4.2.4 水溶性りん酸

4.2.4.b バナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法（亜りん酸又はその塩を含む肥料）

（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。この試験法の分類は Type B であり、その記号は 4.2.4.b-2017 又は W-P.b-1 とする。

分析試料に水を加えて抽出し、王水を加えて加熱し、亜りん酸イオンをオルトりん酸イオンに酸化し、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、分析試料中の水溶性りん酸（W-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） 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_3 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_3 28 %（質量分率））又は同等の品質の試薬。

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 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(2)。

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） 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。

g） 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。

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水溶性りん酸（W-P_2O_5）を算出する。

（3） 装置 装置は、次のとおりとする。

a） 抽出機器： 次の上下転倒式回転振り混ぜ機又は垂直往復振り混ぜ機。

aa） 上下転倒式回転振り混ぜ機： 250 mL～500 mL 全量フラスコを毎分 30 回転～40 回転で上下転倒して回転できるもの。

ab） 垂直往復振り混ぜ機： フラスコ用アダプターを用いて 250 mL 全量フラスコを毎分 300 往復（振幅 40 mm）で垂直往復振り混ぜできるもの。

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

（4.1.1.1） 上下転倒式回転振り混ぜ機を用いる場合

a） 分析試料 5 g を 1 mg の桁まではかりとり、500 mL 全量フラスコに入れる。

b） 水約 400 mL を加え、毎分 30 回転～40 回転で約 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. （**4.1.1.1**）**a**）の操作で、分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコに入れてもよい。その場合は b）の操作で水約 200 mL を加える。

備考 3. （**4.1.1.1**）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。

（4.1.1.2） 垂直往復振り混ぜ機を用いる場合

a） 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、250 mL 全量フラスコに入れる。

b） 水約 200 mL を加え、毎分 300 往復（振幅 40 mm）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. （**4.1.1.2**）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。

（4.1.2） 液状分析用試料（簡易抽出）

a） 分析試料 1 g[(3)]を 1 mg の桁まではかりとり、100 mL 全量フラスコに入れる。

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。

注（3） 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 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。

（4.2） 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～200 mL トールビーカーにとる。

b） 硝酸 1 mL 及び塩酸 3 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[(4)]になるまで濃縮する[(5)]。

d） 放冷後、水で 100 mL 全量フラスコに移し入れる[(6)]。

e） 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。

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（**4**） 事前に 100 mL～200 mL トールビーカーに約 2 mL の水を入れ、その量を確認しておくとよい。

（**5**） 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がある。

（**6**） 移し入れる操作後の溶液量は 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） 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(7)、（**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(8)。

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**）**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(8)。

2） 検量線から五酸化りん（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（**7**） 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。

（**8**） （**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 6. 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 %（質量分率）～50 %（質量分率）、10 %（質量分率）～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 %（質量分率）～59 %（質量分率）、12 %（質量分率）～21 %（質量分率）及び 1 %（質量分率）～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。また、固形肥料及び液状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 2-1 及び表 2-2 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）程度及び液状肥料で 0.01 %（質量分率）程度と推定された。

表1　水溶性りん酸の日を変えた試験成績の解析結果(固形肥料)

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] (%)
調製試料1	7	59.36	0.09	0.1	0.13	0.2
調製試料2	7	5.90	0.07	1.2	0.07	1.2

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

表2-1　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[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	12(0)	58.47	0.13	0.2	0.42	0.7
配合肥料	12(0)	21.80	0.12	0.5	0.18	0.8
化成肥料2	12(0)	13.37	0.10	0.7	0.20	1.5
吸着複合肥料	12(0)	7.16	0.03	0.4	0.16	2.3
化成肥料3	12(0)	3.92	0.04	1.0	0.08	2.1

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2-2　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(液状複合肥料)

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] (%)
液状複合肥料 1	12(0)	33.56	0.25	0.7	0.59	1.8
液状複合肥料 5	11(1)	24.10	0.08	0.3	0.47	2.0
液状複合肥料 2	12(0)	17.93	0.08	0.5	0.30	1.7
液状複合肥料 4	11(1)	11.93	0.13	1.1	0.33	2.8
液状複合肥料 3	12(0)	7.99	0.12	1.5	0.31	3.8

脚注は表2-1参照

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)

4） 山西正将, 廣井利明, 高津文香: 亜りん酸(塩)を含む固形肥料中のりん酸の測定 －共同試験成績－, 肥料研究報告, **9**, 59~68 (2016)

(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。

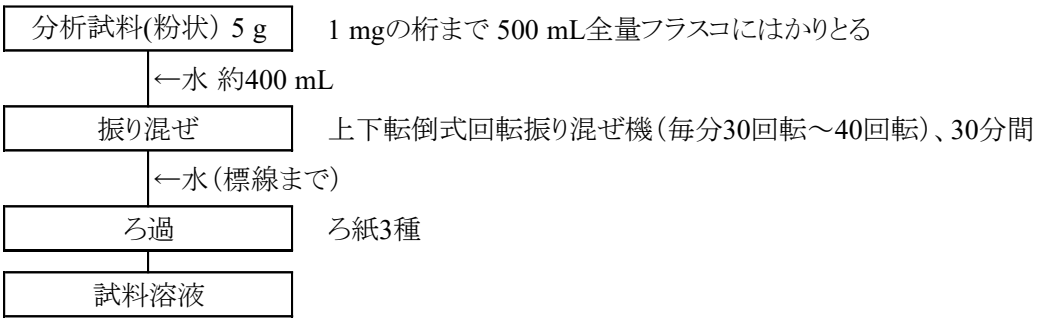


図1-1 亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート (抽出操作(4.1.1.1))

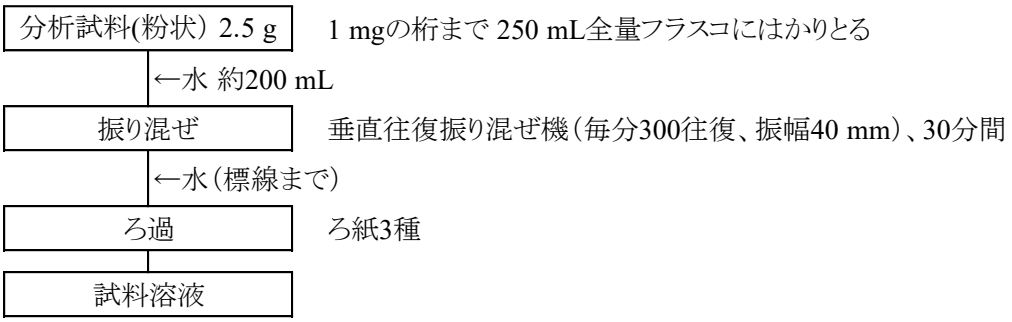


図1-2 亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート (抽出操作(4.1.1.2))

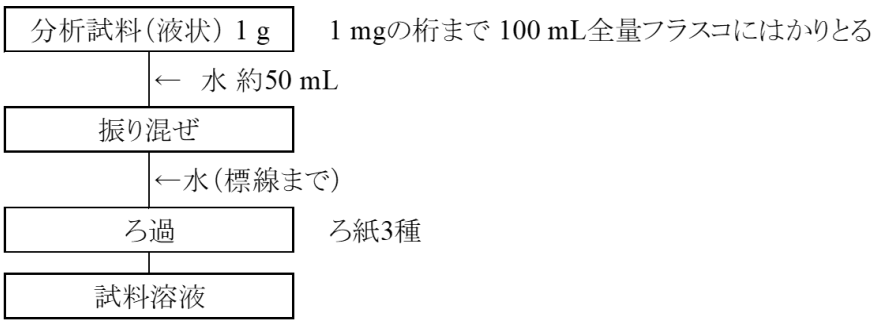


図1-3 亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

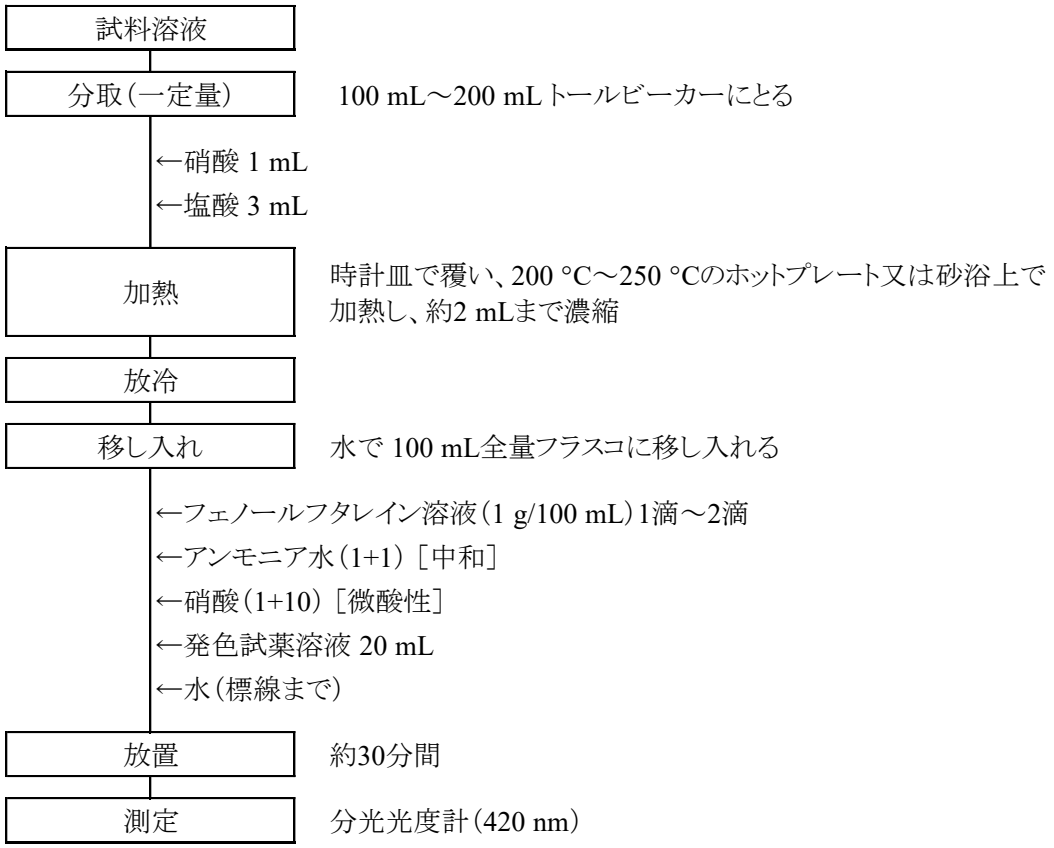


図2　亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート（発色及び測定操作）