4.2 りん酸

4.2.1 りん酸全量

4.2.1.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法

(1) 概要

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

分析試料に硫酸、硫酸カリウム及び硫酸銅(II)五水和物を加え、ケルダール分解、灰化－塩酸煮沸又は灰化－王水分解で前処理し、全りんをりん酸イオンにし、バナジン(V)酸アンモニウム、モリブデン(VI)酸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($T\text{-}P_2O_5$)を求める。なお、この試験法の性能は**備考 9** に示す。

(2) 試薬 試薬は、次による。

a) 硫酸: JIS K 8951 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

b) 塩酸: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) 硝酸: JIS K 8541 に規定する特級(HNO_3 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_3 28 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

e) 分解促進剤(1): JIS K 8962 に規定する硫酸カリウムと JIS K 8983 に規定する硫酸銅(II)五水和物(2)を 9 対 1 の割合で混合する。

f) 発色試薬溶液(3): JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム 1.12 g を水に溶かし、硝酸 250 mL を加えた後、 JIS K 8905 に規定するモリブデン(VI)酸アンモニウム四水和物 27 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする(4)。

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) 五酸化りん標準液(P_2O_5 10 mg/mL)(3): JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、1000 mL 全量フラスコに移し入れ、硝酸 2 mL～3 mL を加え、標線まで水を加える。

i) 五酸化りん標準液(P_2O_5 0.5 mg/mL)(3): 五酸化りん標準液(P_2O_5 10 mg/mL)50 mL を 1000 mL 全量フラスコにとり、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) 褐色瓶に入れて保存する。

備考 1. (**2**)の五酸化りん標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 100 μg/mL、1000 μg/mL 又は 10000 μg/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(2.292)を乗じて分析試料中のりん酸全量($T\text{-}P_2O_5$)を算出する。

備考 2. (**4.1.3**)**h**)の操作で得られた試料溶液をカドミウム、ニッケル、クロム又は鉛の測定に供する場合、(**2**)の塩酸及び硝酸は有害金属測定用、精密分析用又は同等の品質の試薬を用いる。

(**3**) **器具及び装置** 器具及び装置は、次のとおりとする。

a) **分光光度計**: JIS K 0115 に規定する分光光度計。

b) **電気炉**: 450 °C±5 °C 又は 550 °C±5 °C に調節できるもの。

c) **ホットプレート又は砂浴**: ホットプレートは表面温度 250 °C まで設定可能なもの。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、300 mL 分解フラスコに入れる。

b) 分解促進剤 5 g～10 g を加え、更に硫酸 20 mL～40 mL を加えて振り混ぜ、穏やかに加熱する。

c) 泡が生じなくなってから硫酸の白煙が発生するまで加熱する。

d) 有機物が完全に分解するまで強熱する(5)。

e) 放冷後、少量の水を加えて良く振り混ぜ、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れ、更に振り混ぜる。

f) 冷却した後、標線まで水を加える。

g) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(**5**) 溶液の色が変化しなくなってから、更に 2 時間以上加熱する。

備考 3. (**4.1.1**)の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

(**4.1.2**) **灰化－塩酸煮沸**

a) 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

b) トールビーカーを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる(6)。

c) 550 °C±5 °C で 4 時間以上強熱して灰化させる(6)。

d) 放冷後、少量の水で残留物を潤し、塩酸約 10 mL を徐々に加え、更に水を加えて 20 mL とする。

e) トールビーカーを時計皿で覆い、ホットプレート又は砂浴上で加熱し、約 5 分間煮沸する。

f) 冷却した後、水で 250 mL～500 mL 全量フラスコに移し入れる。

g) 標線まで水を加える。

h) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(**6**) 炭化及び灰化操作例: 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 550 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

備考 4. 有機物を含有しない肥料の場合には、(**4.1.2**)**b**)～**c**)の操作を実施しなくてもよい。

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

（**4.1.3**） **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、200 mL～300 mL トールビーカーに入れる。

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(7)。

c） 450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させる(7)。

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(8)分解する。

f） 時計皿をずらし(9)、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(10)する。

g） 放冷後、塩酸（1+5）25 mL～50 mL(11)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 100 mL～200 mL 全量フラスコに移し入れ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注（**7**） 炭化及び灰化操作例： 室温から約 250 °C まで 30 分間～1 時間で昇温した後 1 時間程度加熱し、更に 450 °C まで 1 時間～2 時間で昇温する。

（**8**） 急激に加熱温度を上げると、突沸する場合があるので、低温から徐々に温度を上げ、170 °C～200 °C 程度で煮沸するとよい。

（**9**） 時計皿を外してもかまわない。

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

（**11**） 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 100 mL 全量フラスコを用いる場合は塩酸（1+5）約 25 mL を加えることとなる。

備考 6. 有機物を含有しない肥料の場合には、（**4.1.3**）**b**）～**c**）の操作を実施しなくてもよい。

備考 7. （**4.1.3**）の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

（**4.2**） **発色** 発色は、次のとおり行う。

a） 試料溶液の一定量（P_2O_5として 0.5 mg～6 mg 相当量）を 100 mL 全量フラスコにとる。

b） フェノールフタレイン溶液（1 g/100 mL）1 滴～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(12)。

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(13)。

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（**12**） 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）を加えなくてもよい。

（**13**） 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） 五酸化りん標準液（P_2O_5 0.5 mg/mL）1 mL～12 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとる。

2） 適量の水を加え(13)、（**4.2**）**d**）と同様の操作を行って P_2O_5 0.5 mg/100 mL～6 mg/100 mL の検量線用五酸化りん標準液とする。

3） 別の 100 mL 全量フラスコについて、**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五酸化りん標準液の波長 420 nm の吸光度を測定する(14)。

5） 検量線用五酸化りん標準液の五酸化りん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(14)。

2） 検量線から五酸化りん（P_2O_5）量を求め、分析試料中のりん酸全量（T-P_2O_5）を算出する。

注（**14**） （**4.2**）**d**）の操作で発色試薬溶液を加えた後、6 時間以内に測定する。

備考 8. （**4.2**）**a**）の操作の後、硝酸（1+1）4 mL 及びペーテルマンくえん酸塩溶液 2 mL を加えて、**4.2.2.a** の（**4.2**）**d**）～（**4.3**）の操作（を行い、別の可溶性りん酸の測定液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**）の操作を行い、別のく溶性りん酸の測定液と同時に測定することもできる。

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

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

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.04 %（質量分率）及び液状肥料で 0.01 %（質量分率）程度と推定された。

表1　りん酸全量試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験室数[1]	平均値[2] (%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	s_R[6] (%)[3]	RSD_R[7] (%)
指定配合肥料	11(0)	25.36	0.12	0.5	0.20	0.8
化成肥料	10(1)	15.07	0.05	0.4	0.18	1.2
魚かす粉末	11(0)	8.57	0.08	0.9	0.16	1.9
ひまし油かす及びその粉末	9(2)	4.17	0.01	0.1	0.03	0.6
甲殻類質肥料粉末	10(1)	3.26	0.01	0.5	0.03	0.8

1） 有効試験室数（外れ値を報告した試験室数）
2） 平均値（n=有効試験室数×試料数（2））
3） 質量分率
4） 併行標準偏差
5） 併行相対標準偏差
6） 室間再現標準偏差
7） 室間再現相対標準偏差

表2　肥料認証標準物質のりん酸全量の値付けのための共同試験成績の解析結果

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

1） 有効試験室数（外れ値を報告した試験室数）
2） 平均値（n=有効試験室数×試験日数（2）×併行試験数（3））
3） 質量分率
4） 併行標準偏差
5） 併行相対標準偏差
6） 中間標準偏差
7） 中間相対標準偏差
8） 室間再現標準偏差
9） 室間再現相対標準偏差

参考文献

1） 越野正義: 第二改訂詳解肥料分析法, p.108~114, 養賢堂, 東京 (1988)

2） 加藤公栄, 高橋佐貴子, 白井裕治: 吸光度分析による窒素, りん酸及びほう素試験法の妥当性確認 －検量線の評価－, 肥料研究報告, **2**, 137~144 (2009)

3） 加藤公栄, 義本将之, 白井裕治: 汚泥肥料, たい肥及び有機質肥料中の主要な成分等の試験法の系統化, 肥料研究報告, **3**, 107~116 (2010)

4） 須永善行, 杉村 靖, 吉田一郎, 小西範英: りん酸試験法の性能調査 －バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法－, 肥料研究報告, **5**, 167~179 (2012)

5） 平原稔夫, 阿部 進, 惠智正宏: りん酸試験法の性能調査 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **12**, 94~108 (2019)

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

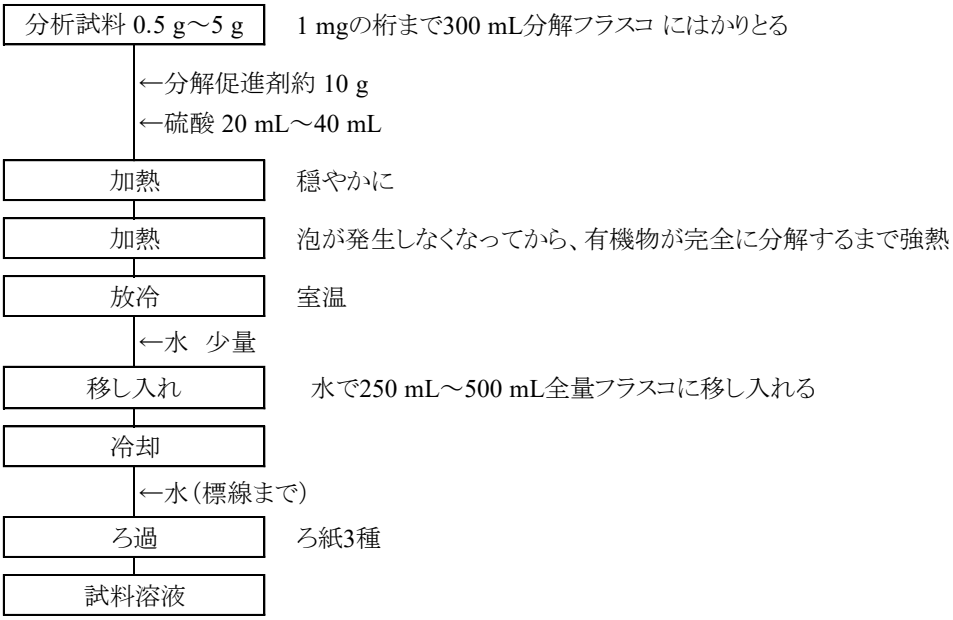


図1-1　肥料中のりん酸全量試験法フローシート（ケルダール分解操作(4.1.1)）

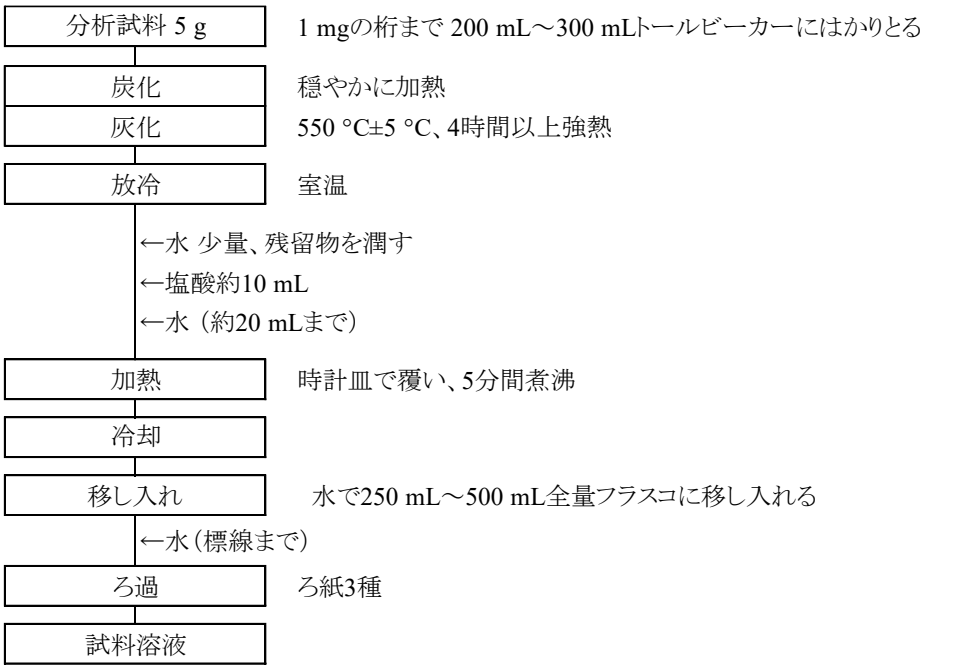


図1-2　肥料中のりん酸全量試験法フローシート（灰化－塩酸煮沸操作(4.1.2)）

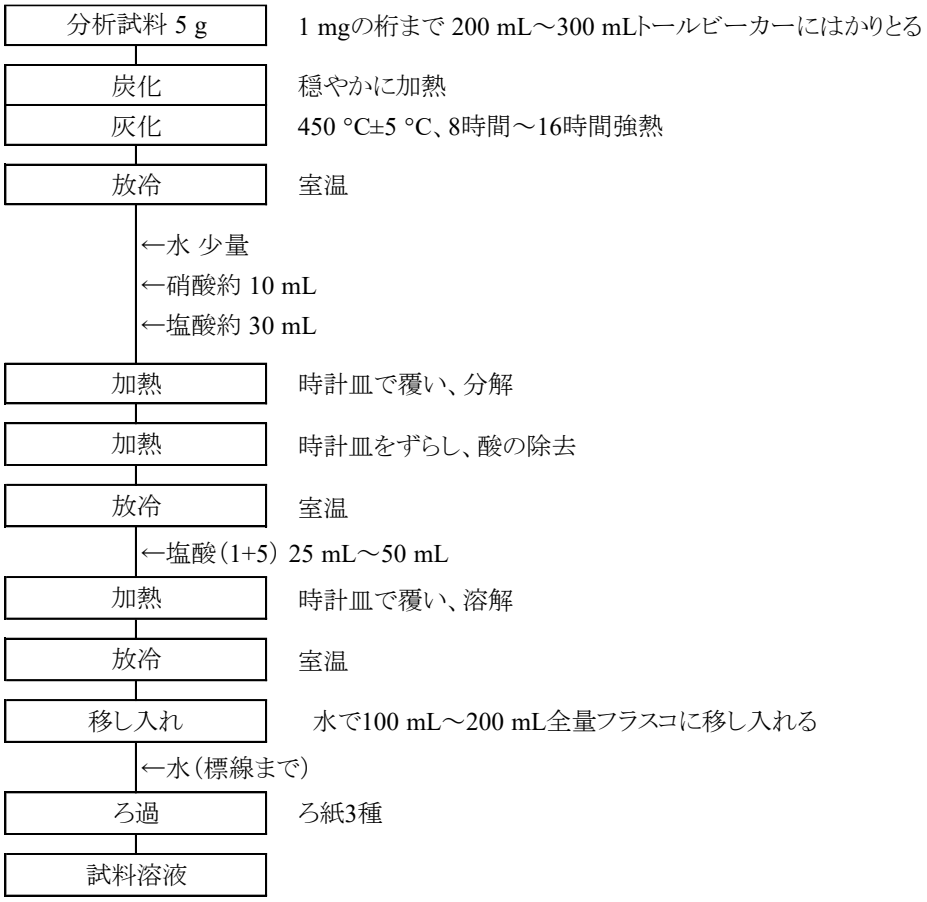


図1-3　肥料中のりん酸全量試験法フローシート（灰化－王水分解操作（4.1.3））

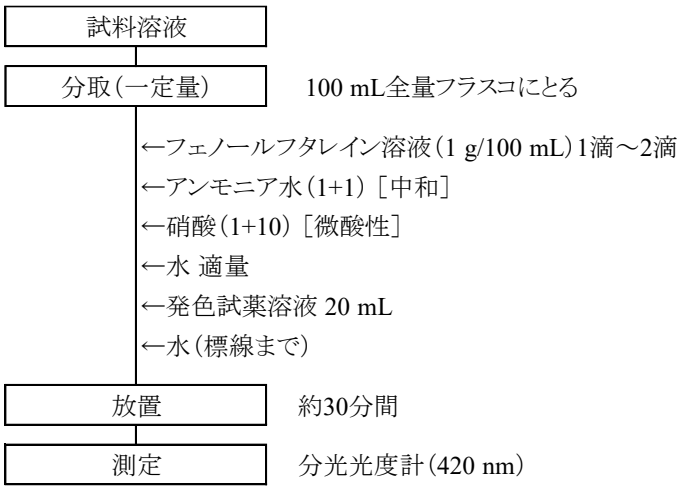


図2　肥料中のりん酸全量試験法フローシート（発色及び測定操作）