

## 4. 主成分、保証成分等

### 4.1 窒素

#### 4.1.1 窒素全量

##### 4.1.1.a ケルダール法

###### (1) 概要

この試験法は硝酸性窒素を含まない肥料に適用する。

硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅(Ⅱ)五水和物を分析試料に加え、ケルダール法で前処理して窒素全量(T-N)をアンモニウムイオンにし、水酸化ナトリウム溶液を加えて水蒸気蒸留する。分離したアンモニアを0.25 mol/L硫酸で捕集し、余剰の硫酸を0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを0.25 mol/L硫酸で(中和)滴定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。この試験法は、肥料分析法(1992年版)の硫酸法に対応する。なお、この試験法の性能は備考8に示す。

###### (2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液<sup>(1)</sup>**: 水約30 mLをポリエチレン瓶にとり、冷却しながらJIS K 8576に規定する水酸化ナトリウム約35 gを少量ずつ加えて溶かし、密栓して4～5日間放置する。その上澄み液5.5 mL～11 mLを共栓保存容器にとり、水1000 mLを加える。

**標定**: JIS K 8005に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に2 kPa以下で約48時間放置して乾燥した後、約2.5 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250 mLに移し入れ、標線まで水を加える<sup>(1)</sup>。この液一定量を三角フラスコ200 mL～300 mLにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$$

$W_1$ : 採取したアミド硫酸の質量(g)

$A$ : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

$V_1$ : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

$V_2$ : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

$V_3$ : 滴定に要した0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

$C_1$ : 0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

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

- c) **0.25 mol/L 硫酸<sup>(1)(2)</sup>**: 硫酸約14 mLをあらかじめ水100 mLを入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で1000 mLとする。

**標定**: 0.25 mol/L硫酸一定量<sup>(3)</sup>を三角フラスコ200 mL～300 mLにとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色<sup>(4)</sup>になるまで滴定する。次の式(1)によって0.25 mol/L硫酸1 mLに相当する0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液の容量を

算出する。又は、次の式(2)によって 0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

$$\begin{aligned} &0.25 \text{ mol/L 硫酸 } 1 \text{ mL に相当する } 0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)} \\ &= V_4/V_5 \quad \dots\dots (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &0.25 \text{ mol/L 硫酸のファクター}(f_2) \\ &= (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2) \quad \dots\dots (2) \end{aligned}$$

$V_4$ : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

$V_5$ : 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

$C_1$ : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

$C_2$ : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

- d) **ほう酸溶液(40 g/L)**: JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- e) **分解促進剤<sup>(5)</sup>**: 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<sup>(6)</sup>を 9 対 1 の割合で混合する。
- f) **水酸化ナトリウム溶液(200 g/L~500 g/L)<sup>(4)</sup>**: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g~250 g を水に溶かして 500 mL とする。
- g) **プロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8842 に規定するプロモチモールブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。
- h) **メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- i) **メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8897 に規定するメチレンブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- j) **メチルレッド-メチレンブルー混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) 2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL) 1 容量を加える。
- k) **ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)**: JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- l) **メチルレッド-ブロムクレゾールグリーン混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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)の標準硫酸液 0.5 M(1/2 硫酸)溶液に対応する。

(3) 5 mL~10 mL

(4) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

(5) 錠剤が市販されている。

(6) 必要に応じて粉末にする。

**備考 1.** (2)a)の 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

**備考 2.** (2)c)の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(3) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) **水蒸気蒸留装置**

b) **分解フラスコ:** ケルダールフラスコ

c) **蒸留フラスコ:** 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

(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～500 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<sup>(7)</sup>、穏やかに加熱する。

c) 泡が生じなくなつ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<sup>(8)</sup>。

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<sup>(9)</sup>、更に振り混ぜる。

f) 放冷後、標線まで水を加え、分解液とする。

**注(7)** 一週間放置するとよい。

(8) 溶液の色が変化しなくなつてから、更に 2 時間以上加熱する。

(9) 測定で試料溶液を全量使用する場合は、全量フラスコに移す操作は必要ない。

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

**備考 4.** 難分解性アミノ酸を含む魚粉等の場合は、分析試料 0.5 g～1 g、分解促進剤 10 g 及び硫酸 30 mL～40 mL とする。

**備考 5.** 石灰窒素の場合は、(4.1)b)の操作の前に、少量の水を入れて潤す。硫酸を加えた際、発泡するので注意する。

(4.2) **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

a) 0.25 mol/L 硫酸の一定量<sup>(10)</sup>を受器<sup>(11)</sup>にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液(40 g/L)の一定量<sup>(10)</sup>を受器<sup>(11)</sup>にとり、メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。

b) 分解液の一定量を蒸留フラスコ 300 mL にとり、水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)適量<sup>(12)</sup>を加え、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に速やかに連結する。

c) 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min～7 mL/min で蒸留を行う。

d) 120 mL～160 mL が留出したら蒸留を止める。

e) 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

**注(10)** 5 mL～20 mL

(11) 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液(40 g/L)に浸せる三角フ

ラスコ 200 mL～300 mL 又はビーカー200 mL～300 mL を用いる。

(12) 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。青色が生ずる。

(4.3) 測定 測定は、次のとおり行う。

(4.3.1) (4.2)で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

- a) 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色<sup>(4)</sup>になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中の窒素全量(T-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素全量(T-N) (\% (質量分率))} \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (14.007/W_3) \times (100/1000) \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (1.4007/W_3) \end{aligned}$$

$B$ : 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

$V_6$ : (4.2) a)において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

$V_7$ : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

$C_1$ : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

$f_1$ : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

$V_8$ : (4.1) e)における分解液の定容量(mL)

$V_9$ : (4.2) b)において蒸留に供した分解液の分取量(mL)

$W_3$ : 分析試料の質量(g)

(4.3.2) (4.2)でほう酸溶液(40 g/L)を用いた場合

- a) 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色<sup>(13)</sup>になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中の窒素全量(T-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素全量(T-N) (\% (質量分率))} \\ & = V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (14.007/W_2) \times (100/1000) \\ & = V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (2.8014/W_2) \end{aligned}$$

$V_{10}$ : 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

$C_2$ : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

$f_2$ : 0.25 mol/L 硫酸のファクター

$V_{11}$ : (4.1) e)における分解液の定容量(mL)

$V_{12}$ : (4.2) b)において蒸留に供した分解液の分取量(mL)

$W_2$ : 分析試料の質量(g)

注(13) 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

備考 6. 自動滴定装置を用いて(2) a) 標定、(2) c) 標定及び(4.3)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び

操作方法による。

**備考 7.** (4)の試験操作に代えて自動窒素測定装置(ケルダール分解方式)を用いて分析試料中の窒素量を測定することができる。装置のプログラム及びパラメーターの設定並びに容器等は、使用する自動窒素測定装置の仕様及び操作方法による。ただし、予め硝酸性窒素を含まない肥料を用いて(4)の試験操作との比較試験を行い、窒素全量の定量値に差がないことを確認する。

**備考 8.** 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、窒素全量(T-N)として 10 %～20 %(質量分率)及び 1 %～5 %(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 98.5 %～100.6 %及び 97.1 %～99.2 %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(ケルダール法の報告値に限る)について3段枝に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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績(ケルダール法の報告値に限る)についてロバスト法を用いて解析した結果を表2に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.2 %(質量分率)及び液状肥料で 0.02 %(質量分率)程度である。

表1 肥料認証標準物質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>	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			$s_r$ <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-A-10	11	14.68	0.07	0.5	0.07	0.5	0.13	0.9

- 1) ケルダール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

表2 全国肥料品質保全協議会主催の窒素全量の手合わせ分析<sup>1)</sup>の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値( $M$ ) <sup>2)</sup>	$NIQR$ <sup>4)</sup>	$RSD_{rob}$ <sup>5)</sup>
			(%) <sup>3)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%)
2006	高度化成肥料	158	14.60	0.13	0.9
2007	有機入り化成肥料	145	8.74	0.07	0.8
2010	高度化成肥料	132	14.11	0.11	0.8
2014	有機入り化成肥料	113	9.13	0.11	1.2

- 1) 技能試験、外部精度管理試験
- 2) 中央値( $M$ )は正規分布において平均値と一致する。
- 3) 質量分率
- 4) 標準化された四分位範囲( $NIQR$ )はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。  
四分位範囲( $IQR$ ) = 上四分位数 - 下四分位数  
 $NIQR = IQR \times 0.7413$
- 5)  $RSD_{rob}$ は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。  
 $RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

### 参考文献

- 1) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法, p.27~31, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 飼料分析基準研究会:飼料分析法・解説 -2009- I, p.28~33, 独立行政法人農林水産消費安全技術センター, 埼玉 (2009)
- 3) 久保田貴志, 押田智子, 矢内こずえ, 井上 譲, 松井精司, 松本孝春, 石黒瑛一, 安井明美:ケルダール法における魚粉中の全窒素測定条件の検討及び燃焼法との比較, 分析化学, **60**, 67~74 (2011)
- 4) 加藤公栄, 千田正樹, 渡部絵里菜: 窒素全量試験法の性能調査 -ケルダール法-, 肥料研究報告, **5**, 156~166 (2012)

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

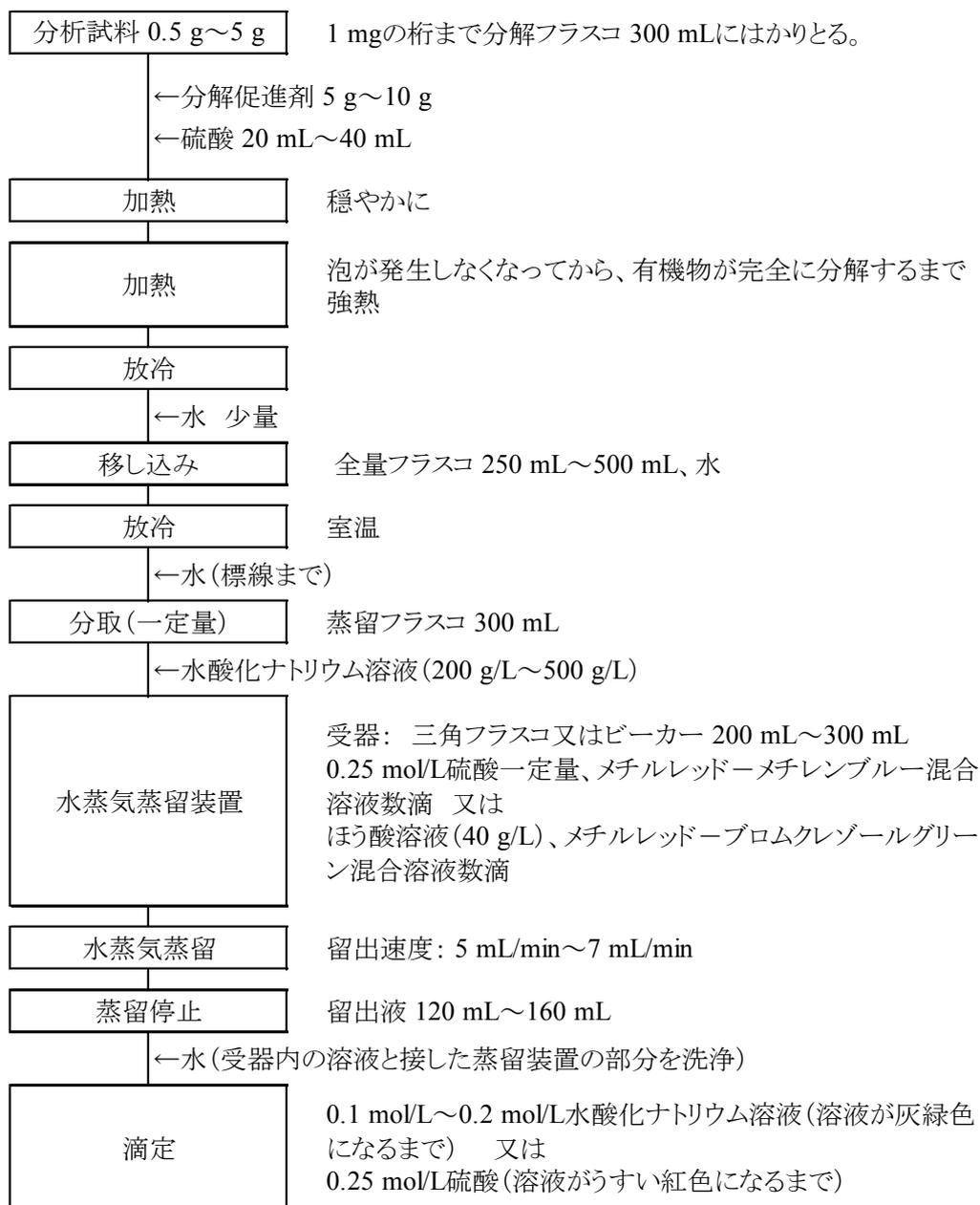


図 肥料中の窒素全量試験法フローシート(一例)

#### 4.1.1.b 燃焼法

##### (1) 概要

この試験法は肥料に適用する。

燃焼法全窒素測定装置を用いて分析試料中の窒素化合物を熱分解して窒素ガス及び窒素酸化物ガスを発生させ、窒素酸化物のガスを窒素に還元し、窒素ガスの含量を熱伝導度検出器で測定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。この試験法は、改良デュマ法とも呼ばれている。なお、この試験法の性能は備考 4 に示す。

##### (2) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) **燃焼法全窒素測定装置**： 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測定装置。

1) 燃焼法全窒素測定装置を作動<sup>(1)</sup>し、安定した指示値が得られるように調整する。

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

(3) **測定** 測定は、次のとおり行う。ただし、予め分析試料を用いて 4.1.1.a、4.1.1.c、4.1.1.d 又は 4.1.1.e に従って求めた窒素全量の測定値との差がないことを確認する。

a) **燃焼法全窒素測定装置の測定条件** 全窒素測定装置の測定条件は、以下を参考にして設定する。

燃焼温度： 870 °C 以上

b) **検量線の作成**

1) 燃焼法全窒素測定装置を作動<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>(2)</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窒素量と指示値との検量線を作成する。

c) **試料の測定**

1) 分析試料の一定量を 0.1 mg の桁まで燃焼用容器にはかりとる。

2) 分析試料の入った燃焼用容器を燃焼法全窒素測定装置に挿入し、指示値を読み取る。

3) 検量線から窒素量を求め、分析試料中の窒素全量を算出する。

**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測定装置の仕様及び操作方法による。

(2) 検量線用標準品： 使用する燃焼法全窒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 1.** 分析試料は、2.3.3 粉砕の(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。また、分析試料の採取量は表 1 のとおりである。なお、分析用試料中の窒素全量の推定量及び燃焼法全窒素測定装置の窒素全量の測定範囲を考慮して分析試料の採取量をきめる。

表1 分析試料採取量

肥料の種類	採取量 (g)
複合肥料及び指定配合肥料	0.02~0.5
有機質肥料、たい肥	0.05~0.5
汚泥肥料	0.05~0.5

**備考 2.** 化成肥料、指定配合肥料及び石灰窒素は、りん酸( $P_2O_5$ )、アルカリ金属(Na、K)、アルカリ土類金属(Ca、Mg)等の含有量が高く、充填剤の汚染や石英製部品等の損傷をまねく可能性がある。これらの影響を防ぐために、分析試料を完全に覆い隠すように酸化タングステン(元素測定用試薬又は熱処理を行った試薬)を添加するとよい。

**備考 3.** 複合肥料、指定配合肥料等有機化合物の含有量が少なく燃焼効率の低い試料を測定する場合は、検量線用標準品と同等の炭素量となるようスクロースを分析試料に添加するとよい。なお、使用するスクロースは分析試料の窒素全量の測定値に影響しない窒素含有量であることを予め確認すること。

**備考 4.** 真度の評価のため、汚泥肥料、有機質肥料等及び無機質肥料等を用いて燃焼法の測定値及びケルダール法の測定値を比較した結果を表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3に示す。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表4に示す。

なお、この試験法の定量下限は液状家庭園芸用肥料で0.01%(質量分率)程度、その他の肥料で0.05%(質量分率)程度である。

表2 方法間の比較試験成績の解析結果

測定値の記号		試料		$y_i \sim y_k$ の 範囲	回帰係数		相関 係数
ケルダール 法 <sup>1)</sup>	燃焼法 <sup>2)</sup>	種類	試料数		$(y = a + bx)$		
				(%) <sup>3)</sup>	a	b	r
$x_i$	$y_i$	汚泥肥料 <sup>4)</sup>	81	0.31~8.35	-0.006	1.018	0.999
$x_j$	$y_j$	有機質肥料等 <sup>5)</sup>	31	1.10~12.90	0.009	1.012	1.000
$x_k$	$y_k$	無機質肥料等 <sup>6)</sup>	36	0.60~46.35	0.000	1.004	1.000

1) 4.1.1.a ケルダール法

2) 4.1.1.b 燃焼法

3) 質量分率

4) 下水汚泥肥料、し尿汚泥肥料、工業汚泥肥料、焼成汚泥肥料、汚泥発酵肥料

5) 魚かす粉末、副産植物質肥料、たい肥、甲殻質肥料粉末、なたね油かす及びその粉末 ほか

6) 窒素質肥料、化成肥料、配合肥料、液状肥料 ほか

表3 窒素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 <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> (%)
化成肥料(硝酸性窒素含有)	11	9.32	0.07	0.8	0.25	2.7
化成肥料(尿素含有)	11	18.34	0.06	0.3	0.45	2.5
指定配合肥料(有機質肥料含有)	12	14.06	0.12	0.9	0.42	3.0
石灰窒素	8	19.96	0.07	0.4	0.17	0.8
魚かす粉末	10	8.34	0.04	0.4	0.10	1.3
蒸製毛粉	11	13.42	0.10	0.7	0.26	2.0
なたね油かす及びその粉末	11	6.21	0.07	1.1	0.25	4.0
汚泥発酵肥料A	13	6.20	0.02	0.3	0.09	1.4
汚泥発酵肥料B	12	2.36	0.01	0.6	0.04	1.8
し尿汚泥肥料	11	4.44	0.02	0.4	0.06	1.3
工業汚泥肥料	11	8.06	0.03	0.4	0.07	0.9
焼成汚泥肥料	13	0.80	0.02	2.8	0.03	4.3

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

表4 全国肥料品質保全協議会主催の窒素全量の手合わせ分析<sup>1)</sup>の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値( $M$ ) <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$NIQR$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{rob}$ <sup>5)</sup> (%)
2015	液状複合肥料	12	6.63	0.05	0.8

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値( $M$ )は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲( $NIQR$ )はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

$$\text{四分位範囲}(IQR) = \text{上四分位数} - \text{下四分位数}$$

$$NIQR = IQR \times 0.7413$$

5)  $RSD_{rob}$ は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$$

## 参考文献

- 相澤真理子, 杉村 靖, 高橋雄一, 大木 純, 福地幸夫, 白井裕治, 引地典雄: 燃焼法による汚泥肥料中の窒素全量測定 —燃焼法全窒素測定装置の適用—, 肥料研究報告, **1**, 12~17 (2008)
- 相澤真理子, 白井裕治: 燃焼法による汚泥肥料中の窒素全量測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, **1**, 18~24 (2008)
- 相澤真理子, 白井裕治: 燃焼法による有機質肥料中の窒素全量測定 —適用範囲拡大—, 肥料研究報告, **2**, 6~11 (2009)

- 4) 相澤真理子, 白井裕治: 燃烧法による無機質肥料中の窒素全量測定 -適用範囲拡大-, 肥料研究報告, 3, 1~10 (2010)
- 5) 相澤真理子, 関根優子, 白井裕治: 燃烧法による肥料中の窒素全量測定 -共同試験成績-, 肥料研究報告, 3, 11~18 (2010)
- 6) 内山一美, 前橋良夫: 役に立つ有機微量元素分析, p.99, みみずく舎, 東京(2008)

(4) **窒素全量試験法フローシート** 肥料中の窒素全量試験法のフローシートを次に示す。

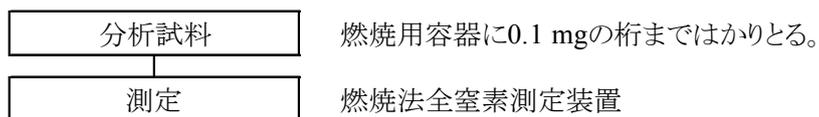
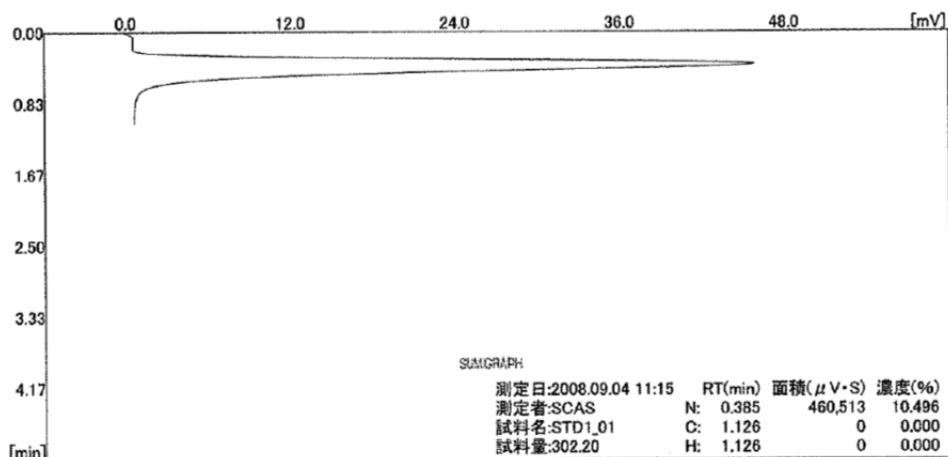
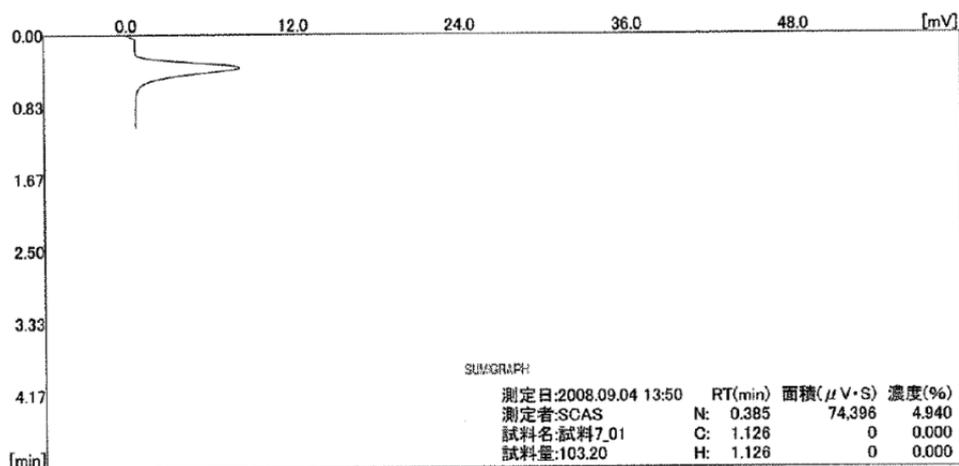


図 燃烧法による肥料中の窒素全量試験法フローシート

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)



2) 分析試料(汚泥肥料)

#### 参考図 窒素全量のクロマトグラム

燃焼法全窒素測定装置の測定条件

燃焼ガス: 高純度酸素, 純度 99.9999 % (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(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 200 秒, 計測時間 100 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

## 4.1.1.c デバルダ合金—ケルダール法

## (1) 概要

この試験法は硝酸性窒素(N-N)を含み、窒素全量を保証する肥料に適用する。

塩酸(1+1)及び塩化すず(Ⅱ)二水和物を分析試料に加え、更にデバルダ合金を加え、硝酸性窒素(N-N)を還元した後、硫酸(1+1)を加えてケルダール法で前処理して窒素全量(T-N)をアンモニウムイオンにし、水酸化ナトリウム溶液を加えて水蒸気蒸留する。分離したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを 0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。この試験法は肥料分析法(1992 年版)のデバルダ合金—硫酸法に対応する。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) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液<sup>(1)</sup>**: 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して4～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

**標定**: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5g 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 250 mL に移し入れ、標線まで水を加える<sup>(1)</sup>。この液一定量を三角フラスコ 200 mL～300 mLにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$$

$W_1$ : 採取したアミド硫酸の質量(g)

$A$ : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

$V_1$ : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

$V_2$ : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

$V_3$ : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

$C_1$ : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

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

- c) **0.25 mol/L 硫酸<sup>(1)(2)</sup>**: 硫酸約 14 mL をあらかじめ水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

**標定**: 0.25 mol/L 硫酸一定量<sup>(3)</sup>を三角フラスコ 200 mL～300 mLにとり、メチルレッド—メチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色<sup>(4)</sup>になるまで滴定する。次の式(1)によって 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量を算出する。又は、次の式(2)によって 0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

$$0.25 \text{ mol/L 硫酸 } 1 \text{ mL に相当する } 0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)} \\ = V_4/V_5 \quad \dots\dots (1)$$

$$0.25 \text{ mol/L 硫酸のファクター}(f_2) \\ = (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2) \quad \dots\dots (2)$$

$V_4$ : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

$V_5$ : 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

$C_1$ : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

$C_2$ : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

- d) **ほう酸溶液(40 g/L)**: JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- e) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- f) **塩化すず(Ⅱ)二水和物**: JIS K 8136 に規定する特級、水銀分析用又は同等の品質の試薬。
- g) **デバルダ合金**: JIS K 8653 に規定する窒素分析用又は同等の品質の試薬。
- h) **水酸化ナトリウム溶液(200 g/L~500 g/L)<sup>(1)</sup>**: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g~250 g を水に溶かして 500 mL とする。
- i) **プロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8842 に規定するプロモチモールブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。
- j) **メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- k) **メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8897 に規定するメチレンブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- l) **メチルレッド-メチレンブルー混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) 2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL) 1 容量を加える。
- m) **ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)**: JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- n) **メチルレッド-ブロムクレゾールグリーン混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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)の標準硫酸液 0.5 M(1/2 硫酸)溶液に対応する。

(3) 5 mL~10 mL

(4) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

(3) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) **水蒸気蒸留装置**

b) **分解フラスコ**: ケルダールフラスコ

c) **蒸留フラスコ**: 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

**備考 1.** (2) a) の 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

**備考 2.** (2) c) の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

#### (4) 試験操作

(4.1) **還元及びケルダール分解** 還元及び分解は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 0.5 g～1 g (N-N 50 mg 相当量以下) を 1 mg の桁まではかりとり、分解フラスコ 300 mL～500 mL に入れる<sup>(5)</sup>。
- b) 塩酸(1+1) 60 mL 及び塩化すず(Ⅱ)二水和物 2 g を加えて振り混ぜ、約 20 分間放置する。
- c) デバルダ合金 3.5 g を加え、ときどき振り混ぜながら約 40 分間放置する。
- d) 硫酸(1+1) 70 mL 及び必要に応じて沸騰石 1 個を加え弱火で加熱する<sup>(6)</sup>。
- e) 硫酸の白煙が発生し始めたら、徐々に加熱を強め、更に約 90 分間加熱する。
- f) 放冷後、水 100 mL～200 mL 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、更に振りまぜる<sup>(7)</sup>。
- g) 放冷後、標線まで水を加え、分解液とする。

**注(5)** 直接蒸留する場合は水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ 500 mL がよい。

(6) 泡の発生が強くなり過ぎるときは、いったん加熱を止める。

(7) 測定で試料溶液を全量使用する場合は、定容する必要はない。

(4.2) **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

- a) 0.25 mol/L 硫酸の一定量<sup>(8)</sup>を受器<sup>(9)</sup>にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液(40 g/L)の一定量<sup>(8)</sup>を受器<sup>(9)</sup>にとり、メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。
- b) 分解液の一定量を蒸留フラスコ 300 mL にとり、水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)適量<sup>(10)</sup>を加え、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に連結する。
- c) 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min～7 mL/min で蒸留を行う。
- d) 120 mL～160 mL が留出したら蒸留を止める。
- e) 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

**注(8)** 5 mL～20 mL

(9) 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液(40 g/L)に浸せる三角フラスコ 200 mL～300 mL 又はビーカー 200 mL～300 mL を用いる。

(10) 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。青色が生ずる。

(4.3) **測定** 測定は、次のとおり行う。

(4.3.1) (4.2) で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

- a) 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色<sup>(4)</sup>になるまで滴定する。

b) 次の式によって分析試料中の窒素全量(T-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素全量(T-N) (\% (質量分率))} \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (14.007/W_2) \times (100/1000) \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (1.4007/W_2) \end{aligned}$$

$B$ : 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

$V_6$ : (4.2) a)において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

$V_7$ : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

$C_1$ : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

$f_1$ : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

$V_8$ : (4.1) g)における分解液の定容量(mL)

$V_9$ : (4.2) b)において蒸留に供した分解液の分取量(mL)

$W_2$ : 分析試料の質量(g)

(4.3.2) (4.2)でほう酸溶液(40 g/L)を用いた場合

a) 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色<sup>(11)</sup>になるまで滴定する。

b) 次の式によって分析試料中の窒素全量(T-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素全量(T-N) (\% (質量分率))} \\ & = V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (14.007/W_3) \times (100/1000) \\ & = V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (2.8014/W_3) \end{aligned}$$

$V_{10}$ : 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

$C_2$ : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

$f_2$ : 0.25 mol/L 硫酸のファクター

$V_{11}$ : (4.1) g)における分解液の定容量(mL)

$V_{12}$ : (4.2) b)において蒸留に供した分解液の分取量(mL)

$W_3$ : 分析試料の質量(g)

**注(11)** 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

**備考 3.** 自動滴定装置を用いて(2) a) 標定、(2) c) 標定及び(4.3)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

**備考 4.** 全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 1 に示す。

表1 全国肥料品質保全協議会主催の窒素全量の手合わせ分析<sup>1)</sup>の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値( $M$ ) <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$NIQR$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{rob}$ <sup>5)</sup> (%)
2015	液状複合肥料	65	6.45	0.18	2.8

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値( $M$ )は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲( $NIQR$ )はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

四分位範囲( $IQR$ ) = 上四分位数 - 下四分位数

$NIQR = IQR \times 0.7413$

5)  $RSD_{rob}$ は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

### 参考文献

- 1) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法, p.31~33, 養賢堂, 東京 (1988)

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

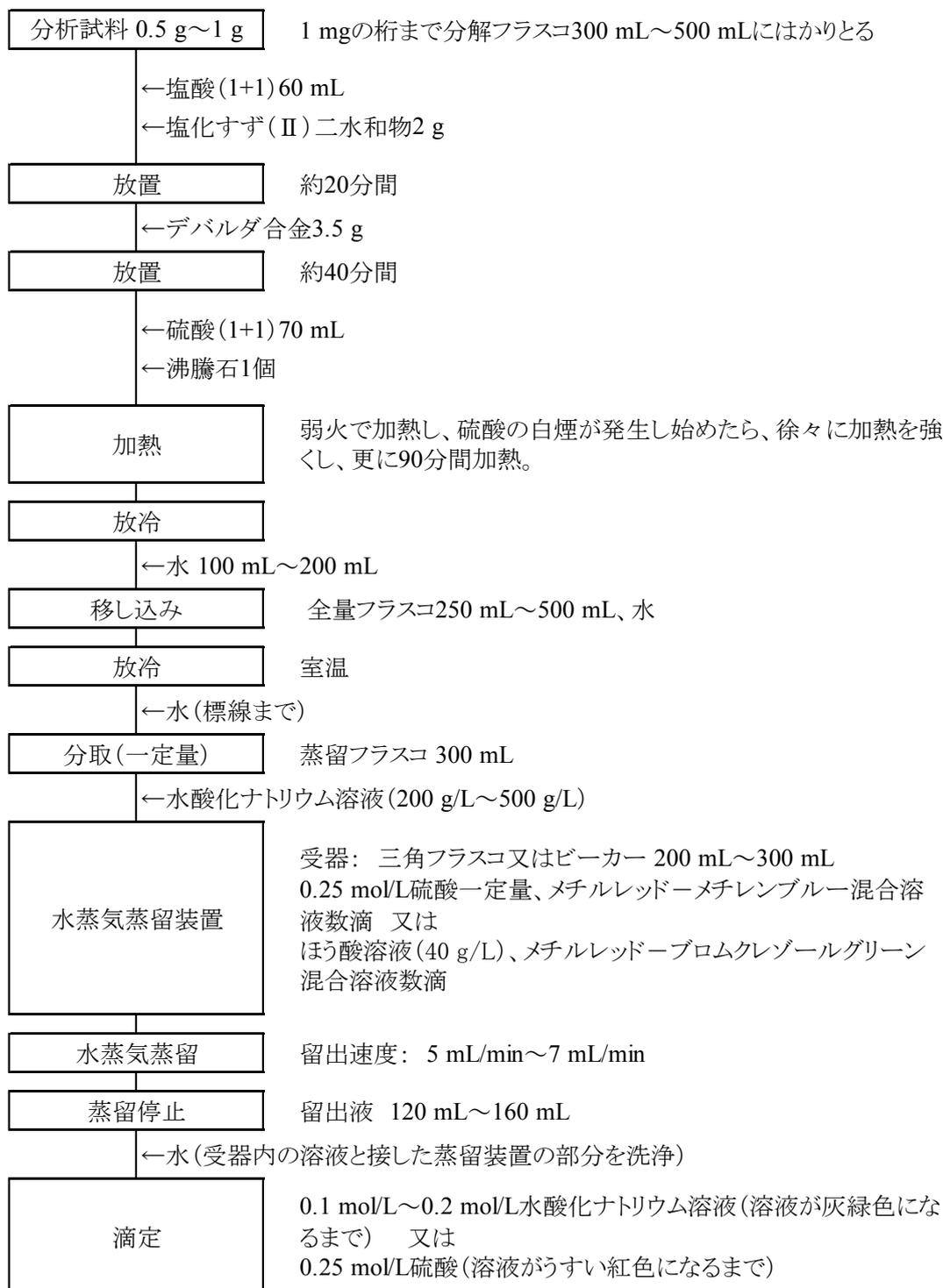


図 肥料中の窒素全量試験法フローシート(一例)

## 4.1.1.d 還元鉄－ケルダール法

## (1) 概要

この試験法は硝酸性窒素(N-N)を含み、窒素全量を保証する肥料に適用する。

水、還元鉄及び硫酸(1+1)を分析試料に加え、硝酸性窒素(N-N)を還元し、低温で加熱した後、硫酸を加えてケルダール法で前処理して全窒素(T-N)をアンモニウムイオンにし、水酸化ナトリウム液を加えて水蒸気蒸留する。分離したアンモニアを0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中の窒素全量(T-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、分析試料中の全窒素(T-N)を求める。この試験法は、肥料分析法(1992年版)の還元鉄－硫酸法に対応する。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) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液<sup>(1)</sup>**: 水約30 mLをポリエチレン瓶にとり、冷却しながらJIS K 8576に規定する水酸化ナトリウム約35 gを少量ずつ加えて溶かし、密栓して4～5日間放置する。その上澄み液5.5 mL～11 mLを共栓保存容器にとり、水1000 mLを加える。

**標定**: JIS K 8005に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に2 kPa以下で約48時間放置して乾燥した後、約2.5 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250 mLに移し入れ、標線まで水を加える<sup>(1)</sup>。この液一定量を三角フラスコ200 mL～300 mLにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$$

$W_1$ : 採取したアミド硫酸の質量(g)

$A$ : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

$V_1$ : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

$V_2$ : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

$V_3$ : 滴定に要した0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

$C_1$ : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

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

c) **0.25 mol/L 硫酸<sup>(1)(2)</sup>**: 硫酸約14 mLをあらかじめ水100 mLを入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で1000 mLとする。

**標定**: 0.25 mol/L 硫酸一定量<sup>(3)</sup>を三角フラスコ200 mL～300 mLにとり、メチルレッド－メチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色<sup>(4)</sup>になるまで滴定する。次の式(1)によって0.25 mol/L 硫酸1 mLに相当する0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量を算出する。又は、次の式(2)によって0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

$$0.25 \text{ mol/L 硫酸 } 1 \text{ mL に相当する } 0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)}$$

$$= V_4/V_5 \quad \dots\dots (1)$$

$$0.25 \text{ mol/L 硫酸のファクター}(f_2) \\ = (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2) \quad \dots\dots (2)$$

$V_4$ : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

$V_5$ : 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

$C_1$ : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

$C_2$ : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

- d) **ほう酸溶液(40 g/L)**: JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- e) **還元鉄**: 窒素含有量 0.005 % (質量分率) 以下のもの。
- f) **分解促進剤<sup>(5)</sup>**: 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<sup>(6)</sup>を 9 対 1 の割合で混合する。
- g) **水酸化ナトリウム溶液(200 g/L~500 g/L)<sup>(1)</sup>**: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g~250 g を水に溶かして 500 mL とする。
- h) **プロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8842 に規定するプロモチモールブルー 0.1 g を JIS K 8842 に規定するエタノール(95) 20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。
- i) **メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- j) **メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8897 に規定するメチレンブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- k) **メチルレッド-メチレンブルー混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) 2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL) 1 容量を加える。
- l) **ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)**: JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- m) **メチルレッド-ブロムクレゾールグリーン混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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)の標準硫酸液 0.5 M(1/2 硫酸)溶液に対応する。

(3) 5 mL~10 mL

(4) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

(5) 錠剤が市販されている。

(6) 必要に応じて粉末にする。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

a) **水蒸気蒸留装置**

b) **分解フラスコ**: ケルダールフラスコ

c) **蒸留フラスコ**: 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

**備考 1.** (2) a) の 0.1 mol/L ~ 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

**備考 2.** (2) c) の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

#### (4) 試験操作

(4.1) **還元及びケルダール分解** 還元及び分解は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 0.5 g ~ 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、分解フラスコ 300 mL ~ 500 mL に入れる。
- b) 水 30 mL を加え、よく混合する。
- c) 還元鉄 5 g 及び硫酸 (1+1) 30 mL を加え、直ちに長脚漏斗を分解フラスコに挿入し、流水下で容器の外部を冷やしながらかき混ぜる<sup>(7)</sup>。
- d) 約 5 分間放置し<sup>(8)</sup>、弱火で約 15 分間煮沸する。
- e) 放冷後、分解促進剤 5 g ~ 10 g、硫酸 30 mL 及び必要に応じて沸騰石 1 個を加え、水分が蒸発し、硫酸の白煙を発生するまで徐々に加熱する<sup>(9)</sup>。
- f) 完全に分解するまで強熱する<sup>(10)</sup>。
- g) 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、更に振り混ぜる。
- h) 放冷後、標線まで水を加え、分解液とする。

**注(7)** 急激に反応させると発熱し、未反応の硝酸が揮散あるいは分解して窒素酸化物になるなどにより損失が生じやすい。慎重に手際よく操作すること。

(8) 激しい反応が収まるまで。

(9) 泡の発生が強くなりすぎるときは、いったん加熱を止める。

(10) 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。

(4.2) **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

- a) 0.25 mol/L 硫酸の一定量<sup>(11)</sup>を受器<sup>(12)</sup>にとり、メチルレッド-メチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液 (40 g/L) の一定量<sup>(11)</sup>を受器<sup>(12)</sup>にとり、メチルレッド-ブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。
- b) 分解液の一定量を蒸留フラスコ 300 mL にとり、水酸化ナトリウム溶液 (200 g/L ~ 500 g/L) 適量<sup>(13)</sup>を加え、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に連結する。
- c) 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min ~ 7 mL/min で蒸留を行う。
- d) 120 mL ~ 160 mL が留出したら蒸留を止める。
- e) 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

**注(11)** 5 mL ~ 20 mL

(12) 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液 (40 g/L) に浸せる三角フラスコ 200 mL ~ 300 mL 又はビーカー 200 mL ~ 300 mL を用いる。

(13) 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。青色又は赤褐色が生ずる。

(4.3) 測定 測定は、次のとおり行う。

(4.3.1) (4.2)で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

- a) 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色<sup>(4)</sup>になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中の窒素全量(T-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素全量(T-N) (\% (質量分率))} \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (14.007/W_2) \times (100/1000) \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (V_8/V_9) \times (1.4007/W_2) \end{aligned}$$

$B$ : 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

$V_6$ : (4.2) a)において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

$V_7$ : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

$C_1$ : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

$f_1$ : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

$V_8$ : (4.1) e)における分解液の定容量(mL)

$V_9$ : (4.2) b)において蒸留に供した分解液の分取量(mL)

$W_2$ : 分析試料の質量(g)

(4.3.2) (4.2)でほう酸溶液(40 g/L)を用いた場合

- a) 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色<sup>(14)</sup>になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中の窒素全量(T-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素全量(T-N) (\% (質量分率))} \\ & = V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (14.007/W_3) \times (100/1000) \\ & = V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (2.8014/W_3) \end{aligned}$$

$V_{10}$ : 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

$C_2$ : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

$f_2$ : 0.25 mol/L 硫酸のファクター

$V_{11}$ : (4.1) e)における分解液の定容量(mL)

$V_{12}$ : (4.2) b)において蒸留に供した分解液の分取量(mL)

$W_3$ : 分析試料の質量(g)

注(14) 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

**備考 3.** 自動滴定装置を用いて(2) a) 標定、(2) c) 標定及び(4.3)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

**備考 4.** 全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績

について、ロバスト法を用いて解析した結果を表1に示す。

表1 全国肥料品質保全協議会主催の窒素全量の手合わせ分析<sup>1)</sup>の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値( $M$ ) <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$NIQR$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{rob}$ <sup>5)</sup> (%)
2015	液状複合肥料	24	6.62	0.13	2.0

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値( $M$ )は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲( $NIQR$ )はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

$$\text{四分位範囲}(IQR) = \text{上四分位数} - \text{下四分位数}$$

$$NIQR = IQR \times 0.7413$$

5)  $RSD_{rob}$ は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$$

## 参考文献

- 1) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法, p.33~34, 養賢堂, 東京 (1988)

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

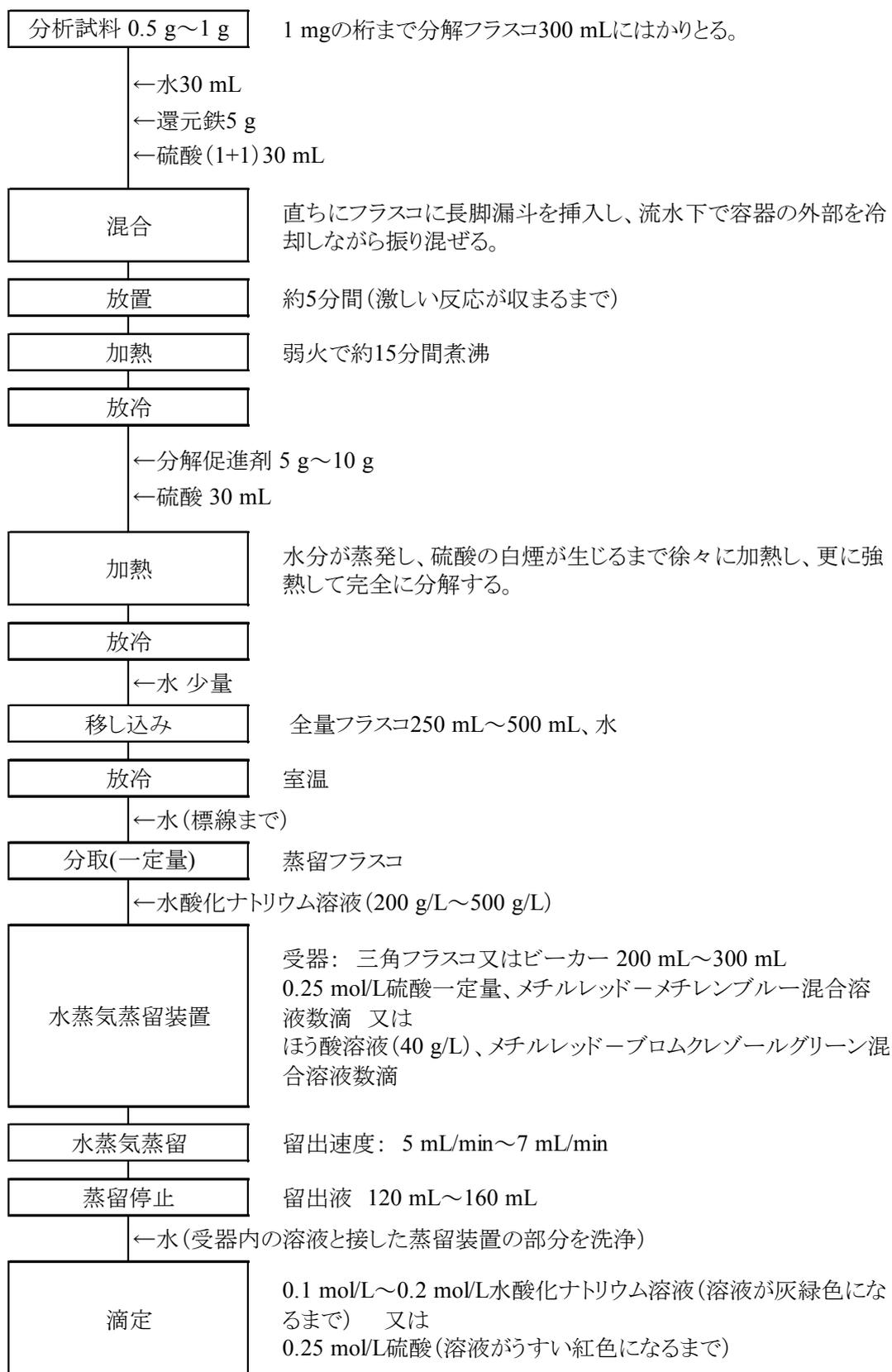


図 肥料中の窒素全量試験法フローシート(一例)

**4.1.1.e アンモニア性窒素及び硝酸性窒素よりの算出****(1) 概要**

アンモニア性窒素(A-N)及び硝酸性窒素(N-N)を含有し、窒素全量(T-N)を保証する肥料を含有しない肥料に適用することができる。

**4.1.2** で求めたアンモニア性窒素(A-N)を **4.1.3** で求めた硝酸性窒素(N-N)に加えて窒素全量(T-N)を算出する。

**(2) 窒素全量の計算**

- a) 次の式によって分析用試料中の窒素全量(T-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析用試料中の窒素全量(T-N) (\% (質量分率))} \\ & = (A-N) + (N-N) \end{aligned}$$

A-N: **4.1.2** で求めた分析試料中のアンモニア性窒素(% (質量分率))<sup>(1)</sup>

N-N: **4.1.3** で求めた分析試料中の硝酸性窒素(% (質量分率))<sup>(1)</sup>

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

## 4.1.2 アンモニア性窒素

### 4.1.2.a 蒸留法

#### (1) 概要

この試験法はアンモニウム塩を含む肥料に適用する。ただし、加熱により分解する石灰窒素等の化合物を含む肥料には適用できない場合がある。

分析試料に水を加え、更に酸化マグネシウム又は水酸化ナトリウム溶液を加えて溶液をアルカリ性にして水蒸気蒸留する。分離したアンモニアを 0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを 0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)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) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液<sup>(1)</sup>**: 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

**標定**: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5g 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 250 mL に移し入れ、標線まで水を加える<sup>(1)</sup>。この液一定量を三角フラスコ 200 mL～300 mLにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$$

$W_1$ : 採取したアミド硫酸の質量(g)

$A$ : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

$V_1$ : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

$V_2$ : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

$V_3$ : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

$C_1$ : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

- b) **酸化マグネシウム**: JIS K 8432 に規定する特級又は同等の品質の試薬。  
 c) **硫酸**: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。  
 d) **0.25 mol/L 硫酸<sup>(1)(2)</sup>**: 硫酸約 14 mL をあらかじめ水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

**標定**: 0.25 mol/L 硫酸一定量<sup>(3)</sup>を三角フラスコ 200 mL～300 mLにとり、メチルレッド～メチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色<sup>(4)</sup>になるまで滴定する。次の式(1)によって 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量を算出する。又は、次の式(2)によって 0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

$$0.25 \text{ mol/L 硫酸 } 1 \text{ mL に相当する } 0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)} \\ = V_4/V_5 \quad \dots\dots (1)$$

$$0.25 \text{ mol/L 硫酸のファクター}(f_2) \\ = (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2) \quad \dots\dots (2)$$

$V_4$ : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

$V_5$ : 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

$C_1$ : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

$C_2$ : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

- e) **ほう酸溶液(40 g/L)**: JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- f) **水酸化ナトリウム溶液(200 g/L~500 g/L)<sup>(1)</sup>**: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g~250 g を水に溶かして 500 mL とする。
- g) **プロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8842 に規定するプロモチモールブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。
- h) **メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- i) **メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8897 に規定するメチレンブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- j) **メチルレッド-メチレンブルー混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) 2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL) 1 容量を加える。
- k) **ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)**: JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- l) **メチルレッド-ブロムクレゾールグリーン混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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)の標準硫酸液 0.5 M(1/2 硫酸)溶液に対応する。

(3) 5 mL~10 mL

(4) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

**備考 1.** (2)a)の 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

**備考 2.** (2)d)の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(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) **水蒸気蒸留装置**

c) **蒸留フラスコ**: 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

#### (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。

- a) 分析試料0.25 g～2 g<sup>(5)</sup> (Nとして20 mg～100 mg相当量)を1 mgの桁まではかりとり、蒸留フラスコ300 mL～500 mLに入れる。
- b) 水約25 mLを加え、試料溶液とする。

**注(5)** 家庭園芸用肥料などで窒素含有量が低い場合は、分析試料の採取量を5 gとする。

**備考 3.** 尿酸アンモニウム、腐植酸アンモニア、硝酸性窒素等を含む場合又はりん酸塩、アンモニウム及びマグネシウムが同一肥料に混在する肥料以外の場合は、4.2.4.aの(4.1.1)a)～c)又は4.2.4.aの(4.1.2)a)～c)の操作を実施し、懸濁液の一定量(Nとして20 mg～100 mg相当量)を蒸留フラスコ300 mL～500 mLにとり、試料溶液とすることができる。

(4.2) **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

- a) 0.25 mol/L 硫酸の一定量<sup>(6)</sup>を受器<sup>(7)</sup>にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液(40 g/L)の一定量<sup>(6)</sup>を受器<sup>(7)</sup>にとり、メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。
- b) 試料溶液の入った蒸留フラスコに酸化マグネシウム2 g以上<sup>(8)</sup>を加え<sup>(9)</sup>、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に連結する。
- c) 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度5 mL/min～7 mL/minで蒸留を行う。
- d) 120 mL～160 mLが留出したら蒸留を止める。
- e) 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

**注(6)** 5 mL～20 mL

(7) 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液(40 g/L)に浸せる三角フラスコ200 mL～300 mL又はビーカー200 mL～300 mLを用いる。

(8) 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。

(9) 必要に応じて、少量のシリコーン油を加える。

**備考 4.** 試料中に有機物又は尿素を含まない場合は酸化マグネシウムの代わりに水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)適量<sup>(8)</sup>を加える。

(4.3) **測定** 測定は、次のとおり行う。

(4.3.1) (4.2)で0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

- a) 留出液を0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色<sup>(4)</sup>になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を算出する。

分析試料中のアンモニア性窒素(A-N) (%(質量分率))

$$= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (14.007/W_2) \times (100/1000)$$

$$= (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (1.4007/W_2)$$

$B$ : 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

$V_6$ : (4.2) a)において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

$V_7$ : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

$C_1$ : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

$f_1$ : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

$W_2$ : 分析試料の質量(g)

(4.3.2) (4.2)でほう酸溶液(40 g/L)を用いた場合

- a) 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色<sup>(10)</sup>になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を算出する。

分析試料中のアンモニア性窒素(A-N) (%(質量分率))

$$= V_8 \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (14.007/W_3) \times (100/1000)$$

$$= V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (2.8014/W_3)$$

$V_8$ : 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

$C_2$ : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

$f_2$ : 0.25 mol/L 硫酸のファクター

$W_3$ : 分析試料の質量(g)

**注(10)** 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

**備考 5.** 酸化マグネシウムを用いることにより、抽出液中に炭酸塩に由来する二酸化炭素のために終点が見にくい場合は、蒸留終了後抽出液を 1～2 分間煮沸し、冷却後滴定するとよい。

**備考 6.** 自動滴定装置を用いて(2) a) 標定、(2) d) 標定及び(4.3)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

**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、アンモニア性窒素(A-N)として 10 %(質量分率)～21 %(質量分率)及び 1 %(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.2 %～100.8 %及び 102.5 %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(蒸留法の報告値に限る)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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 2 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.1 %(質量分率)及び液状肥料で 0.01 %(質量分率)程

度である。

表1 肥料認証標準物質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>	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			$s_r$ <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-B-10	11	8.38	0.09	1.0	0.11	1.3	0.15	1.8
FAMIC-B-14	11	8.06	0.03	0.4	0.05	0.6	0.07	0.9

- |   |               |
|---|---------------|
| 1) 蒸留法を実施して解析に用いられた試験室数                   | 6) 中間標準偏差     |
| 2) 平均値 (試験室数( $p$ ) × 試験日数(2) × 併行試験数(3)) | 7) 中間相対標準偏差   |
| 3) 質量分率                                   | 8) 室間再現標準偏差   |
| 4) 併行標準偏差                                 | 9) 室間再現相対標準偏差 |
| 5) 併行相対標準偏差                               |               |

表2 全国肥料品質保全協議会主催のアンモニア性窒素の手合わせ分析<sup>1)</sup>の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値( $M$ ) <sup>2)</sup>	$NIQR$ <sup>4)</sup>	$RSD_{rob}$ <sup>5)</sup>
			(%) <sup>3)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%)
2007	有機入り化成肥料	143	6.20	0.09	1.4
2008	高度化成肥料	147	12.56	0.16	1.2
2009	普通化成肥料	138	5.56	0.07	1.3
2011	高度化成肥料	130	13.50	0.17	1.3
2012	液状複合肥料	120	2.41	0.04	1.8
2013	高度化成肥料	130	9.92	0.75	7.5
2014	有機入り化成肥料	114	7.99	0.11	1.4
2015	液状複合肥料	25	2.32	0.09	3.8

- 1) 技能試験、外部精度管理試験
- 2) 中央値( $M$ )は正規分布において平均値と一致する。
- 3) 質量分率
- 4) 標準化された四分位範囲( $NIQR$ )はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。  
四分位範囲( $IQR$ ) = 上四分位数 - 下四分位数  
 $NIQR = IQR \times 0.7413$
- 5)  $RSD_{rob}$ は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。  
 $RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

## 参考文献

- 1) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法, p.36~37, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 加藤公栄, 千田正樹, 渡部絵里菜: アンモニア窒素試験法の性能調査 -蒸留法-, 肥料研究報告, 6, 130~138 (2013)

(5) アンモニア性窒素試験法フローシート 肥料中のアンモニア性窒素試験法のフローシートを次に示す。

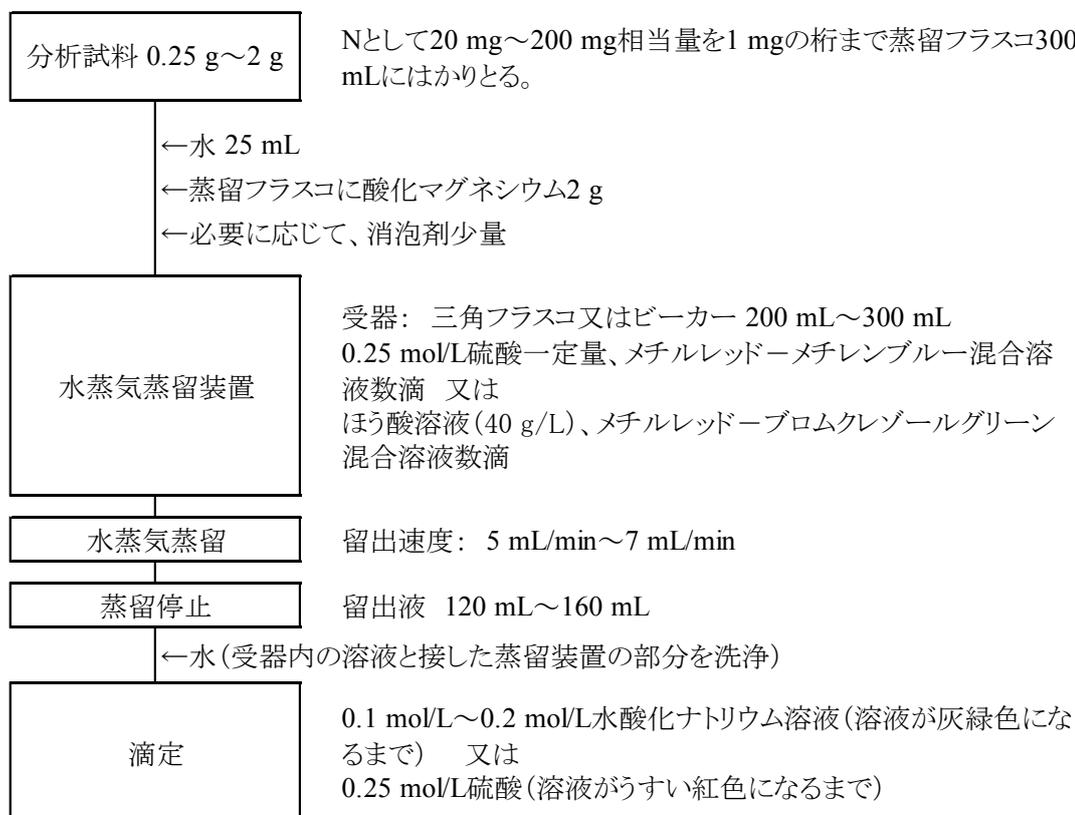


図 肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート(一例)

## 4.1.2.b ホルムアルデヒド法

## (1) 概要

この試験法は動植物試料を多量に含まない肥料に適用する。

分析試料に水又は塩酸(1+20)を加え、アンモニウムイオンを抽出した後、塩化アルミニウム液を加え、水酸化カリウム溶液を滴下して、りん酸及び過剰のアルミニウムを沈殿させ試料溶液とする。この試料溶液を微酸性に調整し、ホルムアルデヒド溶液を加え、アンモニウムイオンを 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で錯滴定し、分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)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) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液<sup>(1)</sup>**: 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して 4～5 日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

**標定**: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデンケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5g 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 250 mL に移し入れ、標線まで水を加える<sup>(1)</sup>。この液一定量を三角フラスコ 200 mL～300 mL ととり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C)$$

$W_1$ : 採取したアミド硫酸の質量(g)

$A$ : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

$V_1$ : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

$V_2$ : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

$V_3$ : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

$C$ : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

- b) **塩化カリウム溶液(1 mol/L)<sup>(1)</sup>**: JIS K 8121 に規定する塩化カリウム 75 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- c) **塩化アルミニウム溶液(1 mol/L)<sup>(1)</sup>**: JIS K 8114 に規定する塩化アルミニウム(Ⅲ)・六水和物 240 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- d) **水酸化カリウム溶液(170 g/L)<sup>(1)</sup>**: 水酸化カリウム 170 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- e) **ホルムアルデヒド溶液**: JIS K 8872 に規定する 36%(質量分率)～38%(質量分率)ホルムアルデヒド液 1 容量に対し、水 1 容量を加える。
- f) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- g) **プロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8842 に規定するプロモチモールブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。
- h) **メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタ

ノール(95) 100 mL に溶かす。

- i) **チモールブルー溶液(1 g/100 mL)**: チモールブルー(ナトリウム塩) 1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 20 mL 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。

**備考 1.** (2)a) の 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

**備考 2.** チモールブルーはナトリウム塩であれば溶ける。JIS K 8643 に規定するチモールブルーは、エタノールにやや溶けにくく、水に溶けにくいので、チモールブルー 0.1 g につき水酸化ナトリウム溶液(0.1 mol/L) 2.15 mL 程度を加えて中和してから、(2)i)と同様に操作してチモールブルー溶液(1 g/100 mL)を調製する。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

- a) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 500 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。

(4) **試験操作**

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

(4.1.1) **アンモニウム塩類の場合**

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

**備考 3.** (4.1.1)の操作は、4.2.4.a)の(4.1.1)と同様の操作である。

(4.1.2) **複合肥料の場合**

- 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。
- 塩酸(1+20)約 300 mL を加え、30~40 回転/分で約 30 分間振り混ぜる。
- この溶液に塩化アルミニウム溶液(1 mol/L)を加え<sup>(2)</sup>、指示薬としてメチルレッド溶液 1~2 滴加え直ちにフラスコを振り混ぜながら淡黄色になるまで水酸化カリウム溶液(170 g/L)を加える<sup>(3)</sup>。
- 標線まで水を加える。
- ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

**注(2)** 試料溶液中の P として 0.04 g 又は P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> として 0.1 g につき、塩化アルミニウム溶液 3 mL の割合で加える。

(3) リン酸を分離するために水酸化アルミニウム、リン酸アルミニウムの沈殿を作る。

**備考 4.** (4.1.1)a) 及び(4.1.2)a)の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

**備考 5.** リン酸塩、アンモニウム及びマグネシウムを同時に含有する肥料以外の場合は(4.1.2)b)の操作で塩酸(1+20)約300 mLに変えて塩化カリウム溶液(1 mol/L)約400 mLを用いることができる。

**備考 6.** ベントナイトを含む複合肥料は、(4.1.2)b)の操作で**備考 5.**に従って塩化カリウム溶液(1 mol/L)約400 mLを用いて振り混ぜた後、ろ紙3種でろ過し、50 mL～100 mLを全量フラスコ250 mLにとり、(4.1.2)c)～e)を行う。

(4.2) **測定** 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(A-Nとして50 mg相当量まで)を三角フラスコ300 mL<sup>(4)</sup>にとる。
- b) 水を加え、液量を約100 mLとする。
- c) メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)1～2滴を加え、溶液の色が淡桃色になるまで塩酸(1+200)を加える。
- d) ホルムアルデヒド溶液10 mLを加える。
- e) チモールブルー溶液(1 g/100 mL)を1～2滴加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が青色<sup>(5)</sup>になるまで滴定する。
- f) 空試験として、別の三角フラスコ300 mLに水を100 mLを入れ、c)～e)の操作を実施する。
- g) 次の式によって分析試料中のアンモニア性窒素(A-N)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中のアンモニア性窒素(A-N) (\% (質量分率))} \\ & = (V_S - V_B) \times C \times f \times (V_1/V_2) \times (14.007/W_2) \times (100/1000) \\ & = (V_S - V_B) \times C \times f \times (V_1/V_2) \times (1.4007/W_2) \end{aligned}$$

$V_S$ : (4.2)e)において滴定に要した0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

$V_B$ : (4.2)f)において空試験の滴定に要した0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

$C$ : 0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

$f$ : 0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液のファクター

$V_1$ : (4.1.1)c)又は(4.1.2)d)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)

$W_2$ : 分析試料の質量(g)

**注(4)** 分取量は100 mLまでとする。

(5) 緑色が消失して青色になった時を終点とする。この指示薬の変色は蛍光灯下で見やすい。

**備考 7.** 自動滴定装置を用いて(2)a) **標定**及び(4.2)e)～f)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

**備考 8.** 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、アンモニア性窒素(A-N)として10%(質量分率)～21%(質量分率)及び1%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ100.4%～101.0%及び100.1%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(ホルムアルデヒド法の報告値に限る)について3段階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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表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0.02%(質量分率)程度である。

表1 肥料認証標準物質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>	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			$s_r$ <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-A-10	10	10.66	0.07	0.7	0.09	0.8	0.16	1.5
FAMIC-A-13	9	10.36	0.06	0.5	0.08	0.8	0.21	2.0

1) ホルムアルデヒド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

表2 全国肥料品質保全協議会主催のアンモニア性窒素の手合わせ分析<sup>1)</sup>の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値( $M$ ) <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$NIQR$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{rob}$ <sup>5)</sup> (%)
2006	高度化成肥料	150	14.60	0.10	0.9
2010	高度化成肥料	107	11.51	0.17	1.5
2015	液状複合肥料	74	2.33	0.07	3.2

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値( $M$ )は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲( $NIQR$ )はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

$$\text{四分位範囲}(IQR) = \text{上四分位数} - \text{下四分位数}$$

$$NIQR = IQR \times 0.7413$$

5)  $RSD_{rob}$ は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$$

## 参考文献

- 1) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法, p.39~42, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 加藤公栄, 千田正樹, 渡部絵里菜: アンモニア性窒素試験法の性能調査 —ホルムアルデヒド法—, 肥料研究報告, 3, 139~147 (2013)

(5) アンモニア性窒素試験法フローシート 肥料中のアンモニア性窒素試験法のフローシートを次に示す。

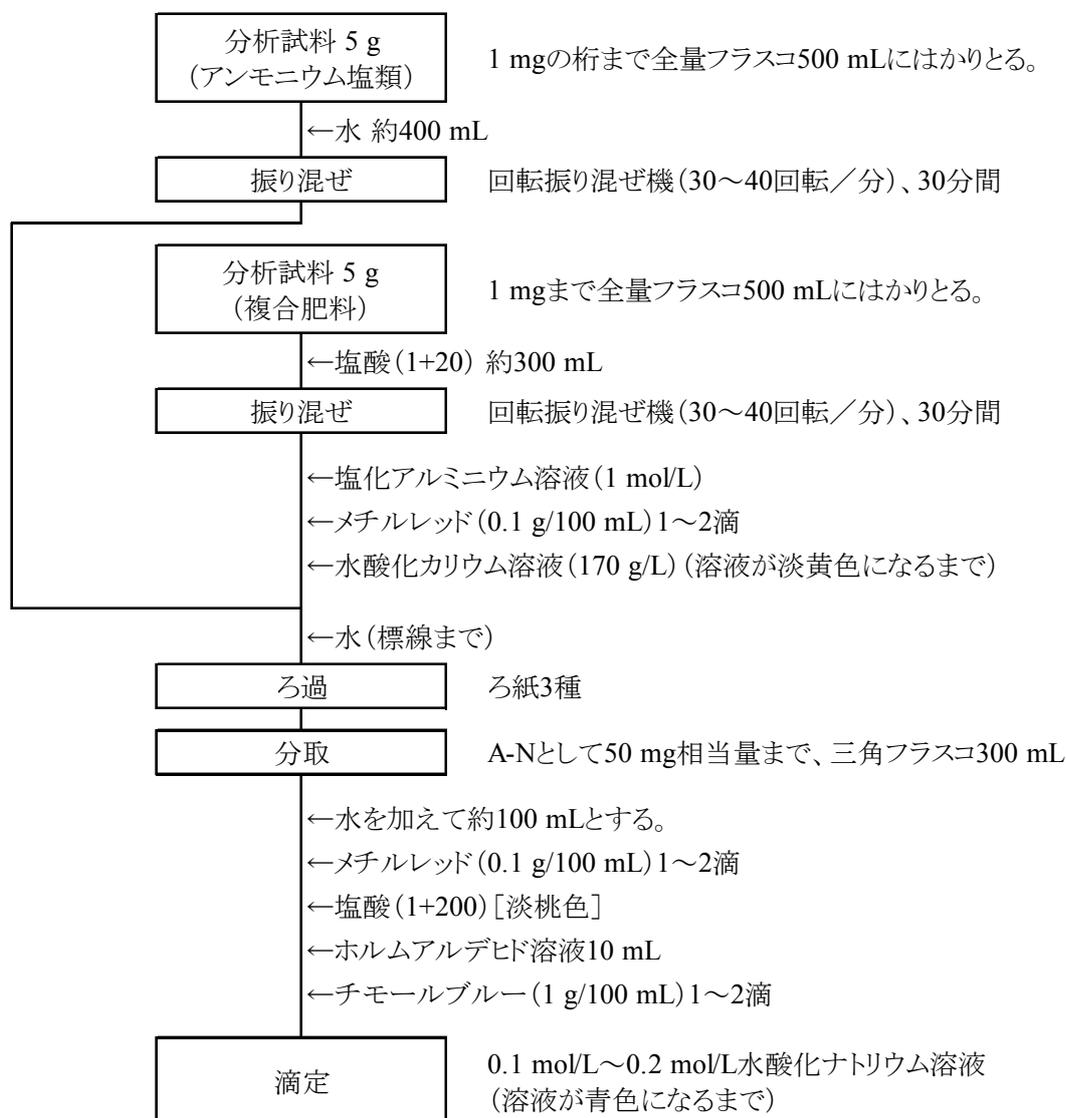


図 肥料中のアンモニア性窒素試験法フローシート(一例)

## 4.1.3 硝酸性窒素

## 4.1.3.a デバルダ合金－蒸留法

## (1) 概要

この試験法は硝酸塩を含む肥料に適用する。ただし、加熱によって分解し、アンモニアを遊離する尿素、石灰窒素及び有機物を含む肥料は除く。

水を分析試料に加えてアンモニア性窒素(A-N)及び硝酸性窒素(N-N)を溶かし、デバルダ合金及び水酸化ナトリウム溶液を加えて水蒸気蒸留する。その際に硝酸性窒素(N-N)はアンモニアに還元される。分離したアンモニアを0.25 mol/L 硫酸で捕集し、余剰の硫酸を0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中の窒素含量(N-N+A-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを0.25 mol/L 硫酸で(中和)滴定し、分析試料中の窒素含量(N-N+A-N)を求める。別途 4.1.2 により測定したアンモニア性窒素(A-N)を差し引き、硝酸性窒素(N-N)を算出する。この試験法は、肥料分析法(1992年版)のデバルダ合金法に対応する。なお、この試験法の性能は備考5に示す。

## (2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液<sup>(1)</sup>**: 水約 30 mL をポリエチレン瓶にとり、冷却しながら JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム約 35 g を少量ずつ加えて溶かし、密栓して4～5日間放置する。その上澄み液 5.5 mL～11 mL を共栓保存容器にとり、水 1000 mL を加える。

**標定**: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に 2 kPa 以下で約 48 時間放置して乾燥した後、約 2.5g 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 250 mL に移し入れ、標線まで水を加える<sup>(1)</sup>。この液一定量を三角フラスコ 200 mL～300 mLにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$$

$W_1$ : 採取したアミド硫酸の質量(g)

$A$ : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

$V_1$ : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

$V_2$ : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

$V_3$ : 滴定に要した 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

$C_1$ : 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

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

- c) **0.25 mol/L 硫酸<sup>(1)(2)</sup>**: 硫酸約 14 mL をあらかじめ水 100 mL を入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で 1000 mL とする。

**標定**: 0.25 mol/L 硫酸一定量<sup>(3)</sup>を三角フラスコ 200 mL～300 mLにとり、メチルレッド－メチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色<sup>(4)</sup>になるまで滴定する。次の式(1)によって 0.25 mol/L 硫酸 1mL に相当する 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量を

算出する。又は、次の式(2)によって 0.25 mol/L 硫酸のファクターを算出する。

$$\begin{aligned} &0.25 \text{ mol/L 硫酸 } 1 \text{ mL に相当する } 0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(B)} \\ &= V_4/V_5 \quad \dots\dots (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &0.25 \text{ mol/L 硫酸のファクター}(f_2) \\ &= (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2) \quad \dots\dots (2) \end{aligned}$$

$V_4$ : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

$V_5$ : 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

$C_1$ : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

$C_2$ : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

- d) **ほう酸溶液(40 g/L)**: JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- e) **水酸化ナトリウム溶液(200 g/L~500 g/L)<sup>(1)</sup>**: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g~250 g を水に溶かして 500 mL とする。
- f) **デバルダ合金**: JIS K 8653 に規定する窒素分析用又は同等の品質の試薬。
- g) **プロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8842 に規定するプロモチモールブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。
- h) **メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。
- i) **メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8897 に規定するメチレンブルー0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。
- j) **メチルレッド-メチレンブルー混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)1 容量を加える。
- k) **ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)**: JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95)100 mL に溶かす。
- l) **メチルレッド-ブロムクレゾールグリーン混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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)の標準硫酸液 0.5 M(1/2 硫酸)溶液に対応する。

(3) 5 mL~10 mL

(4) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

**備考 1.** (2)a)の 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

**備考 2.** (2)c)の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(3) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

## a) 水蒸気蒸留装置

b) 蒸留フラスコ: 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

## (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。

- a) 分析試料 0.25 g～1 g<sup>(5)</sup> (Nとして 20 mg～100 mg 相当量) を 1 mg の桁まではかりとり、蒸留フラスコ 300 mL～500 mL に入れる。
- b) 水約 25 mL を加え、試料溶液とする。

**注(5)** 単塩肥料などで窒素含有量が高い場合は、**備考 3.**の操作を実施する。

**備考 3.** 窒素含有量が高い硝酸塩肥料等の場合は、分析試料 2 g～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、水を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。懸濁液の一定量(Nとして 20 mg～100 mg 相当量)を蒸留フラスコ 300 mL～500 mL に入れる。

(4.2) 蒸留 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

- a) 0.25 mol/L 硫酸の一定量<sup>(6)</sup>を受器<sup>(7)</sup>にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液(40 g/L)の一定量<sup>(6)</sup>を受器<sup>(7)</sup>にとり、メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。
- b) 試料溶液の入った蒸留フラスコにデバルダ合金 3 g 以上及び水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)適量<sup>(8)(9)</sup>を加え<sup>(10)</sup>、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に連結する。
- c) 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min～7 mL/min で蒸留を行う。
- d) 120 mL～160 mL が留出したら蒸留を止める。
- e) 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

**注(6)** 5 mL～20 mL

- (7) 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液(40 g/L)に浸せる三角フラスコ 200 mL～300 mL 又はビーカー 200 mL～300 mL を用いる。
- (8) 急激に反応させると発泡が激しくなり、蒸留フラスコから溶液があふれるので、徐々にアルカリ液を添加し、緩やかに混合する。
- (9) 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。
- (10) 必要に応じて、少量のシリコーン油を加える。

(4.3) 測定 測定は、次のとおり行う。

(4.3.1) (4.2)で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

- a) 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色<sup>(4)</sup>になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中の窒素含量(N-N+A-N)を算出する。
- c) 得られた窒素含量(N-N+A-N)から別途 4.1.2 により測定したアンモニア性窒素(A-N)を差し引いて硝酸

性窒素(N-N)を求める<sup>(11)(12)</sup>。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素含量(N-N+A-N) (\% (質量分率))} \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (14.007/W_2) \times (100/1000) \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (1.4007/W_2) \end{aligned}$$

$B$ : 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

$V_6$ : (4.2) a)において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

$V_7$ : (4.3) a)において滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

$C_1$ : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

$f_1$ : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

$W_2$ : 分析試料の質量(g)

**注(11)** 窒素含量(N-N+A-N)及びアンモニア性窒素(A-N)は数値の丸めを実施しない生データを用いる。

**(12)** アンモニア性窒素(A-N)を含まない場合は、(4.3) b)で算出した窒素含量(N-N+A-N)を硝酸性窒素(N-N)とする。

**(4.3.2)** (4.2)でほう酸溶液(40 g/L)を用いた場合

a) 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色<sup>(13)</sup>になるまで滴定する。

b) 次の式によって分析試料中の窒素含量(N-N+A-N)を算出する。

c) 得られた窒素含量(N-N+A-N)から別途 4.1.2 により測定したアンモニア性窒素(A-N)を差し引いて硝酸性窒素(N-N)を求める<sup>(11)(12)</sup>。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素含量(N-N+A-N) (\% (質量分率))} \\ & = V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (14.007/W_3) \times (100/1000) \\ & = V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (V_{11}/V_{12}) \times (2.8014/W_3) \end{aligned}$$

$V_{10}$ : 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

$C_2$ : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

$f_2$ : 0.25 mol/L 硫酸のファクター

$W_3$ : 分析試料の質量(g)

**注(13)** 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

**備考 4.** 自動滴定装置を用いて(2) a) 標定、(2) c) 標定及び(4.3)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

**備考 5.** 全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 1 に示す。

表1 全国肥料品質保全協議会主催の硝酸性窒素の手合わせ分析<sup>1)</sup>の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値(M) <sup>2)</sup>	NIQR <sup>4)</sup>	RSD <sub>rob</sub> <sup>5)</sup>
			(%) <sup>3)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%)
2009	普通化成肥料	84	3.60	0.12	3.3
2012	液状複合肥料	77	2.18	0.09	4.1
2015	液状複合肥料	13	1.35	0.07	5.5

- 1) 技能試験、外部精度管理試験
- 2) 中央値(M)は正規分布において平均値と一致する。
- 3) 質量分率
- 4) 標準化された四分位範囲(NIQR)はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。  
四分位範囲(IQR) = 上四分位数 - 下四分位数  
 $NIQR = IQR \times 0.7413$
- 5) RSD<sub>rob</sub>は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。  
 $RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

#### 参考文献

- 1) 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.49~50, 養賢堂, 東京 (1988)

(5) 硝酸性窒素試験法フローシート 肥料中の硝酸性窒素試験法のフローシートを次に示す。

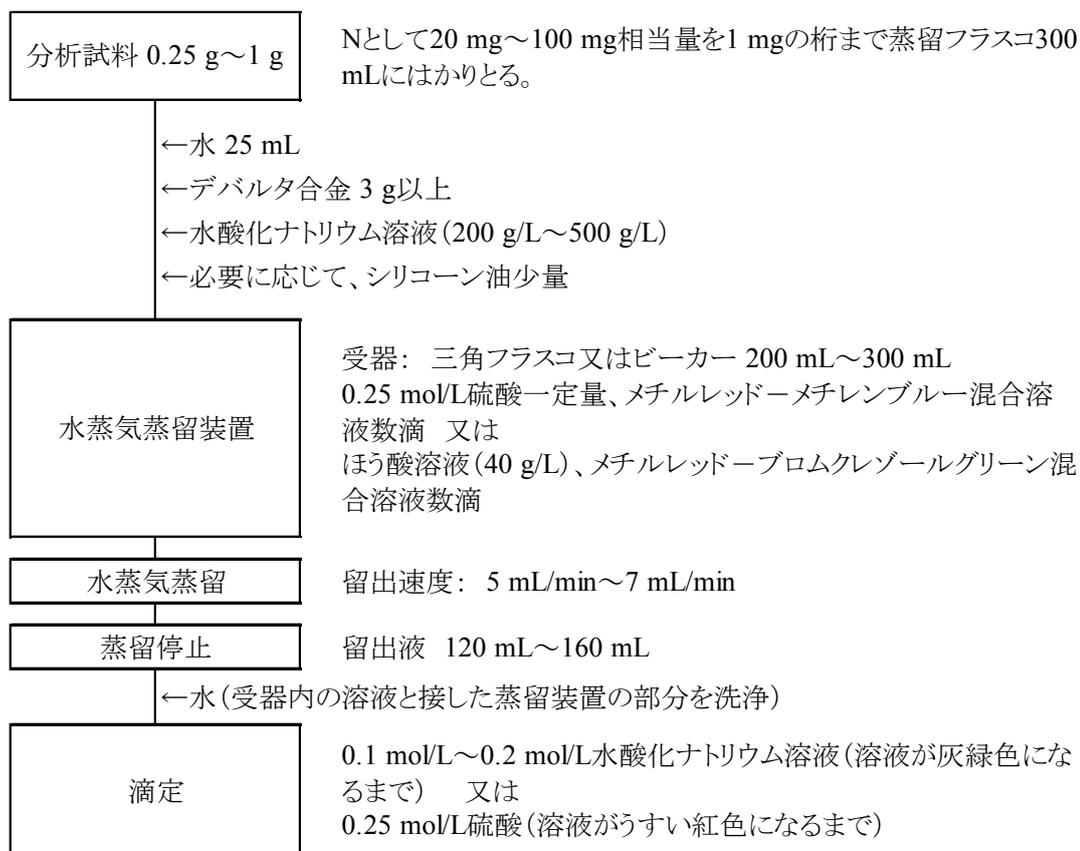


図 肥料中の硝酸性窒素試験法フローシート(一例)

## 4.1.3.b 還元鉄—蒸留法

## (1) 概要

この試験法は硝酸塩を含む肥料に適用する。ただし、加熱によって分解し、アンモニアを遊離する尿素、石灰窒素及び有機物を含む肥料は除く。

水を分析試料に加えてアンモニア性窒素(A-N)及び硝酸性窒素(N-N)を溶かし、還元鉄及び硫酸溶液を加え、軽く煮沸する。その際に硝酸性窒素(N-N)はアンモニアに還元される。更に水酸化ナトリウム溶液を加えて蒸留する。分離したアンモニアを0.25 mol/L硫酸で捕集し、余剰の硫酸を0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液で(中和)滴定し、分析試料中の窒素含量(N-N+A-N)を求める。又は、分離したアンモニアをほう酸溶液で捕集し、アンモニウムイオンを0.25 mol/L硫酸で(中和)滴定し、分析試料中の窒素含量(N-N+A-N)を求める。別途4.1.2により測定したアンモニア性窒素(A-N)を差し引き、硝酸性窒素(N-N)を算出する。この試験法は、肥料分析法(1992年版)の還元鉄法に対応する。なお、この試験法の性能は備考5に示す。

## (2) 試薬 試薬は、次による。

a) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液<sup>(1)</sup>**: 水約30 mLをポリエチレン瓶にとり、冷却しながらJIS K 8576に規定する水酸化ナトリウム約35 gを少量ずつ加えて溶かし、密栓して4～5日間放置する。その上澄み液5.5 mL～11 mLを共栓保存容器にとり、水1000 mLを加える。

**標定**: JIS K 8005に規定する容量分析用標準物質のアミド硫酸をデシケーター中に2 kPa以下で約48時間放置して乾燥した後、約2.5 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250 mLに移し入れ、標線まで水を加える<sup>(1)</sup>。この液一定量を三角フラスコ200 mL～300 mLにとり、指示薬としてプロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が緑色になるまで滴定する。次の式によって0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液のファクターを算出する。

$$0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター}(f_1) \\ = (W_1 \times A \times 0.01/97.095) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1)$$

$W_1$ : 採取したアミド硫酸の質量(g)

$A$ : アミド硫酸の純度(%(質量分率))

$V_1$ : 分取したアミド硫酸溶液の容量(mL)

$V_2$ : アミド硫酸溶液の定容量(250 mL)

$V_3$ : 滴定に要した0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

$C_1$ : 0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

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

c) **0.25 mol/L 硫酸<sup>(1)(2)</sup>**: 硫酸約14 mLをあらかじめ水100 mLを入れたビーカーに加えて良くかき混ぜ、水で1000 mLとする。

**標定**: 0.25 mol/L硫酸一定量<sup>(3)</sup>を三角フラスコ200 mL～300 mLにとり、メチルレッド—メチレンブルー混合溶液数滴を加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色<sup>(4)</sup>になるまで滴定する。次の式(1)によって0.25 mol/L硫酸1 mLに相当する0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液の容量を算出する。又は、次の式(2)によって0.25 mol/L硫酸のファクターを算出する。

$$0.25 \text{ mol/L 硫酸 } 1 \text{ mL に相当する } 0.1 \text{ mol/L} \sim 0.2 \text{ mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量 (A)} \\ = V_4/V_5 \quad \dots\dots (1)$$

$$0.25 \text{ mol/L 硫酸のファクター } (f_2) \\ = (f_1 \times C_1 \times V_4/V_5)/(C_2 \times 2) \quad \dots\dots (2)$$

$V_4$ : 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

$V_5$ : 標定に供した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

$C_1$ : 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

$C_2$ : 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

- d) **ほう酸溶液(40 g/L)**: JIS K 8863 に規定するほう酸 40 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- e) **水酸化ナトリウム溶液(200 g/L~500 g/L)<sup>(1)</sup>**: JIS K 8576 に規定する水酸化ナトリウム 100 g~250 g を水に溶かして 500 mL とする。
- f) **還元鉄**: 窒素含有量 0.005 % (質量分率) 以下のもの。
- g) **プロモチモールブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8842 に規定するプロモチモールブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 20 mL で溶かし、水で 100 mL とする。
- h) **メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8896 に規定するメチルレッド 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- i) **メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL)**: JIS K 8897 に規定するメチレンブルー 0.1 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- j) **メチルレッド-メチレンブルー混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) 2 容量に対し、メチレンブルー溶液(0.1 g/100 mL) 1 容量を加える。
- k) **ブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)**: JIS K 8840 に規定するブロムクレゾールグリーン 0.5 g を JIS K 8102 に規定するエタノール(95) 100 mL に溶かす。
- l) **メチルレッド-ブロムクレゾールグリーン混合溶液**: メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) に同量のブロムクレゾールグリーン溶液(0.5 g/100 mL)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)の標準硫酸液 0.5 M(1/2 硫酸)溶液に対応する。

(3) 5 mL~10 mL

(4) 青紫色から暗青色を経て灰緑色になった時を終点とする。

**備考 1.** (2) a) の 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いることもできる。

**備考 2.** (2) c) の 0.25 mol/L 硫酸に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.25 mol/L 硫酸を用いることもできる。

(3) **装置** 装置は、次のとおりとする。

a) **水蒸気蒸留装置**

b) **蒸留フラスコ**: 水蒸気蒸留装置に連結できるケルダールフラスコ又は丸底フラスコ

#### (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。

- a) 分析試料 0.5 g～1 g<sup>(5)</sup> (Nとして 20 mg～100 mg 相当量)を 1 mg の桁まではかりとり、蒸留フラスコ 300 mL～500 mL に入れる。
- b) 水約 30 mL を加え、よく混合する。
- c) 還元鉄 5 g 及び硫酸(1+1) 10 mL を加え、直ちに長脚漏斗を蒸留フラスコに挿入し、流水下で容器の外部を冷却しながら静かに振り混ぜる<sup>(6)</sup>。
- d) 約 5 分間放置し<sup>(7)</sup>、低温で徐々に加熱し、弱火で約 15 分間煮沸した後、放冷し、試料溶液とする。

**注(5)** 単塩肥料などで窒素含有量が高い場合は、**備考 3**の操作を実施する。

- (6) 急激に反応させると発熱し、未反応の硝酸が揮散あるいは分解して窒素酸化物になるなどにより損失が生じやすい。慎重に手際よく操作すること。
- (7) 激しい反応が収まるまで。

**備考 3.** 窒素含有量が高い硝酸塩肥料等の場合は、分析試料 2 g～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、水を加えて溶かし、更に標線まで水を加える。懸濁液の一定量(Nとして 20 mg～100 mg 相当量)を蒸留フラスコ 300 mL～500 mL に入れる。

(4.2) **蒸留** 蒸留は、次のとおり行う。具体的な蒸留操作は、測定に使用する水蒸気蒸留装置の操作方法による。

- a) 0.25 mol/L 硫酸の一定量<sup>(8)</sup>を受器<sup>(9)</sup>にとり、メチルレッドーメチレンブルー混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。又は、ほう酸溶液(40 g/L)の一定量<sup>(8)</sup>を受器<sup>(9)</sup>にとり、メチルレッドーブロムクレゾールグリーン混合溶液数滴を加え、この受器を水蒸気蒸留装置に連結する。
- b) 試料溶液の入った蒸留フラスコに水酸化ナトリウム溶液(200 g/L～500 g/L)適量<sup>(10)</sup>を加え、この蒸留フラスコを水蒸気蒸留装置に連結する。
- c) 水蒸気を蒸留フラスコに送り、蒸留フラスコ内の溶液を加熱し、留出速度 5 mL/min～7 mL/min で蒸留を行う。
- d) 120 mL～160 mL が留出したら蒸留を止める。
- e) 受器内の溶液と接した水蒸気蒸留装置の部分を少量の水で洗い、洗液を留出液と合わせる。

**注(8)** 5 mL～20 mL

- (9) 受器は水蒸気蒸留装置の留出液の出口を 0.25 mol/L 硫酸又はほう酸溶液(40 g/L)に浸せる三角フラスコ 200 mL～300 mL 又はビーカー200 mL～300 mL を用いる。
- (10) 溶液を強アルカリ性にするために十分な量。

(4.3) **測定** 測定は、次のとおり行う。

(4.3.1) (4.2) a) で 0.25 mol/L 硫酸を用いた場合

- a) 留出液を 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色が灰緑色<sup>(4)</sup>になるまで滴定する。

- b) 次の式によって分析試料中の窒素含量(N-N+A-N)を算出する。
- c) 得られた窒素含量(N-N+A-N)から別途 4.1.2 により測定したアンモニア性窒素(A-N)を差し引いて硝酸性窒素(N-N)を求める<sup>(11)(12)</sup>。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素含量(N-N+A-N) (\% (質量分率))} \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (14.007/W_2) \times (100/1000) \\ & = (B \times V_6 - V_7) \times C_1 \times f_1 \times (1.4007/W_2) \end{aligned}$$

B: 0.25 mol/L 硫酸 1 mL に相当する 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量

V<sub>6</sub>: (4.2) a)において受器にとった 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

V<sub>7</sub>: 滴定に要した 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の容量(mL)

C<sub>1</sub>: 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液の設定濃度(mol/L)

f<sub>1</sub>: 0.1 mol/L~0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液のファクター

W<sub>2</sub>: 分析試料の質量(g)

**注(11)** 窒素含量(N-N+A-N)及びアンモニア性窒素(A-N)は数値の丸めを実施しない生データを用いる。

(12) アンモニア性窒素(A-N)を含まない場合は、(4.3) b)で算出した窒素含量(N-N+A-N)を硝酸性窒素(N-N)とする。

(4.3.2) (4.2) a)でほう酸溶液(40 g/L)を用いた場合

- a) 留出液を 0.25 mol/L 硫酸で溶液の色がうすい紅色<sup>(13)</sup>になるまで滴定する。
- b) 次の式によって分析試料中の窒素含量(N-N+A-N)を算出する。
- c) 得られた窒素含量(N-N+A-N)から別途 4.1.2 により測定したアンモニア性窒素(A-N)を差し引いて硝酸性窒素(N-N)を求める<sup>(11)(12)</sup>。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の窒素含量(N-N+A-N) (\% (質量分率))} \\ & = V_{10} \times C_2 \times 2 \times f_2 \times (14.007/W_3) \times (100/1000) \\ & = V_{10} \times C_2 \times f_2 \times (2.8014/W_3) \end{aligned}$$

V<sub>10</sub>: 滴定に要した 0.25 mol/L 硫酸の容量(mL)

C<sub>2</sub>: 0.25 mol/L 硫酸の設定濃度(0.25 mol/L)

f<sub>2</sub>: 0.25 mol/L 硫酸のファクター

W<sub>3</sub>: 分析試料の質量(g)

**注(13)** 緑色からうすい紅色になった時を終点とする。

**備考 4.** 自動滴定装置を用いて(2) a) 標定、(2) c) 標定及び(4.3)の滴定操作を実施することができる。滴定プログラム及び終点判定パラメーターの設定並びに受器等の容器は、使用する自動滴定装置の仕様及び操作方法による。

**備考 5.** 全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績

について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 1 に示す。

表1 全国肥料品質保全協議会主催の硝酸性窒素の手合わせ分析<sup>1)</sup>の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値( $M$ ) <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$NIQR$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{rob}$ <sup>5)</sup> (%)
2009	普通化成肥料	12	3.64	0.07	2.0

- 1) 技能試験、外部精度管理試験
- 2) 中央値( $M$ )は正規分布において平均値と一致する。
- 3) 質量分率
- 4) 標準化された四分位範囲( $NIQR$ )はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。  
四分位範囲( $IQR$ ) = 上四分位数 - 下四分位数  
 $NIQR = IQR \times 0.7413$
- 5)  $RSD_{rob}$ は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。  
 $RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

#### 参考文献

- 1) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法, p.48~49, 養賢堂, 東京 (1988)

## (5) 硝酸性窒素試験法フローシート 肥料中の硝酸性窒素試験法のフローシートを次に示す。

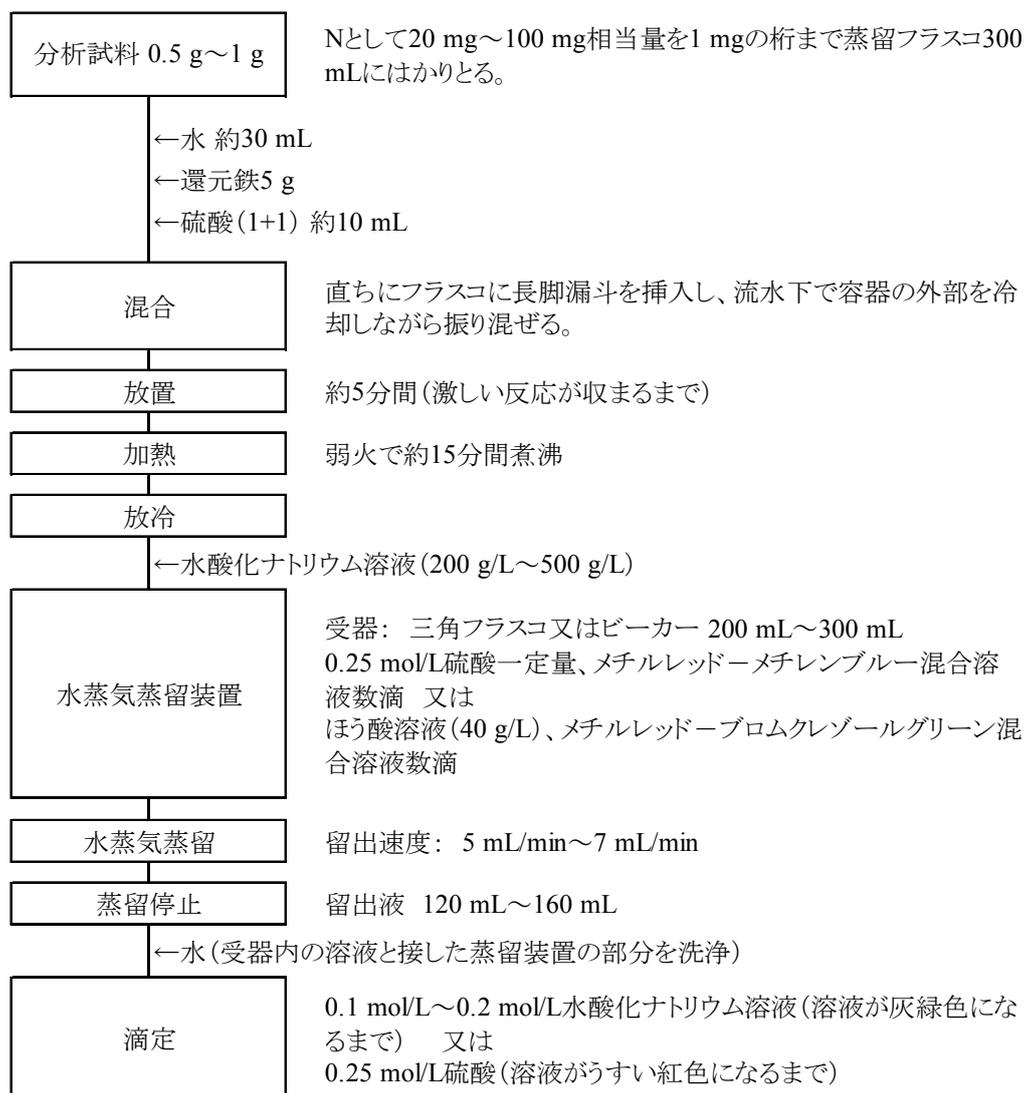


図 肥料中の硝酸性窒素試験法フローシート(一例)

## 4.1.3.c フェノール硫酸法

## (1) 概要

この試験法は硝酸塩を含む肥料に適用する。なお、尿素、石灰窒素及び有機物のように加熱により分解しアンモニアを遊離する化合物を含む肥料においても適用できる。

硫酸銅－硫酸銀溶液、水酸化カルシウム及び塩基性炭酸マグネシウムを分析試料に加えて塩化物及び有機物を除去すると共に硝酸性窒素(N-N)を抽出し、フェノール硫酸及びアンモニア水と反応して生ずるニトロフェノール硫酸アンモニウムの吸光度を測定し、分析試料中の硝酸性窒素(N-N)を求める。なお、この試験法の性能は備考3に示す。

## (2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **硝酸塩標準液(N-N 5 mg/mL)**: 硝酸カリウム(純度 99.9 % (質量分率)以上)を 110 °Cで 1 時間以上加熱し、デシケーター中で放冷した後、36.09 g をひょう量皿にとる。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<sup>(1)</sup>。
- b) **硝酸塩標準液(N-N 0.05 mg/mL)**: 硝酸塩標準液(N-N 5 mg/mL)の一定量を水で希釈し、硝酸塩標準液(N-N 0.05 mg/mL)を調製する。
- c) **硫酸銅－硫酸銀溶液<sup>(1)</sup>**: JIS K 8983 に規定する硫酸銅(Ⅱ)五水和物 5 g を水 900 mL に溶かし、JIS K 8965 に規定する硫酸銀 4 g を加えて溶かした後、1000 mL とする<sup>(2)</sup>。
- d) **フェノール硫酸**: JIS K 8798 に規定するフェノール 15 g を JIS K 8951 に規定する硫酸 100 mL に溶かし、80 °C～100 °Cの水浴中で 2 時間加熱し、放冷する<sup>(2)</sup>。
- e) **アンモニア水**: JIS K 8085 に規定する特級(NH<sub>3</sub> 28 % (質量分率))又は同等の品質の試薬。
- f) **水酸化カルシウム**: JIS K 8575 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- g) **塩基性炭酸マグネシウム**: 硝酸性窒素を含まないもの。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 褐色瓶に保存する。

備考 1. (2)の硝酸塩標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルな硝酸性窒素標準液(NO<sub>3</sub>-N 0.1 mg/mL 又は 1 mg/mL)を用いて検量線用硝酸塩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) **回転振り混ぜ機**: 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) **分光光度計**: JIS K 0115 に規定する分光光度計。
- c) **水浴**: 80 °C以上に調節できるもの。

## (4) 試験操作

## (4.1) 抽出 抽出は次のとおり行う。

- a) 分析試料 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) 硫酸銅－硫酸銀溶液約 200 mL を加え、30～40 回転/分で約 20 分間振り混ぜる。
- c) 水酸化カルシウム約 1 g 及び塩基性炭酸マグネシウム約 1 g を加え、30～40 回転/分で約 10 分間振り混ぜる。

- d) 標線まで水を加える。
- e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液<sup>(3)</sup>とする。

**注(3)** 試料溶液調製後、速やかに(4.2)a)の操作を行う。

**備考 2.** (4.1)e)のろ液が着色している場合は、活性炭 0.5 g 以下を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

**(4.2) 発色** 発色は次のとおり行う。

- a) 試料溶液<sup>(3)</sup>の一定量(N-Nとして 0.01 mg~0.1 mg 相当量)を小型蒸発皿<sup>(4)</sup>にとる。
- b) 80 °C以上の水浴上で水分を揮発させて乾固する。
- c) 放冷後、フェノール硫酸 2 mL を速やかに加え<sup>(5)</sup>、直ちに蒸発皿を回転し、全ての残留物をフェノール硫酸と接触させる。
- d) 約 10 分間放置後、水 20 mL を加える<sup>(6)</sup>。
- e) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移す。
- f) 溶液の色が淡い黄色になるまでアンモニア水(1+2)を加えて弱アルカリ性とし、更にアンモニア水(1+2)3 mL を加える<sup>(7)</sup>。
- g) 放冷後、標線まで水を加え、約 30 分間放置する。

**注(4)** ガラス製または磁製で丸底がよい。

(5) 駒込ピペット等で小型蒸発皿の中心部に加える。

(6) 残留物が溶けにくい場合は、ガラス棒で砕く。

(7) 検量線用空試験液は発色しないので、硝酸塩標準液とほぼ同量のアンモニア水(1+2)を加える。

**(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：410 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 硝酸塩標準液(N-N 0.05 mg/mL)の 1 mL~10 mL を小型蒸発皿<sup>(4)</sup>に段階的にとる。
- 2) (4.2)b)~g)と同様の操作を行って検量線用硝酸塩標準液とする。
- 3) 水 40 mL を全量フラスコ 100 mL に入れ、フェノール硫酸 2 mL を静かに加えて振り混ぜ、放冷し、(4.2)f)~g)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硝酸塩標準液の波長 410 nm の吸光度を測定する。
- 5) 検量線用硝酸塩標準液の硝酸性窒素(N-N)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。
- 2) 検量線から硝酸性窒素(N-N)量を求め、分析試料中の硝酸性窒素(N-N)を算出する。

**備考 3.** 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、硝酸性窒素(N-N)として 16%(質

量分率)及び1%~3%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ103.4%及び101.1%~100.9%程度であった。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表1に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で0.01%(質量分率)及び液状肥料で0.002%(質量分率)である。

表1 全国肥料品質保全協議会主催の硝酸性窒素の手合わせ分析<sup>1)</sup>の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値( $M$ ) <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$NIQR$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{rob}$ <sup>5)</sup> (%)
2009	普通化成肥料	26	3.67	0.09	2.3
2012	液状複合肥料	25	2.19	0.10	4.4
2015	液状複合肥料	72	1.28	0.06	4.6

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値( $M$ )は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲( $NIQR$ )はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

四分位範囲( $IQR$ ) = 上四分位数 - 下四分位数

$NIQR = IQR \times 0.7413$

5)  $RSD_{rob}$ は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

## 参考文献

- 1) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法, p.52~55, 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) 加藤公栄, 千田正樹, 渡部絵里菜: 硝酸性窒素試験法の性能調査 - フェノール硫酸法 -, 肥料研究報告, 6, 148~155 (2013)

## (5) 硝酸性窒素試験法フローシート 肥料中の硝酸性窒素試験法のフローシートを次に示す。

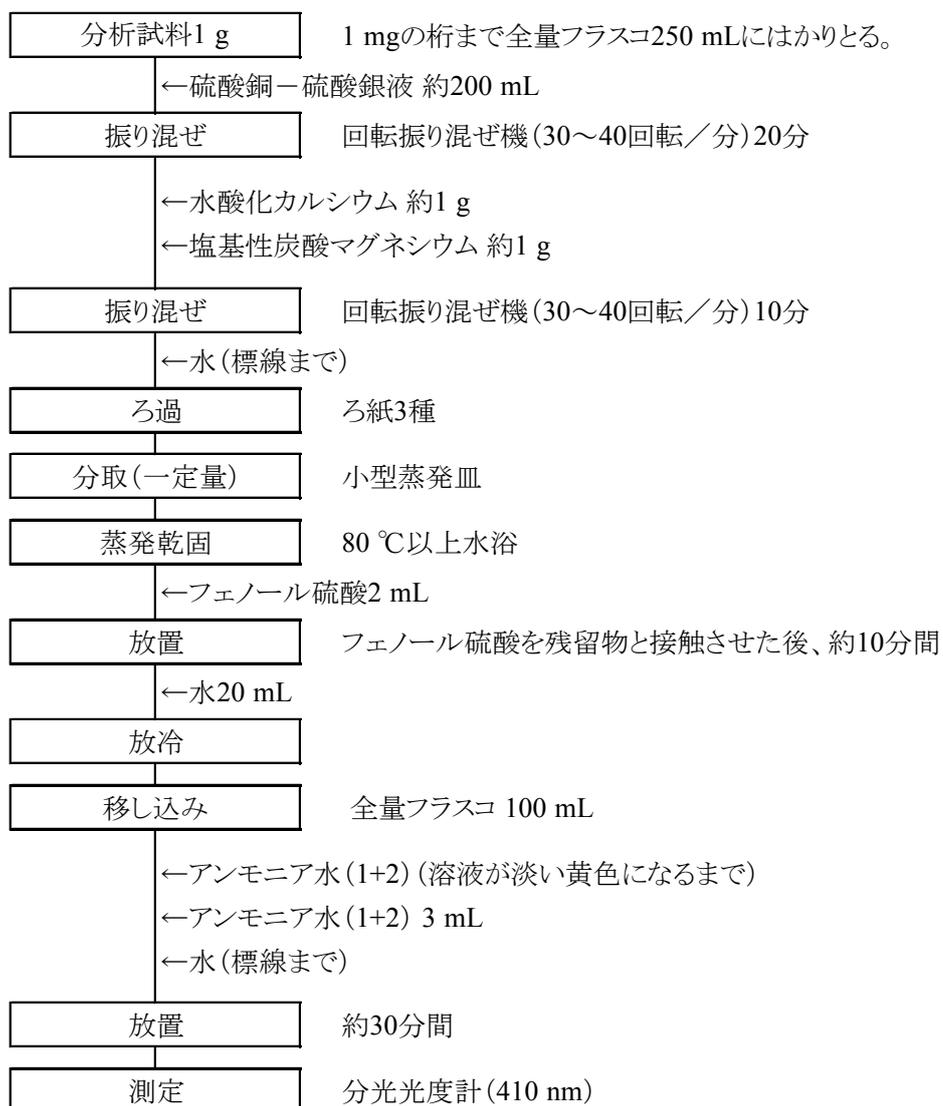


図 肥料中の硝酸性窒素試験法フローシート(一例)

## 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。

硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅(Ⅱ)五水和物を分析試料に加え、ケルダール分解法又は灰化-塩酸煮沸法で前処理し、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-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)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) **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) **アンモニア水**: JIS K 8085 に規定する特級(NH<sub>3</sub> 28%(質量分率))又は同等の品質の試薬。
- e) **分解促進剤<sup>(1)</sup>**: 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<sup>(2)</sup>を9対1の割合で混合する。
- f) **発色試薬溶液<sup>(3)(4)</sup>**: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム<sup>(5)</sup>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<sup>(6)</sup>27 gを水に溶かして加え、更に水を加えて1000 mLとする<sup>(7)</sup>。
- 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(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 10 mg/mL)<sup>(3)</sup>**: 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(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.5 mg/mL)<sup>(3)</sup>**: りん酸標準液(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を算出する。

- (3) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。
- a) **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) 泡が生じなくなつ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<sup>(8)</sup>。
- 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、更に振り混ぜる。
- f) 放冷後、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つてから、更に 2 時間以上加熱する。

**備考 2.** (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<sup>(9)</sup>。
- c) 550 °C±5 °Cで 4 時間以上強熱して灰化させる。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、塩酸約 10 mL を徐々に加え、更に水を加えて 20 mL とする。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱し、約 5 分間煮沸する。
- f) 放冷後、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す。
- g) 標線まで水を加える。
- h) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

**注(9)** 炭化操作例: 煙が出なくなるまで約 250 °Cで加熱する。

**備考 3.** (4.1.2)の操作は、4.3.1.a の(4.1)、4.5.1.a の(4.1)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<sup>(9)</sup>。
- c) 450 °C±5 °Cで強熱して灰化させる<sup>(10)</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>(11)</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>(12)</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、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)** 強熱時間例：8～16 時間

(11) 時計皿を外してもかまわない。

(12) 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 4.** (4.1.3)の操作は、4.3.1.a の(4.1.2)、4.5.1.a の(4.1.2)、4.9.1.a の(4.1.2)、4.9.1.b の(4.1.2)、4.10.1.a の(4.1.2)、4.10.1.b の(4.1.2)と同様の操作である。また、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(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>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<sup>(13)</sup>。
- 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<sup>(14)</sup>。
- 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(13)** 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。

(14) 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) りん酸標準液(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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<sup>(14)</sup>、(4.2)d)と同様の操作を行って P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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<sup>(15)</sup>。
- 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<sup>(15)</sup>。
- 2) 検量線からりん酸(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)量を求め、分析試料中のりん酸全量(T-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を算出する。

注(15) (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 5. (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、く溶性りん酸と同時に測定することもできる。

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、りん酸全量(T-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)として 10 % (質量分率)～20 % (質量分率)及び 1 %～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。

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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 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 肥料認証標準物質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> (%) <sup>3)</sup>	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			<i>s<sub>r</sub></i> <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	<i>RSD<sub>r</sub></i> <sup>5)</sup> (%)	<i>s<sub>I(T)</sub></i> <sup>6)</sup> (%) <sup>3)</sup>	<i>RSD<sub>I(T)</sub></i> <sup>7)</sup> (%)	<i>s<sub>R</sub></i> <sup>8)</sup> (%) <sup>3)</sup>	<i>RSD<sub>R</sub></i> <sup>9)</sup> (%)
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

表2 全国肥料品質保全協議会主催のりん酸全量の手合わせ分析<sup>1)</sup>の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値( $M$ ) <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$NIQR$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{rob}$ <sup>5)</sup> (%)
2007	有機入り化成肥料	140	10.35	0.10	1.0

- 1) 技能試験、外部精度管理試験
- 2) 中央値( $M$ )は正規分布において平均値と一致する。
- 3) 質量分率
- 4) 標準化された四分位範囲( $NIQR$ )はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。  
四分位範囲( $IQR$ ) = 上四分位数 - 下四分位数  
 $NIQR = IQR \times 0.7413$
- 5)  $RSD_{rob}$ は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。  
 $RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

### 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度法 -, 肥料研究報告, **5**, 167~179 (2012)

(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。

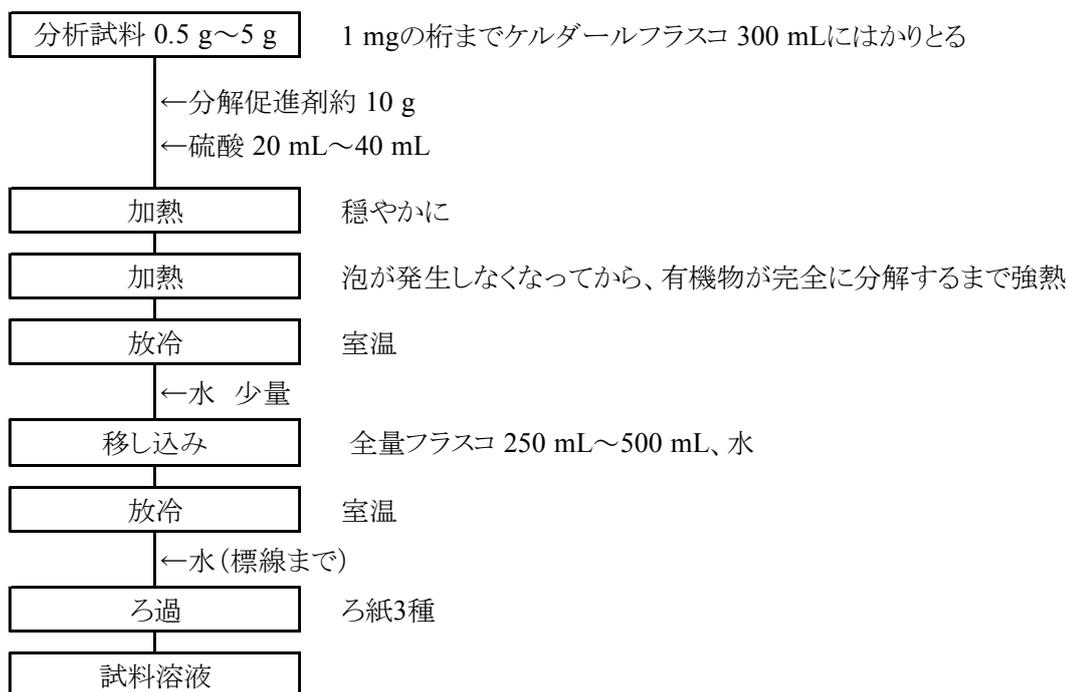


図1 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(1)  
(ケルダール分解による試料溶液の調製)

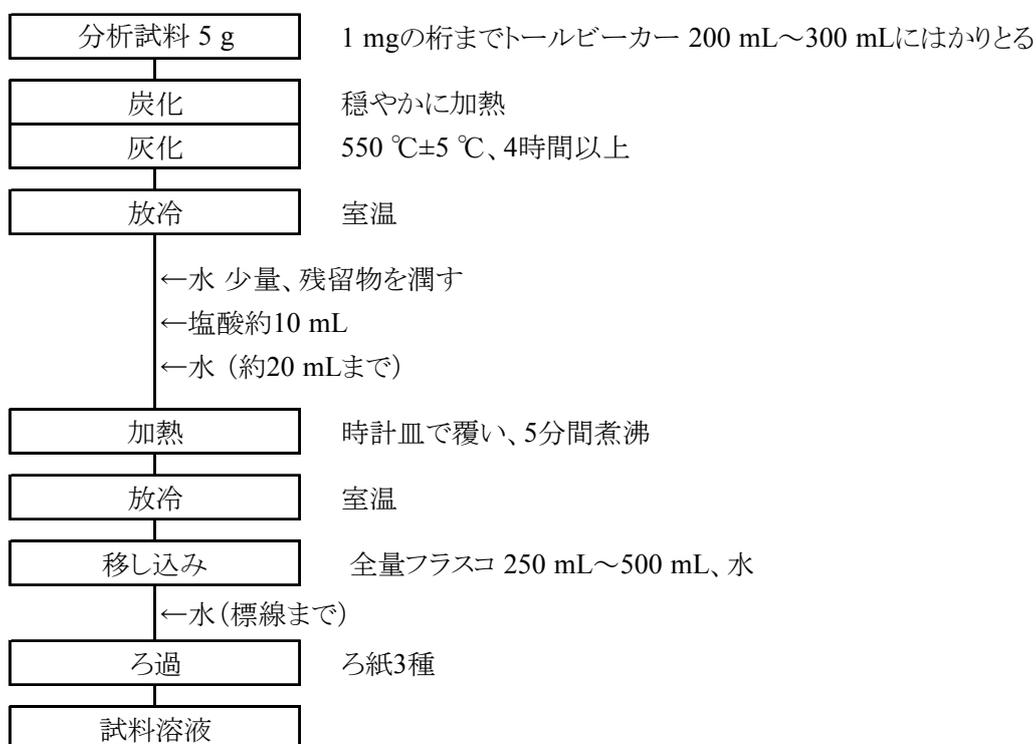


図2 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(2)  
(灰化-塩酸煮沸による試料溶液の調製)

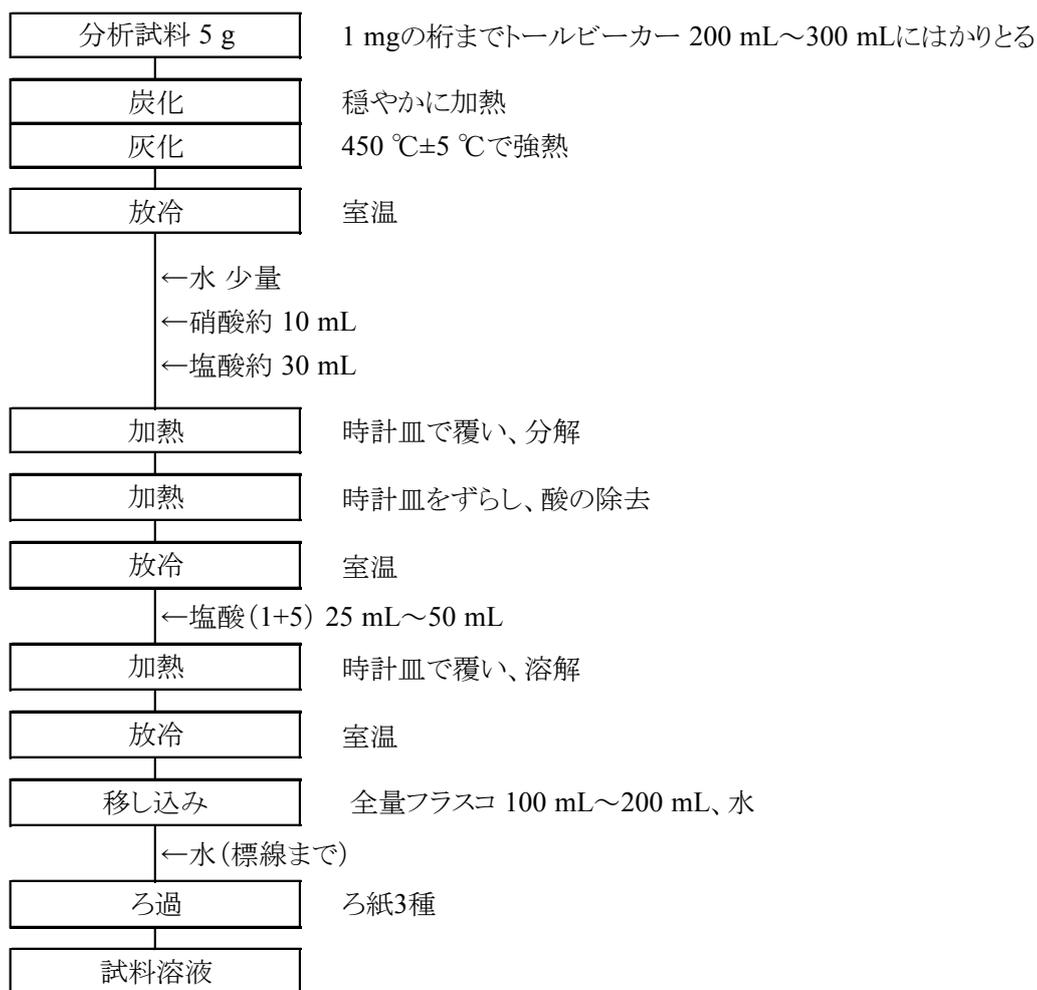


図3 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(3)  
(灰化-王水分解による試料溶液の調製)

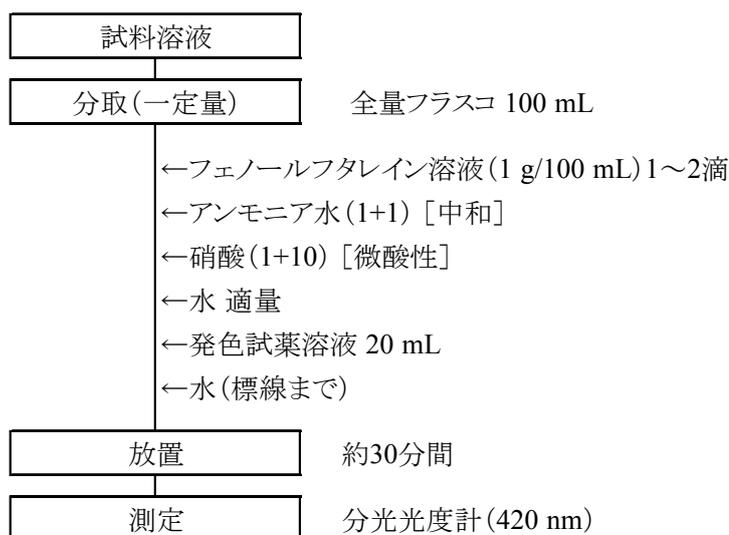


図4 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(4)  
(測定操作)

## 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。

硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅(Ⅱ)五水和物を分析試料に加え、ケルダール分解法で前処理し、りん酸全量(T-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)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-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)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(HNO<sub>3</sub> 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**: 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。一週間放置した後、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<sup>(1)</sup>**: 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<sup>(2)</sup>を 9 対 1 の割合で混合する。

**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) 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) 泡が生じなくなつ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<sup>(3)</sup>。
- 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 に移す。
- f) 放冷後、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(3)** 溶液の色が変化しなくなつてから、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、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。

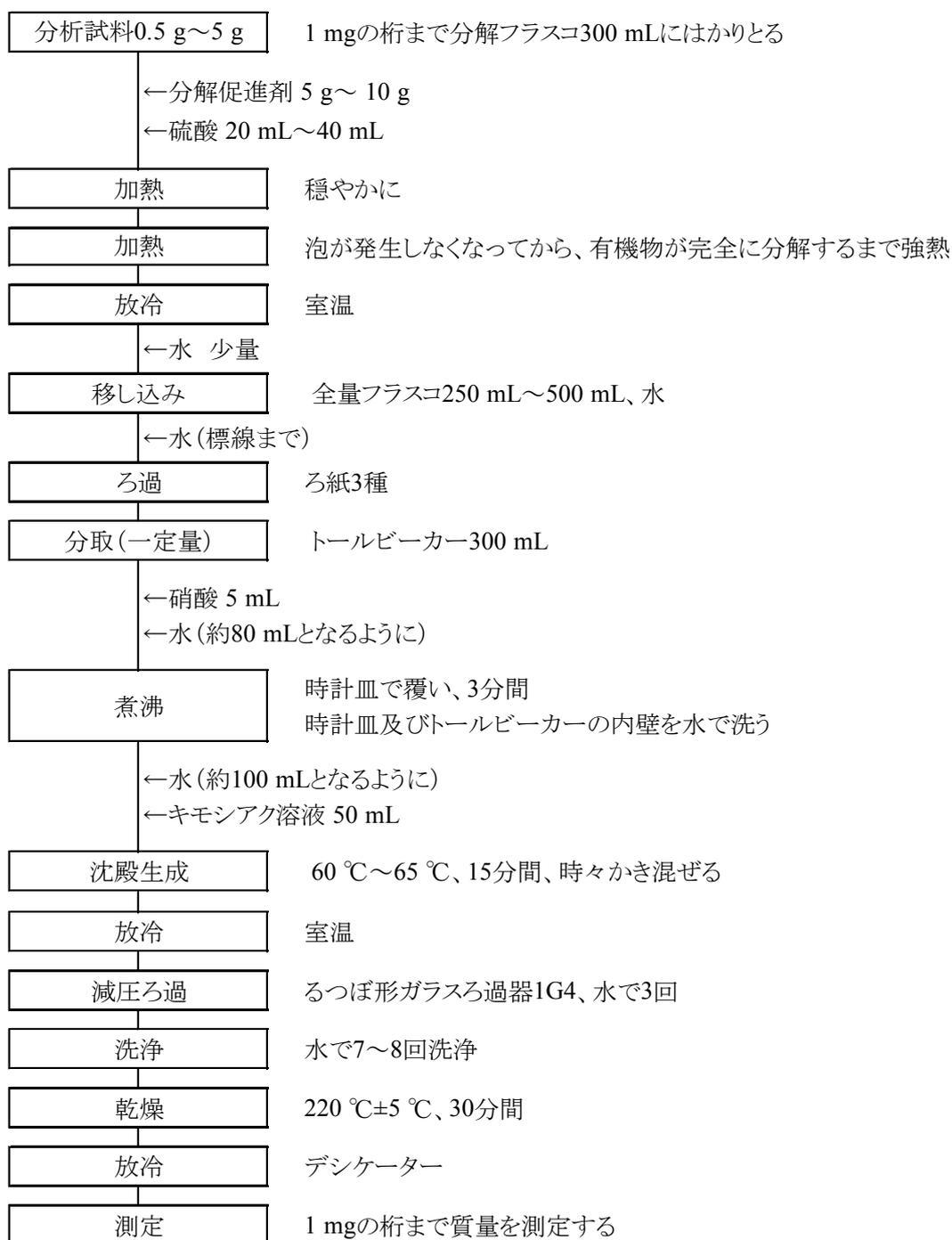


図 肥料中のりん酸全量試験法フローシート

## 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。

水を分析試料に加えて抽出し、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-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>))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(HNO<sub>3</sub> 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(NH<sub>3</sub> 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。放冷後、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**<sup>(1)(2)</sup>: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム<sup>(3)</sup> 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<sup>(4)</sup> 50 g を水に溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする<sup>(5)</sup>。
- e) **りん酸標準液(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 10 mg/mL)**<sup>(1)</sup>: 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(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.5 mg/mL)**<sup>(1)</sup>: りん酸標準液(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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<sup>(3)</sup> 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<sup>(4)</sup> 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-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)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、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ろ紙上に移し、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<sup>(6)</sup>に入れ、ペーテルマンくえん酸塩溶液 100 mL を加えて栓をし、ろ紙が崩壊するまで振り混ぜる。
- 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) 放冷後、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(6)** 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(同量)<sup>(7)</sup>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(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>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)<sup>(7)</sup>をトールビーカー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<sup>(8)</sup>、加熱して煮沸する<sup>(9)</sup>。
- d) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移す<sup>(10)</sup>。
- 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<sup>(8)</sup>。

**備考 5.** a) の操作でトールビーカー100 mL に代えて全量フラスコ 100 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、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。なお、d) の操作で「水で全量フラスコ 100 mL に移す」を「適量の水を加える<sup>(11)</sup>」に変える。

**注(7)** 試料溶液(1)及び試料溶液(2)の分取量は同じであること。

(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分離する。

- (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) 移し込み操作後の溶液量は 60 mL 程度までとする。
- (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。

(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<sup>(11)</sup>、(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<sup>(12)</sup>。
- 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<sup>(12)</sup>。
- 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(12)** 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%~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。

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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 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 肥料認証標準物質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>	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			$s_r$ <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-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度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

表2 全国肥料品質保全協議会主催の可溶性りん酸の手合わせ分析<sup>1)</sup>の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値( $M$ ) <sup>2)</sup>	$NIQR$ <sup>4)</sup>	$RSD_{rob}$ <sup>5)</sup>
			(%) <sup>3)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%)
2006	高度化成肥料	144	10.88	0.11	1.0
2009	普通化成肥料	124	6.37	0.12	1.9
2011	高度化成肥料	113	17.44	0.22	1.3

- 1) 技能試験、外部精度管理試験
- 2) 中央値( $M$ )は正規分布において平均値と一致する。
- 3) 質量分率
- 4) 標準化された四分位範囲( $NIQR$ )はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。  
四分位範囲( $IQR$ ) = 上四分位数 - 下四分位数  
 $NIQR = IQR \times 0.7413$
- 5)  $RSD_{rob}$ は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。  
 $RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$

## 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) 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度法 —，肥料研究報告，**5**，180~189（2012）

(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。

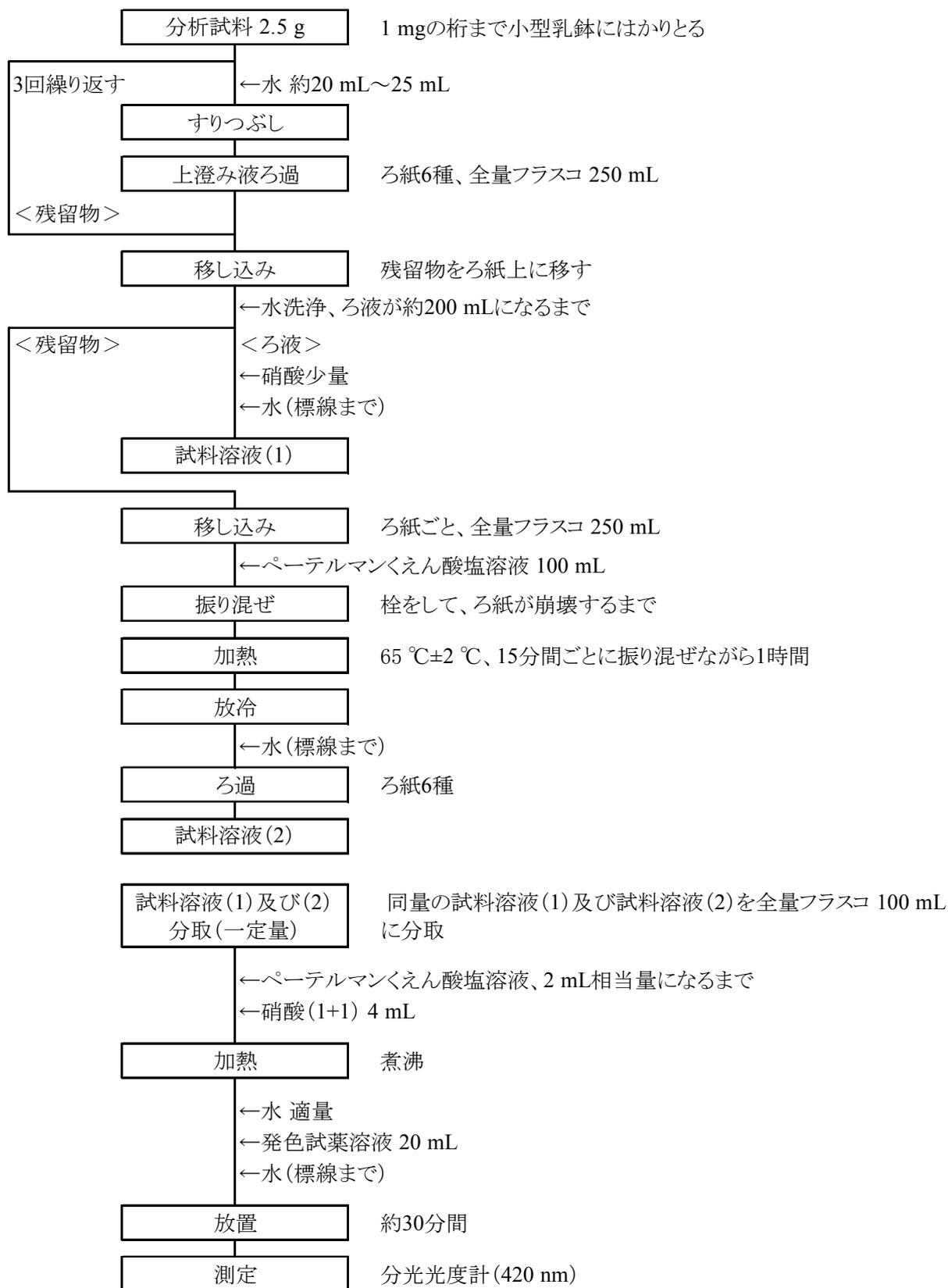


図 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート

## 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。

水を分析試料に加えて抽出し、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-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>))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(HNO<sub>3</sub> 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(NH<sub>3</sub> 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。放冷後、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。一週間放置した後、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ろ紙上に移し、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<sup>(1)</sup>に入れ、ペーテルマンくえん酸塩液 100 mL を加えて栓をし、ろ紙が完全に崩壊するまで振り混ぜる。
- 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) 放冷後、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) 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)<sup>(2)</sup>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、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(2) 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。

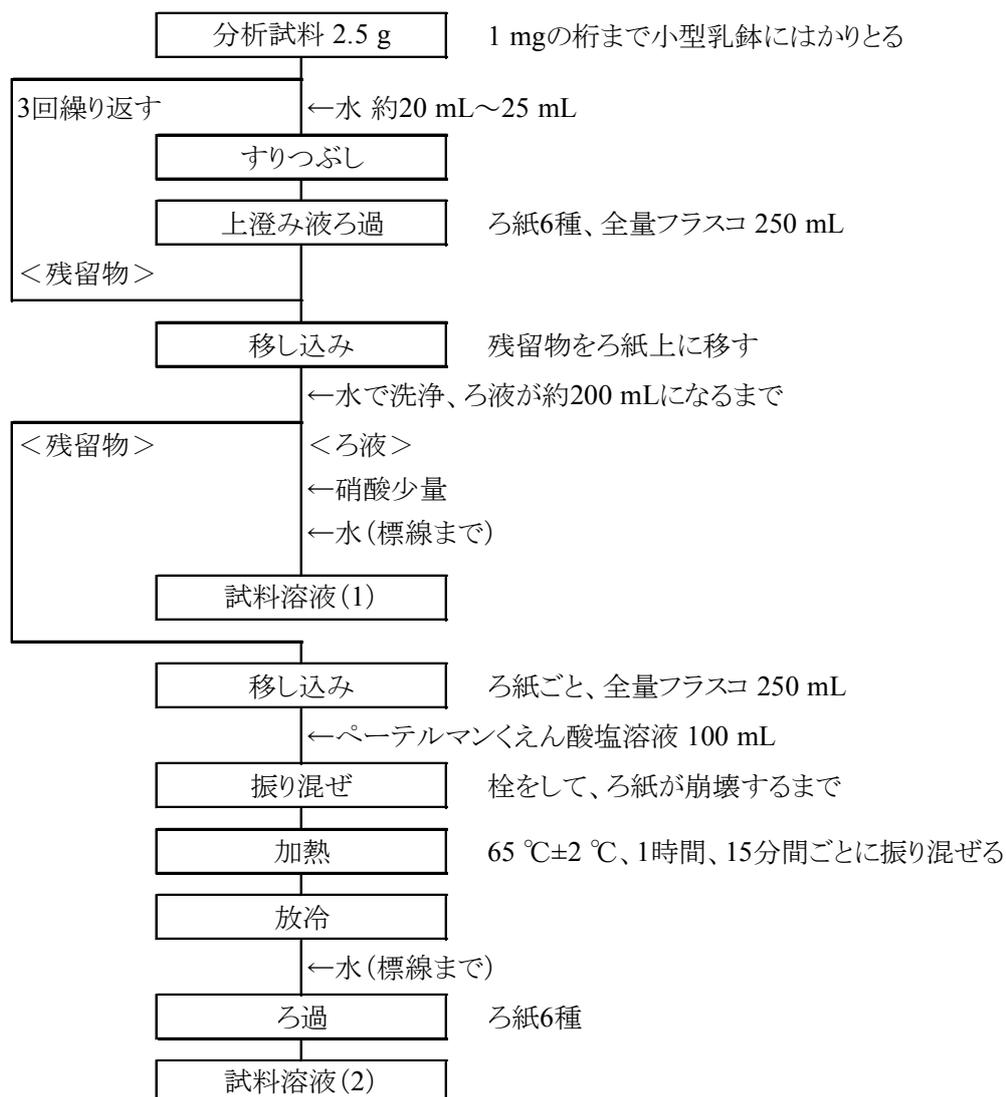


図 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート(1)  
(試料溶液の調製)

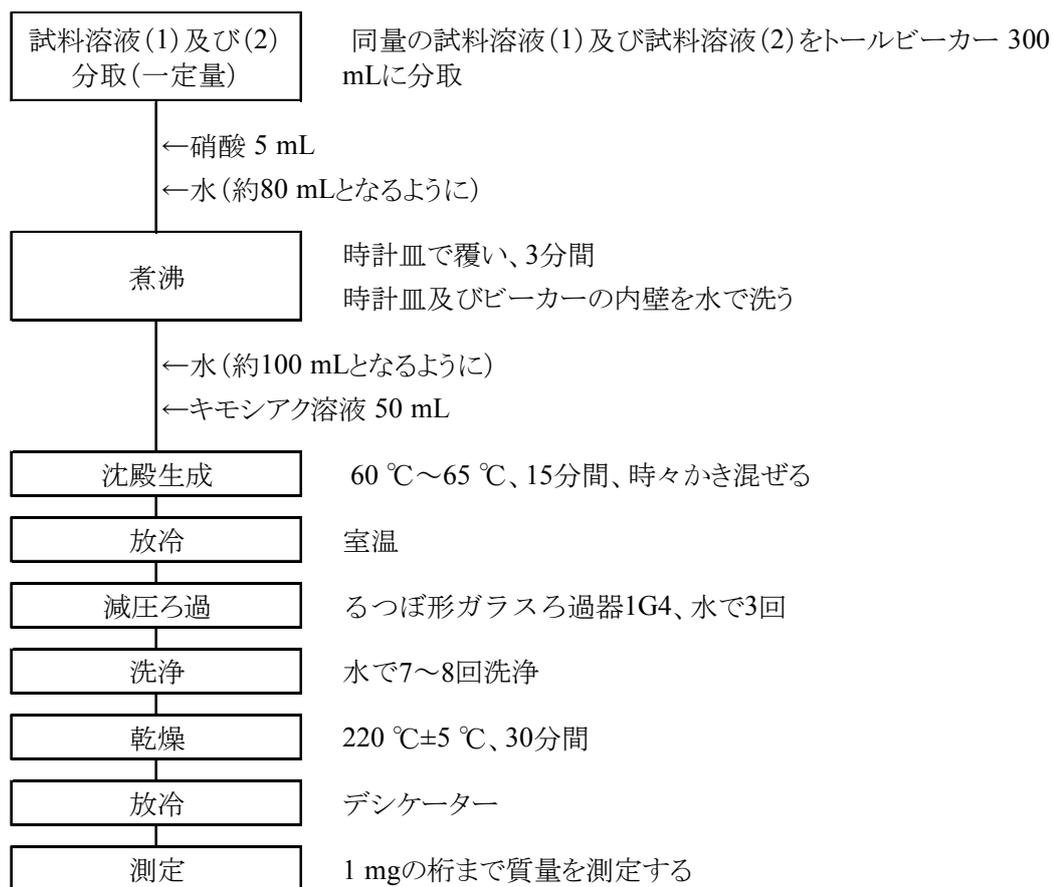


図 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート(2)  
(測定操作)

### 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。

くえん酸溶液を分析試料に加えて抽出し、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-P<sub>2</sub>O<sub>5</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) **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。
- b) **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。
- c) **発色試薬溶液**<sup>(1)(2)</sup>: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム<sup>(3)</sup> 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<sup>(4)</sup> 50 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする<sup>(5)</sup>。
- d) **りん酸標準液(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 10 mg/mL)**<sup>(1)</sup>: 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(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.5 mg/mL)**<sup>(1)</sup>: りん酸標準液(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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<sup>(3)</sup> 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<sup>(4)</sup> 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-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を算出する。

##### (3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **恒温回転振り混ぜ機**: 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内に設置された全量フラスコ 250 mL を 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- 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。

- 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。
- 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え、30~40 回転/分 (30 °C±1 °C) で 1 時間振り混ぜる。
- 放冷後、標線まで水を加える。
- ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

**備考 3.** (4.1) の操作は、4.2.3.b の (4.1)、4.2.3.c の (4.1)、4.3.2.a の (4.1)、4.3.2.b の (4.1)、4.6.2.a の (4.1)、4.7.2.a の (4.1) 及び 4.8.1.a の (4.1) と同様の操作である。

**備考 4.** 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。

**備考 5.** 副産りん酸肥料等において、d) の試料溶液の pH が中性又は塩基性の場合は、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。

(4.2) **発色** 発色は、次のとおり行う。

- 試料溶液の一定量 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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) をトールビーカー 100 mL にとる。
- くえん酸溶液が 17 mL 相当量になるよう同溶液を加える。
- 硝酸(1+1) 4 mL を加え<sup>(6)</sup>、加熱して煮沸する<sup>(7)</sup>。
- 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移す<sup>(8)</sup>。
- 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 6.** a) の操作でトールビーカー 100 mL に代えて全量フラスコ 100 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、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。なお、d) の操作で「水で全量フラスコ 100 mL に移す」を「適量の水を加える<sup>(9)</sup>」に変える。

**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分離する。

(7) 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。

(8) 移し込み操作後の溶液量は 60 mL 程度までとする。

(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。

(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) 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<sup>(9)</sup>、(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<sup>(10)</sup>。
- 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<sup>(10)</sup>。
- 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(10) 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、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%~20%(質量分率)及び 1%~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。

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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 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 肥料認証標準物質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>	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			$s_r$ <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-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

表2 全国肥料品質保全協議会主催のく溶性りん酸の手合わせ分析<sup>1)</sup>の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値( $M$ ) <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$NIQR$ <sup>4)</sup> (%) <sup>3)</sup>	$RSD_{rob}$ <sup>5)</sup> (%)
2007	有機入り化成肥料	143	9.81	0.13	1.3
2008	高度化成肥料	144	15.82	0.13	0.8
2010	高度化成肥料	140	14.59	0.18	1.2
2013	高度化成肥料	128	20.60	0.19	0.9
2014	有機入り化成肥料	123	10.41	0.12	1.1

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値( $M$ )は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲( $NIQR$ )はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

四分位範囲( $IQR$ ) = 上四分位数 - 下四分位数

$$NIQR = IQR \times 0.7413$$

5)  $RSD_{rob}$ は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$$

## 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度法 -, 肥料研究報告, **5**, 167~179 (2012)

## (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。

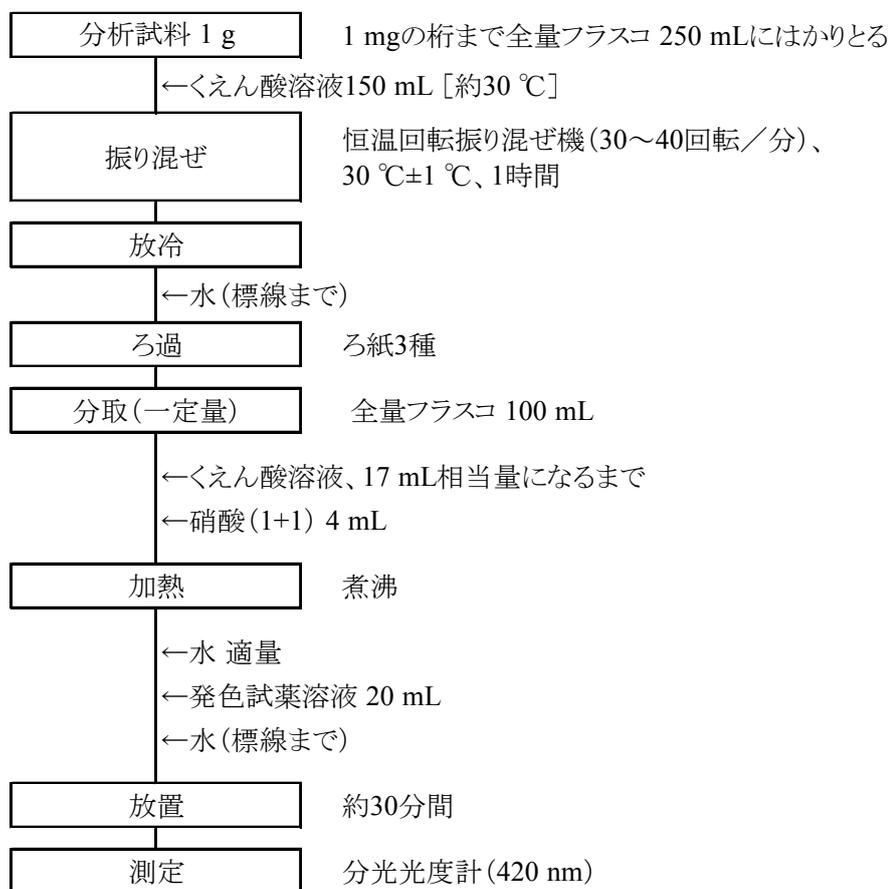


図 肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート

## 4.2.3.b バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法(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。

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-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>))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) 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(HNO<sub>3</sub> 60%(質量分率))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) 発色試薬溶液<sup>(1)(2)</sup>: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム<sup>(3)</sup> 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<sup>(4)</sup> 50 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする<sup>(5)</sup>。
- e) りん酸標準液(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 10 mg/mL)<sup>(1)</sup>: 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(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.5 mg/mL)<sup>(1)</sup>: りん酸標準液(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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<sup>(3)</sup> 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<sup>(4)</sup> 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-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を算出する。

## (3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 恒温回転振り混ぜ機: 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内に設置された全量フラスコ 250 mL を 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- 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℃までに調整可能にしたもの。

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。

- 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℃ に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え、30～40 回転/分 (30℃ ± 1℃) で 1 時間振り混ぜる。
- c) 放冷後、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。

**備考 3.** (4.1) の操作は、4.2.3.a の (4.1) 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 (25 mL まで、 $P_2O_5$  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<sup>(6)</sup>、200℃～250℃のホットプレート又は砂浴上で加熱し、液量が約 2 mL<sup>(7)</sup> になるまで濃縮する。
- d) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移す<sup>(8)</sup>。
- 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 (6)** 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。

(7) 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。

(8) 移し込み操作後の溶液量は 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) 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<sup>(9)</sup>。(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<sup>(10)</sup>。
- 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<sup>(10)</sup>。
- 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(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、2時間以内に測定する。

備考4. 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%(質量分率)～100%(質量分率)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 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数	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>
	$T$ <sup>1)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%)	(%) <sup>3)</sup>	(%)
調製試料(固形)1	5	51.01	0.12	0.2	0.16	0.3
調製試料(固形)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

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 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 <sup>1)</sup>	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>
		(%) <sup>3)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%)	(%) <sup>3)</sup>	(%)
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

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

(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。

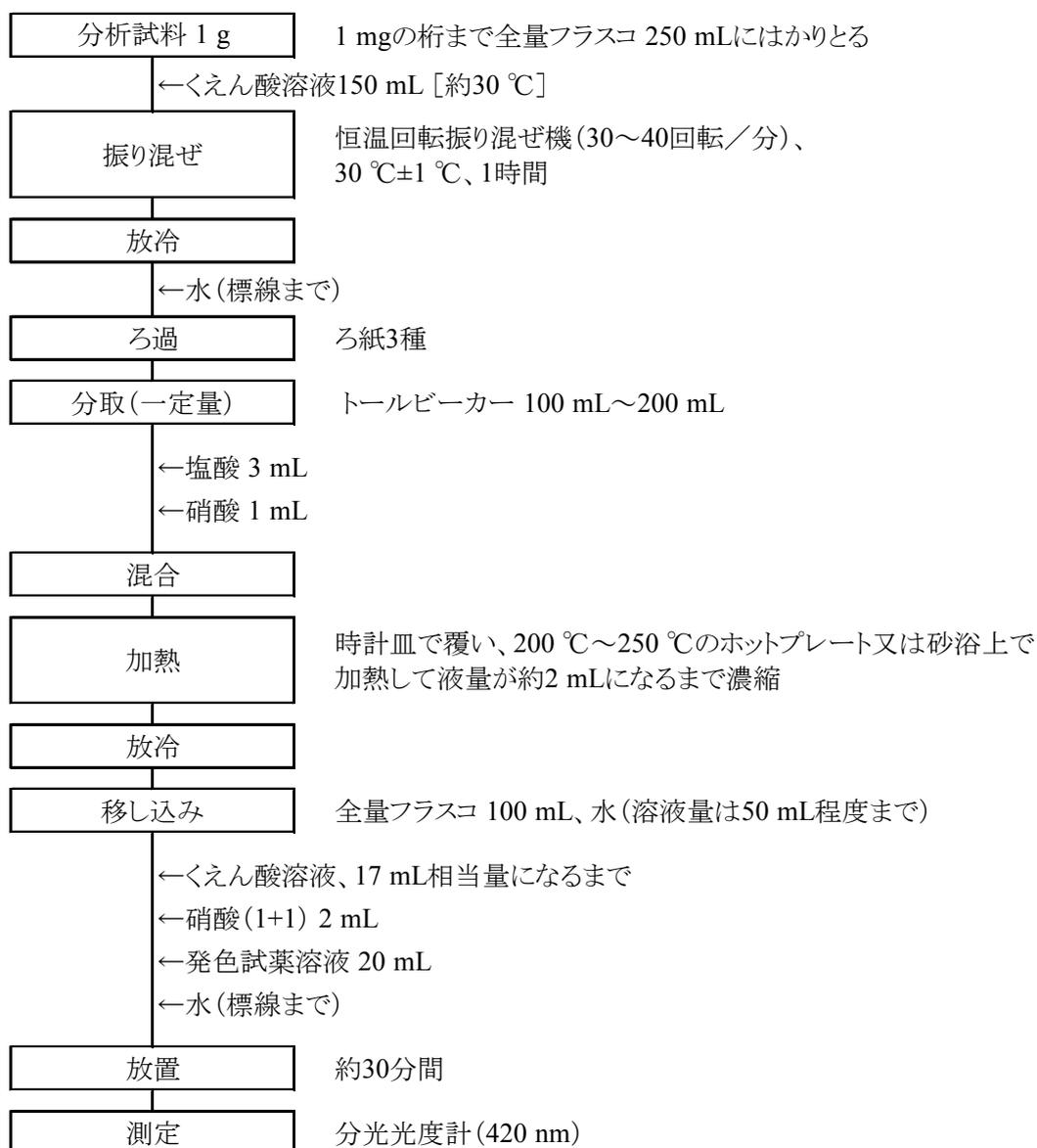


図 亜りん酸等を含む肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート

## 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する。

くえん酸溶液を分析試料に加えて抽出し、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-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>))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(HNO<sub>3</sub> 60%(質量分率))又は同等の品質の試薬。
- b) **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。
- 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。一週間放置した後、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に加熱したくえん酸溶液 150 mL を加え、30~40 回転/分(30 °C±1 °C)で 1 時間振り混ぜる。
- c) 放冷後、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。

**備考 1.** (4.1)の操作は、4.2.3.a の(4.1)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。

## (4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>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、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(C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を算出する。

分析試料中の可溶性りん酸(C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (% (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(1 g)

V<sub>1</sub>: 試料溶液の定容量(250 mL)

V<sub>2</sub>: 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。

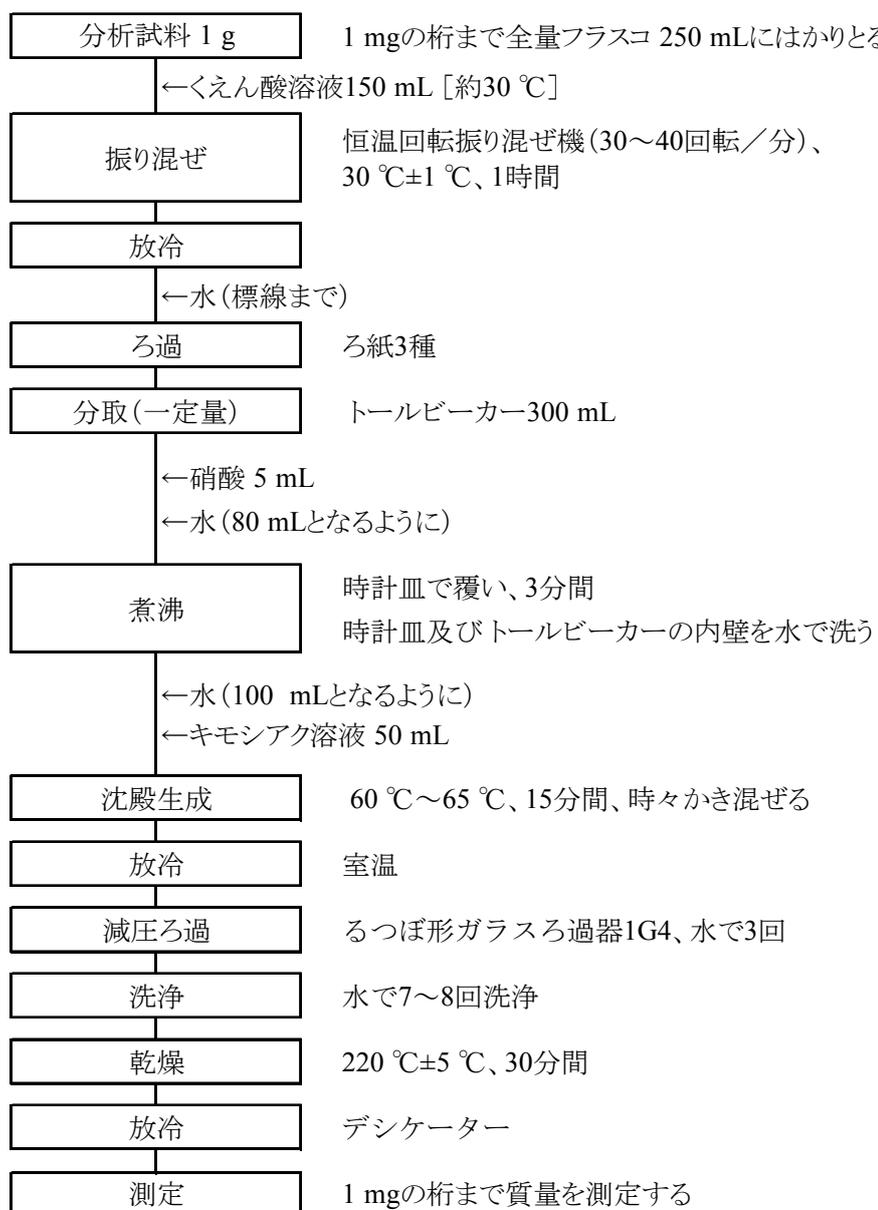


図 肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート

#### 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。

水を分析試料に加えて抽出し、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-P<sub>2</sub>O<sub>5</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) **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。
- b) **アンモニア水**: JIS K 8085 に規定する特級(NH<sub>3</sub> 28 % (質量分率)) 又は同等の品質の試薬。
- c) **発色試薬溶液**<sup>(1)(2)</sup>: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム<sup>(3)</sup> 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<sup>(4)</sup> 27 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする<sup>(5)</sup>。
- 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(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 10 mg/mL)**<sup>(1)</sup>: 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(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.5 mg/mL)**<sup>(1)</sup>: りん酸標準液(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を算出する。

###### (3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 500 mL を 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) **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**

- 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) 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) の操作は、4.1.2.b の(4.1.1)、4.2.4.b の(4.1.1)、4.2.4.c の(4.1)、4.2.4.d の(4.1)、4.3.3.a の(4.1.2)、4.3.3.b の(4.1.2)、4.3.3.c の(4.1.2)、4.7.3.a の(4.1.1)、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 4.14.1a の(4.1.1)と同様の操作である。

**備考 4.** 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。

**(4.1.2) 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)、4.3.3.a の(4.1.3)、4.3.3.d の(4.1)、4.5.3.b の(4.1)、4.6.3.b の(4.1)、4.7.3.a の(4.1.2)、4.7.3.b の(4.1)、4.8.2.a の(4.1.2)、4.8.2.b の(4.1)、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)、4.14.1.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。

(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 にとる。
- b) 硝酸(1+1) 4 mL を加え<sup>(6)</sup>、加熱して煮沸する<sup>(7)</sup>。
- c) 放冷後、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、水で全量フラスコ 100 mL に移す<sup>(8)</sup>。
- 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<sup>(6)</sup>。

**備考 6.** a) の操作でトールビーカー 100 mL に代えて全量フラスコ 100 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、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。なお、d) の操作で「水で全量フラスコ 100 mL に移す<sup>(8)</sup>」を「適量の水を加える<sup>(9)</sup>」に変える。

- 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分離する。
- (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) 移し込み操作後の溶液量は 60 mL 程度までとする。
- (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。

**(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<sup>(9)</sup>、(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<sup>(10)</sup>。
- 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<sup>(10)</sup>。
- 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 7.** (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 8.** 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、水溶性りん酸(W- $P_2O_5$ )として 10%～20%(質量分率)及び1%～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段階に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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表2に示す。

液状肥料の抽出の精度の評価のための、液状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 肥料認証標準物質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>	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			$s_r$ <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-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を実施して<br>解析に用いられた試験室数 | 6) 中間標準偏差     |
| 2) 平均値(試験室数( $p$ )×試験日数(2)×併行試験数(3))        | 7) 中間相対標準偏差   |
| 3) 質量分率                                     | 8) 室間再現標準偏差   |
| 4) 併行標準偏差                                   | 9) 室間再現相対標準偏差 |
| 5) 併行相対標準偏差                                 |               |

表2 全国肥料品質保全協議会主催の水溶性りん酸の手合わせ分析<sup>1)</sup>の成績及び解析結果

実施年	試料	試験室数	中央値( $M$ ) <sup>2)</sup>	$NIQR$ <sup>4)</sup>	$RSD_{rob}$ <sup>5)</sup>
			(%) <sup>3)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%)
2006	高度化成肥料	157	9.02	0.12	1.3
2007	有機入り化成肥料	143	7.02	0.23	3.3
2008	高度化成肥料	146	9.16	0.24	2.7
2009	普通化成肥料	142	4.57	0.08	1.7
2010	高度化成肥料	143	11.56	0.52	4.5
2011	高度化成肥料	132	14.51	0.19	1.3
2012	液状複合肥料	128	2.88	0.06	2.1
2013	高度化成肥料	133	12.08	0.19	0.9
2014	有機入り化成肥料	129	5.34	0.12	2.2
2015	液状複合肥料	124	6.15	0.07	1.1

- 1) 技能試験、外部精度管理試験
- 2) 中央値( $M$ )は正規分布において平均値と一致する。
- 3) 質量分率
- 4) 標準化された四分位範囲( $NIQR$ )はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

四分位範囲( $IQR$ ) = 上四分位数 - 下四分位数

$$NIQR = IQR \times 0.7413$$

- 5)  $RSD_{rob}$ は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$$

表3 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数	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>
	$T$ <sup>1)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%)	(%) <sup>3)</sup>	(%)
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

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.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, リン酸及びぼ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: リン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) 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。

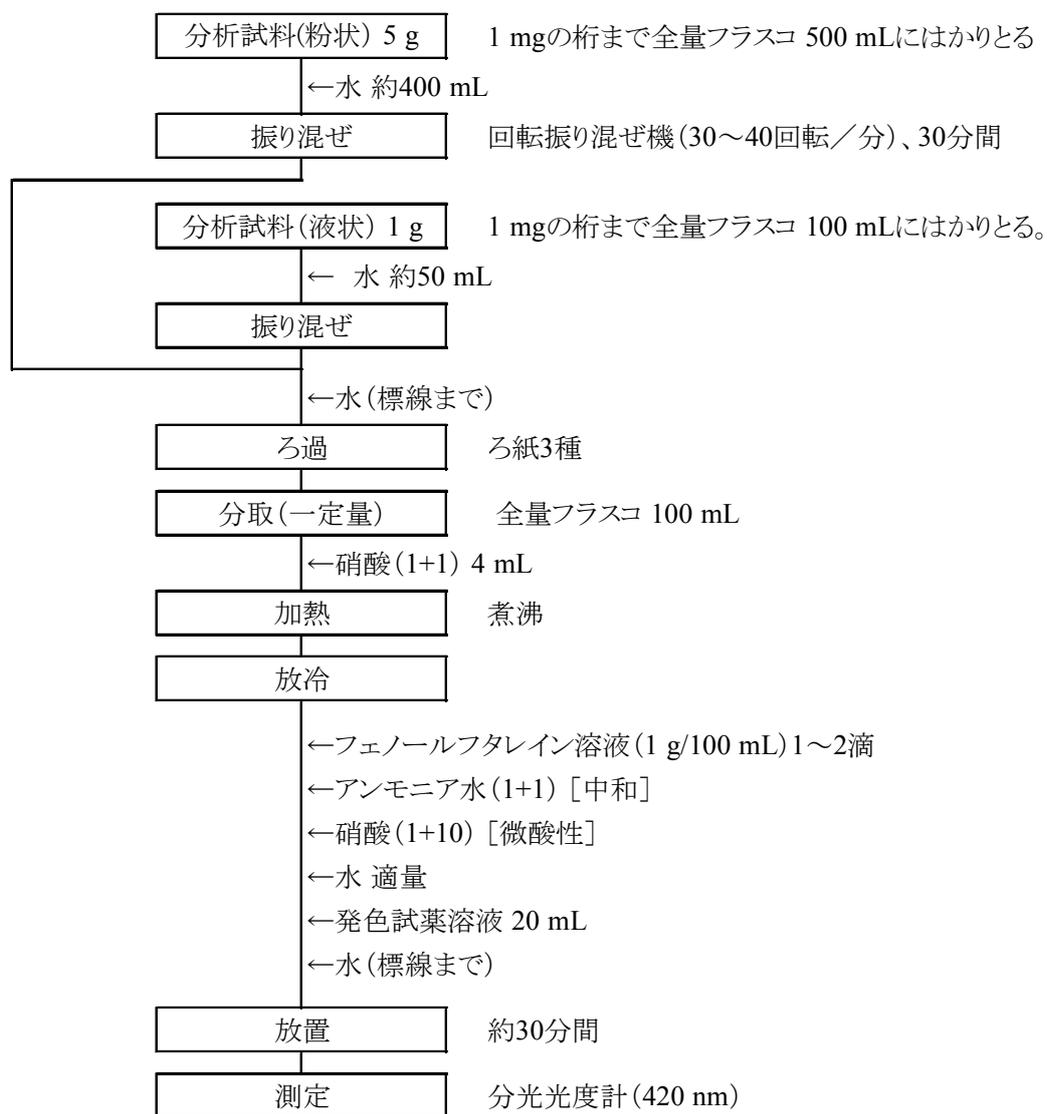


図 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート

## 4.2.4.b バナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法(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。

水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、分析試料中の水溶性りん酸(W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

## (2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) **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。
- c) **アンモニア水**: JIS K 8085 に規定する特級(NH<sub>3</sub> 28%(質量分率))又は同等の品質の試薬。
- d) **発色試薬溶液**<sup>(1)(2)</sup>: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム<sup>(3)</sup>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<sup>(4)</sup>27 g を水に溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする<sup>(5)</sup>。
- 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(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 10 mg/mL)**<sup>(1)</sup>: 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(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.5 mg/mL)**<sup>(1)</sup>: りん酸標準液(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を算出する。

## (3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 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。
- 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**

- 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.** 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) の操作は、4.2.4.a の(4.1.1)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 4.** (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<sup>(6)</sup>になるまで濃縮する<sup>(7)</sup>。
- d) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移す<sup>(8)</sup>。
- 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ことよ。

(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) 移し込み操作後の溶液量は 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) 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<sup>(9)</sup>、(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<sup>(10)</sup>。
- 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<sup>(10)</sup>。
- 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 5. 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%~50%(質量分率)、10%~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%~59%(質量分率)、12%~21%(質量分率)及び1%~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、液状肥料及び固形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及び表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)程度及び液状肥料で0.01%(質量分率)程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	日数	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>
	$T$ <sup>1)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%)	(%) <sup>3)</sup>	(%)
調製試料(固形)1	7	59.36	0.09	0.2	0.13	0.2
調製試料(固形)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 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 <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> (%)
液状複合肥料 1	12	33.56	0.25	0.7	0.59	1.8
液状複合肥料 2	12	17.93	0.08	0.5	0.30	1.7
液状複合肥料 3	12	7.99	0.12	1.5	0.31	3.8
液状複合肥料 4	11	11.93	0.13	1.1	0.33	2.8
液状複合肥料 5	11	24.10	0.08	0.3	0.47	2.0

- |                            |               |
|----------------------------|---------------|
| 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 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 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> (%)
化成肥料1	12	58.47	0.13	0.2	0.42	0.7
化成肥料2	12	3.92	0.04	1.0	0.08	2.1
化成肥料3	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
配合肥料	12	21.80	0.12	0.5	0.18	0.8

- |                            |               |
|----------------------------|---------------|
| 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, 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)

(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。

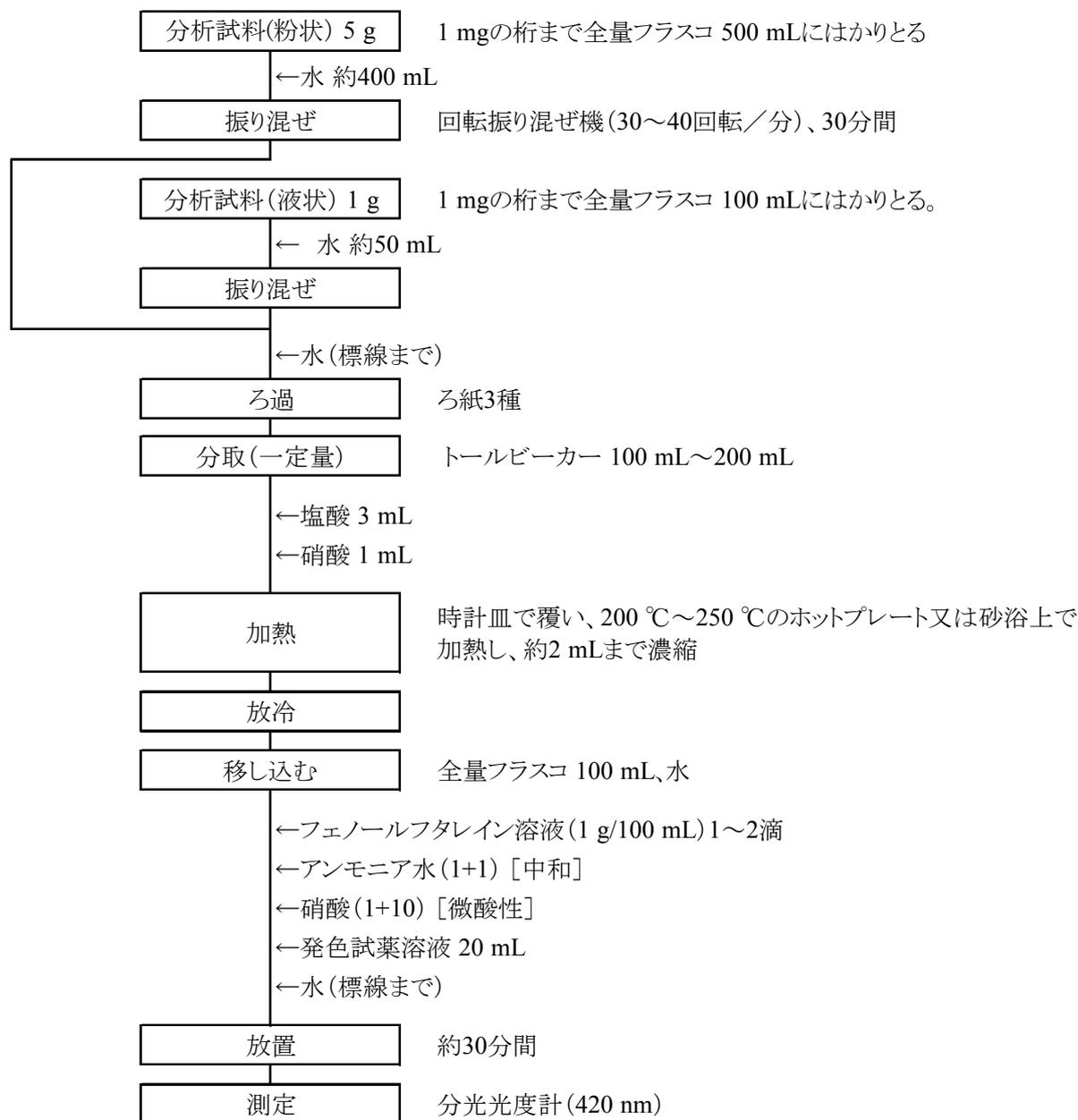


図 亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート

## 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する。

水を分析試料に加えて抽出し、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-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)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(HNO<sub>3</sub> 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。一夜間放置した後、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)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(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>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 一300 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、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、 $220\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  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- $\text{P}_2\text{O}_5$ )を算出する。

分析試料中の水溶性りん酸(%(質量分率))

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

A: h) における沈殿の質量(g)

W: 分析試料の質量(5 g)

$V_1$ : 試料溶液の定容量(500 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.98~114, 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。

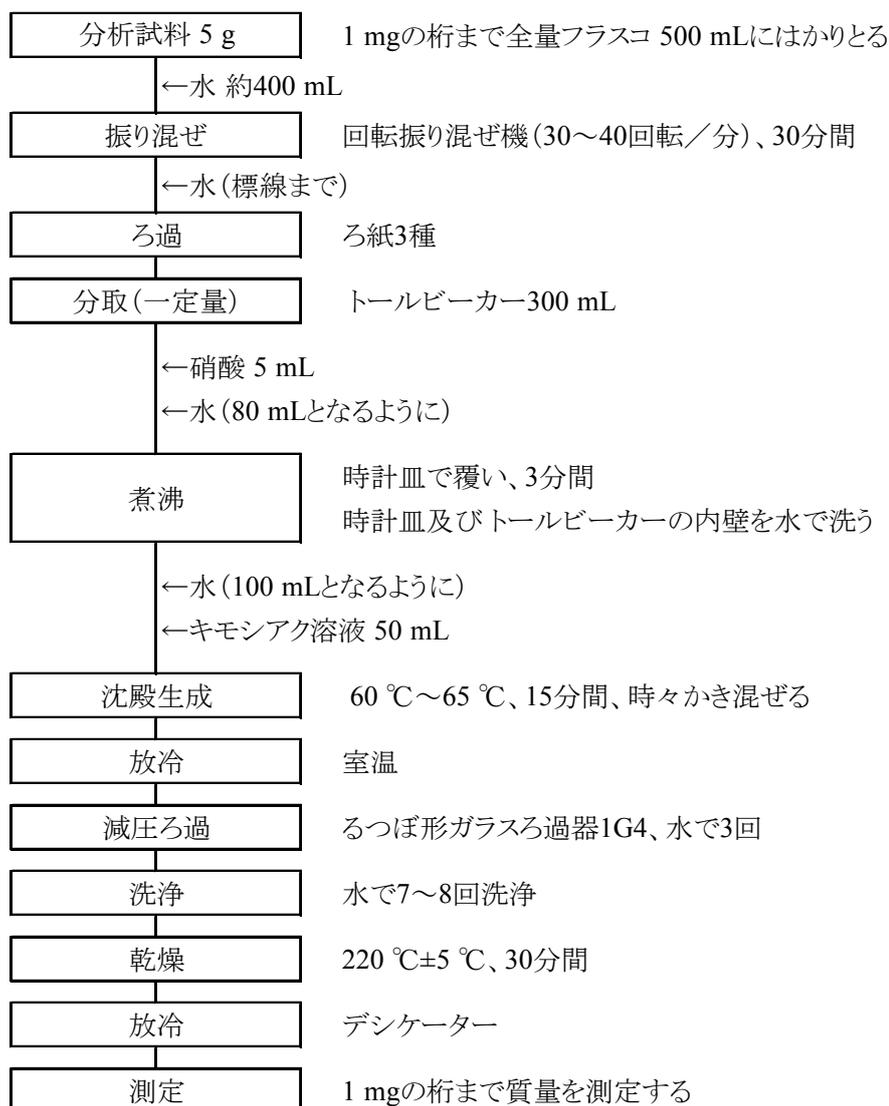


図 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート

## 4.2.4.d ICP 発光分光分析法

## (1) 概要

この試験法は液状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。なお、亜りん酸(塩)を含む肥料にも適用できる。

分析試料水を加えて抽出し、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-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)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) りん酸標準液(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 10 mg/mL)<sup>(1)</sup>: 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(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1 mg/mL)<sup>(1)</sup>: りん酸標準液(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 20 µg/mL～0.4 mg/mL)<sup>(1)</sup>: りん酸標準液(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 5 µg/mL～20 µg/mL)<sup>(1)</sup>: 検量線用りん酸標準液(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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<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-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を算出する。

**備考 2.** ICP-OES の発光部からの光の観測方式には、横方向観測方式及び軸方向観測方式がある。d) 及び e) の検量線用標準液の濃度は横方向観測方式に適用する範囲である。軸方向観測方式では低濃度の測定成分まで測定できる反面、高濃度範囲では検量線の直線性が得られないことがある。よって、軸方向観測方式の ICP-OES を用いる場合、使用する機器に適した濃度範囲の検量線用りん酸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-OES 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)** 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 3.** (4.1) の操作は、4.2.4.a の(4.1.2)と同様の操作である。

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

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

分析線波長：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、分析試料中の水溶性りん酸(W- $P_2O_5$ )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、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)、ほう素標準液(B 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)、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する。なお、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。ただし、各元素の測定波長は表1による。なお、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測定波長

試験項目名	検量線用混合標準液				換算係数 <sup>1)</sup>	測定波長 (nm)
	元素の濃度 ( $\mu\text{g/mL}$ )		酸化物相当量の濃度 ( $\mu\text{g/mL}$ )			
水溶性りん酸	P	1~200	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.291~458.2	2.291	178.287
水溶性加里	K	1~200	K <sub>2</sub> O	1.205~241.0	1.205	766.491
水溶性苦土	Mg	0.1~20	MgO	0.1658~33.16	1.658	279.553
水溶性マンガン	Mn	0.05~10	MnO	0.06455~12.91	1.291	257.610
水溶性ほう素	B	0.05~10	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1610~32.20	3.220	249.773
水溶性カルシウム	Ca	0.1~20	-	-	-	393.366
水溶性亜鉛	Zn	0.1~20	-	-	-	213.856
水溶性銅	Cu	0.1~20	-	-	-	327.396
水溶性鉄	Fe	0.1~20	-	-	-	259.940
水溶性モリブデン	Mo	0.1~20	-	-	-	202.030
水溶性コバルト	Co	0.1~20	-	-	-	228.616

1) 元素を酸化物に換算する際の係数

**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( $y_i$ :0.179%~10.88%(質量分率))及びバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法の測定値( $x_i$ )を比較した結果、回帰式は  $y = -0.022 + 1.008x$  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、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2に示す。

なお、この試験法の定量下限は0.02%程度である。

表2 日を変えての反復試験成績の解析結果

試料名	反復試験		併行精度		中間精度	
	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	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

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)

(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。

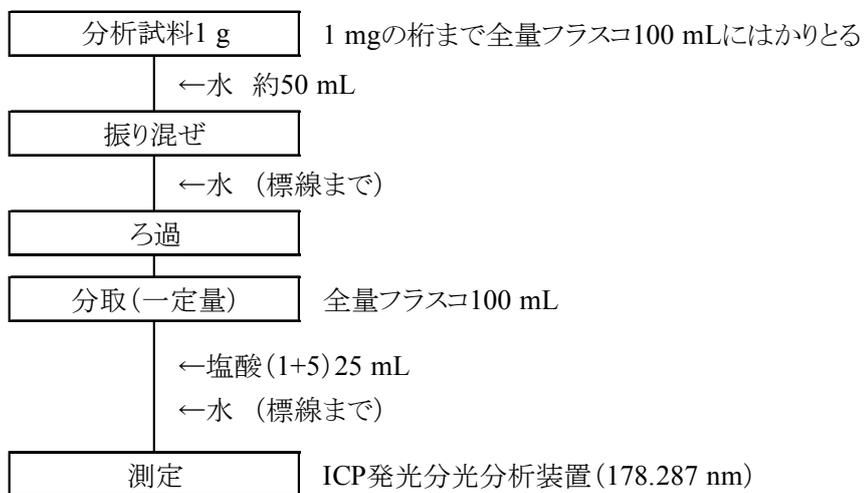


図 液状肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート

### 4.3 加里

#### 4.3.1 加里全量

##### 4.3.1.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法

###### (1) 概要

この試験法は有機物を含む肥料に適用する。

分析試料を灰化及び塩酸で前処理し、加里全量をカリウムイオンにし、干渉抑制剤溶液を加えた後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、カリウムによる原子吸光を波長 766.5 nm 又は 769.9 nm で測定して加里全量を定量する。又は、フレームにおいて生じる波長 766.5 nm 又は 769.9 nm の輝線の強度を測定し、分析試料中の加里全量(T-K<sub>2</sub>O)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) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) **干渉抑制剤溶液**: JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウム 12.5 g をビーカー 2000 mL にはかりとり、少量の水を加え、塩酸 105 mL を徐々に加え、少時加熱する。放冷後、水を加えて 1000 mL とする。
- c) **カリウム標準液(K<sub>2</sub>O 1 mg/mL)<sup>(1)</sup>**: JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 g をひょう量皿にはかりとり、少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- d) **検量線用カリウム標準液(K<sub>2</sub>O 5 µg/mL～50 µg/mL)<sup>(1)</sup>**: カリウム標準液(K<sub>2</sub>O 1 mg/mL)の 2.5 mL～25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え<sup>(2)</sup>、標線まで水を加える。
- e) **検量線用空試験液<sup>(1)</sup>**: 干渉抑制剤溶液約 50 mL を全量フラスコ 500 mL にとり<sup>(2)</sup>、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

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

###### (3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **分析機器**: 次の原子吸光分析装置又はフレーム光度計。
- aa) **フレーム原子吸光分析装置**: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置。
  - 1) **光源部**: カリウム中空陰極ランプ
  - 2) **ガス**: フレーム加熱用ガス
    - ① 燃料ガス: アセチレン
    - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気
- ab) **フレーム光度計**:
  - 1) **ガス**: フレーム加熱用ガス
    - ① 燃料ガス: アセチレン
    - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気

- b) 電気炉: 550 °C±5 °Cに調節できるもの。
- c) ホットプレート又は砂浴: ホットプレートは表面温度 250 °Cまで調節できるもの。砂浴は、ガス量及びけい砂の量を調整し、砂浴温度を 250 °Cにできるようにしたもの。

#### (4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

##### (4.1.1) 灰化－塩酸煮沸

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL に入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる<sup>(3)</sup>。
- c) 550 °C±5 °Cで 4 時間以上強熱して灰化させる。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、塩酸約 10 mL を徐々に加え、更に水を加えて約 20 mL とする。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱し、約 5 分間煮沸する。
- f) 放冷後、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す。
- g) 標線まで水を加える。
- h) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(3) 炭化操作例: 煙が出なくなるまで約 250 °Cで加熱する。

備考 2. (4.1.1)の操作は、4.2.1.a の(4.1.2)と同様の操作である。

##### (4.1.2) 灰化－王水分解

- a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL に入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる<sup>(3)</sup>。
- c) 450 °C±5 °Cで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、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) 強熱時間例: 8～16 時間

(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 3. (4.1.2)の操作は、4.2.1.a の(4.1.3)及び 5.3.a の(4.1)a～h)と同様の操作である。

(4.2) 測定 測定は、JIS K 0121 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する原子吸光分析

装置又はフレーム光度計の操作方法による。

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

分析線波長：766.5 nm 又は 769.9 nm

b) **検量線の作成**

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

c) **試料の測定**

- 1) 試料溶液の一定量(K<sub>2</sub>Oとして0.5 mg～5 mg相当量)を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え<sup>(2)</sup>、標線まで水を加える。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からカリウム量を求め、分析試料中の加里全量(T-K<sub>2</sub>O)を算出する。

**備考 4.** 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、加里全量(T-K<sub>2</sub>O)として 10 %～20 % (質量分率) 及び 1 %～5 % (質量分率) の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 97.8 %～100.1 % 及び 100.9 %～103.1 % であった。

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 0.08 % (質量分率) 及び液状肥料で 0.03 % (質量分率) 程度である。

表1 肥料認証標準物質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>	試験 平均値 <sup>2)</sup> (%) <sup>3)</sup>	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			$s_r$ <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	11	0.584	0.005	0.9	0.011	1.9	0.038	6.5

1) フレーム原子吸光法を実施して解析に用いられた試験室数

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

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

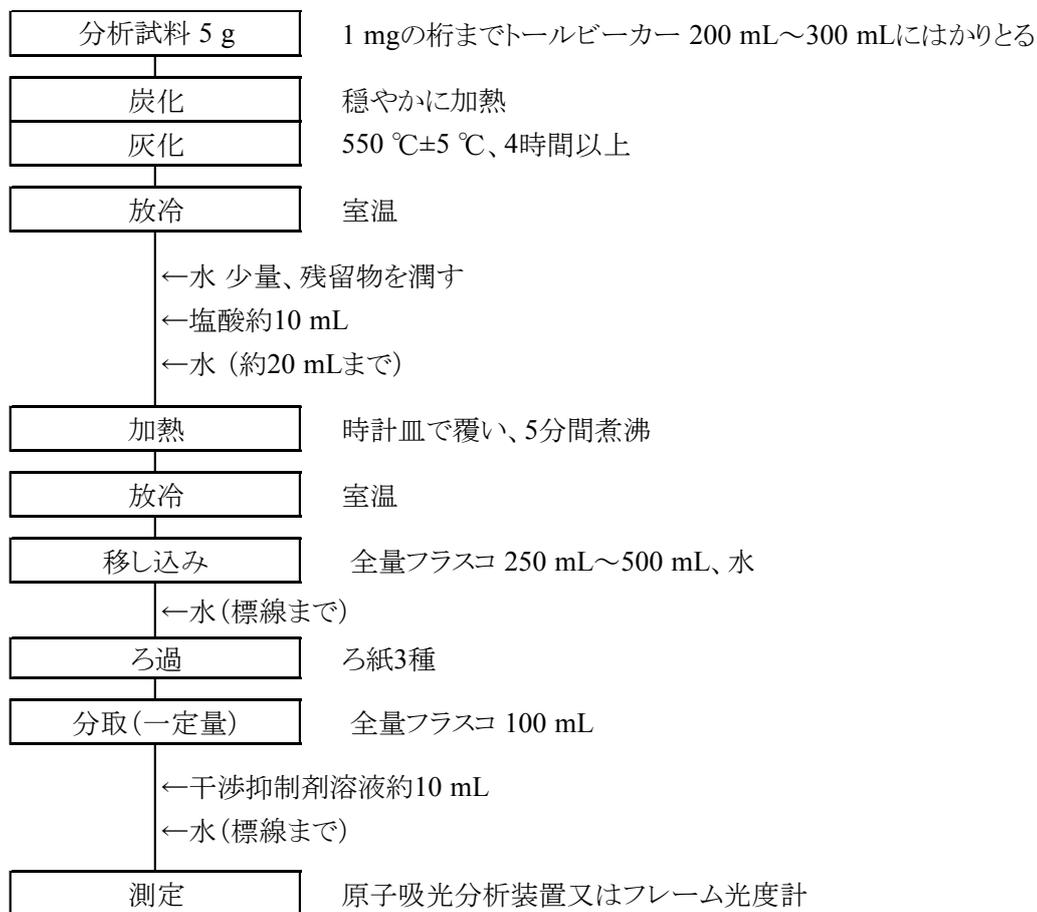


図1 肥料中の加里全量試験法フローシート(1)  
(灰化-塩酸煮沸による試料溶液の調製及び測定)

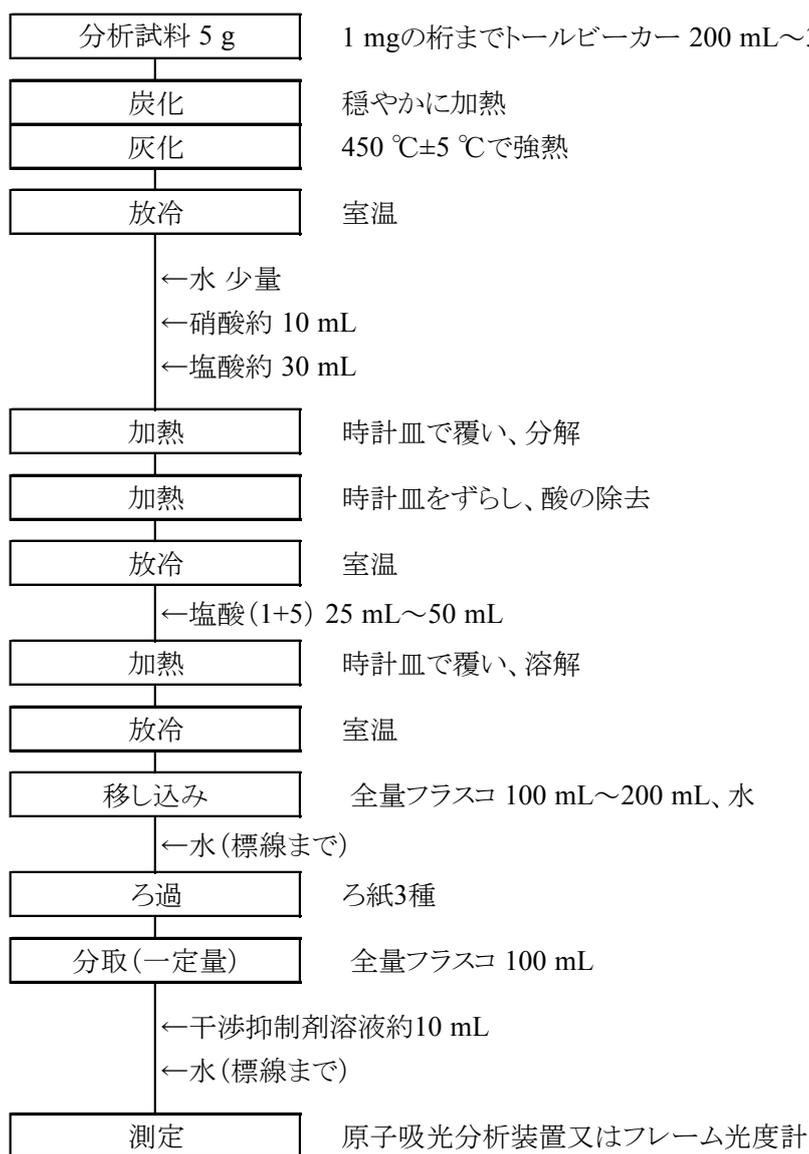


図2 肥料中の加里全量試験法フローシート(2)  
(灰化-王水分解による試料溶液の調製及び測定)

## 4.3.1.b テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法

## (1) 概要

この試験法は有機物を含む肥料に適用する。比較的カリウム含有量の高い肥料に適する。

分析試料を灰化及び塩酸で前処理し、加里全量をカリウムイオンにし、共存するアンモニウム及びその他の塩類をホルムアルデヒド及びエチレンジアミン四酢酸塩でマスキングし、テトラフェニルほう酸と反応して生ずるテトラフェニルほう酸カリウムの質量を測定し、分析試料中の加里全量(T-K<sub>2</sub>O)を求める。なお、この試験法の性能は備考2に示す。

## (2) 試薬 試薬は、次による。

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

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

## (3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

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

## (4) 試験操作

## (4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料約 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー 200 mL～300 mL に入れる。
- b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる<sup>(2)</sup>。
- c) 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる。
- d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、塩酸約 10 mL を徐々に加え、更に水を加えて 20 mL とする。
- e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱し、約 5 分間煮沸する。
- f) 放冷後、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す。
- g) 標線まで水を加える。
- h) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

**注(2)** 炭化操作例：煙が出なくなるまで約 250 °C で加熱する。

**備考 1.** (4.1) の操作は、4.2.1.a の(4.1.2)と同様の操作である。なお、4.9.1.a の(4.1) a)～h) 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(K<sub>2</sub>Oとして 15 mg～30 mg 相当量)をトールビーカー100 mL にとる。
- b) 水を e) の操作が終わった時点での容量が 50 mL になるように加える。
- c) 塩酸が 0.2 mL 相当量となるように塩酸(1+9)を加える。
- d) ホルムアルデヒド液 5 mL を加え、次にエチレンジアミン四酢酸塩一水酸化ナトリウム溶液 5 mL を加える。
- e) テトラフェニルほう酸塩溶液の必要量<sup>(3)</sup>を毎秒 1～2 滴ずつかき混ぜながら加え、更に同溶液 4 mL を同様に加える。
- f) 時々かき混ぜながら約 30 分間放置し、テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿を生成させる。
- g) 上澄み液をろつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、トールビーカーをテトラフェニルほう酸塩洗浄溶液 5 mL で 5 回洗浄して沈殿を全てもろつぼ形ガラスろ過器中に移し、更に水 2 mL で 2 回洗浄する。
- h) 沈殿をろつぼ形ガラスろ過器とともに乾燥器に入れ、120 °C±2 °C で 1 時間加熱する。
- i) 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。
- j) 放冷後、ろつぼ形ガラスろ過器をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。
- k) 次の式によって分析試料中の加里全量(T-K<sub>2</sub>O)を算出する。

分析試料中の加里全量(T-K<sub>2</sub>O) (% (質量分率))

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

A: 沈殿の質量(g)

V<sub>1</sub>: (4.1) g) における試料溶液の定容量(mL)

V<sub>2</sub>: (4.2) a) における試料溶液の分取量(mL)

W: 分析試料の質量(g)

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

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

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

#### 参考文献

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

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

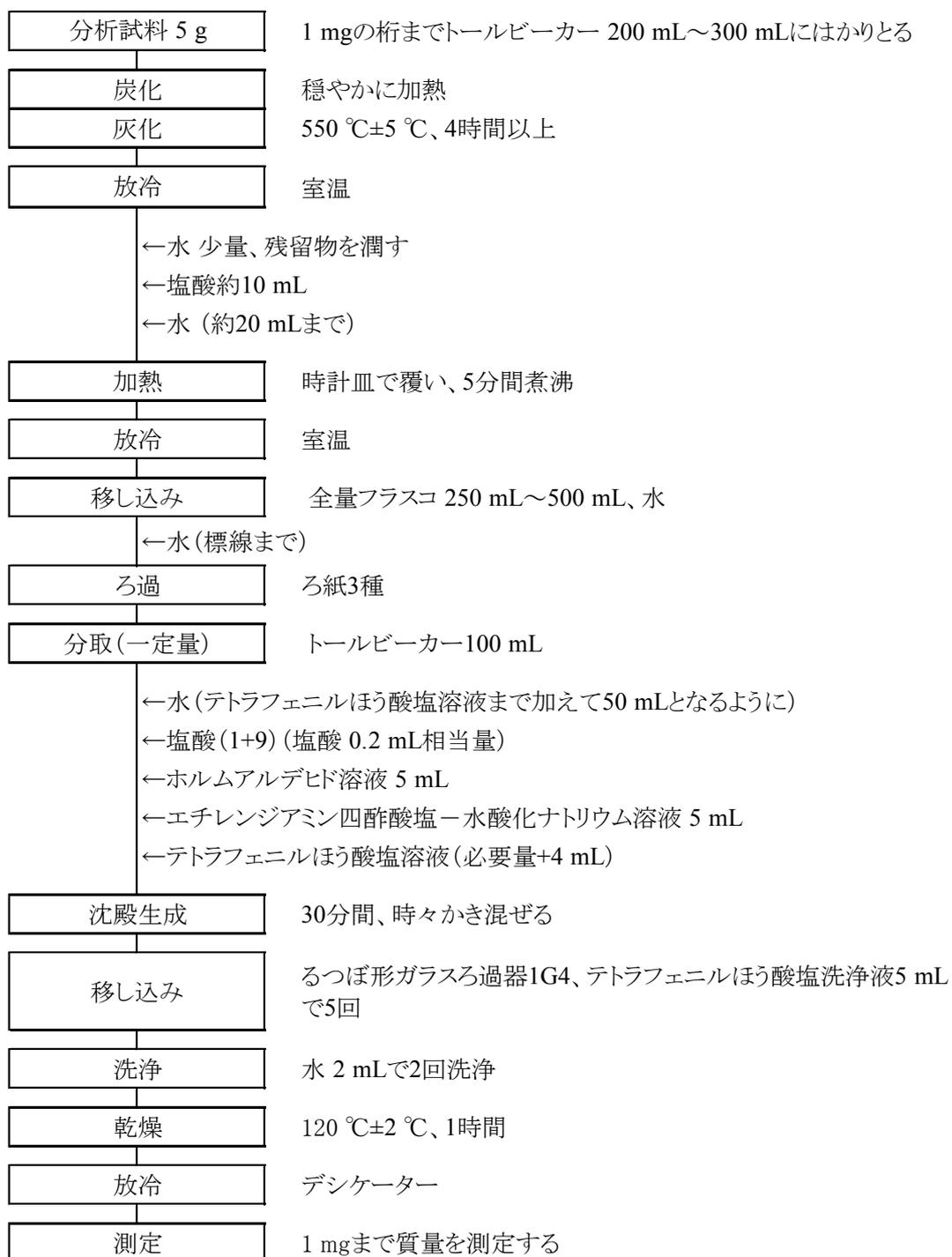


図 肥料中の加里全量試験法フローシート

## 4.3.2 く溶性加里

## 4.3.2.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法

## (1) 概要

この試験法はけい酸加里肥料等を含む肥料に適用する。

くえん酸溶液を分析試料に加えて抽出し、干渉抑制剤溶液を加えた後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、カリウムによる原子吸光を波長 766.5 nm 又は 769.9 nm で測定してくえん酸可溶性加里(く溶性加里(C-K<sub>2</sub>O))を定量する。又は、フレームにおいて生じる波長 766.5 nm 又は 769.9 nm の輝線の強度を測定し、分析試料中のく溶性加里(C-K<sub>2</sub>O)を定量する。なお、この試験法の性能は備考3に示す。

## (2) 試薬 試薬は、次による。

- a) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) 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。
- c) 干渉抑制剤溶液: JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウム 12.5 g をビーカー2000 mL にはかりとり、少量の水を加え、塩酸 105 mL を徐々に加え、少時加熱する。放冷後、水を加えて 1000 mL とする。
- d) カリウム標準液(K<sub>2</sub>O 1 mg/mL)<sup>(1)</sup>: JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °Cで約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 g をひょう量皿にはかりとり。少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- e) 検量線用カリウム標準液(K<sub>2</sub>O 5 µg/mL～50 µg/mL)<sup>(1)</sup>: カリウム標準液(K<sub>2</sub>O 1 mg/mL)の 2.5 mL～25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え<sup>(2)</sup>、標線まで水を加える。
- f) 検量線用空試験液<sup>(1)</sup>: 干渉抑制剤溶液約 50 mL を全量フラスコ 500 mL にとり<sup>(2)</sup>、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

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

## (3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 恒温回転振り混ぜ機: 30 °C±1 °Cに調節できる恒温槽内に設置された全量フラスコ 250 mL を 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) 分析機器: 次の原子吸光分析装置又はフレーム光度計。
  - ba) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置。
    - 1) 光源部: カリウム中空陰極ランプ
    - 2) ガス: フレーム加熱用ガス
      - ① 燃料ガス: アセチレン
      - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気
  - bb) フレーム光度計:
    - 1) ガス: フレーム加熱用ガス

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

#### (4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- 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、30～40 回転/分 (30 °C±1 °C) で 1 時間振り混ぜる。
- c) 放冷後、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。

**備考 2.** (4.1) の操作は、4.2.3.a の (4.1) と同様の操作である。

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

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

分析線波長：766.5 nm 又は 769.9 nm

#### b) 検量線の作成

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

#### c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量 (K<sub>2</sub>O として 0.5 mg～5 mg 相当量) を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え<sup>(2)</sup>、標線まで水を加える。
- 3) b) 1) と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からカリウム量を求め、分析試料中のく溶性加里 (C-K<sub>2</sub>O) を算出する。

**備考 3.** 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、く溶性加里 (C-K<sub>2</sub>O) として 10 %～20 % (質量分率) 及び 1 %～5 % (質量分率) の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.2 %～101.7 % 及び 100.4 %～101.8 % であった。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析 (技能試験、外部精度管理試験) の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 1 に示す。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.05 % (質量分率) 及び液状肥料で 0.06 % (質量分率) 程度である。

表1 全国肥料品質保全協議会主催のく溶性加里の手合わせ分析<sup>1)</sup>の成績及び解析結果

実施年	試料	測定方法	試験室数	中央値( $M$ ) <sup>2)</sup>	$NIQR$ <sup>4)</sup>	$RSD_{rob}$ <sup>5)</sup>
				(%) <sup>3)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%)
2011	高度化成肥料	原子吸光法	50	10.35	0.15	1.4
		炎光光度法	68	10.45	0.22	2.1

- 1) 技能試験、外部精度管理試験
- 2) 中央値( $M$ )は正規分布において平均値と一致する。
- 3) 質量分率
- 4) 標準化された四分位範囲( $NIQR$ )はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。

四分位範囲( $IQR$ ) = 上四分位数 - 下四分位数

$$NIQR = IQR \times 0.7413$$

- 5)  $RSD_{rob}$ は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。

$$RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$$

### 参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.136~138，養賢堂，東京（1988）
- 2) 木村康晴，顯谷久典：加里試験法の性能調査 - 原子吸光光度法 - ，肥料研究報告，5，190~200（2012）

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

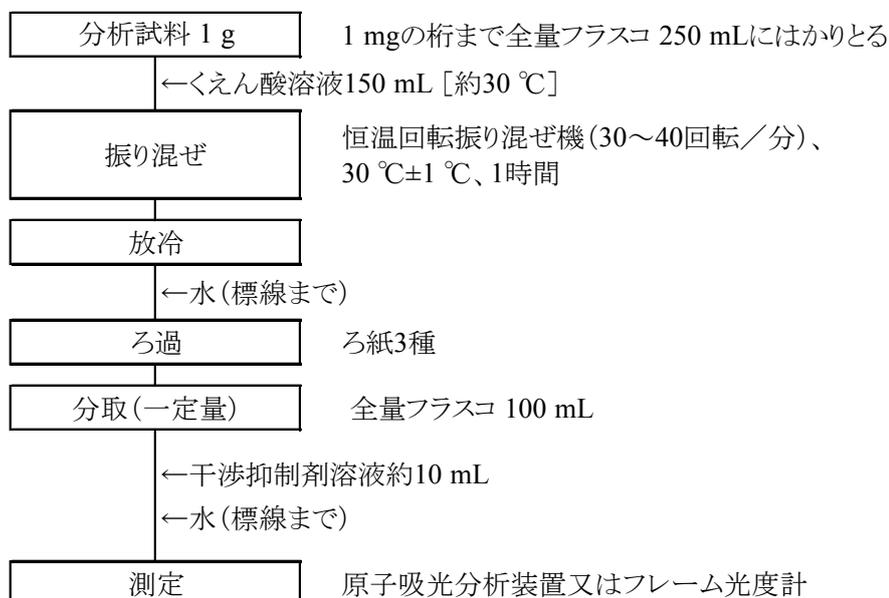


図 肥料中のく溶性加里試験法フローシート

## 4.3.2.b テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法

## (1) 概要

この試験法はけい酸加里肥料等を含む肥料に適用する。

くえん酸溶液を分析試料に加えて抽出し、共存するアンモニウム及びその他の塩類をホルムアルデヒド及びエチレンジアミン四酢酸塩でマスキングし、くえん酸可溶性加里(く溶性加里(C-K<sub>2</sub>O))とテトラフェニルほう酸と反応して生ずるテトラフェニルほう酸カリウムの質量を測定し、分析試料中のく溶性加里(C-K<sub>2</sub>O)を求める。なお、この試験法の性能は備考2に示す。

## (2) 試薬 試薬は、次による。

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

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

## (3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **恒温回転振り混ぜ機**: 30 °C±1 °Cに調節できる恒温槽内に設置された全量フラスコ 250 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) **乾燥器**: 120 °C±2 °Cに調節できるもの。
- c) **るつぼ形ガラスろ過器**: JIS R 3503 に規定するるつぼ形ガラスろ過器 1G4。予め 120 °C±2 °Cの乾燥器で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。

## (4) 試験操作

## (4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れる。

- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え、30～40 回転/分 (30 °C±1 °C) で 1 時間振り混ぜる。
- c) 放冷後、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。

**備考 1.** (4.1) の操作は、4.2.3.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 20 mL をトールビーカー 100 mL にとる。
- b) 水を d) の操作が終わった時点での容量が 50 mL になるように加える。
- c) ホルムアルデヒド溶液 5 mL を加え、次にエチレンジアミン四酢酸塩一水酸化ナトリウム溶液 5 mL を加える。
- d) テトラフェニルほう酸塩溶液の必要量<sup>(2)</sup>を毎秒 1～2 滴ずつかき混ぜながら加え、更に同溶液 4 mL を同様に加える。
- e) 時々かき混ぜながら約 30 分間放置し、テトラフェニルほう酸カリウムの沈殿を生成させる。
- f) 上澄み液をろつぼ形ガラスろ過器で減圧ろ過し、容器をテトラフェニルほう酸塩洗浄溶液 5 mL で 5 回洗浄して沈殿を全ろ過器中に移し、更に水 2 mL で 2 回洗浄する。
- g) 沈殿をろ過器とともに乾燥器に入れ、120 °C±2 °C で 1 時間加熱する。
- h) 加熱後、速やかにデシケーターに移して放冷する。
- i) 放冷後、ろ過器をデシケーターから取り出し、その質量を 1 mg の桁まで測定する。
- j) 次の式によって分析試料中のく溶性加里 (C-K<sub>2</sub>O) を算出する。

分析試料中のく溶性加里 (C-K<sub>2</sub>O) (% (質量分率))

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

A: 沈殿の質量 (g)

V<sub>1</sub>: (4.1) c) における試料溶液の定容量 (mL)

V<sub>2</sub>: (4.2) a) における試料溶液の分取量 (mL)

W: 分析試料の質量 (g)

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

**備考 2.** 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、く溶性加里 (C-K<sub>2</sub>O) として 25 %～30 % (質量分率) 及び 10 %～20 % (質量分率) の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 98.6 %～100.6 % 及び 100.6 %～100.7 % であった。

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

参考文献

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

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

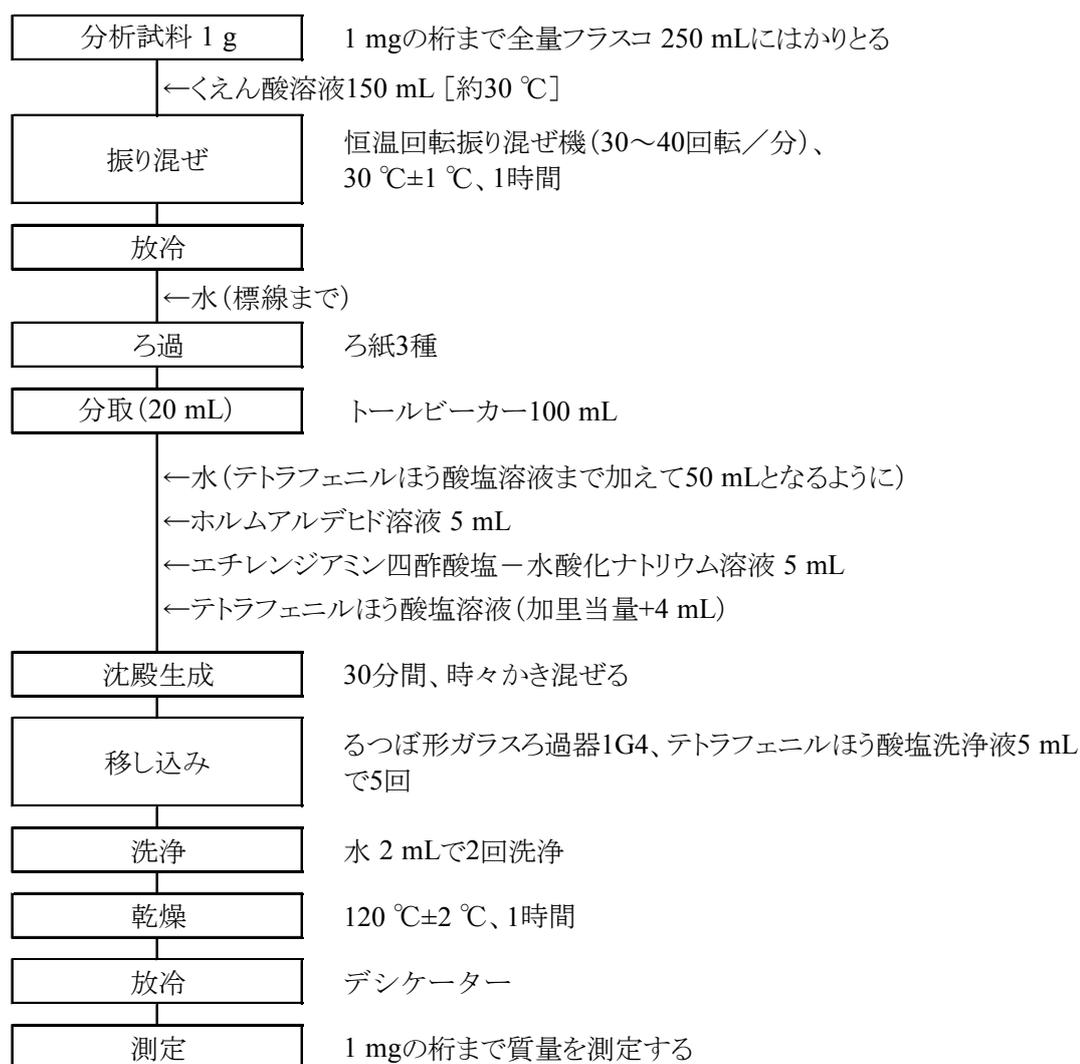


図 肥料中のく溶性加里試験法フローシート

## 4.3.2.c テトラフェニルほう酸ナトリウム容量法

## (1) 概要

この試験法はけい酸加里肥料等を含み有機物を含まない肥料に適用する。

くえん酸溶液を分析試料に加えて抽出し、共存するアンモニウムその他塩類をホルムアルデヒドでマスクングし、カリウムイオンとテトラフェニルほう酸とを反応させる。沈殿滴定によって消費されなかったテトラフェニルほう酸を測定し、分析試料中のく溶性性加里(C-K<sub>2</sub>O)を求める。

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

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

## (3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 恒温回転振り混ぜ機: 30 °C±1 °C に調節できる恒温槽内に設置された全量フラスコ 250 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。

## (4) 試験操作

## (4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) 約 30 °C に加温したくえん酸溶液 150 mL を加え、30~40 回転/分(30 °C±1 °C) で 1 時間振り混ぜる。
- c) 放冷後、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。

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

## (4.2) 沈殿生成 沈殿生成は、次のとおり行う。

- a) 抽出液 5 mL~15 mL(K<sub>2</sub>O として 30 mg 相当量以下)を全量フラスコ 100 mL にとる。

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

(4.3) 測定 測定は、次のとおり行う。

**a) 検量線の作成**

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

**b) 試料の測定**

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

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

**参考文献**

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

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

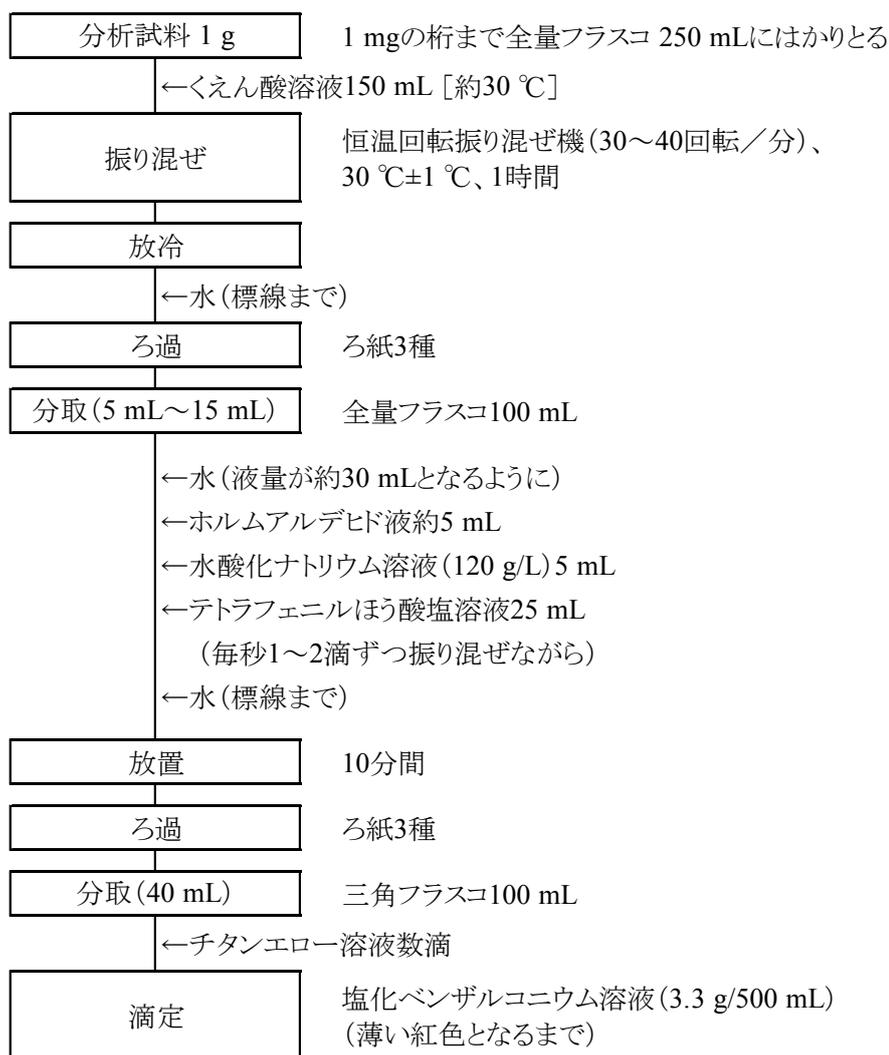


図 肥料中のく溶性加里試験法フローシート

## 4.3.3 水溶性加里

## 4.3.3.a フレーム原子吸光法又はフレーム光度法

## (1) 概要

この試験法はカリウム塩類を含む肥料に適用する。

水を分析試料に加えて抽出し、干渉抑制剤溶液を加えた後、アセチレン-空気フレーム中に噴霧し、カリウムによる原子吸光を波長 766.5 nm 又は 769.9 nm で測定して水溶性加里 (W-K<sub>2</sub>O) を定量する。又は、フレームにおいて生じる波長 766.5 nm 又は 769.9 nm の輝線の強度を測定し、分析試料中の水溶性加里 (W-K<sub>2</sub>O) を定量する。なお、この試験法の性能は備考 7 に示す。

## (2) 試薬 試薬は、次による。

- a) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) 干渉抑制剤溶液: JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウム 12.5 g をビーカー 2000 mL にはかりとり、少量の水を加え、塩酸 105 mL を徐々に加え、少時加熱する。放冷後、水を加えて 1000 mL とする。
- c) カリウム標準液 (K<sub>2</sub>O 1 mg/mL)<sup>(1)</sup>: JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 g をひょう量皿にはかりとり、少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- d) 検量線用カリウム標準液 (K<sub>2</sub>O 5 µg/mL～50 µg/mL)<sup>(1)</sup>: カリウム標準液 (K<sub>2</sub>O 1 mg/mL) の 2.5 mL～25 mL を全量フラスコ 500 mL に段階的にとり、干渉抑制剤溶液約 50 mL を加え<sup>(2)</sup>、標線まで水を加える。
- e) 検量線用空試験液<sup>(1)</sup>: 干渉抑制剤溶液約 50 mL を全量フラスコ 500 mL にとり<sup>(2)</sup>、標線まで水を加える。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

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

## (3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) 回転振り混ぜ機: 全量フラスコ 500 mL を 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) 分析機器: 次の原子吸光分析装置又はフレーム光度計。
  - ba) フレーム原子吸光分析装置: JIS K 0121 に規定する原子吸光分析装置。
    - 1) 光源部: カリウム中空陰極ランプ
    - 2) ガス: フレーム加熱用ガス
      - ① 燃料ガス: アセチレン
      - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気
  - bb) フレーム光度計:
    - 1) ガス: フレーム加熱用ガス
      - ① 燃料ガス: アセチレン
      - ② 助燃ガス: 粉じん及び水分を十分に除去した空気

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

#### (4) 試験操作

(4.1) **抽出** 抽出は、次のとおり行う。

##### (4.1.1) カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含む複合肥料

- a) 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー 300 mL に入れる。
- b) 水約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレートで加熱して約 15 分間煮沸する。
- c) 放冷後、水で全量フラスコ 250 mL に移す。
- d) 標線まで水を加える。
- e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

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

**備考 3.** (4.1.1) の操作は、4.3.3.b の (4.1.1)、4.3.3.c の (4.1.1) 及び 4.8.2.a の (4.1) と同様の操作である。

##### (4.1.2) 硫酸加里苦土を含まない複合肥料

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

**備考 4.** (4.1.2) a) の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れても良い。

**備考 5.** (4.1.2) の操作は、4.2.4.a の (4.1.1) と同様の操作である。

##### (4.1.3) 液状分析用試料

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

**備考 6.** (4.1.3) の操作は、4.2.4.a の (4.1.2) と同様の操作である。

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

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

分析線波長: 766.5 nm 又は 769.9 nm

## b) 検量線の作成

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

## c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量( $K_2O$ として 0.5 mg~5 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 干渉抑制剤溶液約 10 mL を加え<sup>(2)</sup>、標線まで水を加える。
- 3) b) 1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からカリウム量を求め、分析試料中の水溶性加里(W- $K_2O$ )を算出する。

**備考 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、水溶性加里(W- $K_2O$ )として 10 %~20 % (質量分率) 及び 1 %~5 % (質量分率) の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 97.9 %~100.2 % 及び 97.3 %~100.6 % であった。

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。

全国肥料品質保全協議会主催で実施された手合わせ分析(技能試験、外部精度管理試験)の成績について、ロバスト法を用いて解析した結果を表 2 に示す。

液状肥料の抽出の精度の評価のための、液状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 3 に示す。

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

表1 肥料認証標準物質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>	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			$s_r$ <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-A-10	11	13.59	0.08	0.6	0.09	0.6	0.16	1.2
FAMIC-A-13	10	13.07	0.08	0.6	0.11	0.8	0.16	1.2
FAMIC-B-10	9	8.85	0.04	0.4	0.07	0.7	0.12	1.4
FAMIC-B-14	14	8.32	0.03	0.4	0.07	0.8	0.13	1.6

- 1) 原子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

表2 全国肥料品質保全協議会主催の水溶性加里の手合わせ分析<sup>1)</sup>の成績及び解析結果

実施年	試料	測定方法	試験	中央値( $M$ ) <sup>2)</sup>	$NIQR$ <sup>4)</sup>	$RSD_{rob}$ <sup>5)</sup>
			室数	(%) <sup>3)</sup>	(%) <sup>3)</sup>	(%)
2006	高度化成肥料		156	12.38	0.22	1.8
2007	有機入り化成肥料		145	8.43	0.15	1.8
2008	高度化成肥料	フレイム原子吸光法 <sup>6)</sup>	75	11.38	0.13	1.1
		フレイム光度法	57	11.42	0.16	1.4
2009	普通化成肥料	フレイム原子吸光法	78	8.36	0.13	1.6
		フレイム光度法	54	8.35	0.09	1.1
2010	高度化成肥料	フレイム原子吸光法	84	14.70	0.21	1.4
		フレイム光度法	49	14.72	0.12	0.8
2011	高度化成肥料	フレイム原子吸光法	75	10.20	0.17	1.7
		フレイム光度法	51	10.13	0.13	1.3
2012	液状複合肥料	フレイム原子吸光法	75	2.42	0.06	2.6
		フレイム光度法	47	2.44	0.04	1.8
2013	高度化成肥料	フレイム原子吸光法	65	11.81	0.33	2.8
		フレイム光度法	57	11.72	0.93	3.3
2014	有機入り化成肥料	フレイム原子吸光法	71	8.81	0.14	1.6
		フレイム光度法	53	8.79	0.18	2.0
2015	液状複合肥料	フレイム原子吸光法	86	6.27	0.10	1.6
		フレイム光度法	36	6.28	0.08	1.2

1) 技能試験、外部精度管理試験

2) 中央値( $M$ )は正規分布において平均値と一致する。

3) 質量分率

4) 標準化された四分位範囲( $NIQR$ )はロバスト法によって求めたロバスト標準偏差であり、次式により算出した。なお、正規分布において標準偏差と一致する。四分位範囲( $IQR$ ) = 上四分位数 - 下四分位数 $NIQR = IQR \times 0.7413$ 5)  $RSD_{rob}$ は、ロバスト法から求めた相対標準偏差の表現であり、次式により算出した。 $RSD_{rob} = (NIQR / M) \times 100$ 

6) 2008年より測定方法別に分けて解析した。

表3 日を変えての反復試験成績の解析結果

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

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.136~138, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 木村康晴, 顯谷久典：加里試験法の性能調査 —原子吸光光度法—, 肥料研究報告, **5**, 190~200 (2012)

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

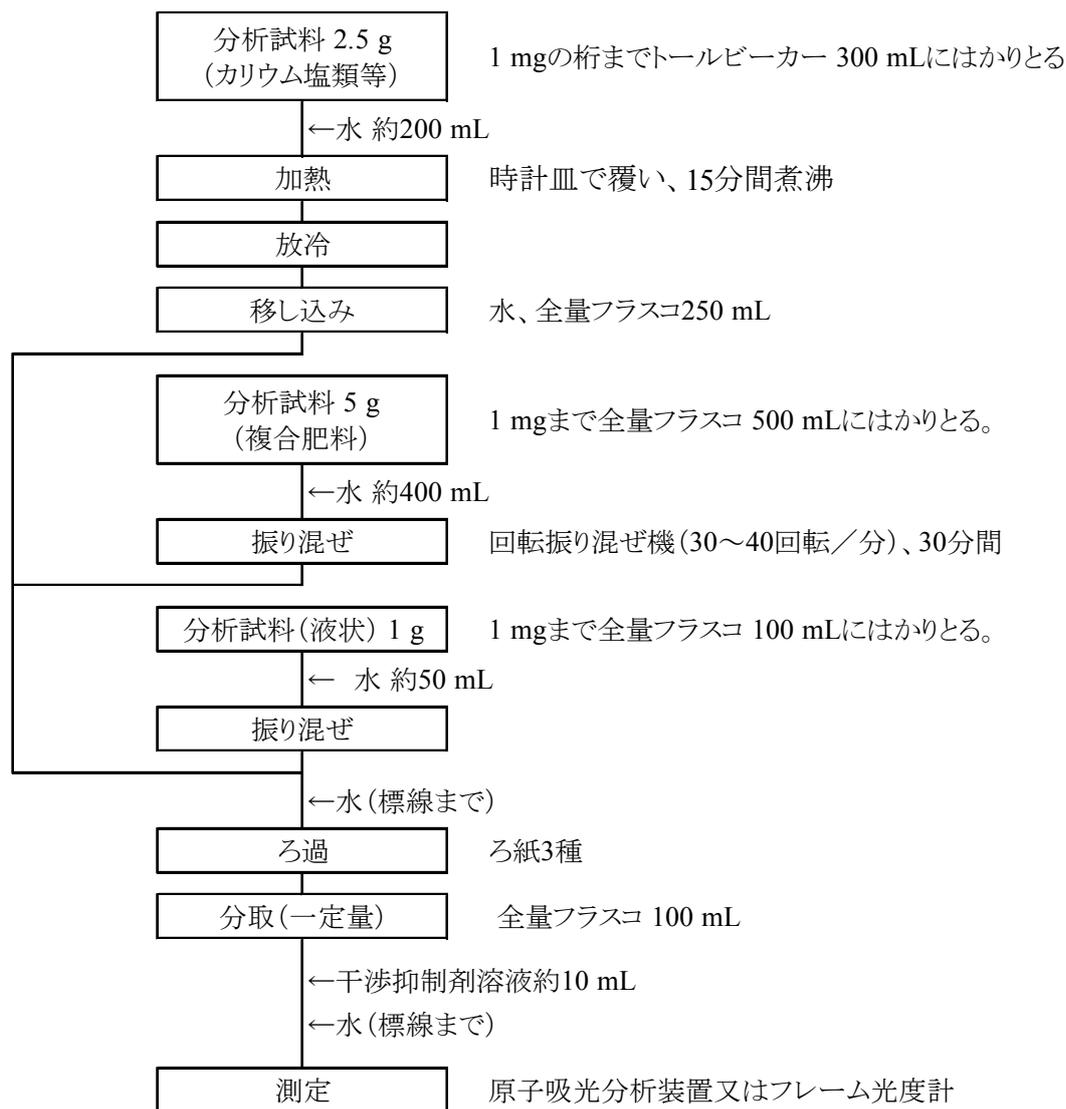


図 肥料中の水溶性加里試験法フローシート

## 4.3.3.b テトラフェニルほう酸ナトリウム重量法

## (1) 概要

この試験法はカリウム塩類を含む肥料に適用する。

水を分析試料に加えて抽出し、共存するアンモニウムその他塩類をホルムアルデヒド及びエチレンジアミン四酢酸塩でマスキングし、テトラフェニルほう酸と反応して生ずるテトラフェニルほう酸カリウムの質量を測定し、分析試料中の水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O)を求める。なお、この試験法の性能は備考5に示す。

## (2) 試薬 試薬は、次による。

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

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

## (3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) 回転振り混ぜ機： 全量フラスコ 500 mL を 30～40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) 乾燥器： 120 °C±2 °C に調節できるもの。
- c) るつぼ形ガラスろ過器： JIS R 3503 に規定するるつぼ形ガラスろ過器 1G4。予め 120 °C±2 °C の乾燥器で加熱した後、デシケーター中で放冷し、質量を 1 mg の桁まで測定しておく。
- d) ホットプレート： ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。

## (4) 試験操作

## (4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

## (4.1.1) カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含む複合肥料

- a) 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー 300 mL に入れる。

- b) 水約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱して約 15 分間煮沸する。
- c) 放冷後、水で全量フラスコ 250 mL に移す。
- d) 標線まで水を加える。
- e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

**備考 1.** a) の操作でトールビーカー 300 mL に代えて全量フラスコ 250 mL を用いることができる。ただし、使用する全量フラスコは、抽出用フラスコとして区別し、他の用途に用いないようにする。なお、b) の操作の「時計皿で覆い」を「ロートをのせ」に変え、また、c) の操作の「水で全量フラスコ 250 mL に移す」を実施しない。

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

#### (4.1.2) 硫酸加里苦土を含まない複合肥料

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

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

**備考 4.** (4.1.2) の操作は、4.2.4.a の (4.1) と同様の操作である。

#### (4.2) 測定 測定は、次のとおり行う。

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

分析試料中の水溶性加里 (W- $K_2O$ ) (% (質量分率))

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

A: 沈殿の質量 (g)

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

$V_2$ : (4.2 a)における試料溶液の分取量(mL)

$W$ : 分析試料の質量(g)

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

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

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

#### 参考文献

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

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

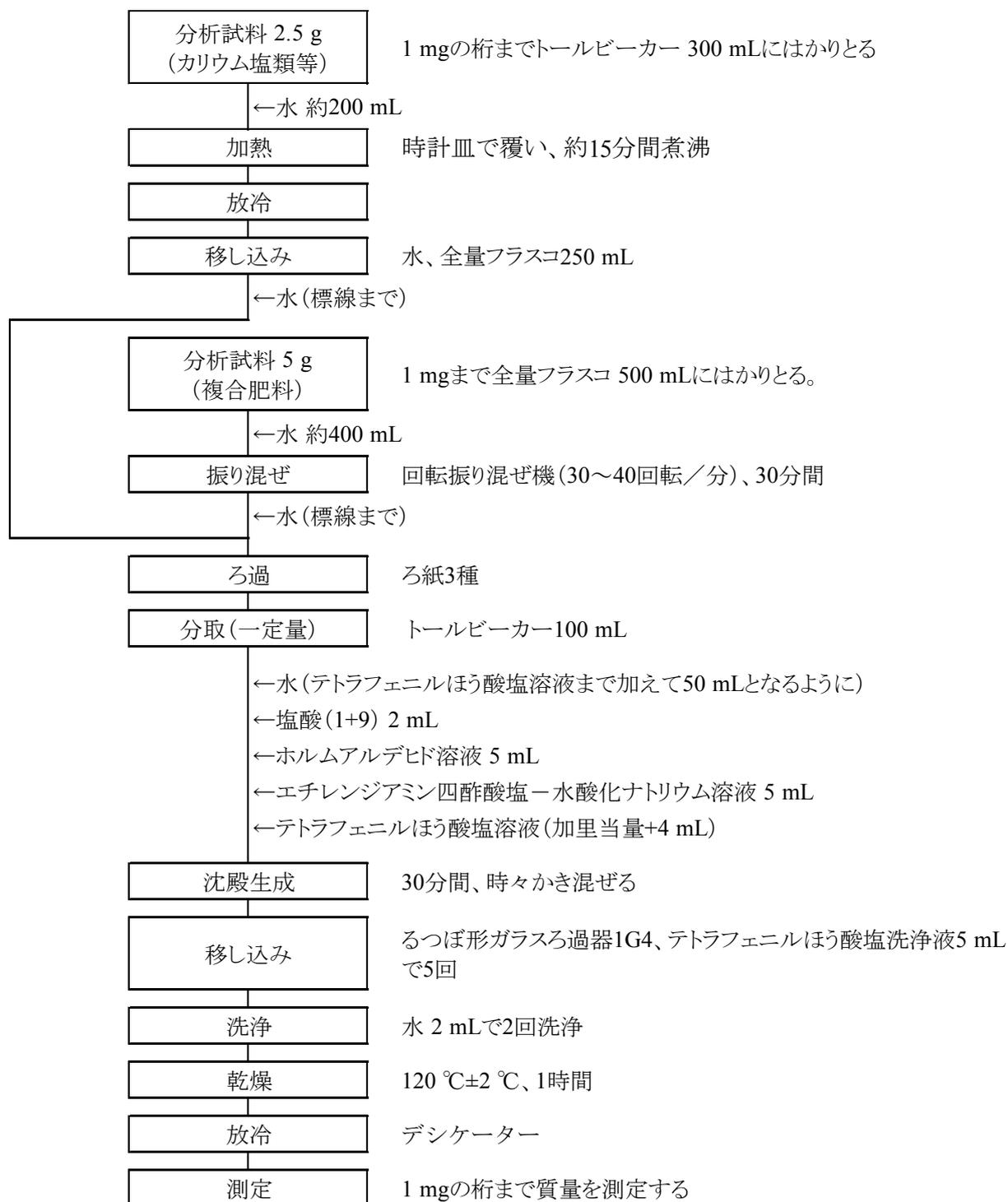


図 肥料中の水溶性加里試験法フローシート

## 4.3.3.c テトラフェニルほう酸ナトリウム容量法

## (1) 概要

この試験法はカリウム塩類を含み有機物を含まない肥料に適用する。

水を分析試料に加えて抽出し、共存するアンモニウムその他塩類をホルムアルデヒドでマスクングし、カリウムイオンとテトラフェニルほう酸とを反応させる。沈殿滴定によって消費されなかったテトラフェニルほう酸を測定し、分析試料中の水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O)を求める。

## (2) 試薬 試薬は、次による。

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

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

## (3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **回転振り混ぜ機**: 全量フラスコ 500 mL を 30~40 回転/分で上下転倒して回転させられるもの。
- b) **ホットプレート**: ホットプレートは表面温度 250 °C まで調節できるもの。

## (4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

## (4.1.1) カリウム塩類及び硫酸加里苦土を含む複合肥料

- a) 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー 300 mL に入れる。
- b) 水約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱して約 15 分間煮沸する。
- c) 放冷後、水で全量フラスコ 250 mL に移す。
- d) 標線まで水を加える。
- e) ろ紙 3 種でろ過し、抽出液とする。

**備考 1.** a) の操作でトールビーカー 300 mL に代えて全量フラスコ 250 mL を用いることができる。ただし、使用する全量フラスコは、抽出用フラスコとして区別し、他の用途に用いないようにする。なお、b) の操作の「時計皿で覆い」を「ロートをのせ」に変え、また、c) の操作の「水で全量フラスコ 250 mL に移す」を実施しな

い。

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

#### (4.1.2) 硫酸加里苦土を含まない複合肥料

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

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

**備考 4.** (4.1.2)の操作は、4.2.4.aの(4.1)と同様の操作である。

#### (4.2) 沈殿生成 沈殿生成は、次のとおり行う。

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

#### (4.3) 測定 測定は、次のとおり行う。

##### a) 検量線の作成

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

##### b) 試料の測定

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

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

参考文献

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

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

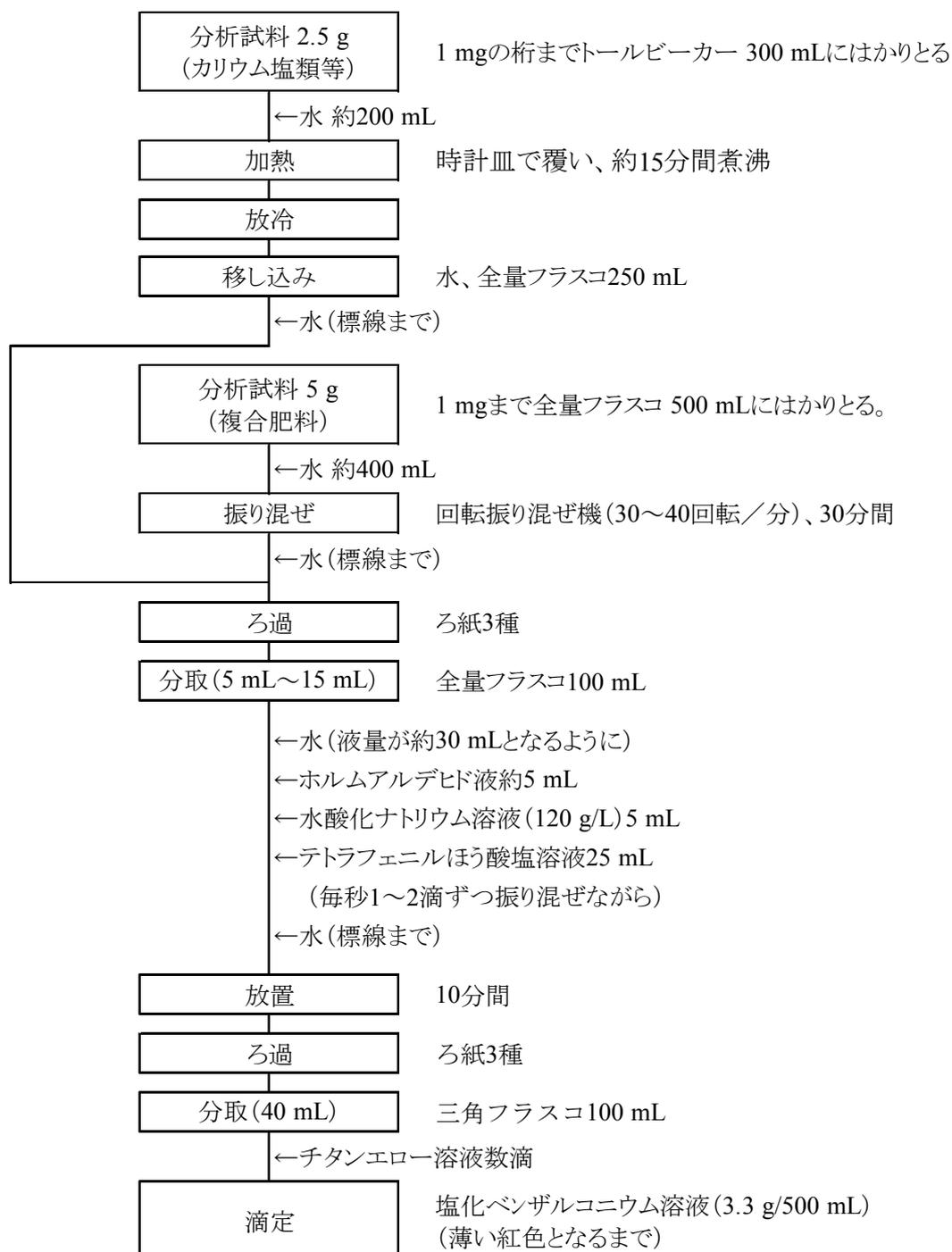


図 肥料中の水溶性加里試験法フローシート

## 4.3.3.d ICP 発光分光分析法

## (1) 概要

この試験法は液状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。

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、カリウムを波長 766.491 nm で測定し、分析試料中の水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O)を求める。なお、この試験法の性能は備考 5 に示す。

## (2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬。
- c) カリウム標準液(K<sub>2</sub>O 1 mg/mL)<sup>(1)</sup>: JIS K 8121 に規定する塩化カリウムを 110 °C±2 °Cで約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、1.583 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加える。
- d) 検量線用カリウム標準液(K<sub>2</sub>O 20 µg/mL～0.16 mg/mL)<sup>(1)</sup>: カリウム標準液(K<sub>2</sub>O 1 mg/mL)の 2 mL～16 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、塩酸(1+5)25 mL を加え、標線まで水を加える。
- e) 検量線用カリウム標準液(K<sub>2</sub>O 2 µg/mL～20 µg/mL)<sup>(1)</sup>: 検量線用カリウム標準液(K<sub>2</sub>O 0.1 mg/mL)の 2 mL～20 mL を全量フラスコ 100 mL に段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。
- f) 検量線用空試験液<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)のカリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカリウム標準液(K 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カリウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用カリウム標準液の濃度(K)又は(4.2)で得られた測定値(K)に換算係数(1.2046)を乗じて分析試料中の水溶性加里(W-K<sub>2</sub>O)を算出する。

備考 2. ICP-OES の発光部からの光の観測方式には、横方向観測方式及び軸方向観測方式があるが、カリウムは軸方向観測方式では干渉が著しいため採用しない。

## (3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

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

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

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

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

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

分析線波長:766.491 nm

b) 検量線の作成

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

c) 試料の測定

- 1) 試料溶液の一定量( $K_2O$ として 0.2 mg~16 mg 相当量)を全量フラスコ 100 mL にとる。
- 2) 塩酸(1+5)25 mL を加え、標線まで水を加える。
- 3) b)1)と同様に操作して指示値を読み取る。
- 4) 検量線からカリウム量を求め、分析試料中の水溶性加里(W- $K_2O$ )を算出する。

備考 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、4.2.4.d の備考 4 を参照のこと。

備考 5. 真度の評価のため、液状肥料(12 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値( $y_i$ :0.641 %~7.23 % (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  $y = -0.021 + 0.969x$  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実施した結果は、5 % (質量分率)及び 0.4 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 102.3 %及び 104.0 %であった。

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

なお、この試験法の定量下限は 0.05 %程度である。

表1 日を変えての反復試験成績の解析結果

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

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)

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

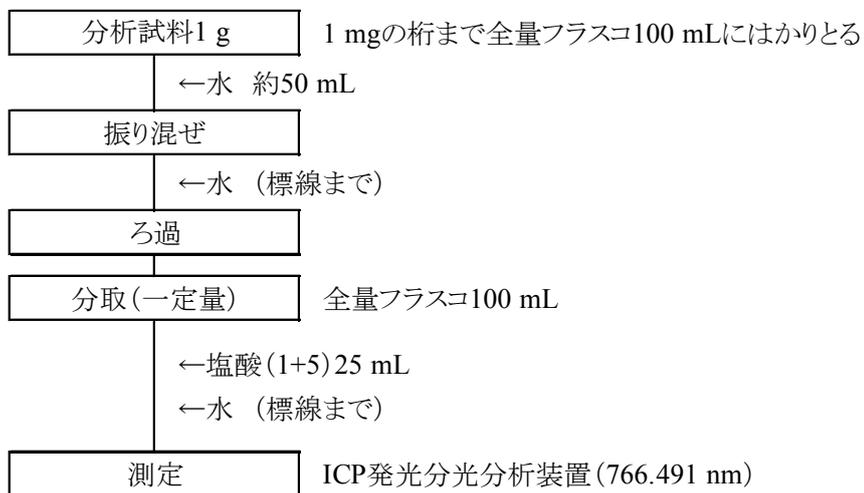


図 液状肥料中の水溶性加里試験法フローシート