4.2.2 可溶性りん酸

4.2.2.c ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法は肥料に適用する。この試験法の分類は Type D であり、その記号は 4.2.2.c-2022 又は S-P.c-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)をあわせた溶液を ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、りんを波長 178.287 nm 及び内部標準のベリリウムを波長 234.861 nm のそれぞれの波長における指示値を測定し、りんの指示値と内標準の指示値との比を求め、分析試料中のりん濃度(P)を求め、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($S\text{-}P_2O_5$))を算出する。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) 水: JIS K0557 に規定する A3 の水。

b) 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。

c) 塩酸: 有害金属測定用、精密分析用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) 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。

f) ベリリウム標準液(Be 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなベリリウム標準液(Be 1000 μg/mL)。

g) ベリリウム標準液(Be 100 μg/mL)(1): ベリリウム標準液(Be 1000 μg/mL)10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。

h) りん標準液(P 1000 μg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなりん標準液(P 1000 μg/mL)

i) りん標準液(P 100 μg/mL)(1): りん標準液(P 1000 μg/mL)10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。

j) 検量線用りん標準液(P 10 μg/mL～200 μg/mL)(1): りん標準液(P 1000 μg/mL)の 1 mL～20 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。

k) 検量線用りん標準液(P 0.5 μg/mL～5 μg/mL)(1): りん標準液(P 100 μg/mL)の 0.5 mL～5 mL を 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加える。

l) 検量線用空試験液(1): **g)**、**i)**、**j)**及び **k)**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**)のベリリウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなベリリウム標準液(Be 10000 μg/mL)を用いて内標準用ベリリウム標準液を調製することもできる。

備考 2. (**2**)の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 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。

備考 3. (**2**)のりん標準液(P)に換えて、次の方法で五酸化りん標準液(P_2O_5)を調製することもできる。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、五酸化りん標準液（P_2O_5 10 mg/mL）を調製する。これを全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸（1+23）を加え、五酸化りん（P_2O_5）として 2 μg/mL～400 μg/mL の検量線用五酸化りん標準液(1)を調製する。なお、この検量線で得られた測定値（P_2O_5）は、（**4.2**）**c**）**4**）に示した換算を要しない。

備考 4. ICP-OES の測定において試料溶液又は検量線用標準液と内標準液を同時に導入しない場合は、**j**）**k**）及び **l**）の操作において各溶液を調製する際、その溶液の容量の 1/10 容量のベリリウム標準液（Be 100 μg/mL）を加える。

備考 5. ICP-OES は任意の波長において得られる指示値が、光の観測方式（横方向及び軸方向）や分光器の種類によって変動するため、使用する機器に適した検量線の濃度範囲が異なる。よって事前に使用する機器に適した検量線の濃度範囲を把握し、検量線用標準液を調製するとよい。

（**3**） **装置** 装置は、次のとおりとする。

a） **水浴**： 65 °C±2 °C に調節できるもの。

b） **ICP 発光分光分析装置**： JIS K 0116 に規定する発光分光分析装置。

1） **ガス**： 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 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(2)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(3)に移し入れ、ペーテルマンくえん酸塩溶液 100 mL を加えて栓をし、ろ紙が崩れるまで振り混ぜる。

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

g） 速やかに水浴中等で冷却した後、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（**2**） 長脚漏斗を用いるとよい。

（**3**） 250 mL 首太全量フラスコを用いるとよい。

備考 6. （**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。

（**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。

観測方向： 横方向

P： 分析線波長： 178.287 nm(4)

Be: 分析線波長: 234.861 nm

b) 検量線の作成

1) 検量線用りん標準液及び検量線用空試験液をベリリウム標準液(Be 100 μg/mL)と共に誘導結合プラズマ中に噴霧し[5]、りんとベリリウムのそれぞれの分析線波長における指示値の比を読み取る。

2) 測定対象元素(P)の濃度と、指示値の比で検量線を作成する。

c) 試料の測定

1) 試料溶液(1)及び試料溶液(2)から各 5 mL[6]ずつ 100 mL 全量フラスコにとり、塩酸(1+5)25 mL を加え、標線まで水を加える。

2) **b)1)**と同様に操作して指示値の比を読み取る。

3) 検量線からりん濃度を求め、分析試料中のりん濃度(P)を算出する。

4) 次の式によって可溶性りん酸量($S\text{-}P_2O_5$)を算出する。

分析試料中の可溶性りん酸($S\text{-}P_2O_5$)(%(質量分率))

$= A \times (141.94/(2 \times 30.97))$

$= A \times 2.292$

A: 分析試料中のりん(P)(%(質量分率))

注(4) 真空紫外領域の波長であるため、分光器等を十分な真空状態とする、又は不活性ガスパージを十分行うこと。

(5) 検量線用標準液または検量線用空試験液の容量の 1/9 容量の内標準を同時に導入する。試料溶液と内標準液を同時に導入しない場合は、c)2)の操作において 10 mL のベリリウム標準液(Be 100 μg/mL)を加える。

(6) 家庭園芸用肥料などで可溶性りん酸含有量が低い場合は、採取量を 25 mL とする。

備考 7. 真度の評価のため、肥料(20 点)を用いて ICP 発光分光分析法の測定値(y_i: 5.5 %(質量分率)～53.7 %(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 $y = 0.1415 + 1.010x$ であり、その相関係数(r)は 0.999 であった。

精度の評価のため、化成肥料 A、過りん酸石灰及び化成肥料 B を用いた日を変えての分析結果について、一元配置分散分析を用いて解析し、併行精度及び中間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、0.02 %(質量分率)程度と推定された。

表1 可溶性りん酸の日を変えた試験成績の解析結果

試料名	日数[1]	平均値[2]	併行精度		中間精度	
	T	(%)[3]	s_r[4] (%)[3]	RSD_r[5] (%)	$s_{I(T)}$[6] (%)[3]	$RSD_{I(T)}$[7] (%)
化成肥料A	5	53.49	0.37	0.7	0.41	0.8
過りん酸石灰	5	18.95	0.37	1.9	0.38	2.0
化成肥料B	5	5.43	0.06	1.2	0.07	1.3

1） 2点併行分析を実施した日数
2） 平均値（n＝日数（T）×併行数（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, 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） 青山恵介: ICP-OES を用いた肥料中の可溶性りん酸の分析法の開発, 肥料研究報告, **15**, 24~32 (2022)

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

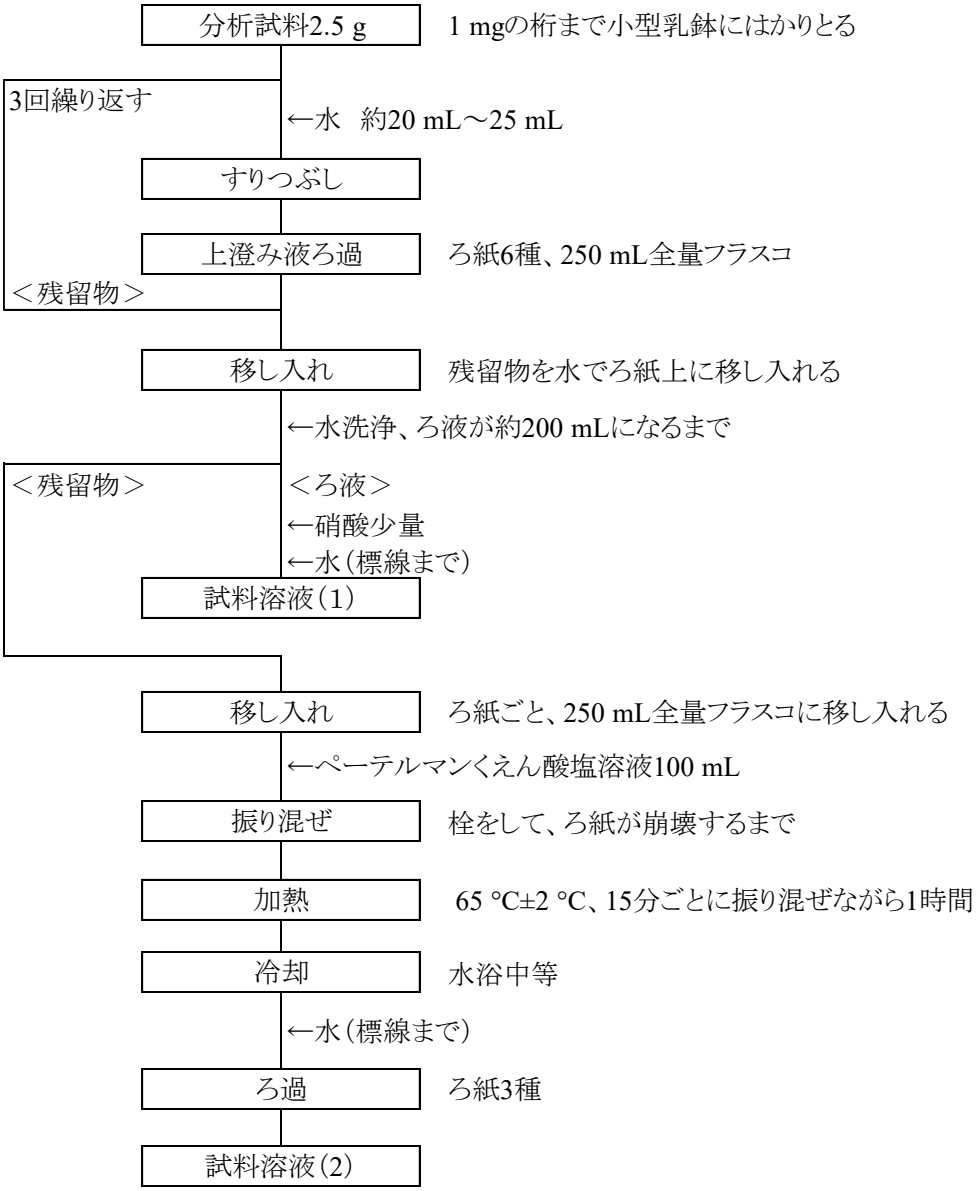


図1 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作)

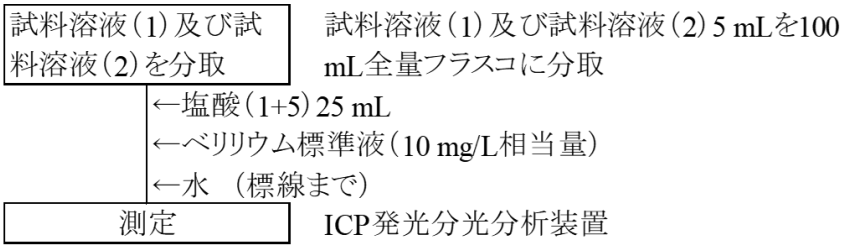


図2 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート(測定操作)