was estimated at 0.04 % mass fraction. Satisfying the criteria shown in Testing Methods for Fertilizers, these results indicated that the method is valid in determining W-P₂O₅ in solid fertilizer containing phosphonic acid or phosphonate.

Key words phosphonic acid, phosphonate, solid fertilizer, water-soluble phosphoric acid, spectrophotometry

(Research Report of Fertilizer, **8**, 10~16, 2015)