4.2.2 可溶性りん酸

4.2.2.a バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法

(1) 概要

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

分析試料に水を加えて抽出し、次にくえん酸アンモニウム溶液を加えて抽出し、それぞれの抽出液の一定量(等容量)をあわせる。硝酸(1+1)を加えて加熱し、非オルトりん酸をオルトりん酸イオンに加水分解し、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($S\text{-}P_2O_5$))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_3 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_3 28 %(質量分率))又は同等の品質の試薬。

c) ペーテルマンくえん酸塩溶液: JIS K 8283 に規定するくえん酸一水和物 173 g を水に加えて溶かし、窒素 42 g に相当するアンモニア水を冷却しながら徐々に加える。冷却した後、水を加えて 1000 mL とする。なお、この液の比重が 1.082～1.083(15 °C)であり、1 mL 当たりの窒素量が 42 mg であることを確認する。

d) 発色試薬溶液(1): 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 150 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 50 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする(2)。

e) 五酸化りん標準液(P_2O_5 10 mg/mL)(1): JIS K 9007 に規定するりん酸二水素カリウムを 105 °C±2 °C で約 2 時間加熱し、デシケーター中で放冷した後、19.17 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で溶かし、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。

f) 五酸化りん標準液(P_2O_5 0.5 mg /mL)(1): 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) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 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よい。

JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム 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 に規定するモリブデン(VI)酸アンモニウム四水和物 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)を用いて検量線用五酸化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可溶性りん酸($S\text{-}P_2O_5$)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 ℃ まで調節できるもの。

c） **分光光度計**： JIS K 0115 に規定する分光光度計。

（4） 試験操作

（4.1） 抽出 抽出は、次のとおり行う。

a） 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、小型乳鉢に入れる。

b） 水約 20 mL～25 mL を加え、すりつぶしその上澄み液をろ紙 6 種で 250 mL 全量フラスコにろ過(3)する。

c） 更に **b**）の操作を 3 回繰返した後、小型乳鉢内の不溶解物を水でろ紙上に移し入れ、ろ液が約 200 mL になるまで水で洗浄する。

d） ろ液に少量の硝酸を加え、更に標線まで水を加え、試料溶液（1）とする。

e） ろ紙上の不溶解物をろ紙とともに別の 250 mL 全量フラスコ(4)に移し入れ、ペーテルマンくえん酸塩溶液 100 mL を加えて栓をし、ろ紙が崩れるまで振り混ぜる。

f） **e**）の全量フラスコを 65 ℃±2 ℃ の水浴中で 15 分ごとに振り混ぜながら 1 時間加熱する。

g） 速やかに水浴中で冷却した後、標線まで水を加える。

h） ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液（2）とする。

注（3） 長脚漏斗を用いるとよい。

（4） 250 mL 首太全量フラスコを用いるとよい。

備考 3. （**4.1**）の操作で得た試料溶液は、附属書 B に示した成分にも適用できる。

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

（4.2） 発色 発色は、次のとおり行う。

a） 試料溶液（1）及び試料溶液（2）の一定量（P_2O_5 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）(5)を 100 mL 全量フラスコにとる。

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(6)、加熱して煮沸する(7)。

d） 冷却した後、適量の水を加える(8)。

e） 発色試薬溶液 20 mL を加え、更に標線まで水を加えた後、約 30 分間放置する(6)。

備考 5. **a**）の操作で使用する全量フラスコは、りん酸発色操作用フラスコとして区別し、他の用途に用いないようにする。

注（5） 試料溶液（1）及び試料溶液（2）の分取量は同じであること。

（6） 硝酸（1+1）を加えることによって溶液が濁る場合は、**e**）の操作を行った後、遠心力約 1700×*g* で約 5 分間遠心分離(12)する。

（7） 非オルトりん酸を含有しない場合は、煮沸の操作を行わなくてもよい。

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

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

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

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

分析波長： 420 nm

b） **検量線の作成**

1） 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） 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[8]、（**4.2**）**e**）と同様の操作を行って P_2O_5 0.5 mg/100 mL～6 mg/100 mL の検量線用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[10]。

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**）**e**）の溶液について、**b**）**4**）と同様の操作を行って吸光度を測定する[10]。

2） 検量線から五酸化りん（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（**10**） 発色試薬溶液を加えた後、2 時間以内に測定する。

備考 6. 真度の評価のため、調製試料を用いて回収試験を実施した結果、可溶性りん酸（S-P_2O_5）として 10 %（質量分率）～20 %（質量分率）及び 1 %（質量分率）～5 %（質量分率）の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 99.4 %～100.6 %及び 98.6 %～100.3 %であった。

精度の評価のため、試験法の妥当性確認のための共同試験の成績及び解析結果を表 1 に示す。また、肥料認証標準物質値付けのための共同試験成績について 3 段枝分かれ分散分析を用いて解析し、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、0.08 %（質量分率）程度と推定された。

表1　可溶性りん酸試験法の妥当性確認のための共同試験成績の解析結果

試料名	試験室数[1)]	平均値[2)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	s_R[6)] (%)[3)]	RSD_R[7)] (%)
化成肥料1	11(0)	1.55	0.02	1.5	0.06	3.6
化成肥料2	10(1)	5.57	0.04	0.8	0.17	3.1
化成肥料3	11(0)	9.43	0.13	1.3	0.30	3.2
重過りん酸石灰	10(1)	44.90	0.32	0.7	0.26	0.6
化成肥料4	10(1)	51.80	0.21	0.4	0.48	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可溶性りん酸の値付けのための共同試験成績の解析結果

肥料認証標準物質の名称	試験室数[1)]	平均値[2)] (%)[3)]	s_r[4)] (%)[3)]	RSD_r[5)] (%)	$s_{I(T)}$[6)] (%)[3)]	$RSD_{I(T)}$[7)] (%)	s_R[8)] (%)[3)]	RSD_R[9)] (%)
FAMIC-B-10	10(1)	8.10	0.05	0.6	0.05	0.7	0.06	0.8
FAMIC-B-14	15(1)	9.18	0.04	0.4	0.04	0.5	0.09	1.0

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） 清水 昭, 阿部 進: 可溶性りん酸試験法の性能調査 －バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法－, 肥料研究報告, **5**, 180~189 (2012)

4） 平原稔夫, 阿部 進, 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） 可溶性りん酸試験法フローシート 肥料中の可溶性りん酸試験法のフローシートを次に示す。

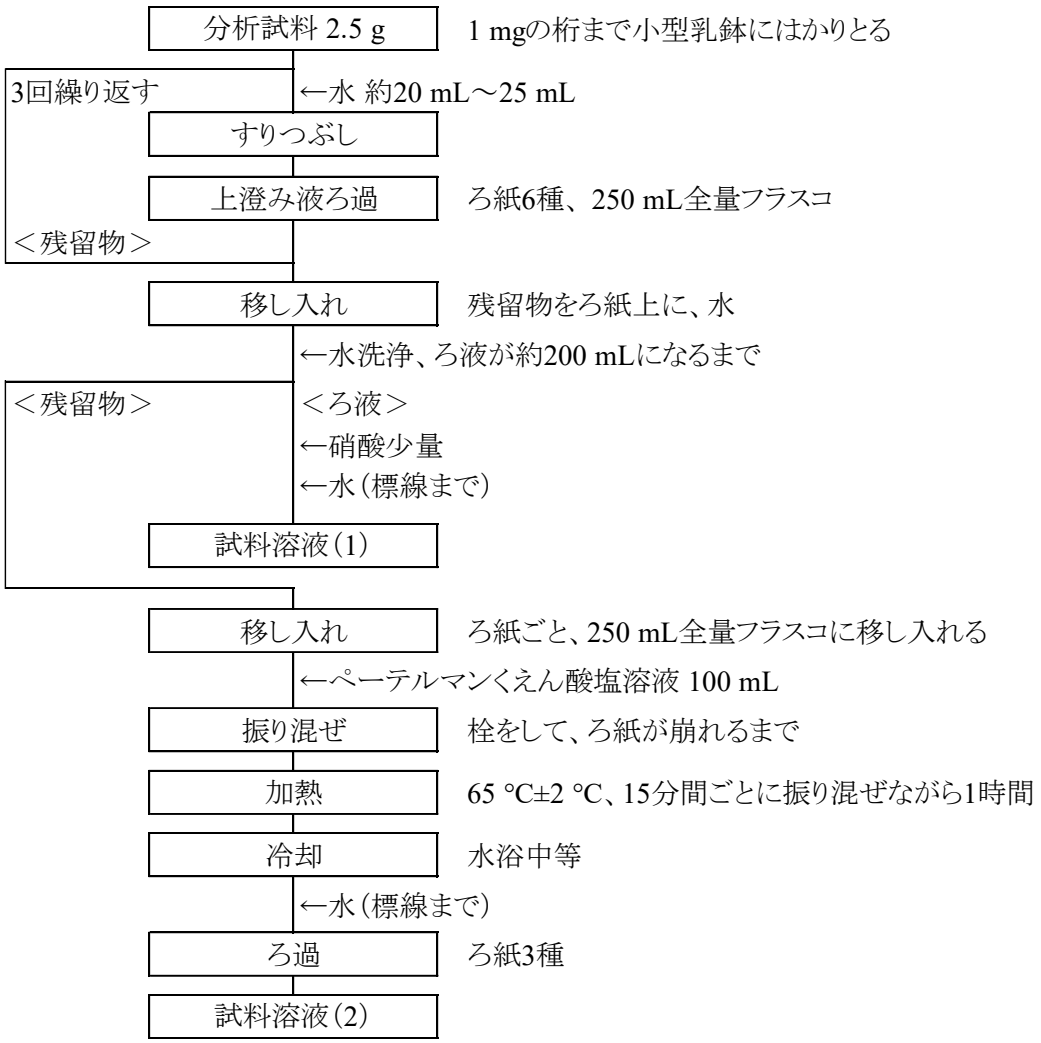


図1　肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート（抽出操作）

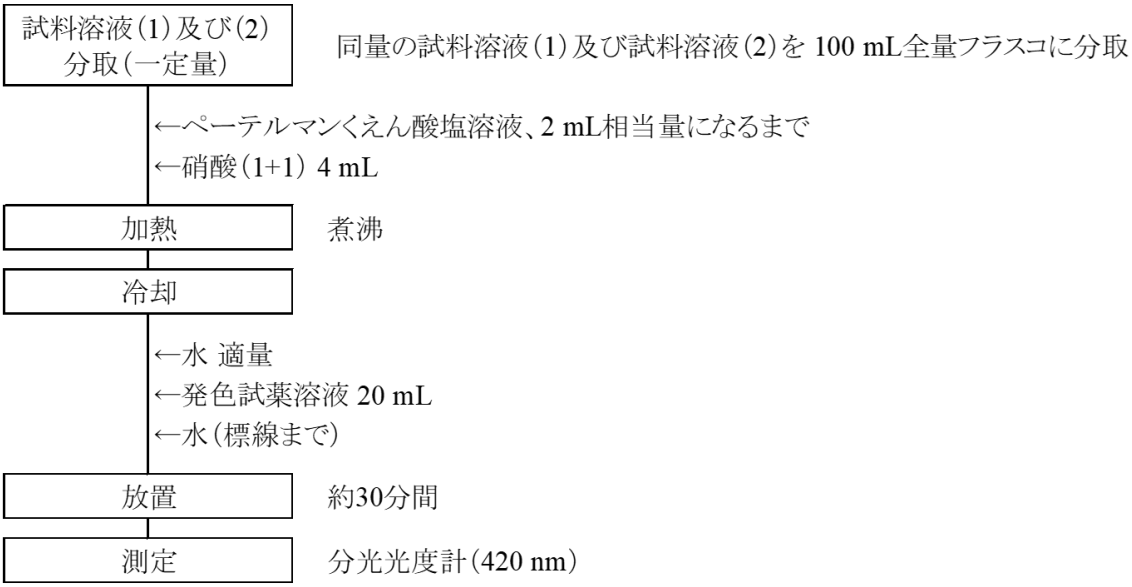


図2　肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート（発色及び測定操作）