

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(記号: 4.2.1.a-2017、T-P.a-1)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-P₂O₅)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(HNO₃ 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(NH₃ 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⁾⁽⁴⁾: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽⁵⁾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⁽⁶⁾27 gを水に溶かして加え、更に水を加えて1000 mLとする⁽⁷⁾。
- 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(P₂O₅ 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。
- i) **りん酸標準液(P₂O₅ 0.5 mg/mL)**⁽³⁾: りん酸標準液(P₂O₅ 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-P₂O₅)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⁽⁸⁾。
- 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⁽⁹⁾。
- 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⁽⁹⁾。
- c) 450 °C±5 °C で強熱して灰化させる⁽¹⁰⁾。
- 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⁽¹¹⁾、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⁽¹²⁾する。
- g) 放冷後、塩酸(1+5) 25 mL～50 mL⁽¹³⁾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) 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。

(13) 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(P₂O₅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⁽¹⁴⁾。
- 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⁽¹⁵⁾。
- 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(14) 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。

(15) 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(P₂O₅ 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⁽¹⁵⁾、(4.2)d)と同様の操作を行って P₂O₅ 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⁽¹⁶⁾。
- 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⁽¹⁶⁾。
- 2) 検量線からりん酸(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(16) (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、可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_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。

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 0.04 % (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 p ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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	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

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) **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。

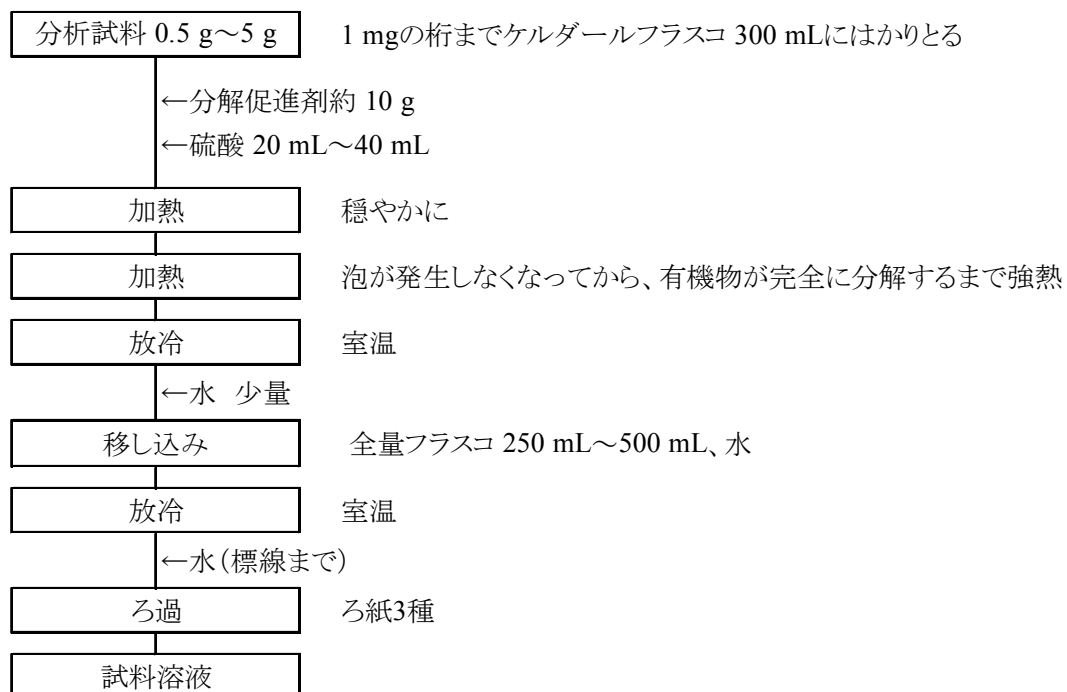


図1-1 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(ケルダール分解操作(4.1.1))

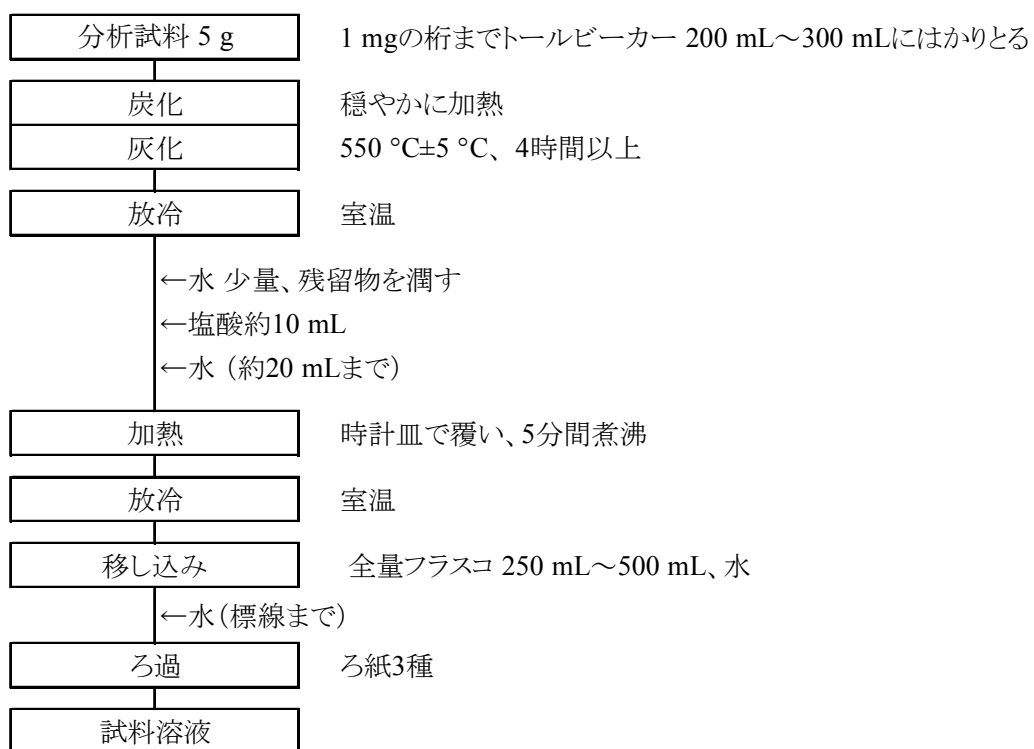


図1-2 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(灰化ー塩酸煮沸操作(4.1.2))

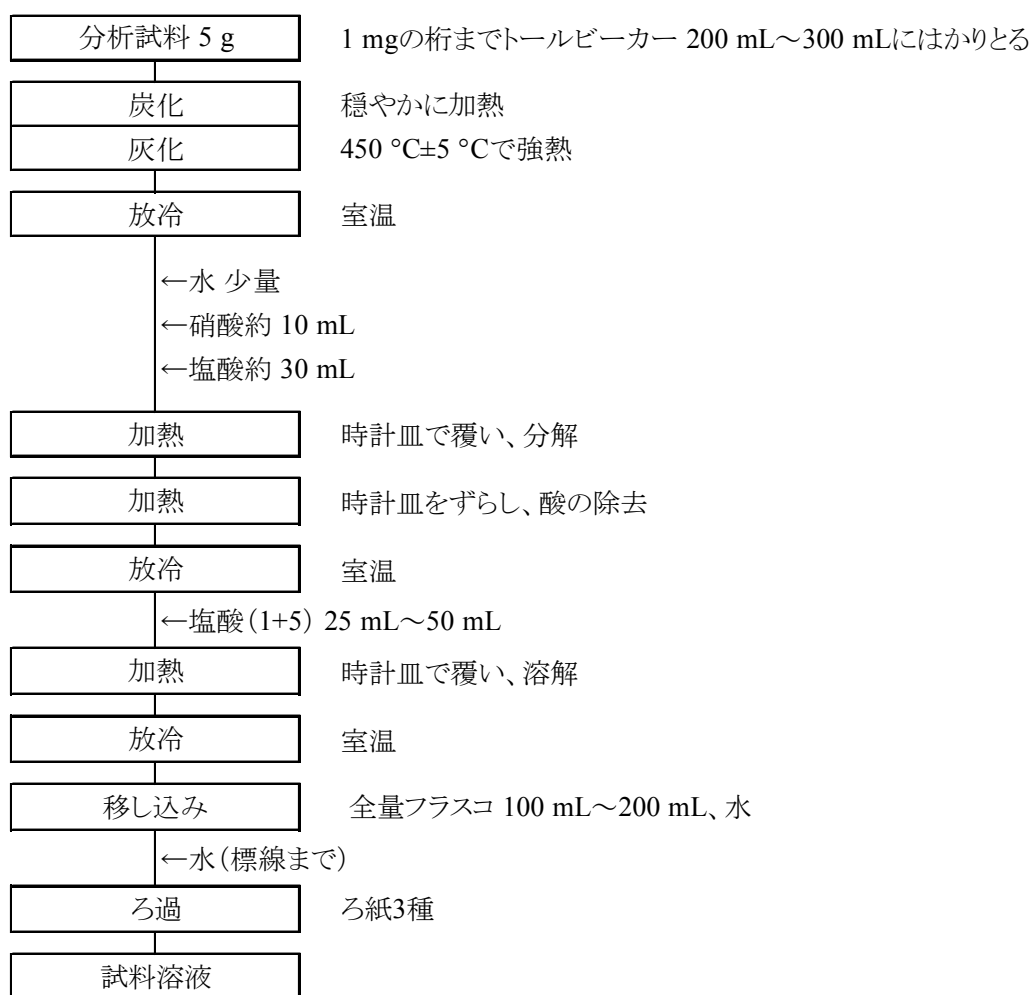


図1-3 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(灰化-王水分解操作(4.1.3))

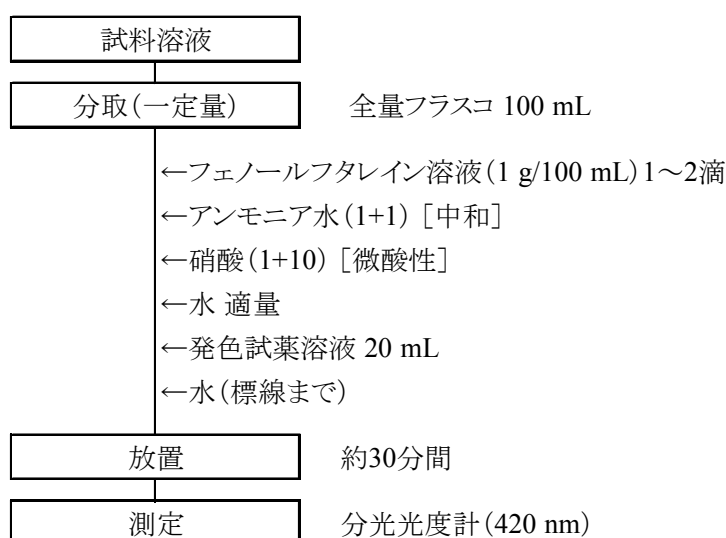


図2 肥料中のりん酸全量試験法フローシート(発色及び測定操作)

4.2.1.b キノリン重量法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.2.1.b-2017、T-P.b-1)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-P₂O₅)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-P₂O₅)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(HNO₃ 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**⁽¹⁾: 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**⁽¹⁾: 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**⁽¹⁾: 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。
- f) **分解促進剤**⁽²⁾: 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⁽³⁾を 9 対 1 の割合で混合する。

注(1) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

- (2) 錠剤が市販されている。
- (3) 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⁽⁴⁾。
- 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(4) 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 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 \pm 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。

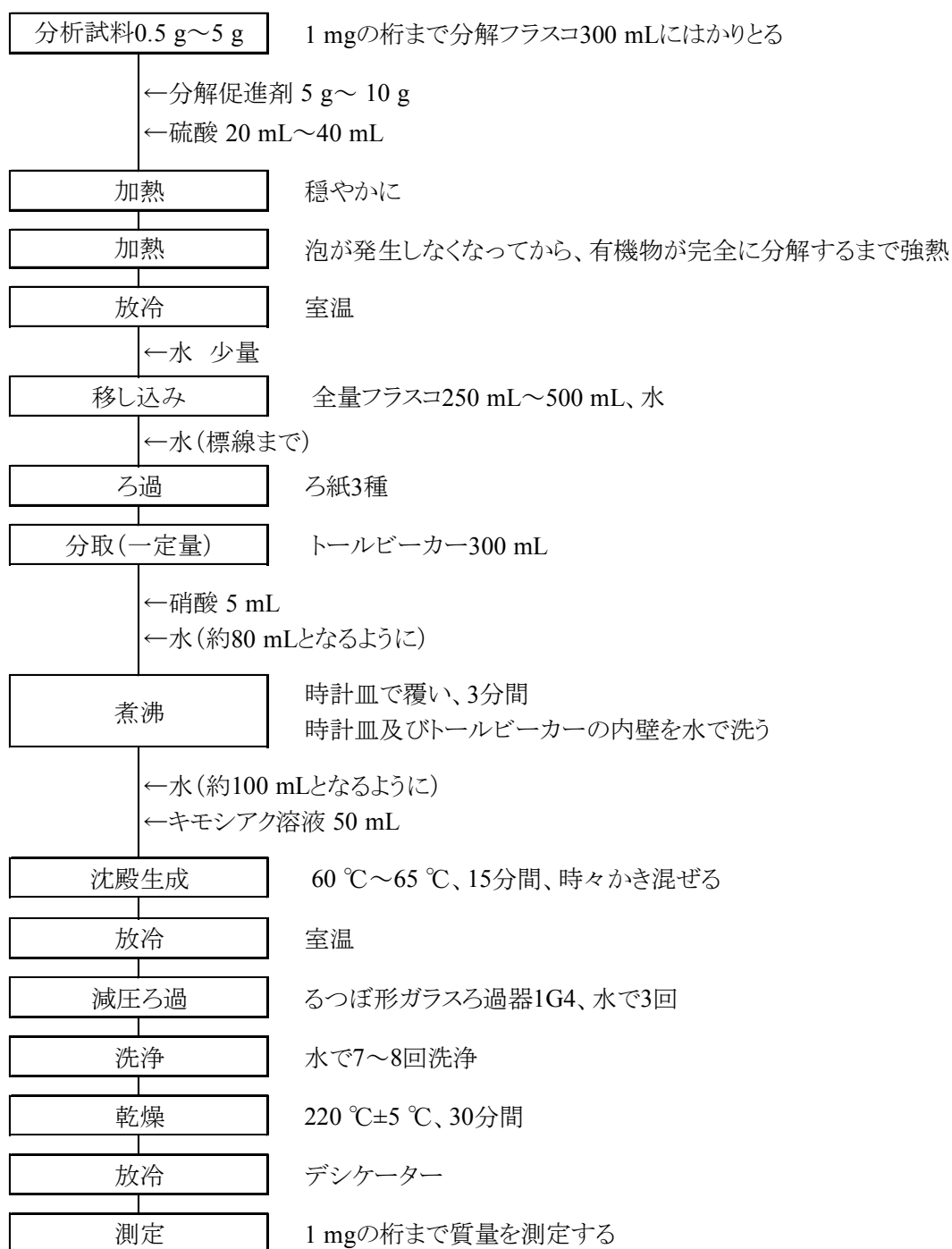


図 肥料中のりん酸全量試験法フローシート

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(記号: 4.2.2.a-2017、S-P.a-1)は珪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)をを合わせる。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-P₂O₅))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(HNO₃ 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(NH₃ 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⁽¹⁾⁽²⁾**: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽³⁾ 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⁽⁴⁾ 50 g を水に溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする⁽⁵⁾。
- e) **りん酸標準液(P₂O₅ 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。
- f) **りん酸標準液(P₂O₅ 0.5 mg/mL)⁽¹⁾**: りん酸標準液(P₂O₅ 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⁽³⁾ 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⁽⁴⁾ 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-P₂O₅)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⁽⁶⁾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)⁽⁷⁾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(P₂O₅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)⁽⁷⁾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⁽⁸⁾、加熱して煮沸する⁽⁹⁾。
- d) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移す⁽¹⁰⁾。
- 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⁽⁸⁾。

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⁽¹¹⁾」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⁽¹¹⁾、(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⁽¹²⁾。
- 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⁽¹²⁾。
- 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%(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。

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、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 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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	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

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) 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)

(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。

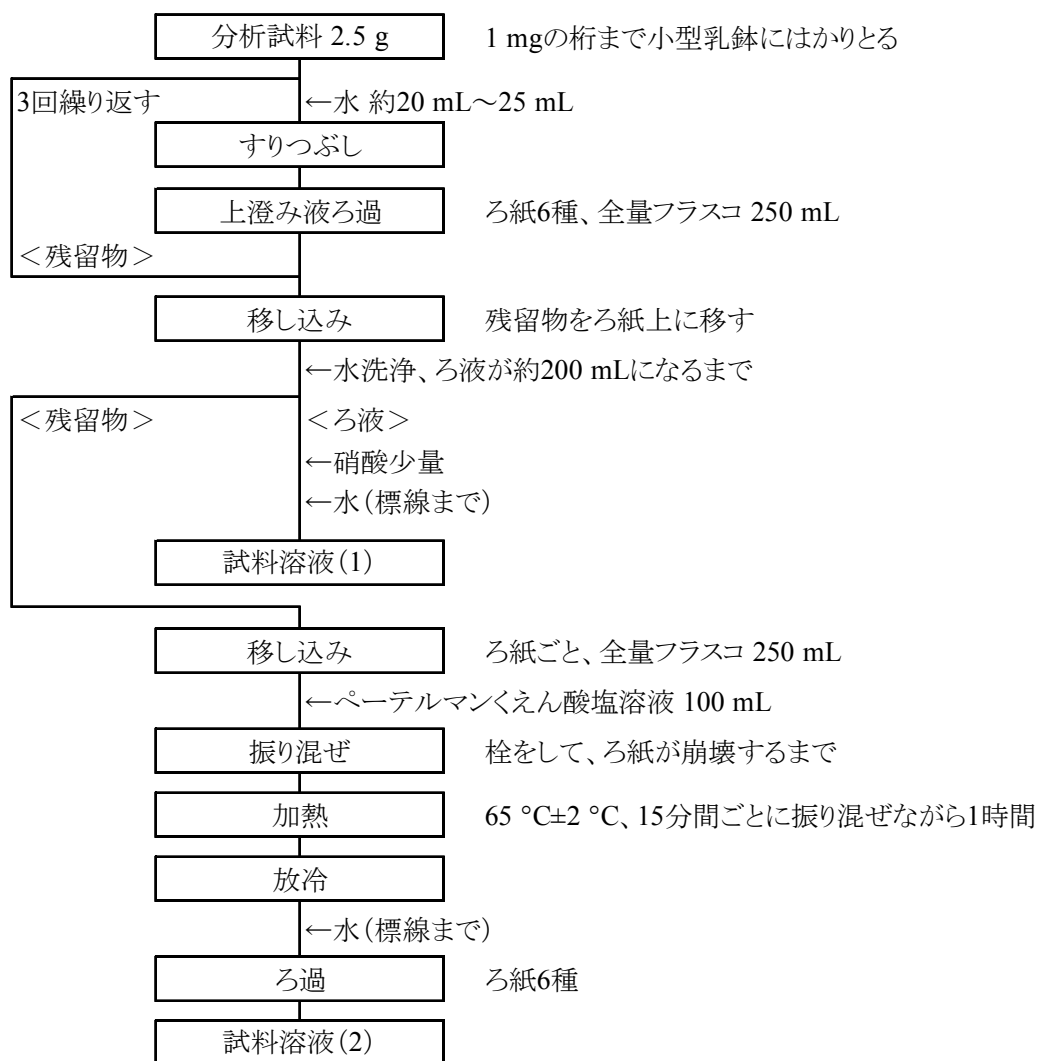


図1 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作)

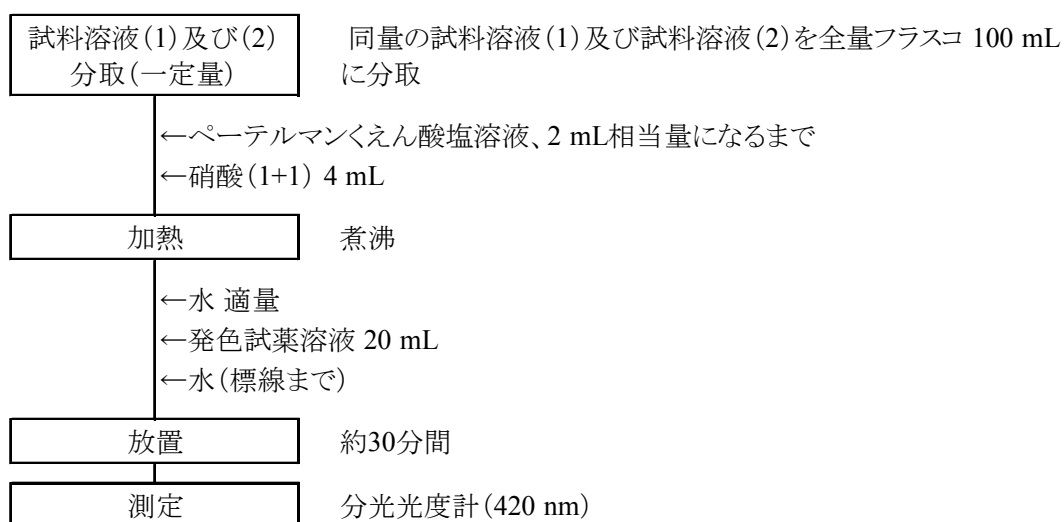


図2 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート(発色及び測定操作)

4.2.2.b キノリン重量法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.2.2.b-2017、S-P.b-1)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-P₂O₅))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(HNO₃ 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(NH₃ 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) **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⁽¹⁾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)⁽²⁾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。

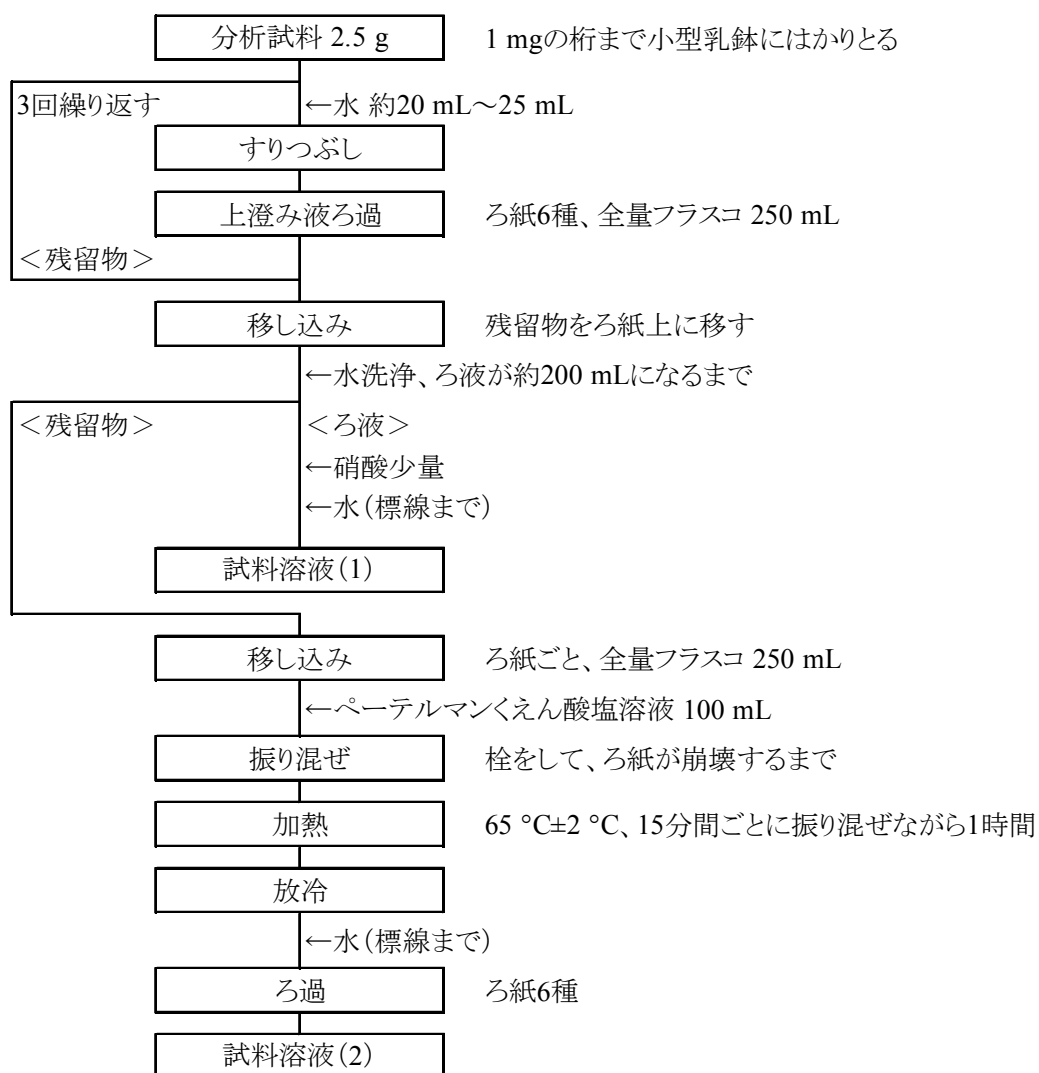


図1 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作)

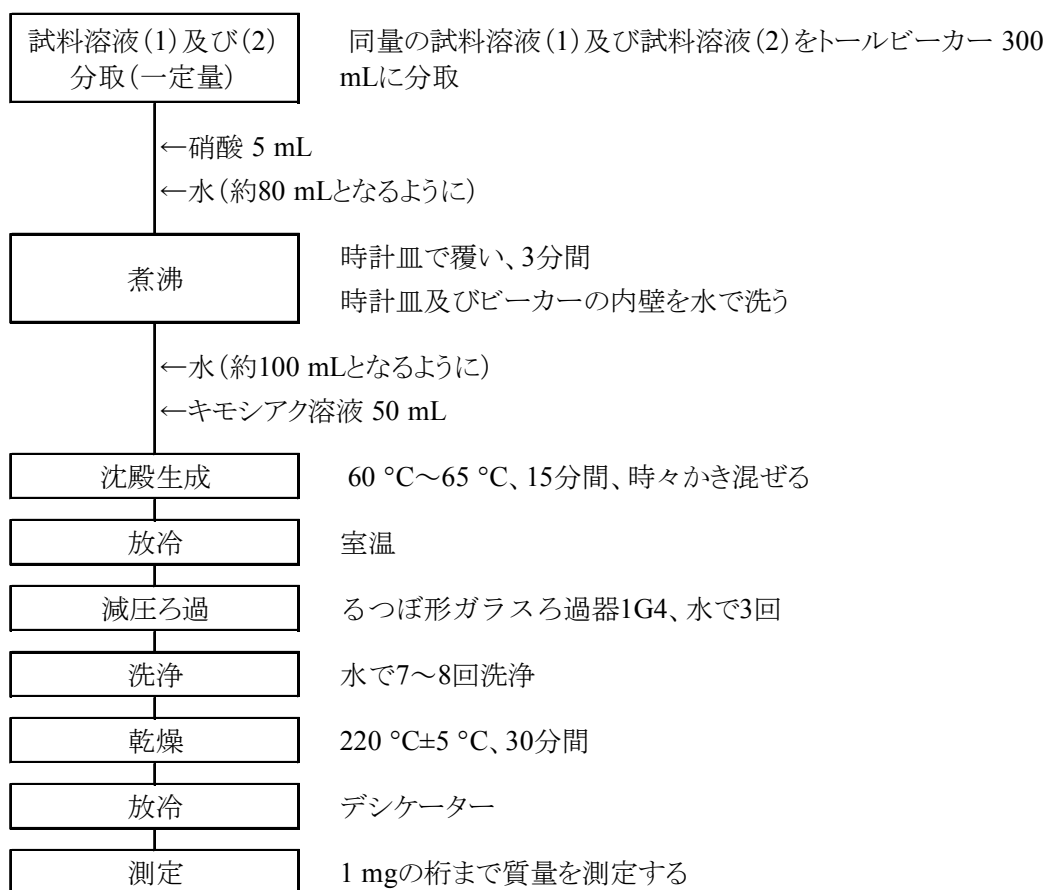


図2 肥料中の可溶性りん酸試験法フローシート (測定操作)

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(記号: 4.2.3.a-2017、C-P.a-1)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-P₂O₅))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(HNO₃ 60%(質量分率))又は同等の品質の試薬。
- b) **くえん酸溶液**⁽¹⁾: 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**⁽¹⁾⁽²⁾: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽³⁾ 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⁽⁴⁾ 50 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする⁽⁵⁾。
- d) **りん酸標準液(P₂O₅ 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、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(P₂O₅ 0.5 mg/mL)**⁽¹⁾: りん酸標準液(P₂O₅ 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⁽³⁾ 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⁽⁴⁾ 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-P₂O₅)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。

- 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 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。

- a) 試料溶液の一定量 (P₂O₅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。
- b) くえん酸溶液が 17 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) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移す⁽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。

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⁽⁹⁾」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⁽⁹⁾、(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 の検量線用リン酸標準液とする。
- 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リン酸標準液の波長 420 nm の吸光度を測定する⁽¹⁰⁾。
- 5) 検量線用リン酸標準液のリン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⁽¹⁰⁾。
- 2) 検量線からリン酸(P_2O_5)量を求め、分析試料中のく溶性リン酸(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、く溶性リン酸(C- 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。

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 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)	s_R ⁸⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁹⁾ (%)
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

- | | |
|---|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 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 | <ol style="list-style-type: none"> 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, 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) 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) 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。

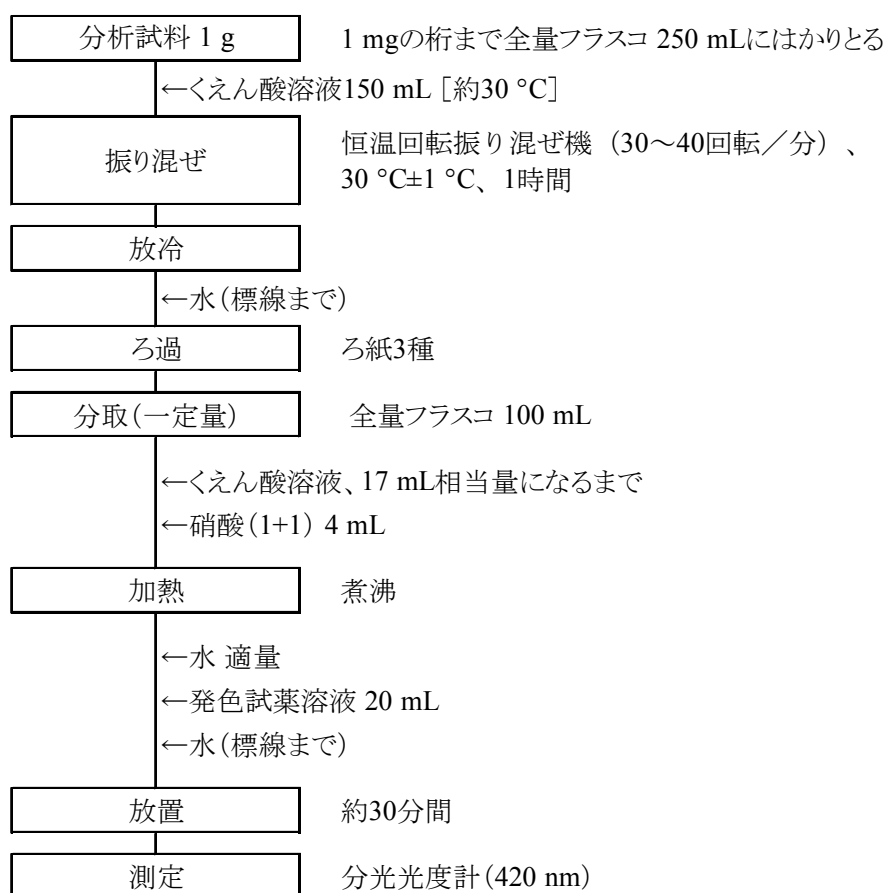


図 肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート

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(記号: 4.2.3.b-2017、C-P.b-1)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-P₂O₅))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(HNO₃ 60%(質量分率))又は同等の品質の試薬。
- c) くえん酸溶液⁽¹⁾: 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⁽¹⁾⁽²⁾: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽³⁾ 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⁽⁴⁾ 50 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする⁽⁵⁾。
- e) りん酸標準液(P₂O₅ 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、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(P₂O₅ 0.5 mg/mL)⁽¹⁾: りん酸標準液(P₂O₅ 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⁽³⁾ 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⁽⁴⁾ 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-P₂O₅)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 °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。

- 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 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⁽⁶⁾、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⁽⁷⁾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⁽⁸⁾。
- 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⁽⁹⁾。(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⁽¹⁰⁾。
- 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⁽¹⁰⁾。
- 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%～100%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 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	T ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
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 ¹⁾	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	s_R ⁶⁾	RSD_R ⁷⁾
		(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
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

参考文献

- 1) 廣井利明, 山西正将: 亜りん酸(塩)を含む固形肥料中のりん酸の測定 ―く溶性りん酸試験法の改良―, 肥料研究報告, 9, 43~58 (2016)
 - 2) 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。

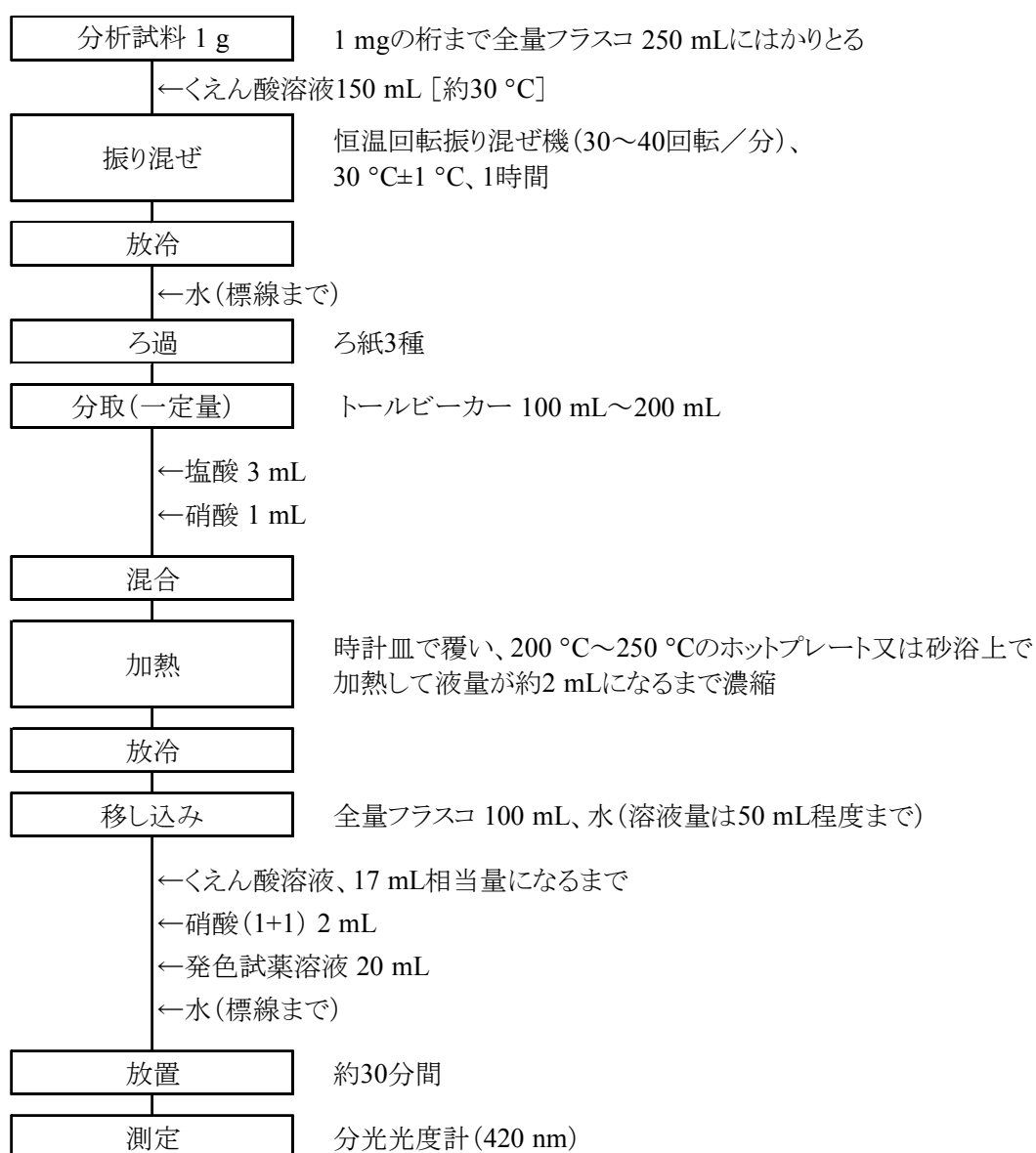


図 亜りん酸等を含む肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート

4.2.3.c キノリン重量法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.2.3.c-2017、C-P.c-1)は亜りん酸等を含む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。

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-P₂O₅))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(HNO₃ 60%(質量分率))又は同等の品質の試薬。
- b) **くえん酸溶液**⁽¹⁾: 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。

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) 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)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 \pm 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く溶性りん酸(C- P_2O_5)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中のく溶性りん酸(C-}P_2O_5\text{) (\% (質量分率))} \\ & = A \times 0.03207 \times (V_1/V_2) \times (1/W) \times 100 \end{aligned}$$

A : **h)**における沈殿の質量(g)

W : 分析試料の質量(1 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)

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。

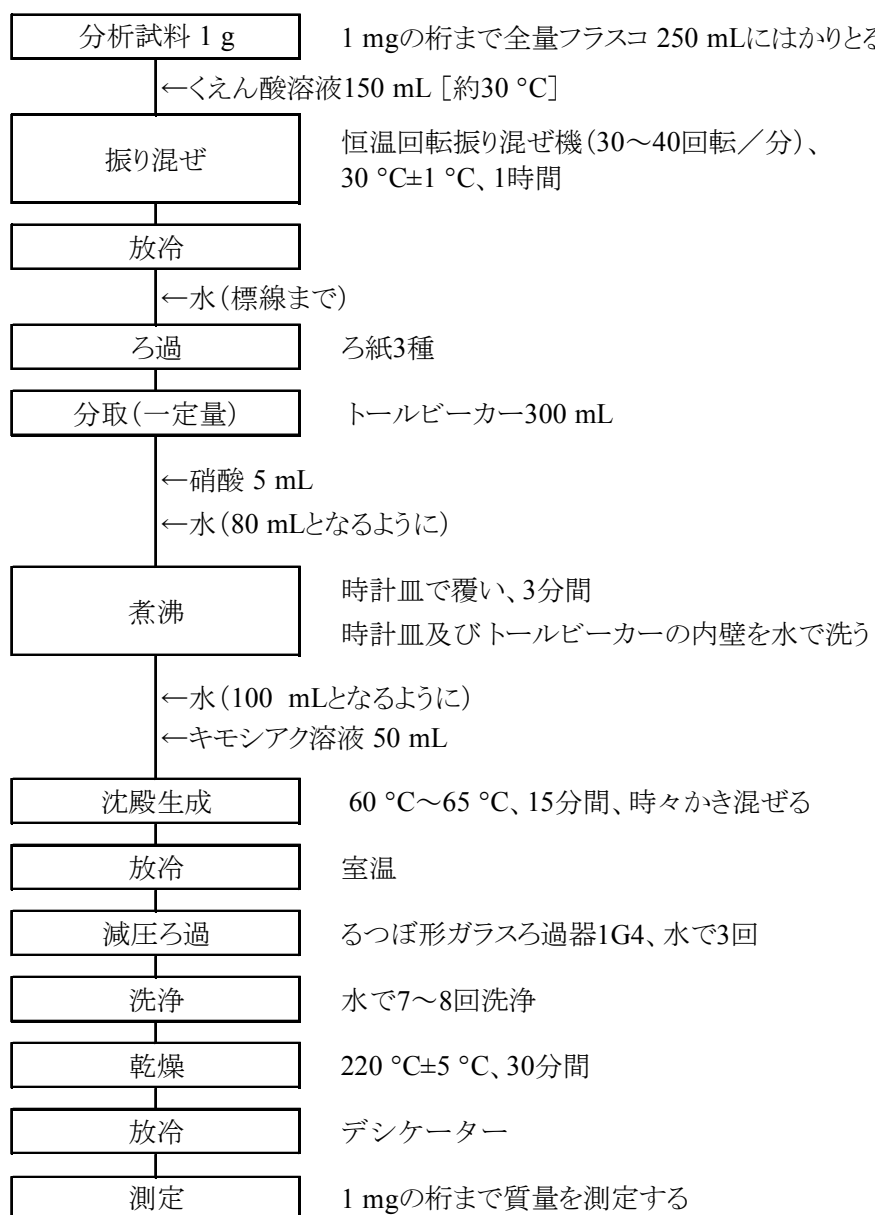


図 肥料中のく溶性りん酸試験法フローシート

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(記号: 4.2.4.a-2017、W-P.a-1)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-P₂O₅)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) **硝酸**: JIS K 8541 に規定する特級(HNO₃ 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(NH₃ 28%(質量分率))又は同等の品質の試薬。
- c) **発色試薬溶液**⁽¹⁾⁽²⁾: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽³⁾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⁽⁴⁾27 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とする⁽⁵⁾。
- 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(P₂O₅ 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、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(P₂O₅ 0.5 mg/mL)**⁽¹⁾: りん酸標準液(P₂O₅ 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-P₂O₅)を算出する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **抽出機器**: 次の回転振り混ぜ機又は垂直往復振とう機。
- aa) **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。
- ab) **垂直往復振とう機**: フラスコ用アダプターを用いて全量フラスコ 250 mL を 300 往復/分(振幅 40 mm)で垂直往復振とうさせられるもの。

- 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

(4.1.1.1) 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、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. (4.1.1.1) 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. (4.1.1.1) の操作は、4.1.2.b の(4.1.1)、4.2.4.b の(4.1.1.1)、4.2.4.c の(4.1)、4.2.4.d の(4.1)、4.3.3.a の(4.1.2.1)、4.3.3.b の(4.1.2)、4.3.3.c の(4.1.2)、4.7.3.a の(4.1.1.1)、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 4.14.1.a の(4.1.1) と同様の操作である。

備考 4. (4.1.1.1) d)、(4.1.1.2) d) 及び(4.1.2) 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。

(4.1.1.2) 垂直往復振とう機を用いる場合

- a) 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) 水約 200 mL を加え、300 往復/分(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 5. (4.1.1.2) の操作は、4.2.4.b の(4.1.1.2)、4.3.3.a の(4.1.2.2) 及び 4.7.3.a の(4.1.1.2) 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 6. (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⁽⁶⁾、加熱して煮沸する⁽⁷⁾。
- 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⁽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 7. 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⁽⁸⁾」を「適量の水を加える⁽⁹⁾」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) 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) 適量の水を加え⁽⁹⁾、(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⁽¹⁰⁾。
- 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⁽¹⁰⁾。
- 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 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(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 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、水溶性りん酸(W-P₂O₅)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。

固形肥料の抽出の真度の評価のため、肥料(12点)を用いて垂直往復振とう機による抽出の測定値(y_i :0.292%(質量分率)～40.40%(質量分率))及び回転振り混ぜ機による抽出の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=-0.041+0.999x$ であり、その相関係数(r)は1.000であった。また、精度の評価のため、化成肥料及び指定配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。

液状肥料の抽出の真度の評価のため、液状肥料(12点)を用いて簡易抽出の測定値(y_i :1.92%(質量分率)～12.21%(質量分率))及び回転振り混ぜ機による抽出の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=0.005+1.005x$ であり、その相関係数(r)は0.999であった。また、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 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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	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 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 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	T ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
指定配合肥料	7	13.77	0.03	0.2	0.06	0.5
化成肥料	7	1.19	0.01	0.5	0.01	0.5

1) 2点併行試験を実施した試験日数

4) 併行標準偏差

2) 平均値 (試験日数(T) × 併行試験数(2))

5) 併行相対標準偏差

3) 質量分率

6) 中間標準偏差

7) 中間相対標準偏差

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 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	T ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
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

4) 併行標準偏差

2) 平均値 (試験日数(T) × 併行試験数(2))

5) 併行相対標準偏差

3) 質量分率

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度法 —, 肥料研究報告, **5**, 167~179 (2012)
- 4) 川口伸司: 液状肥料中の水溶性成分の簡易抽出方法, 肥料研究報告, **9**, 10~20 (2016)

(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。

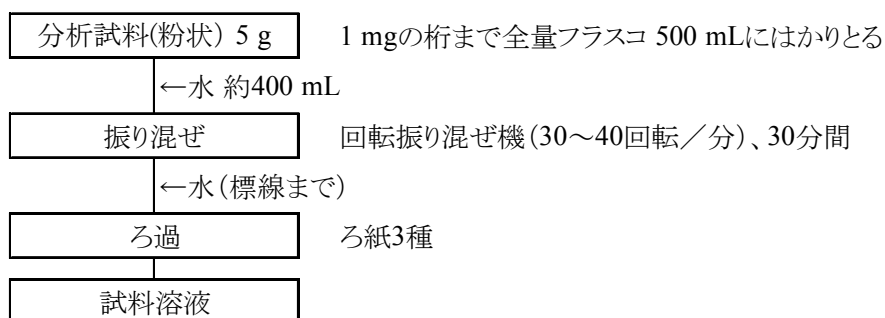


図1-1 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.1))

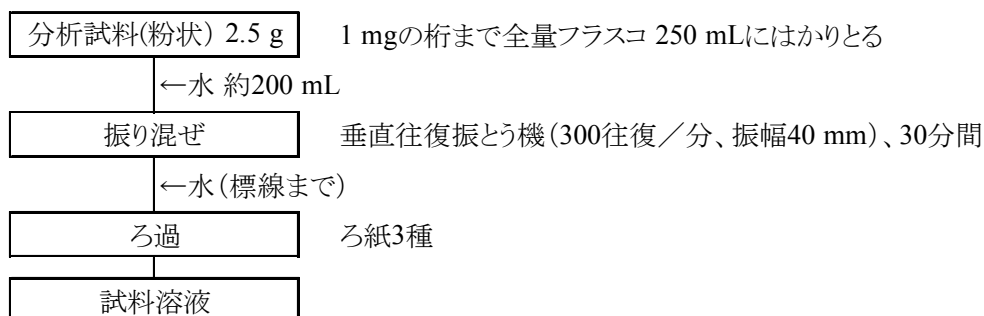


図1-2 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.2))

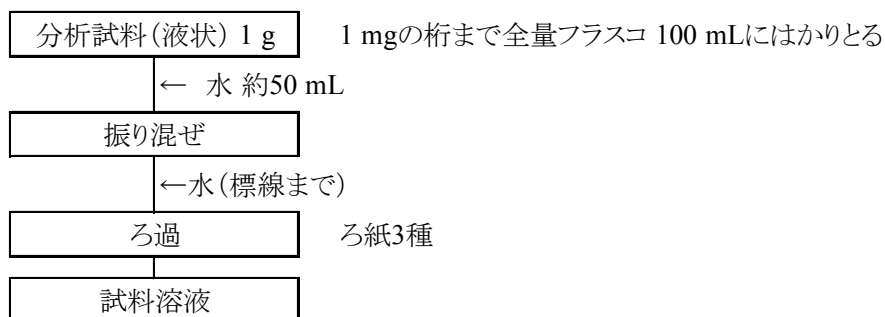


図1-3 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

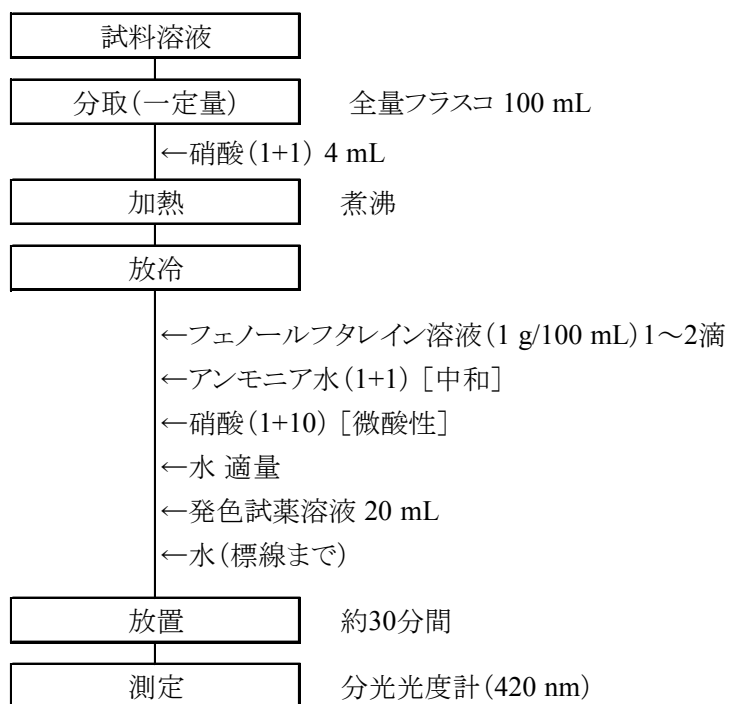


図2 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート (発色及び測定操作)

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(記号: 4.2.4.b-2017、W-P.b-1)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-P₂O₅)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(HNO₃ 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(NH₃ 28%(質量分率))又は同等の品質の試薬。
- d) **発色試薬溶液**⁽¹⁾⁽²⁾: JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム⁽³⁾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⁽⁴⁾27 g を水に溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする⁽⁵⁾。
- 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(P₂O₅ 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、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(P₂O₅ 0.5 mg/mL)**⁽¹⁾: りん酸標準液(P₂O₅ 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-P₂O₅)を算出する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **抽出機器**: 次の回転振り混ぜ機又は垂直往復振とう機。
 - aa) **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。
 - ab) **垂直往復振とう機**: フラスコ用アダプターを用いて全量フラスコ 250 mL を 300 往復/分(振幅 40 mm)で垂直往復振とうさせられるもの。

- 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

(4.1.1.1) 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、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. (4.1.1.1) 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. (4.1.1.1) の操作は、4.2.4.a の(4.1.1.1)と同様の操作である。

(4.1.1.2) 垂直往復振とう機を用いる場合

- a) 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) 水約 200 mL を加え、300 往復/分(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) の操作は、4.2.4.a の(4.1.1.2)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 5. (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⁽⁶⁾ になるまで濃縮する⁽⁷⁾。
- d) 放冷後、水で全量フラスコ 100 mL に移す⁽⁸⁾。
- e) フェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL) 1~2 滴を加え、溶液の色が薄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といよい。

(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) 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) 適量の水を加え⁽⁹⁾、(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⁽¹⁰⁾。
- 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⁽¹⁰⁾。
- 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 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 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	T ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
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	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	s_R ⁶⁾	RSD_R ⁷⁾
	室数 ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
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
 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	平均値 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	s_R ⁶⁾	RSD_R ⁷⁾
	室数 ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
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
 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

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。

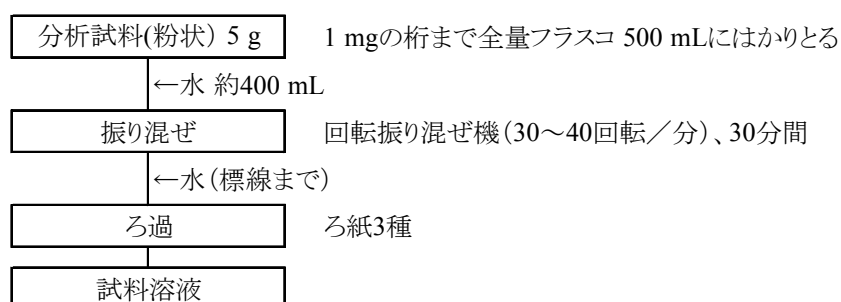


図1-1 亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.1))

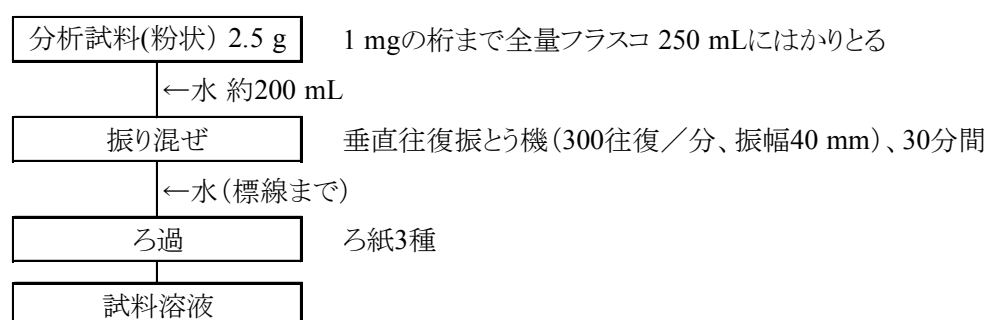


図1-2 亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.1.2))

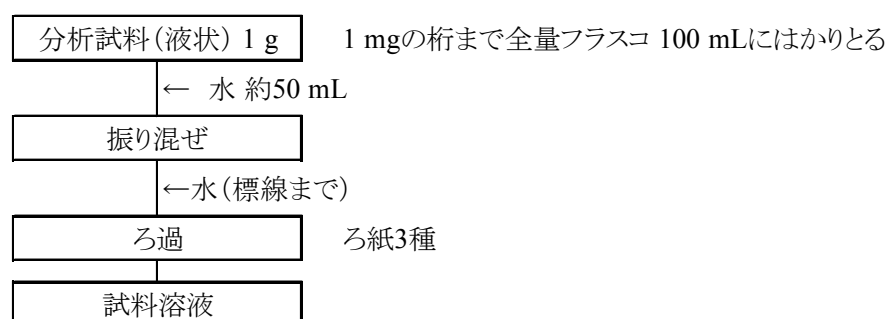


図1-3 亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

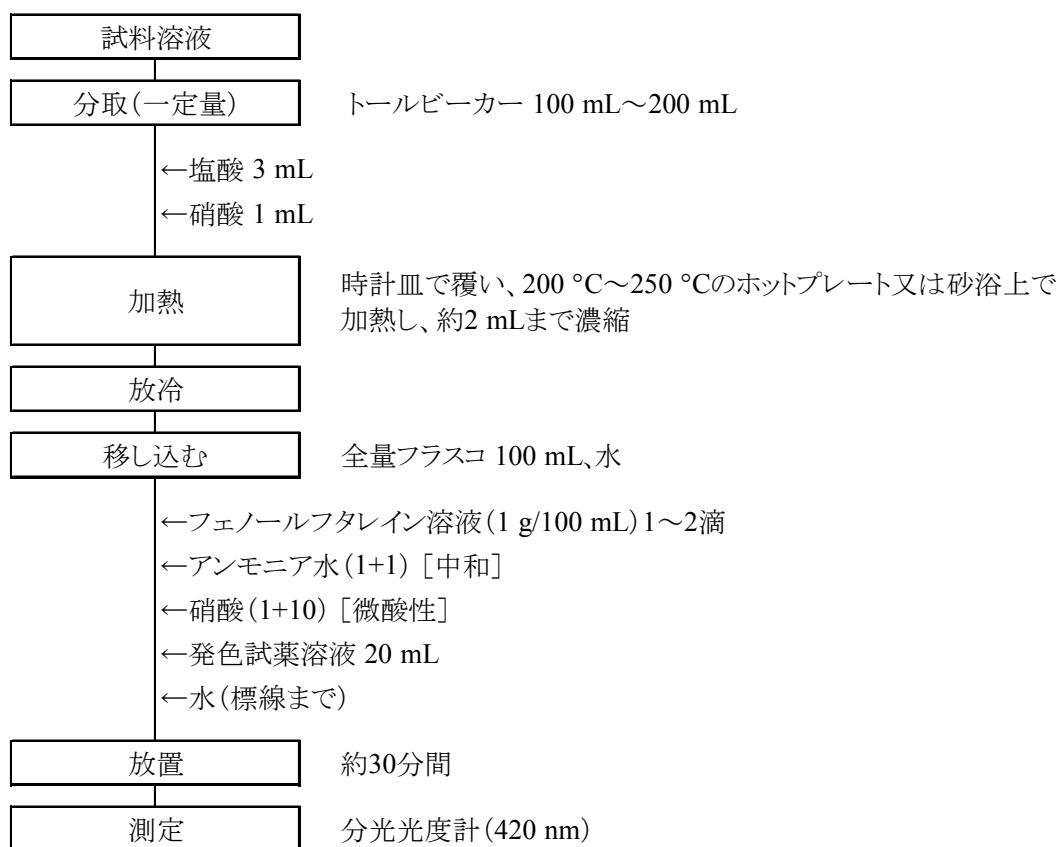


図2 亜りん酸等を含む肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート（発色及び測定操作）

4.2.4.c キノリン重量法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.2.4.c-2017、W-P.c-1)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、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-P₂O₅)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(HNO₃ 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) **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(P₂O₅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 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水溶性りん酸(W-P₂O₅)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の水溶性りん酸(\% (質量分率))} \\ & = A \times 0.03207 \times (V_1/V_2) \times (1/W) \times 100 \end{aligned}$$

A: h)における沈殿の質量(g)

W: 分析試料の質量(5 g)

V₁: 試料溶液の定容量(500 mL)

V₂: 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。

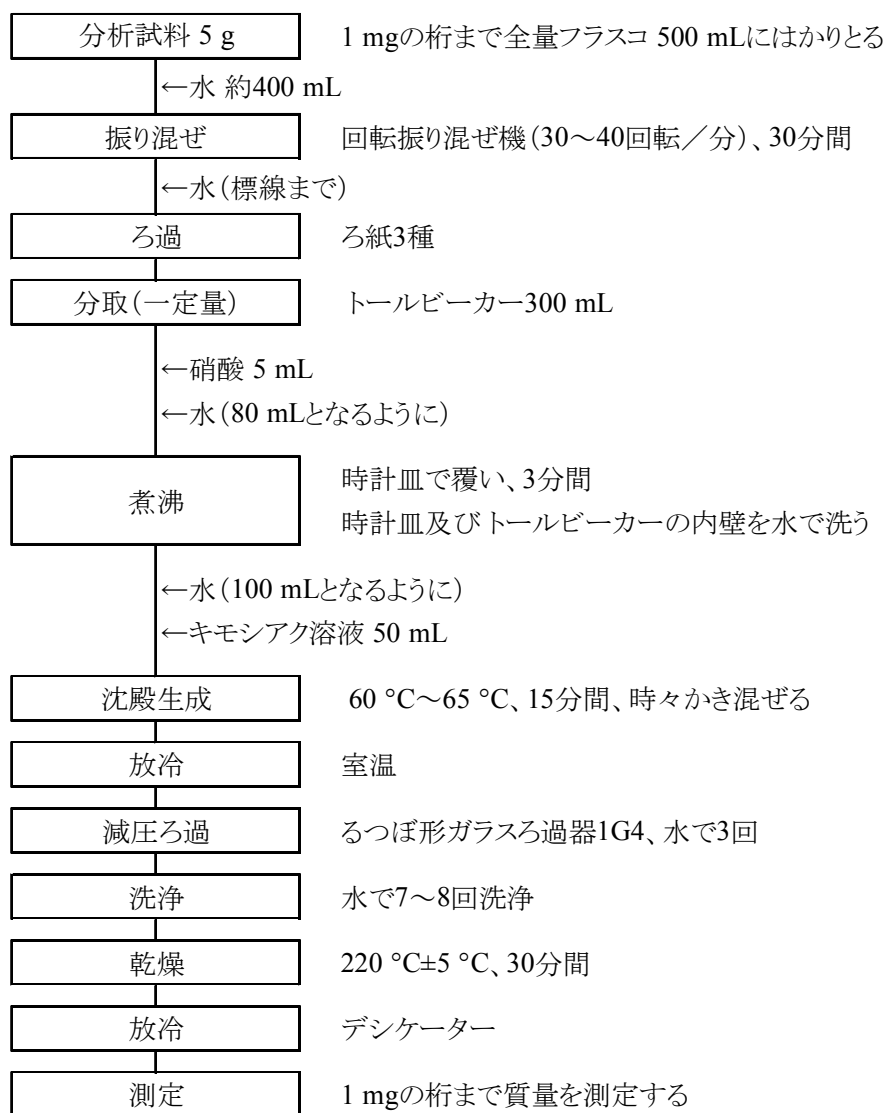


図 肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート

4.2.4.d ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.2.4.d-2017、W-P.d-1)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。

分析試料に水を加えて抽出し、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-P₂O₅)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(P₂O₅ 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り。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(P₂O₅ 1 mg/mL)⁽¹⁾: りん酸標準液(P₂O₅ 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(P₂O₅ 20 µg/mL～0.4 mg/mL)⁽¹⁾: りん酸標準液(P₂O₅ 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(P₂O₅ 5 µg/mL～20 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用りん酸標準液(P₂O₅ 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⁽¹⁾: 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-P₂O₅)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 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: 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⁽²⁾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 ¹⁾	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 ₂ O ₅	2.291~458.2	2.291	178.287
水溶性加里	K	1~200	K ₂ 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 ₂ O ₃	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%(質量分率)~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%(質量分率)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 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
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。

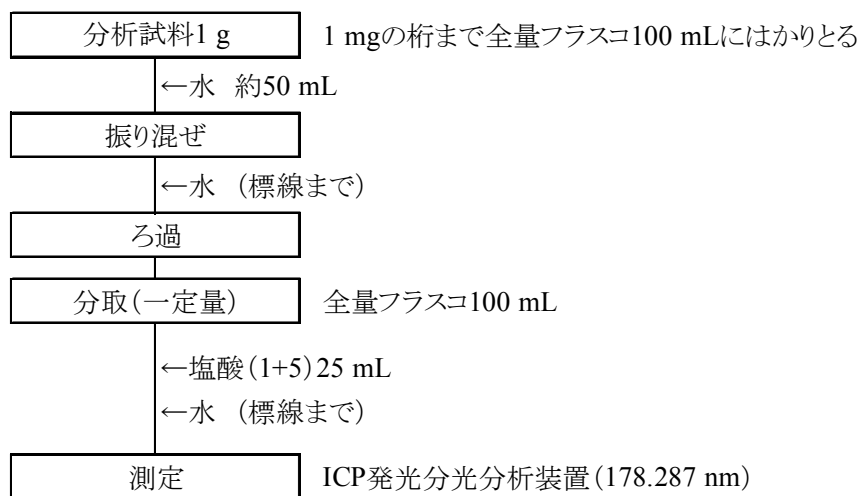


図 液状肥料中の水溶性りん酸試験法フローシート

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(記号: 4.3.1.a-2017、T-K.a-1)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-K₂O)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(K₂O 1 mg/mL)⁽¹⁾**: 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(K₂O 5 µg/mL～50 µg/mL)⁽¹⁾**: カリウム標準液(K₂O 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⁽²⁾、標線まで水を加える。
- e) **検量線用空試験液⁽¹⁾**: 干渉抑制剤溶液約 50 mL を全量フラスコ 500 mL にとり⁽²⁾、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-K₂O)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⁽³⁾。
- 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⁽³⁾。
- c) 450 °C±5 °C で強熱して灰化させる⁽⁴⁾。
- 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⁽⁵⁾、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⁽⁶⁾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(K₂O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⁽²⁾、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-K₂O)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-K₂O)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 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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	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。

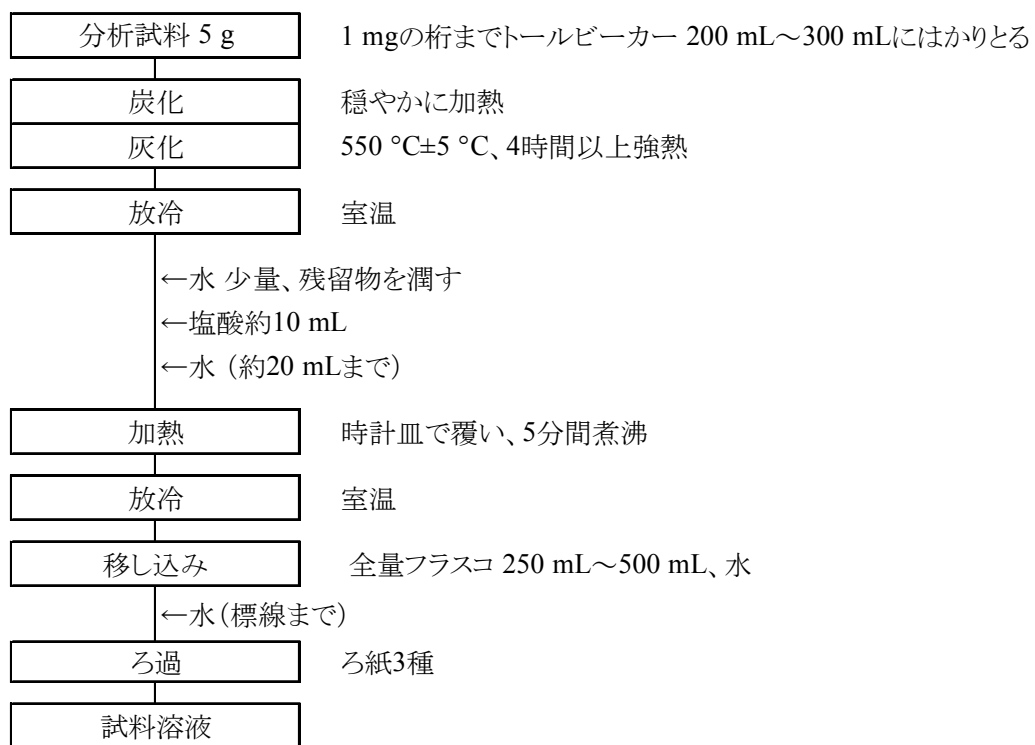


図1-1 肥料中の加里全量試験法フローシート (灰化-塩酸煮沸操作(4.1.1))

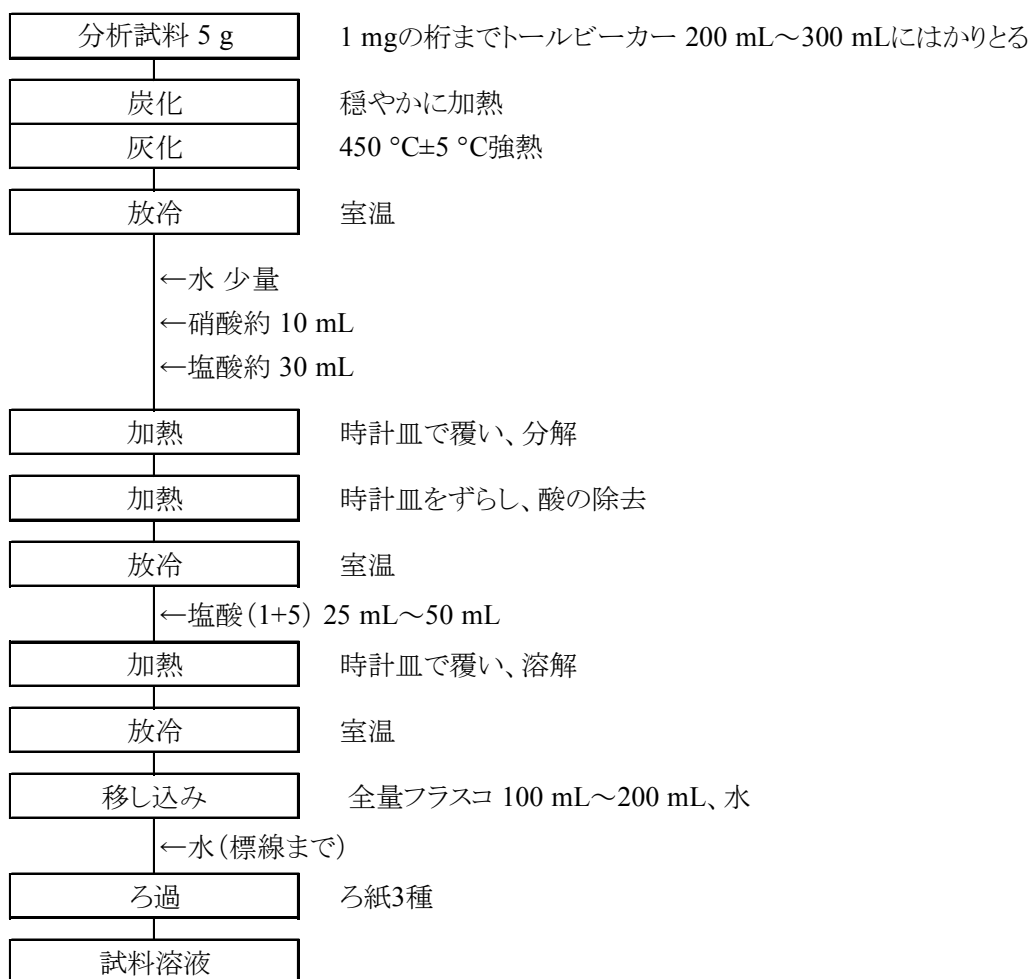


図1-2 肥料中の加里全量試験法フローシート(灰化-王水分解操作(4.1.2))

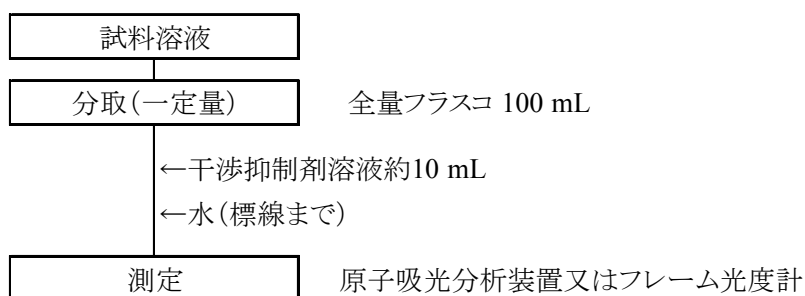


図2 肥料中の加里全量試験法フローシート(測定)

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(記号: 4.3.1.b-2017、T-K.b-1)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-K₂O)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)⁽¹⁾**: 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⁽¹⁾**: 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⁽¹⁾**: 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⁽¹⁾**: 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⁽¹⁾**: 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⁽²⁾。
- 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(K₂O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⁽³⁾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る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-K₂O)を算出する。

分析試料中の加里全量(T-K₂O) (% (質量分率))

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

A: 沈殿の質量(g)

V₁: (4.1) g)における試料溶液の定容量(mL)

V₂: (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、K₂O 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-K₂O)として25%(質量分率)～30%(質量分率)及び10%(質量分率)～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。

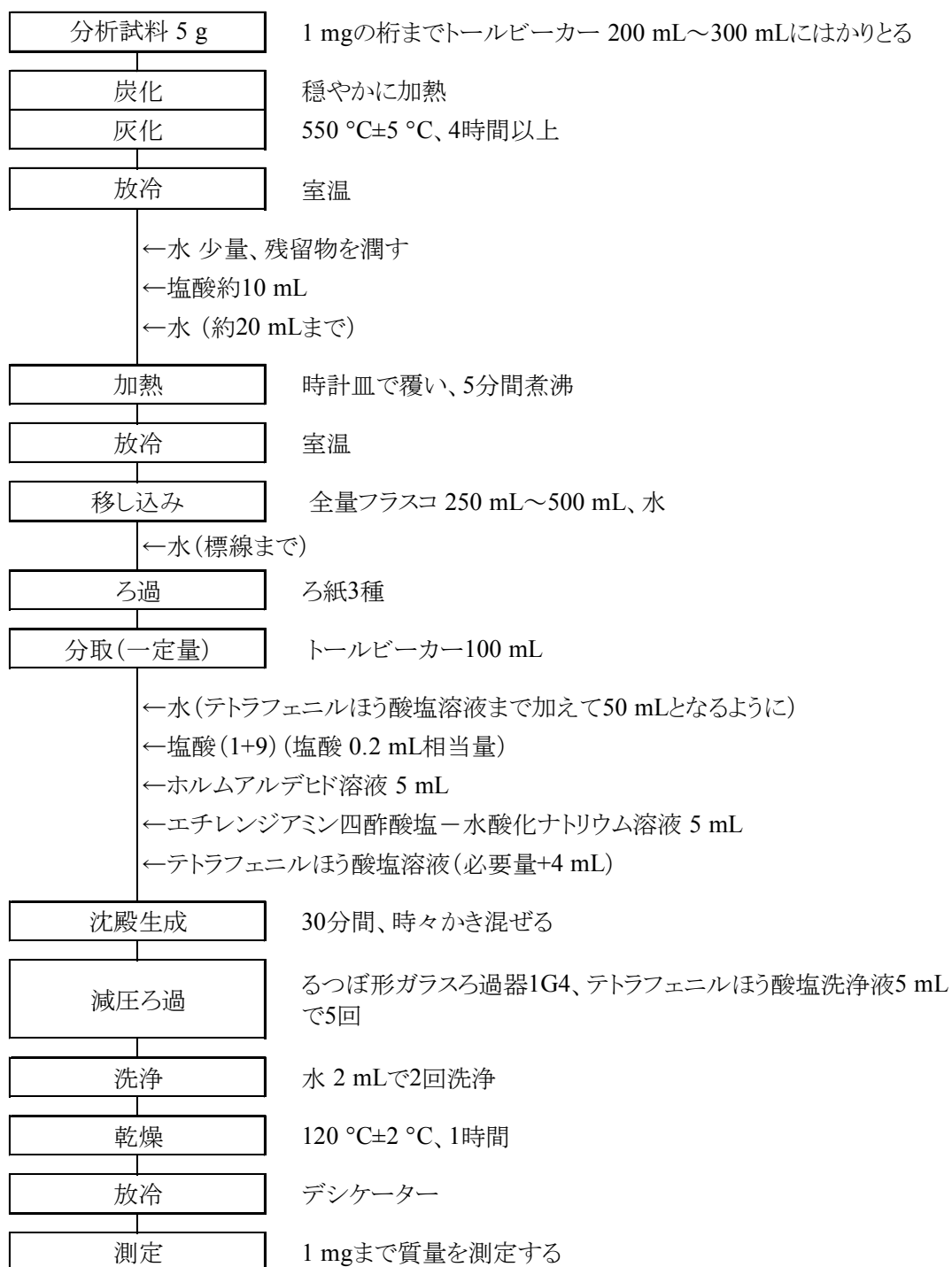


図 肥料中の加里全量試験法フローシート

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(記号: 4.3.2.a-2017、C-K.a-1)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-K₂O))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-K₂O)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⁽¹⁾: 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⁽¹⁾: 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(K₂O 1 mg/mL)⁽¹⁾: 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(K₂O 5 µg/mL~50 µg/mL)⁽¹⁾: カリウム標準液(K₂O 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⁽²⁾、標線まで水を加える。
- f) 検量線用空試験液⁽¹⁾: 干渉抑制剤溶液約 50 mL を全量フラスコ 500 mL にとり⁽²⁾、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-K₂O)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 (K₂O 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⁽²⁾、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-K₂O) 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-K₂O) 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 100.2 %~101.7 % 及び 100.4 %~101.8 % であった。

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。

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) <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。

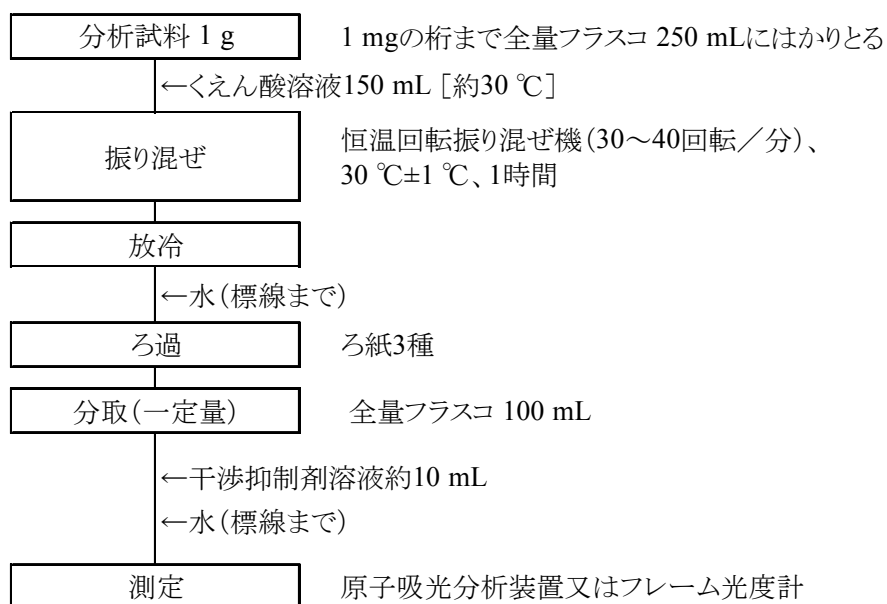


図 肥料中のく溶性加里試験法フローシート

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(記号: 4.3.2.b-2017、C-K.b-1)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-K₂O))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-K₂O)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**⁽¹⁾: 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)**⁽¹⁾: 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**⁽¹⁾: 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**⁽¹⁾: 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**⁽¹⁾: 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**⁽¹⁾: 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⁽²⁾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) 上澄み液をる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てる過器中に移し、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-K₂O) を算出する。

分析試料中のく溶性加里 (C-K₂O) (% (質量分率))

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

A: 沈殿の質量 (g)

V₁: (4.1 c) における試料溶液の定容量 (mL)

V₂: (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、K₂O 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-K₂O) として 25 % (質量分率)～30 % (質量分率) 及び 10 % (質量分率)～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。

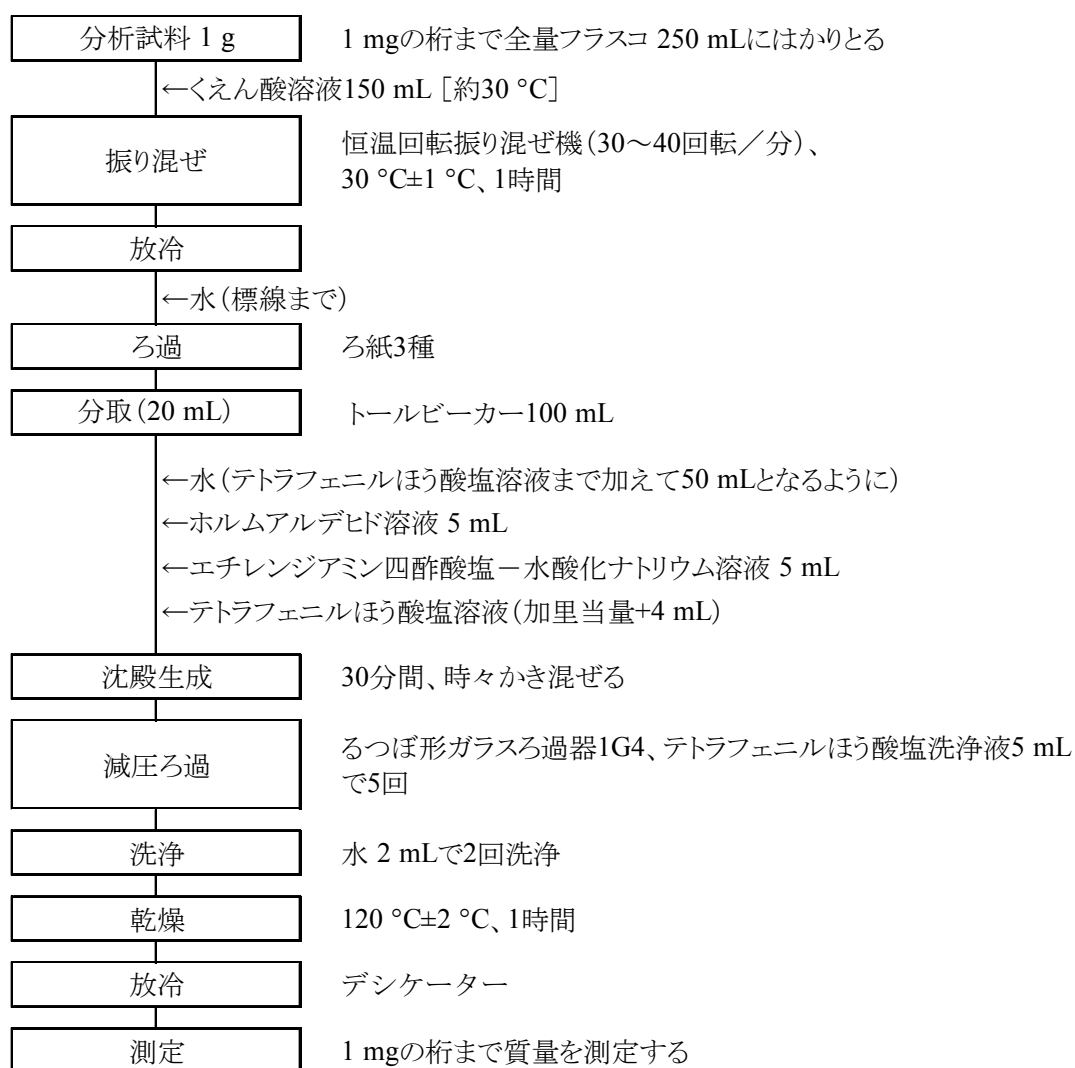


図 肥料中のく溶性加里試験法フローシート

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(記号: 4.3.2.c-2017、C-K.c-1)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-K₂O)を求める。

(2) 試薬 試薬は、次による。

- a) **くえん酸溶液**⁽¹⁾: 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)**⁽¹⁾: 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**⁽¹⁾: 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)**⁽¹⁾: 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(K₂O 2 mg/mL)**⁽¹⁾: 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(K₂O 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⁽²⁾。
- 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) 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。

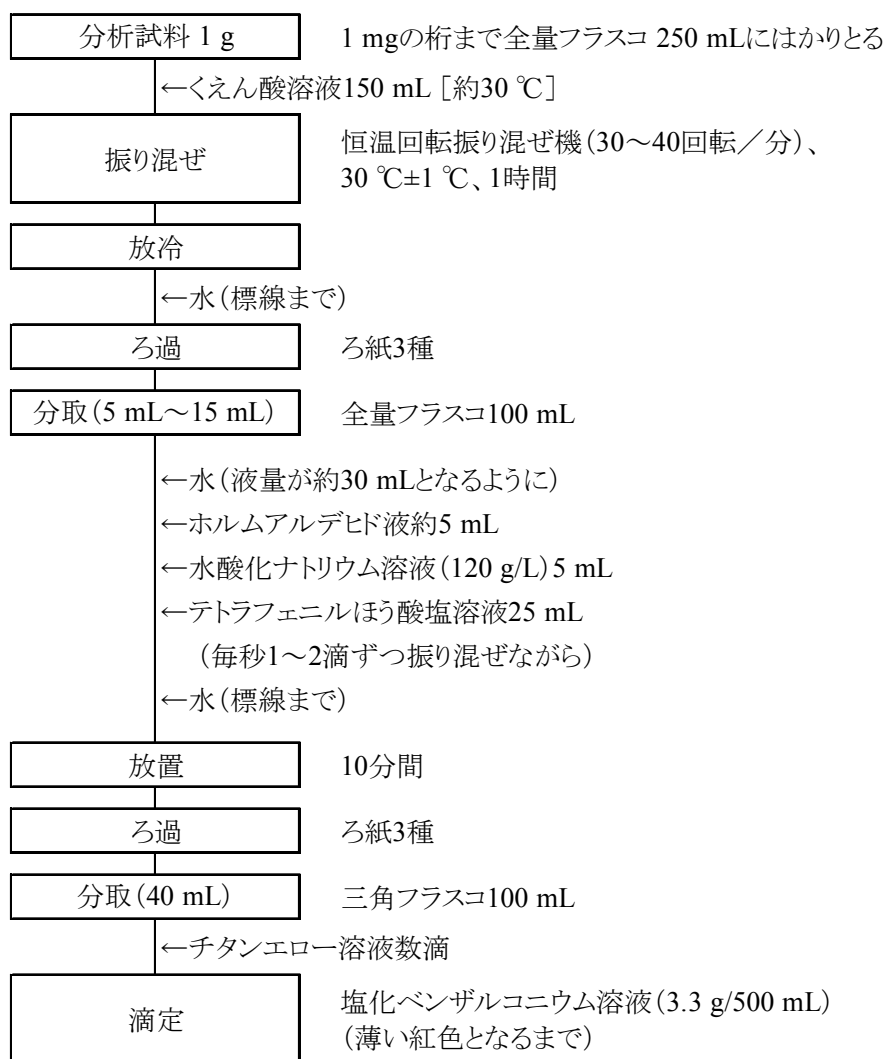


図 肥料中のく溶性加里試験法フローシート

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(記号: 4.3.3.a-2017、W-K.a-1)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-K₂O)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-K₂O)を定量する。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) **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(K₂O 1 mg/mL)**⁽¹⁾: 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(K₂O 5 µg/mL～50 µg/mL)**⁽¹⁾: カリウム標準液(K₂O 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⁽²⁾、標線まで水を加える。
- e) **検量線用空試験液**⁽¹⁾: 干渉抑制剤溶液約 50 mL を全量フラスコ 500 mL にとり⁽²⁾、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-K₂O)を算出する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **抽出機器**: 次の回転振り混ぜ機又は垂直往復振とう機。
 - aa) **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。
 - ab) **垂直往復振とう機**: フラスコ用アダプターを用いて全量フラスコ 250 mL を 300 往復/分(振幅 40 mm)で垂直往復振とうさせられるもの。
- 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「漏斗をのせ」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**(4.1.2.1) **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、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. (4.1.2.1) 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 5. (4.1.2.1) の操作は、4.2.4.a の (4.1.1.1) と同様の操作である。

(4.1.2.2) **垂直往復振とう機を用いる場合**

- a) 分析試料 2.5 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) 水約 200 mL を加え、300 往復/分(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 6. (4.1.2.2) の操作は、4.2.4.a の (4.1.1.2) 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 7. (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_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⁽²⁾、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 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、水溶性加里(W- K_2O)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 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。

固形肥料の抽出の真度の評価のため、肥料(12 点)を用いて垂直往復振とう機による抽出の測定値(y_i : 2.69 % (質量分率)～26.64 % (質量分率))及び回転振り混ぜ機による抽出の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=0.022+1.001x$ であり、その相関係数(r)は 1.000 であった。また、精度の評価のため、化成肥料及び指定配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。

液状肥料の抽出の真度の評価のため、肥料(12 点)を用いて垂直往復振とう機による抽出の測定値(y_i : 2.69 % (質量分率)～26.64 % (質量分率))及び回転振り混ぜ機による抽出の測定値(x_i)を比較した結果、回帰式は $y=0.022+1.001x$ であり、その相関係数(r)は 1.000 であった。また、液状肥料の抽出の精度の評価のため、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 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)	s_R ⁸⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁹⁾ (%)
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 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 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
化成肥料	7	19.67	0.09	0.5	0.15	0.7
指定配合肥料	7	6.50	0.07	1.1	0.07	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 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	$s_{I(T)}$ ⁶⁾ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾ (%)
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)

3) 川口伸司: 液状肥料中の水溶性成分の簡易抽出方法, 肥料研究報告, 9, 10~20 (2016)

(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。

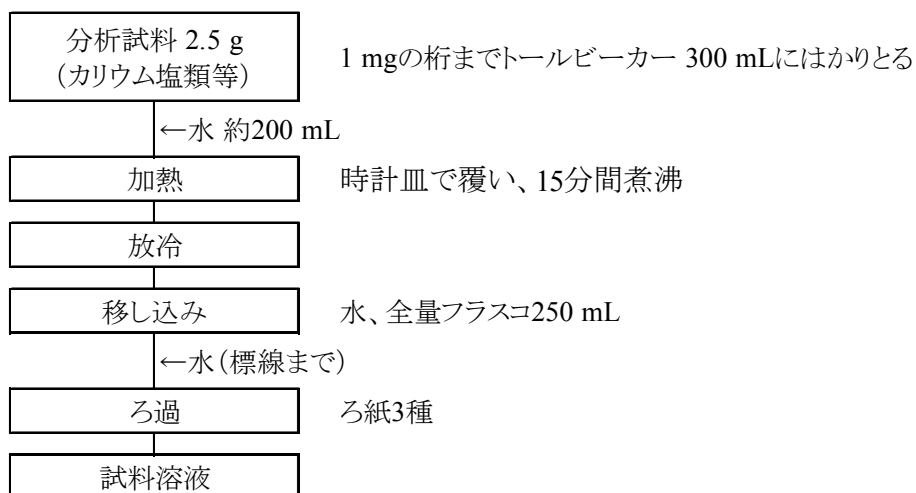


図1-1 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

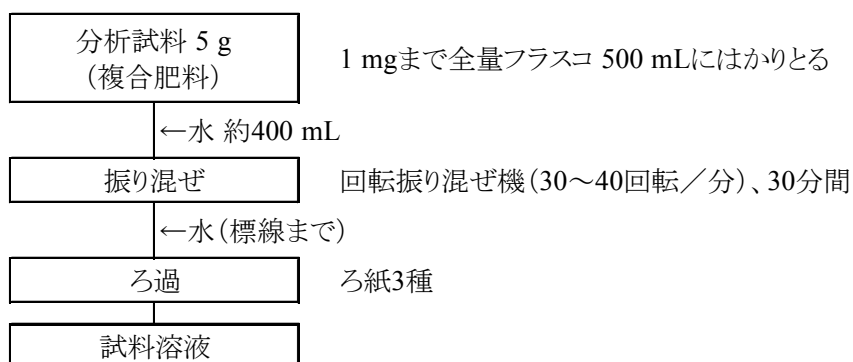


図1-2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.2.1))

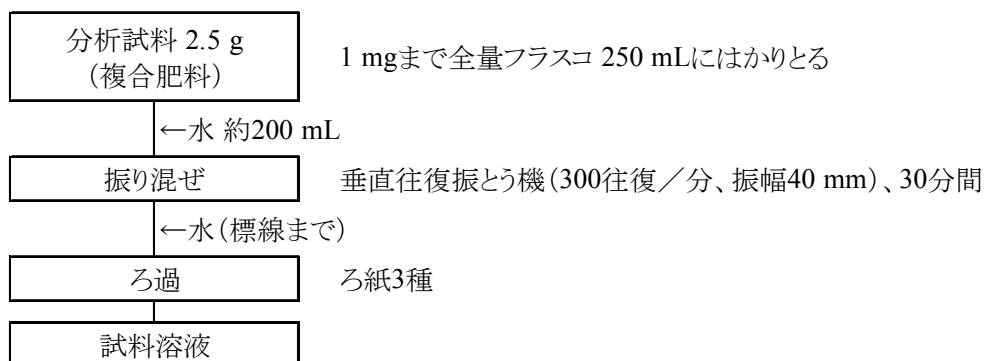


図1-3 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.2.2))

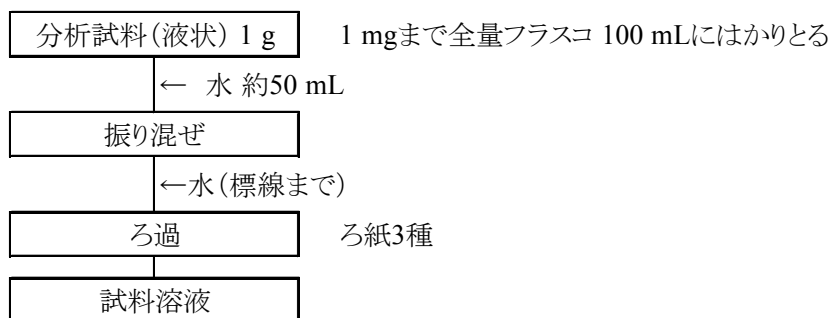


図1-4 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(抽出操作(4.1.3))

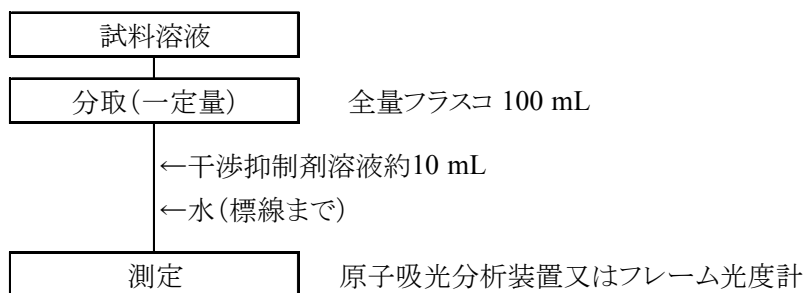


図2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(測定操作)

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(記号: 4.3.3.b-2017、W-K.b-1)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-K₂O)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)⁽¹⁾: 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⁽¹⁾: 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⁽¹⁾: 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⁽¹⁾: 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⁽¹⁾: 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「漏斗をのせ」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⁽²⁾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 $120\text{ }^\circ\text{C}\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 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 % (質量分率)～50 % (質量分率)及び 10 % (質量分率)～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。

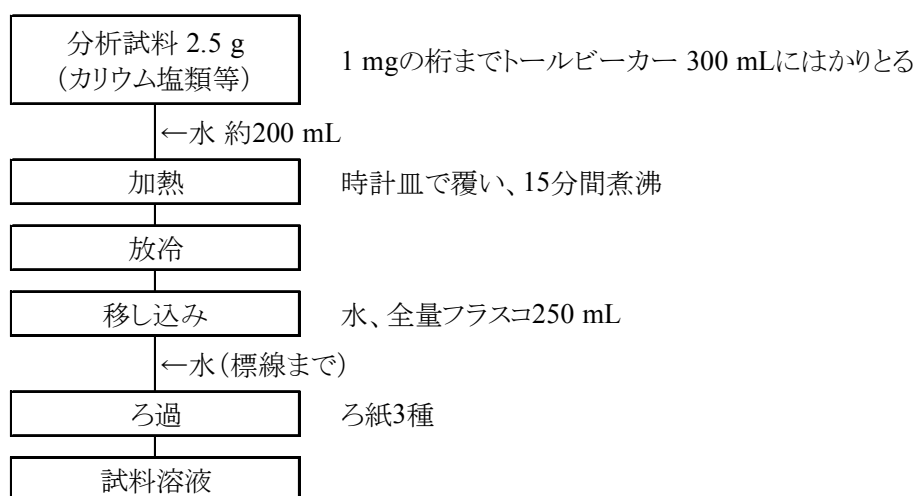


図1-1 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

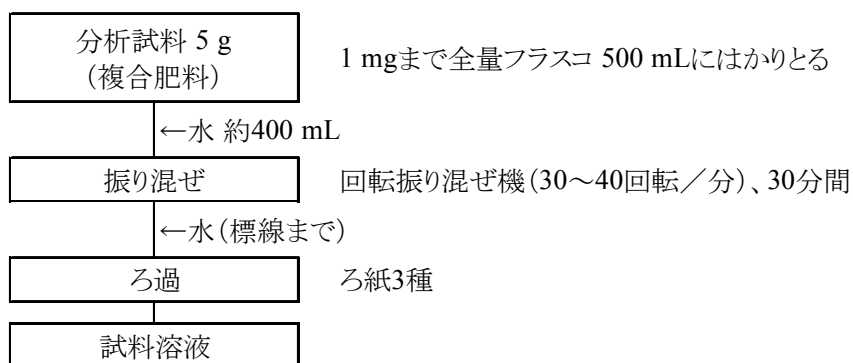


図1-2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(抽出操作(4.1.2))

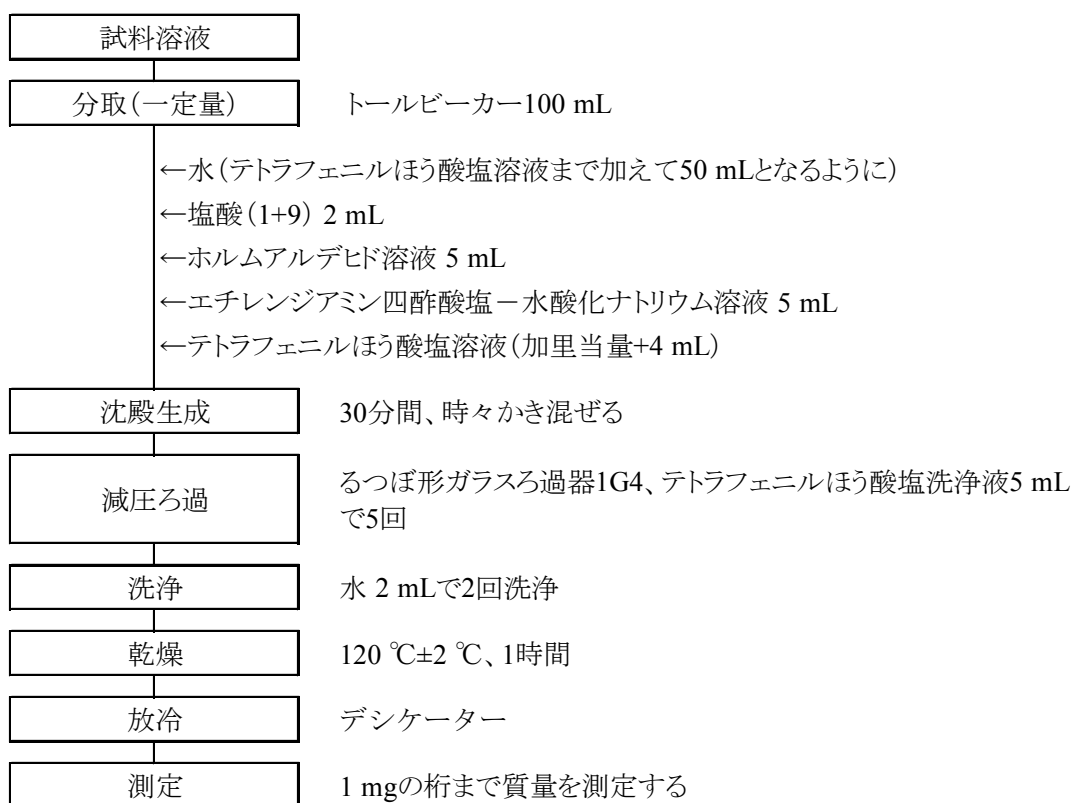


図2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(発色及び測定操作)

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(記号: 4.3.3.c-2017、W-K.c-1)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キングし、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-K₂O)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)⁽¹⁾**: 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⁽¹⁾**: 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)⁽¹⁾**: 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(K₂O 2 mg/mL)⁽¹⁾**: 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「漏斗をのせ」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⁽²⁾。
- 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。

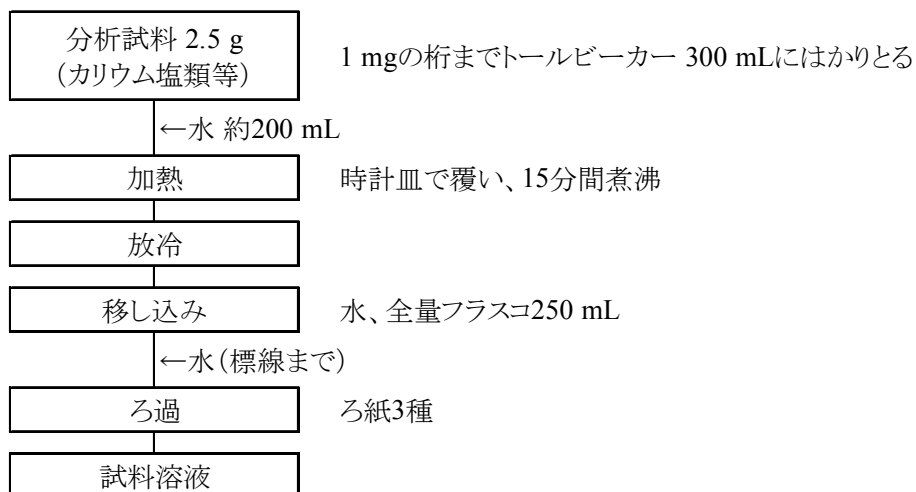


図1-1 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.1))

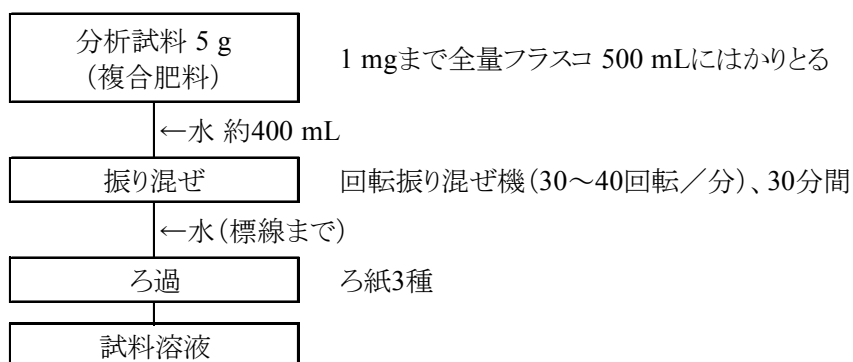


図1-2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート (抽出操作(4.1.2))

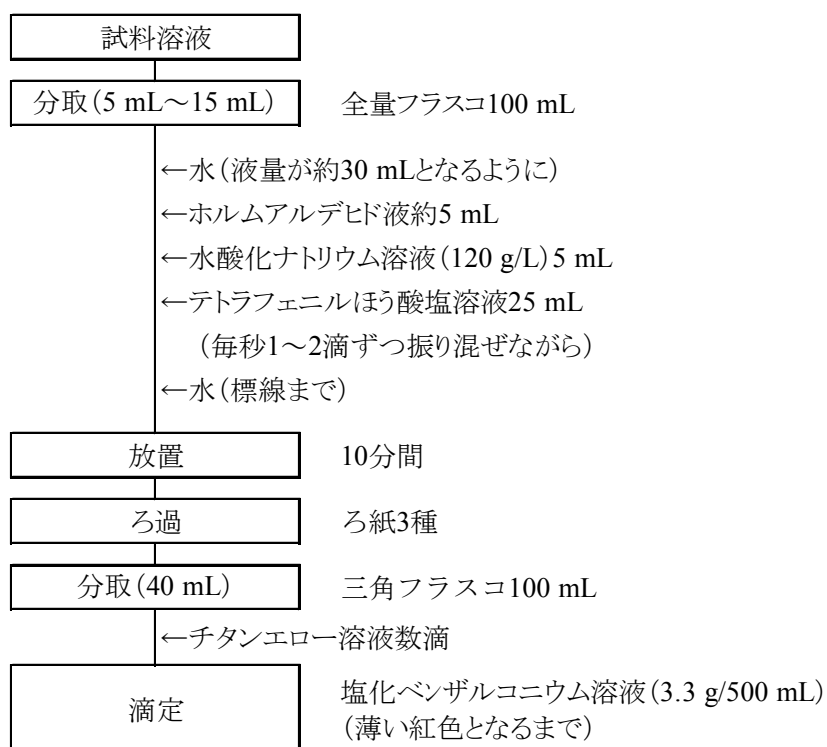


図2 肥料中の水溶性加里試験法フローシート(沈殿生成及び測定操作)

4.3.3.d ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.3.3.d-2017、W-K.d-1)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-K₂O)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(K₂O 1 mg/mL)⁽¹⁾: 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(K₂O 20 µg/mL～0.16 mg/mL)⁽¹⁾: カリウム標準液(K₂O 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(K₂O 2 µg/mL～20 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用カリウム標準液(K₂O 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⁽¹⁾: 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-K₂O)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 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: 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⁽²⁾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 % (質量分率)~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 % (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 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	$s_r^{4)}$ (%) ³⁾	$RSD_r^{5)}$ (%)	$s_{I(T)}^{6)}$ (%) ³⁾	$RSD_{I(T)}^{7)}$ (%)
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。

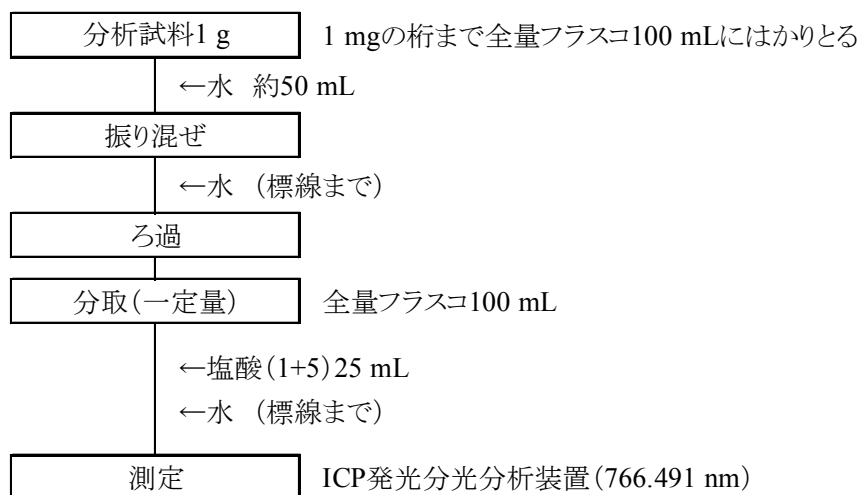


図 液状肥料中の水溶性加里試験法フローシート

4.4 けい酸

4.4.1 可溶性けい酸

4.4.1.a ふっ化カリウム法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.4.1.a-2017、S-Si.a-1)はシリカゲル肥料を含まない肥料に適用する。

分析試料に塩酸(1+23)を加えて抽出し、塩酸、ふっ化カリウム溶液及び塩化カリウムを加え、冷蔵庫で冷却し、けいふっ化カリウム(K_2SiF_6)として沈殿させた後、ろ過する。沈殿を水に入れて加熱し、沈殿滴定によって溶解したけいふっ化カリウム(K_2SiF_6)を測定し、分析試料中の塩酸(1+23)可溶性けい酸(可溶性けい酸(S-SiO₂))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) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 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⁽¹⁾。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。

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

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) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

c) **塩化カリウム**: JIS K 8121 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

d) **塩化カリウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8101 に規定するエタノール 250 mL を水 750 mL に加えて混合し、塩化カリウム 150 g を加えて溶かす。指示薬としてメチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、溶液の色が赤色になるまで塩酸を滴下して酸性とし、1日間放置後 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で中和する。

e) **ふっ化カリウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8815 に規定するふっ化カリウム 58 g を水 1000 mL に溶かす⁽²⁾。

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) **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。

- 注(1)** 調製例であり、必要に応じた量を調製する。
 (2) けい素を含まないポリマー製容器に保存する。

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。

(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) **ホットプレート**: 表面温度250 °Cまで調節できるもの。
 c) **ポリマー製ビーカー**: ポリエチレン等の材質で(4.1)の抽出操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。
 d) **ポリマー製ろ過器**: ポリマー製グーチャーつぼ(適合ろ紙径25 mm)又はポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径21 mm)。ポリエチレン等の材質で(4.1)の抽出操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

備考 2. ポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径21 mm)はポリエチレン製桐山漏斗SB-21の名称で市販されている。

(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に加温した塩酸(1+23)約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 3. (4.1)の操作は、4.4.1.d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(SiO₂として20 mg～50 mg相当量で、液量25 mL以下)をポリマー製ビーカー200 mLにとる。
 b) 塩酸約10 mL及びふっ化カリウム溶液約15 mLを加え、更に塩化カリウム約2 gを加えて溶かした後、冷蔵庫で30分間以上冷却⁽³⁾してけいふっ化カリウムの沈殿を生成させる。
 c) ろ紙6種をのせたポリマー製ろ過器⁽⁴⁾で減圧ろ過し、容器を塩化カリウム溶液で3回洗浄して沈殿を全てろ過器中に移し、更に少量の塩化カリウム溶液で6～7回洗浄する⁽⁵⁾。
 d) ろ紙上の沈殿をろ紙とともに水でトールビーカー300 mLに移し、更に水を加えて約200 mLとし、ホットプレート上で70 °C～80 °Cに加熱する。
 e) 指示薬としてフェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)数滴を試料溶液に加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L水酸化ナトリウム溶液で溶液の色がうすい紅色になるまで滴定する。

f) 次の式によって分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO}_2\text{)} (\%(\text{質量分率})) \\ & = V_4 \times C \times f \times (V_5/V_6) \times (15.021/W_2) \times (100/1000) \end{aligned}$$

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)

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_5 : (4.1 c)における抽出液の定容量(mL)

V_6 : (4.2 a)における抽出液の分取量(mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

注(3) 10℃以下にする。

(4) 沈殿の流出を抑えるため、ろ紙パルプを詰めてもよい。

(5) ろ液が中性になるまで。

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、可溶性けい酸(S-SiO₂)として 25%(質量分率)～40%(質量分率)及び 10%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 98.4%～100.5%及び 101.0%であった。

なお、この試験法の定量下限は、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.144~146, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 宮下靖司: 可溶性けい酸試験法の性能調査 —ふっ化カリウム法—, 肥料研究報告, 7, 123~130 (2014)

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

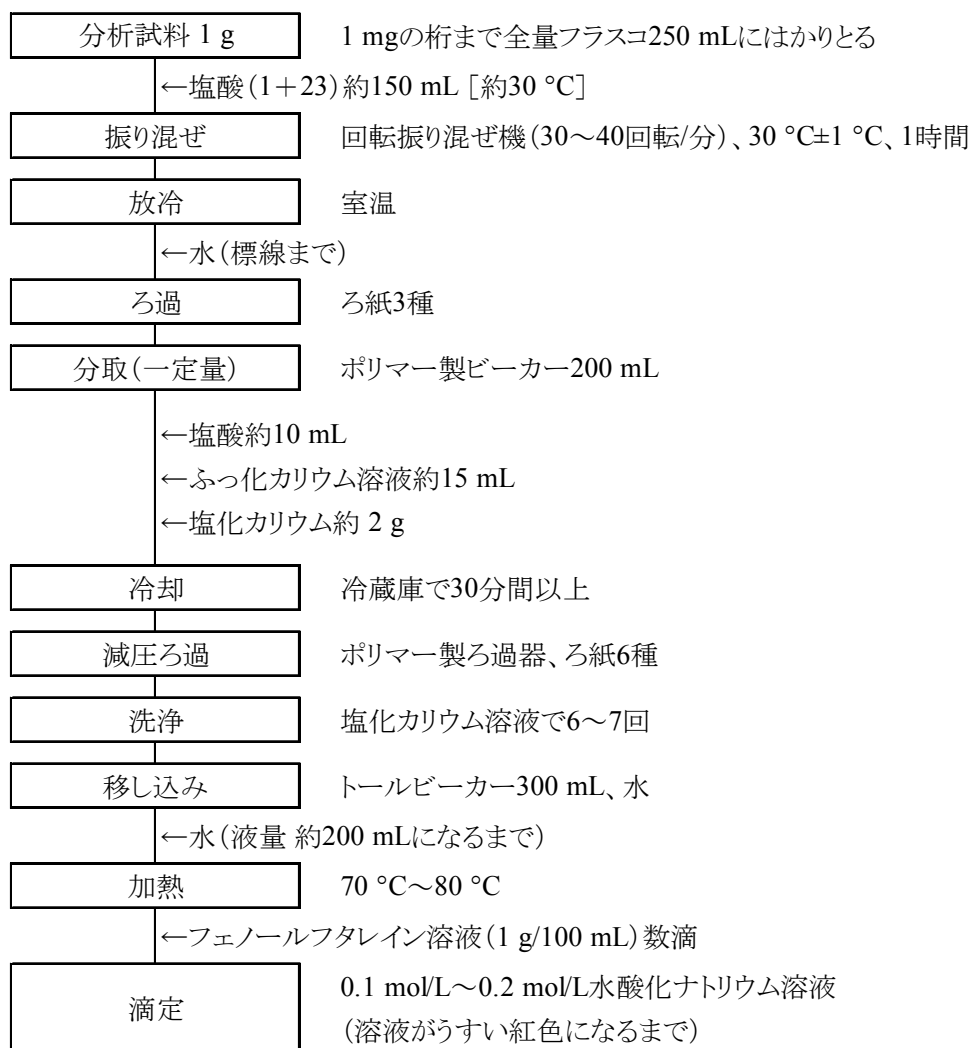


図 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート

4.4.1.b ふっ化カリウム法(シリカゲル肥料等)

(1) 概要

この試験法(記号: 4.4.1.b-2017、S-Si.b-1)はシリカゲル肥料及びシリカヒドロゲル肥料に適用する。

分析試料に水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)を加えて抽出し、塩酸、ふっ化カリウム溶液及び塩化カリウムを加え、冷蔵庫で冷却し、けいふっ化カリウム(K_2SiF_6)として沈殿させた後、ろ過する。沈殿を水に入れて加熱し、沈殿滴定によって溶解したけいふっ化カリウム(K_2SiF_6)を測定し、分析試料中の水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)可溶性けい酸(可溶性けい酸(S-SiO₂))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) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 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キケータ中に 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、水を標線まで加える⁽¹⁾。この液一定量を三角フラスコ 200 mL～300 mL 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) **水酸化ナトリウム**: JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- d) **塩化カリウム**: JIS K 8121 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) **塩化カリウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8101 に規定するエタノール 250 mL を水 750 mL に加えて混合し、塩化カリウム 150 g を加えて溶かす。指示薬としてメチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、溶液の色が赤色になるまで塩酸を滴下して酸性とし、1日間放置後 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で中和する。
- f) **ふっ化カリウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8815 に規定するふっ化カリウム 58 g を水 1000 mL に溶かす⁽²⁾。
- g) **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。
- h) **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。

- 注(1)** 調製例であり、必要に応じた量を調製する。
 (2) けい素を含まないポリエチレン等の容器に保存する。

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。

- (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 に調節できるもの。
 - b) **ホットプレート**: 表面温度 250 °C まで調節可能なもの。
 - c) **ポリマー製全量フラスコ及びポリマー製ビーカー**: ポリエチレン等の材質で(4.1)の抽出操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。
 - d) **ポリマー製グーチるつぼ**: ポリマー製グーチるつぼ(適合ろ紙径 25 mm)又はポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)。ポリエチレン等の材質で(4.1)の抽出操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

備考 2. ポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)はポリエチレン製桐山漏斗 SB-21 の名称で市販されている。

(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、ポリマー製全量フラスコ 250 mL に入れる。
- b) 約 65 °C に加温した水酸化ナトリウム溶液(20g/L)約 150 mL を加え、65 °C±2 °C の水浴中で 10 分ごとに振り混ぜながら 1 時間加熱させる。
- 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。

(4.2) **測定** 測定は、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(SiO₂として 20 mg～50 mg 相当量で、液量 25 mL 以下)をポリマー製ビーカー 200 mL にとる。
- b) 塩酸約 10 mL 及びふっ化カリウム溶液約 15 mL を加え、更に塩化カリウム約 2 g を加えて溶かした後、冷蔵庫で約 30 分間冷却⁽³⁾してけいふっ化カリウムの沈殿を生成させる。
- c) ろ紙 6 種をのせたポリマー製ろ過器⁽⁴⁾で減圧ろ過し、容器を塩化カリウム溶液で 3 回洗浄して沈殿を全てろ過器中に移し、更に少量の塩化カリウム溶液で 6～7 回洗浄する⁽⁵⁾。
- d) ろ紙上の沈殿をろ紙とともに水でトルビーカー 300 mL に移し、更に水を加えて約 200 mL とし、ホットプレート上で 70 °C～80 °C に加熱する。
- e) 指示薬としてフェノールフタレイン溶液(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うすい紅色になるまで滴定する。
- f) 次の式によって分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)を算出する。

分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)(%(質量分率))

$$=V_4 \times C \times f \times (V_5/V_6) \times (15.021/W_2) \times (100/1000)$$

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)

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_5 : (4.1 c)における抽出液の定容量(mL)

V_6 : (4.2 a)における抽出液の分取量(mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

注(3) 10℃以下にする。

(4) 沈殿の流出を抑えるため、ろ紙パルプを詰めてもよい。

(5) ろ液が中性になるまで。

備考 3. 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。

表1 シリカゲル肥料中の可溶性けい酸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⁾ (%)
シリカゲル肥料1	8	79.37	0.23	0.3	0.55	0.7
シリカゲル肥料2	8	84.68	0.42	0.5	0.85	1.0
シリカゲル肥料3	8	89.58	0.40	0.4	0.51	0.6
シリカゲル肥料4	8	84.44	0.37	0.4	0.77	0.9
シリカゲル肥料5	8	85.77	0.46	0.5	0.59	0.7

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

参考文献

- 1) 橋本健志, 清水 昭, 岡田かおり: シリカゲル肥料中の可溶性けい酸測定 —ふっ化カリウム法の適用—, 肥料研究報告, 3, 19~24 (2010)
- 2) 清水 昭, 阿部 進, 伊藤 潤: シリカゲル肥料及びシリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸測定 —共同試験成績—, 肥料研究報告, 5, 31~40 (2012)

(5) **可溶性けい酸試験法フローシート** シリカゲル肥料等中の可溶性けい酸試験法のフローシートを示す。

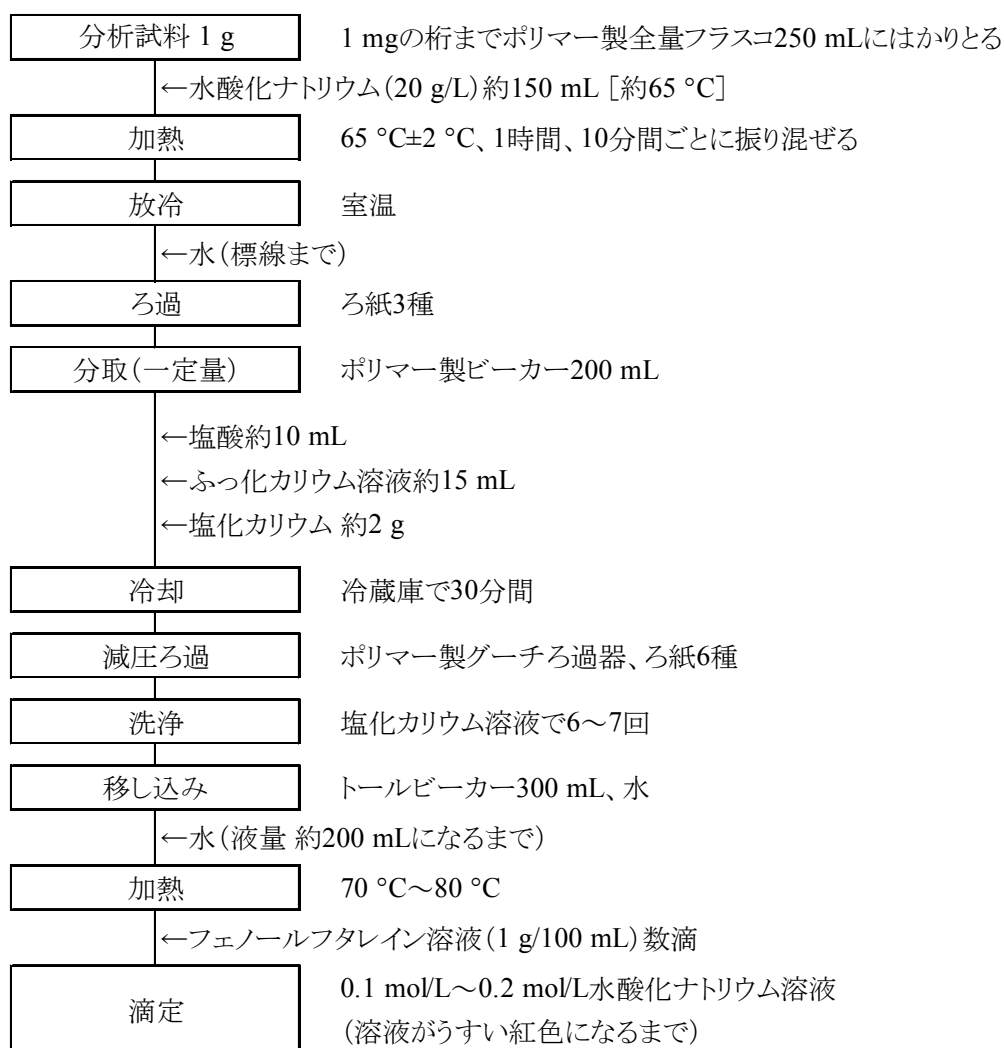


図 シリカゲル肥料等中の可溶性けい酸試験法フローシート

4.4.1.c ふっ化カリウム法(シリカゲル肥料を含む肥料)

(1) 概要

この試験法(記号: 4.4.1.c-2017、S-Si.c-1)はシリカゲル肥料を含有する肥料に適用する。

分析試料に塩酸(1+23)を加えてろ過した抽出液と、ろ紙上の不溶解物を水酸化ナトリウム(20 g/L)で抽出した液の等量を混合し、塩酸、ふっ化カリウム溶液及び塩化カリウムを加え、冷蔵庫で冷却し、けいふっ化カリウム(K_2SiF_6)として沈殿させた後、ろ過する。沈殿に水を入れて加熱し、沈殿滴定によって溶解したけいふっ化カリウム(K_2SiF_6)を測定し、分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)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) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 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、水を標線まで加える⁽¹⁾。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。

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

W_1 : 採取したアミド硫酸の質量(g)

A : アミド硫酸の純度(%)

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) **水酸化ナトリウム**: JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
 c) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
 d) **塩化カリウム**: JIS K 8121 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
 e) **塩化カリウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8101 に規定するエタノール 250 mL を水 750 mL に加えて混合し、塩化カリウム 150 g を加えて溶かす。指示薬としてメチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、溶液の色が赤色になるまで塩酸を滴下して酸性とし、1日間放置後 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で中和する。
 f) **ふっ化カリウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8815 に規定するふっ化カリウム 58 g を水 1000 mL に溶かす⁽²⁾。
 g) **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。
 h) **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。

- 注(1)** 調製例であり、必要に応じた量を調製する。
 (2) けい素を含まないポリマー製容器に保存する。

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。

- (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 まで調節可能なもの。
 c) **ポリマー製全量フラスコ及びポリマー製ビーカー**: ポリエチレン等の材質で(4.1)の抽出操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。
 d) **ポリマー製ろ過器**: ポリマー製ゲーチるつぼ(適合ろ紙径 25 mm)又はポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)。ポリエチレン等の材質で(4.1)の抽出操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

備考 2. ポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)はポリエチレン製桐山漏斗 SB-21 の名称で市販されている。

(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、トールビーカー 300 mL に入れる。
 b) 約 30 °C に加温した塩酸(1+23)150 mL を加え、30 °C±2 °C の水浴中で 10 分ごとにガラス棒でかき混ぜながら 1 時間加温する。
 c) 放冷後、全量フラスコ 250 mL を受器として、ろ紙 6 種でろ過し、トールビーカーを水で洗浄して残留物を全てろ紙上に移し、標線まで水を加え試料溶液(1)とする。
 d) ろ紙上の不溶解物をろ紙とともにポリマー製全量フラスコ 250 mL に入れる。
 e) 約 65 °C に加温した水酸化ナトリウム溶液(20 g/L)150 mL を加え、65 °C±2 °C の水浴中で 10 分ごとに振り混ぜながら 1 時間加熱する。
 f) 放冷後、標線まで水を加えてろ紙 3 種でろ過して試料溶液(2)とする。

(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(SiO₂として 20 mg~50 mg 相当量)⁽³⁾をポリマー製ビーカー 200 mL にとる。
 b) 塩酸約 10 mL 及びふっ化カリウム溶液約 15 mL を加え、更に塩化カリウム約 2 g を加えて溶かした後、冷蔵庫で約 30 分間以上冷却⁽⁴⁾してけいふっ化カリウムの沈殿を生成させる。
 c) ろ紙 6 種をのせたポリマー製ろ過器⁽⁵⁾で減圧ろ過し、容器を塩化カリウム溶液で 3 回洗浄して沈殿を全てろ過器中に移し、更に少量の塩化カリウム溶液で 6~7 回洗浄する⁽⁶⁾。
 d) ろ紙上の沈殿をろ紙とともに水でトールビーカー 300 mL に移し、更に水を加えて約 200 mL とし、ホットプレート上で 70 °C~80 °C に加熱する。

- e) 指示薬としてフェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)数滴加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色がうすい紅色になるまで滴定する。
- f) 次の式によって分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)を算出する。

$$\text{分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO}_2\text{)(\%)} \\ = V_4 \times C \times f \times (V_5/V_6) \times (15.021/W_2) \times (100/1000)$$

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

C : 水酸化ナトリウム溶液(0.1 mol/L～0.2 mol/L)の推定濃度(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_5 : (4.1 c)における試料溶液の定容量(250 mL)

V_6 : (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(3) 試料溶液(1)及び試料溶液(2)の分取量は同じであること。

(4) 10 °C 以下にする。

(5) 沈殿の流出を抑えるため、ろ紙パルプを詰めてもよい。

(6) ろ液が中性になるまで。

備考 3. 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。

なお、この試験法の定量下限は、0.6 % (質量分率) 程度である。

表1 シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸共同試験成績の解析結果

試料の種類	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	s_r ⁴⁾ (%) ³⁾	RSD_r ⁵⁾ (%)	s_R ⁶⁾ (%) ³⁾	RSD_R ⁷⁾ (%)
混合りん酸肥料 1	8	24.99	0.16	0.6	0.33	1.3
混合りん酸肥料 2	8	34.50	0.26	0.7	0.48	1.4
化成肥料 1	8	30.30	0.13	0.4	0.60	2.0
化成肥料 2	8	33.34	0.13	0.4	0.47	1.4
化成肥料 3	8	15.76	0.11	0.7	0.21	1.3

1) 解析に用いた試験室数

2) 総平均値(n =試験室数×繰り返し数(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

参考文献

- 1) 清水昭, 伊藤潤, 阿部進: シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸測定 —アルカリ抽出法の改良—, 肥料研究報告, **4**, 1～8 (2011)
- 2) 清水昭: シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸測定 —ふっ化カリウム法の適用—, 肥料研究報告, **6**, 1～8 (2013)

3) 川口伸司、清水昭：シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸測定 —共同試験成績—，肥料研究報告，7，36～42 (2014)

(5) **可溶性けい酸試験法フローシート** シリカゲル肥料を含む肥料中の可溶性けい酸試験法のフローシートを次に示す。

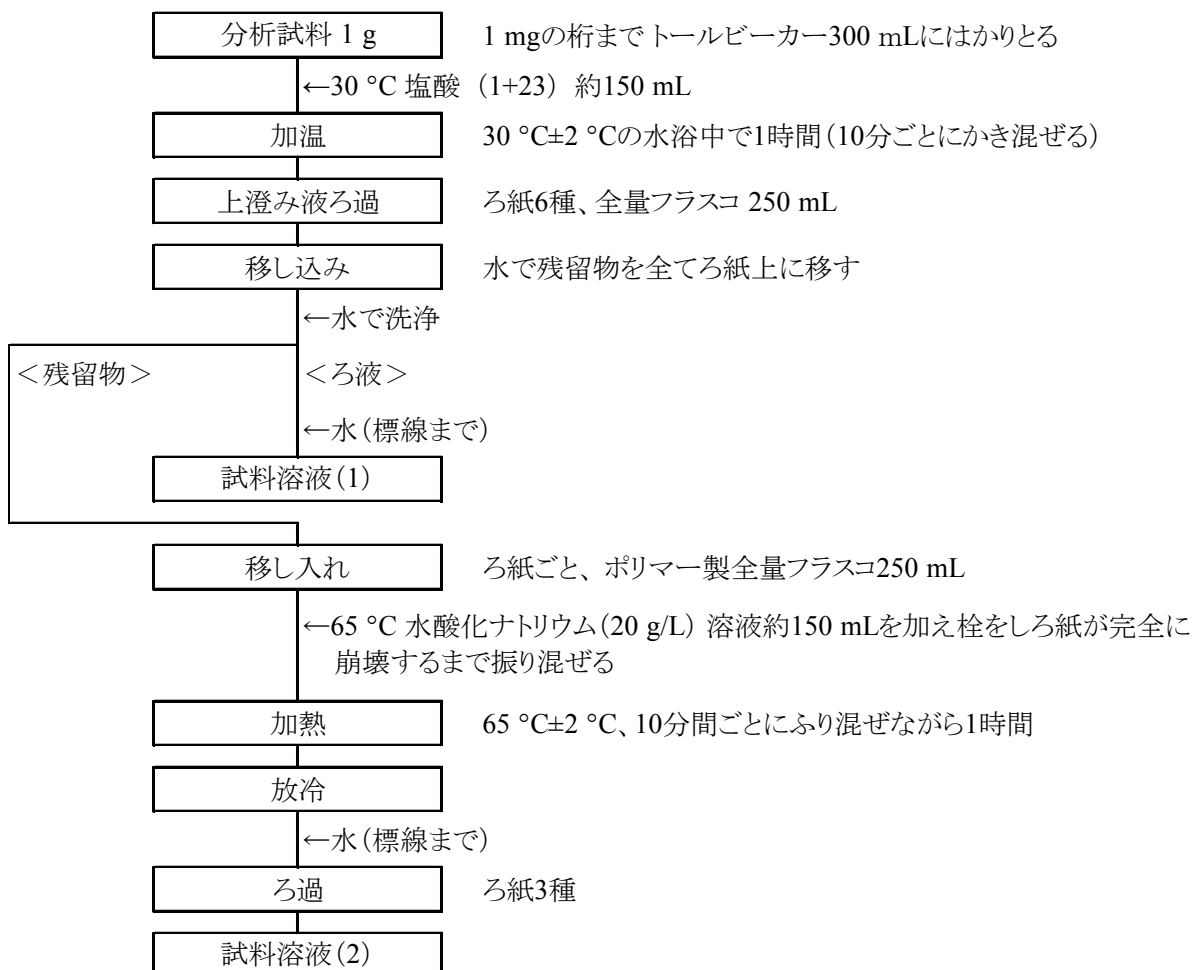


図1 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(抽出操作)

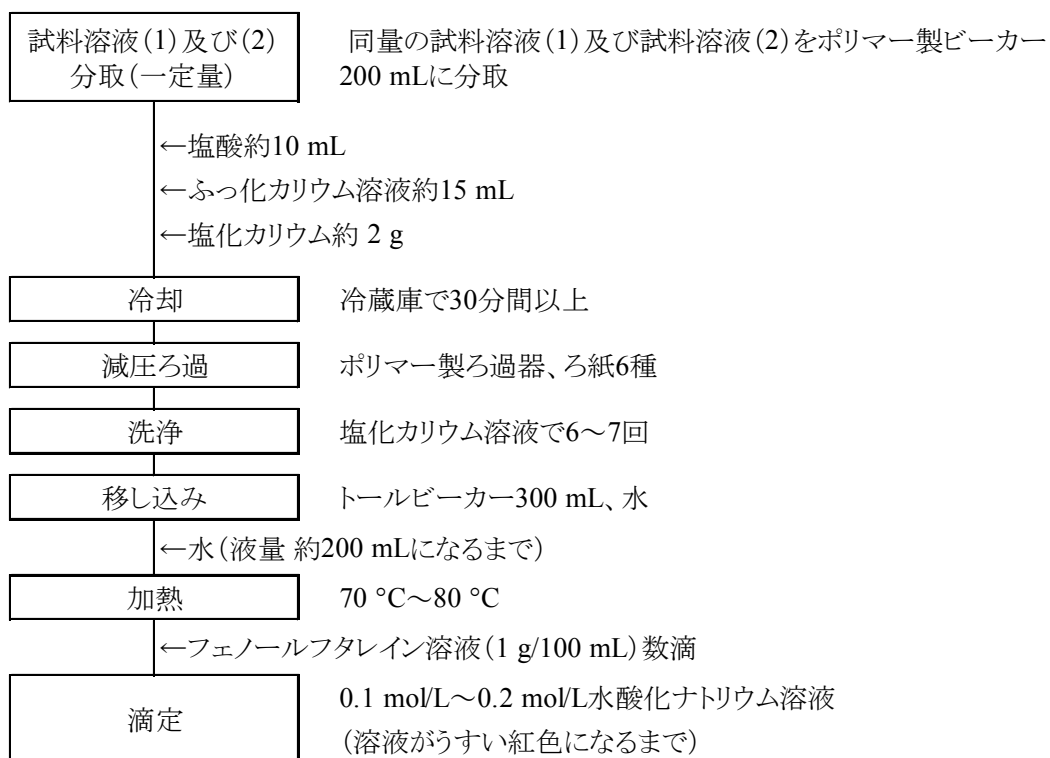


図2 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート(測定操作)

4.4.1.d 過塩素酸法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.4.1.d-2017、S-Si.d-1)はシリカゲル肥料を含まない肥料に適用する。

分析試料に塩酸(1+23)を加えて抽出し、過塩素酸を加えて加熱し、生じた無水けい酸の質量(SiO_2)を測定し、分析試料中の塩酸(1+23)可溶性けい酸(可溶性けい酸(S-SiO₂))を求める。

(2) 試薬等

- a) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- b) **過塩素酸**: JIS K 8223 に規定する特級又は同等の品質の試薬。

(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) **ホットプレート**: 表面温度 250 °C まで調節できるもの。
- c) **電気炉**: 1000 °C~1100 °C に調節できるもの。
- d) **ろつぼ**: JIS R 1301 に規定する化学分析用磁器ろつぼを 1000 °C~1100 °C の電気炉で加熱した後、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

- 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 に加温した塩酸(1+23)約 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、4.4.1.a の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) 測定

- a) 試料液の一定量をトールビーカー 100 mL にとる。
- b) 過塩素酸約 10 mL を加え、加熱する。
- c) 過塩素酸の白煙が発生するようになったら、時計皿で覆い、15~20 分間加熱して二酸化けい素の沈殿を生成させる。
- d) 放冷後、塩酸(1+4)約 50 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で 70 °C~80 °C で数分間加熱する。
- e) 加熱後、直ちにろ紙 5 種 C でろ過し、容器を加温した塩酸(1+10)で洗浄して沈殿を全てろ紙中に移す。
- f) 沈殿及びろ紙を加温した塩酸(1+10)で 2 回洗浄し、更に熱水で数回洗浄する⁽¹⁾。
- g) 沈殿をろ紙ごとろつぼに入れる。
- h) ろつぼを乾燥器に入れ、約 120 °C で 1 時間乾燥する。
- i) 放冷後、ろつぼを電気炉に入れ、穏やかに加熱して炭化させる。
- j) 1000 °C~1100 °C で 1 時間強熱する。

- k) 強熱後、ろつぼをデシケーターに移して放冷する。
- l) 放冷後、ろつぼ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。
- m) 次の式より分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO₂)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析試料中の可溶性けい酸(S-SiO}_2\text{)(\% (質量分率))} \\ & = A \times (V_1/V_2) / W \times 100 \end{aligned}$$

A: 沈殿の質量(g)

W: 分析試料の質量(g)

*V*₁: (4.1 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)

注(1) ろ液に塩化物の反応がなくなるまで行う。

参考文献

- 1) 越野正義:第二改訂詳解肥料分析法, p.143~144, 養賢堂, 東京 (1988)

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

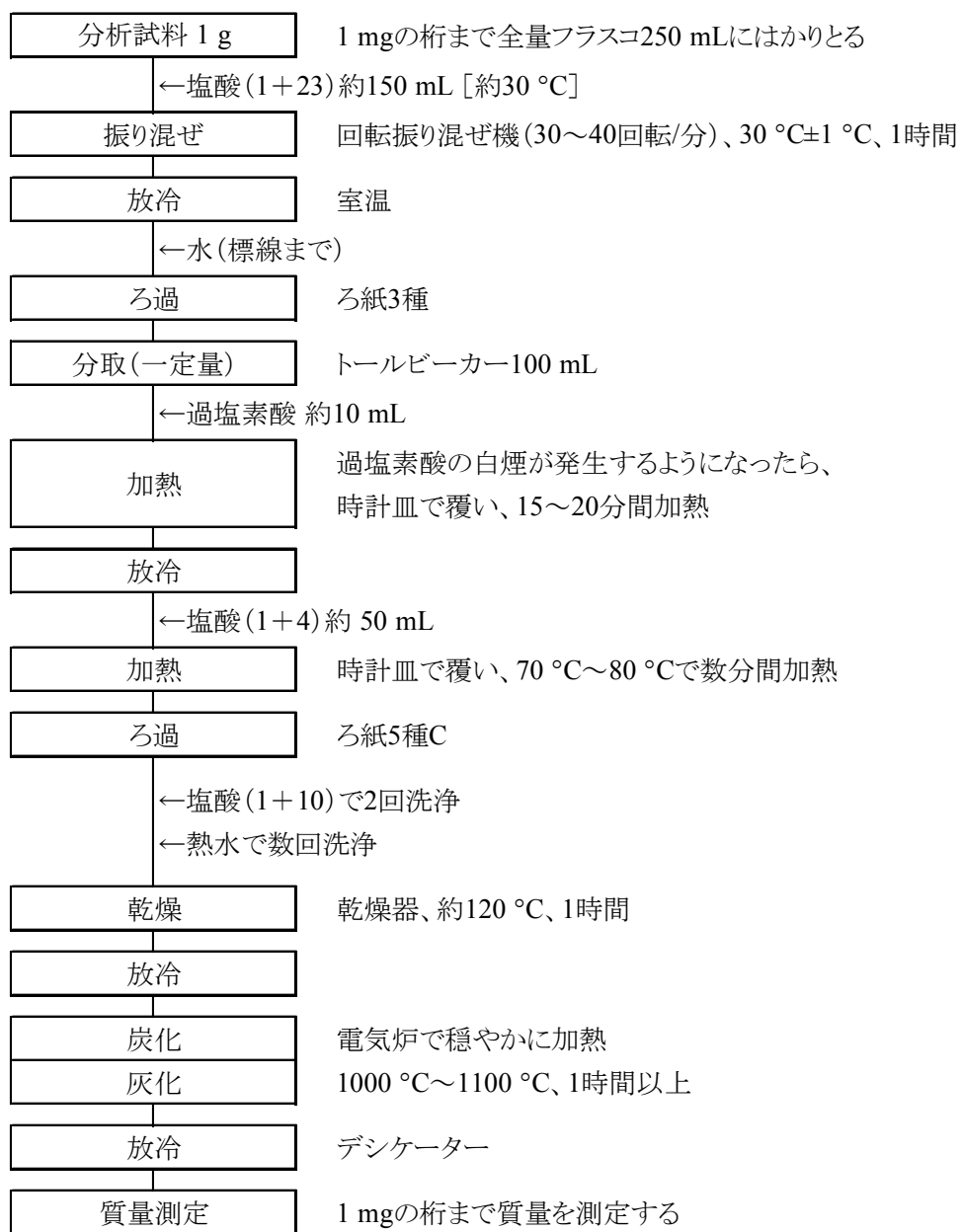


図 肥料中の可溶性けい酸試験法フローシート

4.4.2 水溶性けい酸

4.4.2.a ふっ化カリウム法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.4.2.a-2017、W-Si.a-1)は液体けい酸加里肥料に適用する。

水を分析試料に加えて抽出し、塩酸、ふっ化カリウム溶液及び塩化カリウムを加え、冷蔵庫で冷却し、けいふっ化カリウム(K_2SiF_6)として沈殿させた後、ろ過する。沈殿を水に入れて加熱し、沈殿滴定によって溶解したけいふっ化カリウム(K_2SiF_6)を測定し、分析試料中の水溶性けい酸(W-SiO₂)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) **0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液⁽¹⁾**: 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⁽¹⁾。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。

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

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) **塩酸**: JIS K 8180 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) **塩化カリウム**: JIS K 8121 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- d) **塩化カリウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8101 に規定するエタノール 250 mL を水 750 mL に加えて混合し、塩化カリウム 150 g を加えて溶かす。指示薬としてメチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)数滴を加え、溶液の色が赤色になるまで塩酸を滴下して酸性とし、1日間放置後 0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で中和する。
- e) **ふっ化カリウム溶液⁽¹⁾**: JIS K 8815 に規定するふっ化カリウム 58 g を水 1000 mL に溶かす⁽²⁾。
- 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) **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。

- 注(1)** 調製例であり、必要に応じた量を調製する。
(2) けい素を含まないポリエチレン等の容器に保存する。

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。

- (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 まで調節できるもの。
 - c) **ポリマー製ビーカー**: ポリエチレン等の材質で(4.1)の抽出操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。
 - d) **ポリマー製ろ過器**: ポリマー製グーチャーつぼ(適合ろ紙径 25 mm)又はポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)。ポリエチレン等の材質で(4.1)の抽出操作においてけい酸が溶出しない材質のもの。

備考 2. ポリマー製減圧ろ過用漏斗(適合ろ紙径 21 mm)はポリエチレン製桐山漏斗 SB-21 の名称で市販されている。

(4) 試験操作

- 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)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、次のとおり行う。

- a) 試料溶液の一定量(SiO₂として 20 mg～50 mg 相当量で、液量 25 mL 以下)をポリマー製ビーカー 200 mL にとる。
- b) 塩酸約 10 mL 及びふっ化カリウム溶液約 15 mL を加え、更に塩化カリウム約 2 g を加えて溶かした後、冷蔵庫で約 30 分間以上冷却⁽³⁾してけいふっ化カリウムの沈殿を生成させる。
- c) ろ紙 6 種をのせたポリマー製ろ過器⁽⁴⁾で減圧ろ過し、容器を塩化カリウム溶液で 3 回洗浄して沈殿を全てろ過器中に移し、更に少量の塩化カリウム溶液で 6～7 回洗浄する⁽⁵⁾。
- d) ろ紙上の沈殿をろ紙とともに水でトールビーカー 300 mL に移し、更に水を加えて約 200 mL とし、ホットプレート上で 70 °C～80 °C に加熱する。
- e) 指示薬としてフェノールフタレイン溶液(1 g/100 mL)数滴を試料溶液に加え、0.1 mol/L～0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で溶液の色がうすい紅色になるまで滴定する。
- f) 次の式によって分析試料中の水溶性けい酸(W-SiO₂)を算出する。

分析試料中の水溶性けい酸(W-SiO₂)(%(質量分率))

$$=V_4 \times C \times f \times (V_3/V_6) \times (15.021/W_2) \times (100/1000)$$

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)

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_3 : (4.1 c)における抽出液の定容量(mL)

V_6 : (4.2 a)における抽出液の分取量(mL)

W_2 : 分析試料の質量(g)

注(3) 10℃以下にする。

(4) 沈殿の流出を抑えるため、ろ紙パルプを詰めてもよい。

(5) ろ液が中性になるまで。

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、水溶性けい酸(W-SiO₂)として 30%(質量分率)及び 12%(質量分率)~20%(質量分率)の含有量レベルでの平均回収率はそれぞれ 100.7%及び 99.5%~100.5%であった。

精度の評価のための、液体けい酸加里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、0.2%(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 ²⁾	s_r ⁴⁾	RSD_r ⁵⁾	$s_{I(T)}$ ⁶⁾	$RSD_{I(T)}$ ⁷⁾
	T ¹⁾	(%) ³⁾	(%) ³⁾	(%)	(%) ³⁾	(%)
液体けい酸加里肥料1	7	24.01	0.07	0.3	0.08	0.4
液体けい酸加里肥料2	7	16.07	0.03	0.2	0.04	0.3

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.144~146, 養賢堂, 東京 (1988)
- 2) 川口伸司: 水溶性けい酸試験法の性能調査 -ふっ化カリウム法-, 肥料研究報告, **8**, 174~181 (2015)

(5) 水溶性けい酸試験法フローシート 肥料中の水溶性けい酸試験法のフローシートを次に示す。

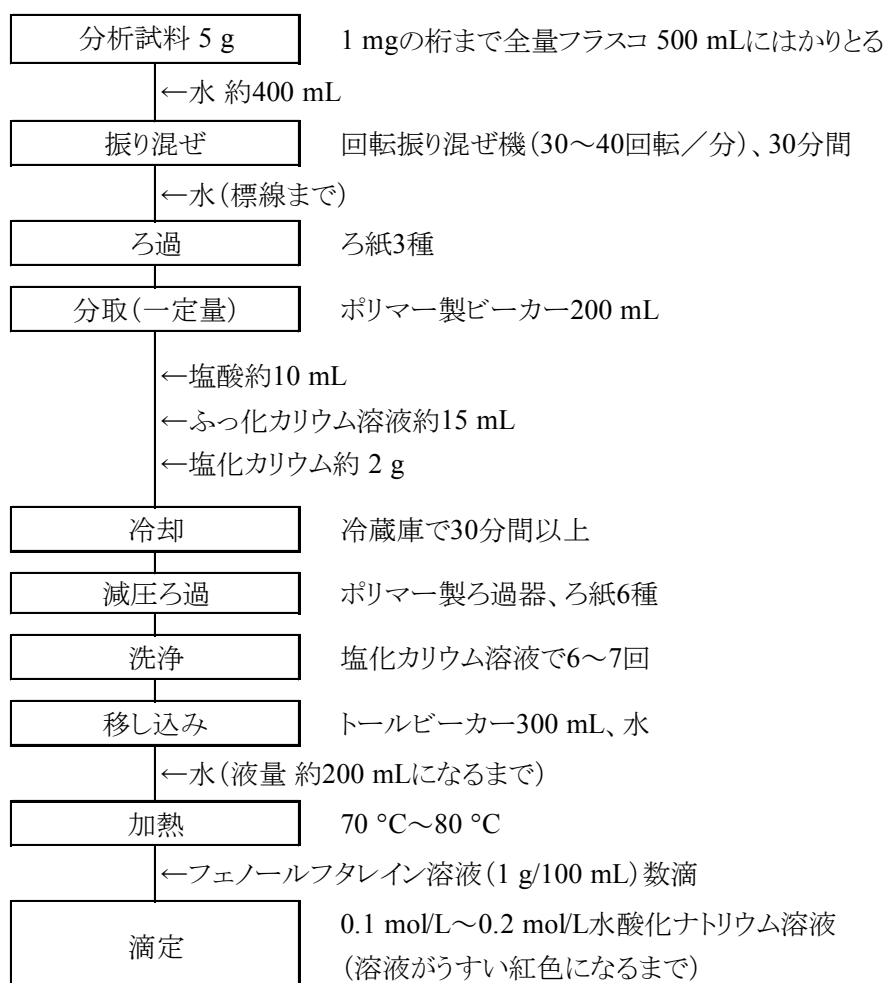


図 肥料中の水溶性けい酸試験法フローシート

4.5 石灰、カルシウム及びアルカリ分

4.5.1 石灰全量

4.5.1.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.5.1.a-2017、T-Ca.a-1)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、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、カルシウムによる原子吸光を波長 422.7 nm で測定し、分析試料中の石灰全量(T-CaO)を定量する。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⁽²⁾**: JIS K 8132 に規定する塩化ストロンチウム六水和物 60.9 g~152.1 g⁽¹⁾をビーカー 2000 mL にはかりとり、少量の水を加え、塩酸 420 mL を徐々に加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。
- c) **カルシウム標準液(CaO 1 mg/mL)⁽²⁾**: JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウムを 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、1.785 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、塩酸(1+3)20 mL を加えて溶かし、標線まで水を加える。
- d) **検量線用カルシウム標準液(CaO 5 µg/mL~50 µg/mL)⁽²⁾**: カルシウム標準液(CaO 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⁽³⁾、標線まで水を加える⁽⁴⁾。
- e) **検量線用空試験液⁽²⁾**: 干渉抑制剤溶液約 50 mL を全量フラスコ 500 mL にとり⁽³⁾、標線まで水を加える⁽⁴⁾。

注(1) 酸化ランタン(原子吸光分析用又は同等の品質の試薬)29 g を用いてもよい。

(2) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

(4) 保存する場合は、カルシウムが溶出しにくい JIS R 3503 に規定するほうけい酸ガラス-1、テフロン等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (2)のカルシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カルシウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用カルシウム標準液の濃度(Ca)又は(4.2)で得られた測定値(Ca)に換算係数(1.3992)を乗じて分析試料中の石灰全量(T-CaO)を算出する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) **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**: カルシ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

- 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⁽⁵⁾。
- 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、溶解液を水で全量フラスコ 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(5) 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)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⁽⁵⁾。
- c) 450 °C±5 °C で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、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⁽⁵⁾、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⁽⁷⁾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(5) 強熱時間例: 8～16 時間

(6) 時計皿を外してもかまわない。

(7) 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 JIS K 0121 及び次のとおり測定を行う。具体的な測定操作は測定に使用する原子吸光分析装置

の操作方法による。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸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：422.7 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用カルシ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 422.7 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カルシウム標準液及び検量線用空試験液のカルシ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 (CaO 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⁽³⁾、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) 検量線からカルシウム量を求め、分析試料中の石灰全量 (T-CaO) 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、石灰全量 (T-CaO) として 15 % (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 101.8 % 及び 97.9 % 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、0.05 % (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 ¹⁾	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	併行精度		中間精度		室間再現精度	
			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	11	5.82	0.07	1.2	0.11	2.0	0.29	5.0

- | | |
|--|---------------|
| 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 | 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 | |

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.156～158，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) 五十嵐総一，木村康晴：石灰及びカルシウム試験法の性能調査 —フレーム原子吸光法—，肥料研究報告，**6**，183～192（2013）

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

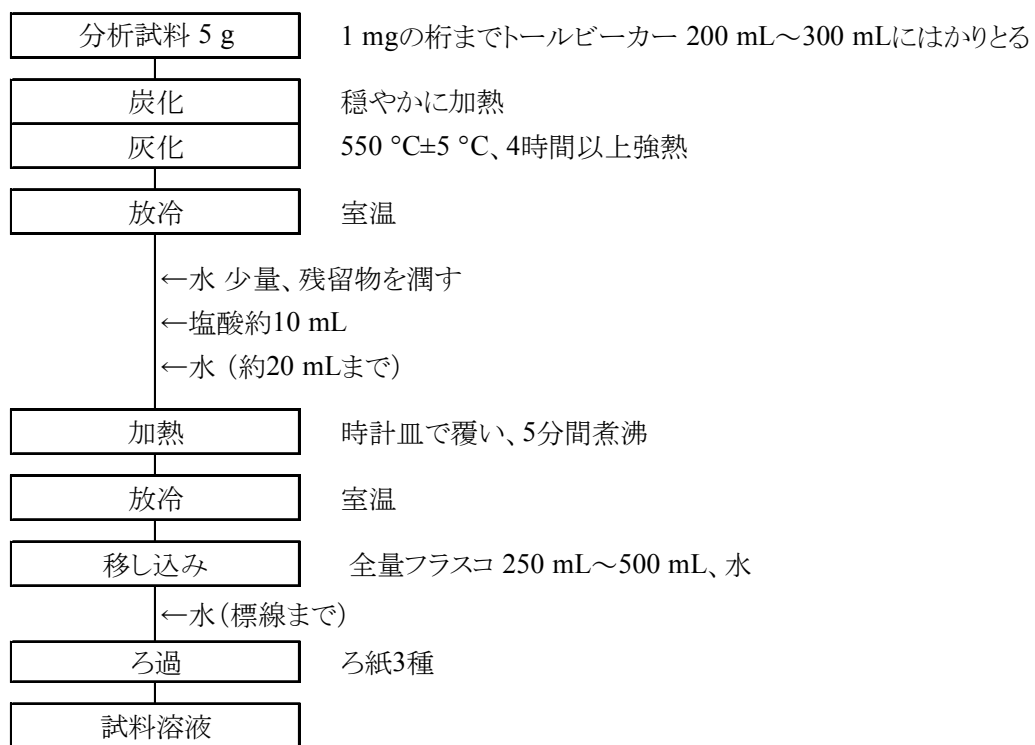


図1-1 肥料中の石灰全量試験法フローシート(灰化-塩酸煮沸操作(4.1.1))

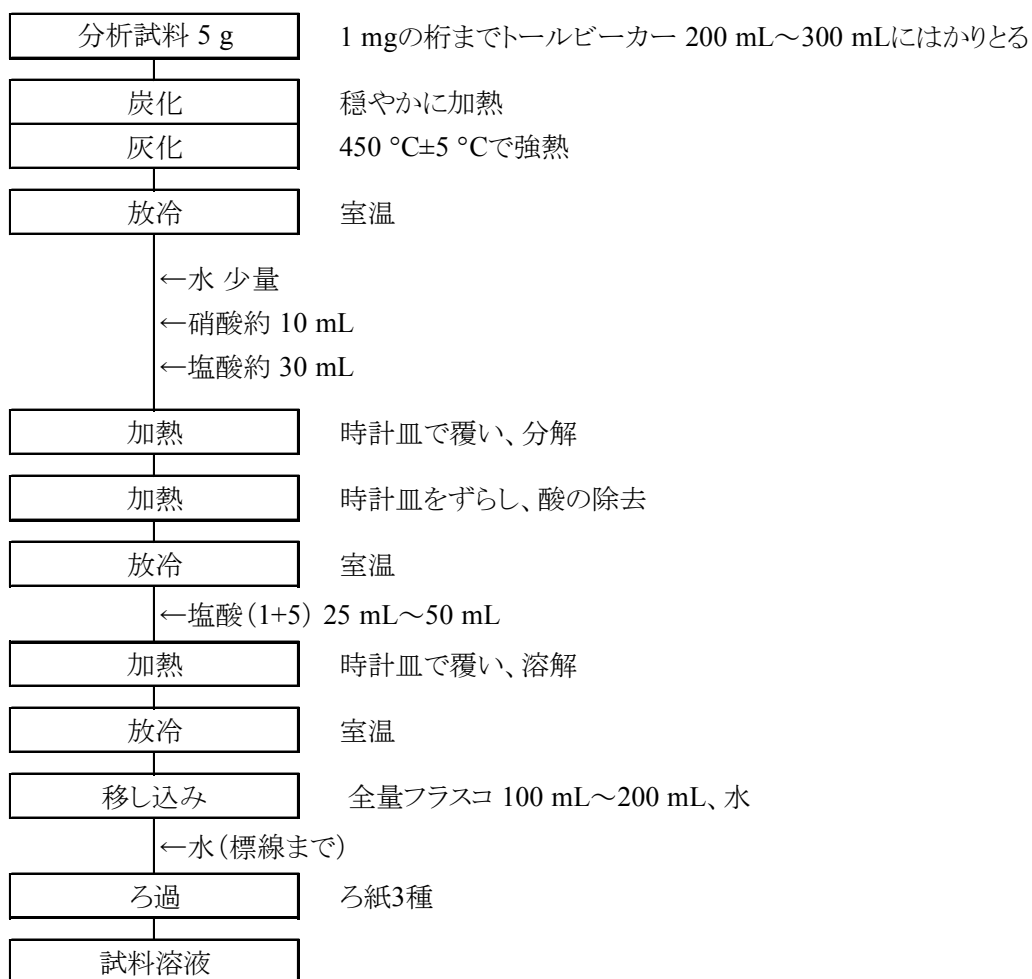


図1-2 肥料中の石灰全量試験法フローシート(灰化-王水分解操作(4.1.2))

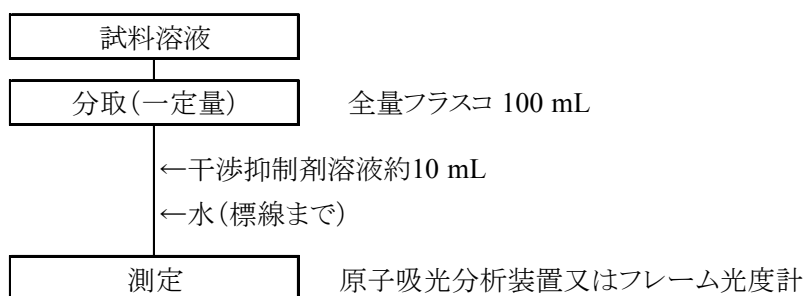


図2 肥料中の石灰全量試験法フローシート(測定)

4.5.2 可溶性石灰

4.5.2.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.5.2.a-2017、S-Ca.a-1)はアルカリ分を保証する肥料に適用する。

塩酸(1+23)を分析試料に加え、煮沸して抽出し、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、カルシウムによる原子吸光を波長 422.7 nm で測定し、分析試料中の塩酸(1+23)可溶性石灰(可溶性石灰(S-CaO))を定量する。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) **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**⁽²⁾: JIS K 8132 に規定する塩化ストロンチウム六水和物 60.9 g~152.1 g⁽¹⁾をビーカー 2000 mL にはかりとり、少量の水を加え、塩酸 420 mL を徐々に加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。
- c) **カルシウム標準液(CaO 1 mg/mL)**⁽²⁾: JIS K 8617 に規定する炭酸カルシウムを乾燥器に入れ、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、1.785 g をひょう量皿にはかりとる。少量の水で全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、塩酸(1+3)約 20 mL を加えて溶かし、標線まで水を加える。
- d) **検量線用カルシウム標準液(CaO 5 µg/mL~50 µg/mL)**⁽²⁾: カルシウム標準液(CaO 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⁽³⁾、標線まで水を加える⁽⁴⁾。
- e) **検量線用空試験液**⁽²⁾: 干渉抑制剤溶液約 50 mL を全量フラスコ 500 mL にとり⁽³⁾、標線まで水を加える⁽⁴⁾。

注(1) 酸化ランタン(原子吸光分析用又は同等の品質の試薬)29 g を用いてもよい。

(2) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

(4) 保存する場合は、カルシウムが溶出しにくい JIS R 3503 に規定するほうけい酸ガラス-1、テフロン等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (2)のカルシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 1 mg/mL 又は 10 mg/mL)を用いて検量線用カルシウム標準液を調製することもできる。この場合、検量線用カルシウム標準液の濃度(Ca)又は(4.2)で得られた測定値(Ca)に換算係数(1.3992)を乗じて分析試料中の可溶性石灰(S-CaO)を算出する。

(3) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **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**: カルシ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
- 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。

- a) 分析試料 2 g を 1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー 500 mL に入れる。
- b) 塩酸(1+23)約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱し、約 5 分間煮沸する⁽⁵⁾。
- c) 放冷後、水で全量フラスコ 250 mL～500 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。

注(5) 分析試料がビーカーの底部に固結しないように注意する。

備考 2. 副産苦土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は、**a)**の操作の「分析試料 2 g」を「分析試料 1 g～1.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

備考 3. **a)**の操作でトールビーカー 500 mL に代えて全量フラスコ 500 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「漏斗をのせ」に変え、また、**c)**の操作の「水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す」を実施しない。

備考 4. (4.1)の操作は、4.6.1.a 及び 4.7.1.a の(4.1)と同様の操作である。

(4.2) 測定 JIS K 0121 及び次のとおり測定を行う。具体的な測定操作は測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a) 原子吸光分析装置の測定条件 原子吸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：422.7 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用カルシ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 422.7 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カルシウム標準液及び検量線用空試験液のカルシ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(CaO 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⁽³⁾、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) 検量線からカルシウム量を求め、分析試料中の可溶性石灰(S-CaO)を算出する。

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、可溶性石灰(S-CaO)として 20 % (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 100.9 %及び 101.1 %であった。

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.167～169，養賢堂，東京（1988）
- 2) 五十嵐総一，木村康晴：石灰及びカルシウム試験法の性能調査 ―フレーム原子吸光法―，肥料研究

報告, 6, 183~192 (2013)

(5) 可溶性石灰試験法フローシート 肥料中の可溶性石灰試験法のフローシートを次に示す。

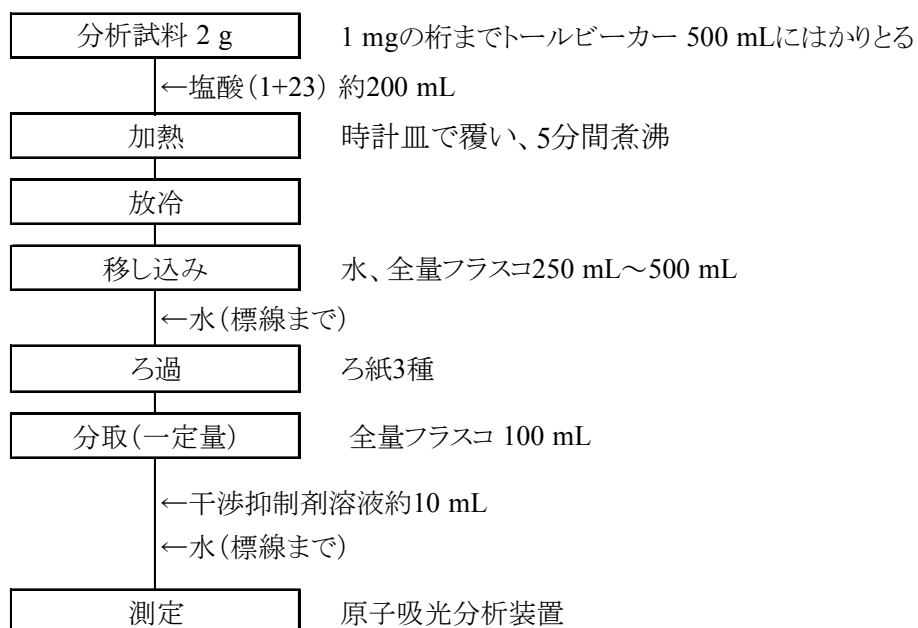


図 肥料中の可溶性石灰試験法フローシート

4.5.3 水溶性カルシウム

4.5.3.a フレーム原子吸光法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.5.3.a-2017、W-Ca.a-1)は効果発現促進材としてカルシウム量を表示する肥料に適用する。

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、カルシウムによる原子吸光を波長 422.7 nm で測定し、分析試料中の水溶性カルシウム(W-Ca)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) **干渉抑制剤溶液**⁽²⁾: JIS K 8132 に規定する塩化ストロンチウム六水和物 60.9 g~152.1 g⁽¹⁾をビーカー 2000 mL にはかりとり、少量の水を加え、塩酸 420 mL を徐々に加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とする。
- c) **カルシウム標準液(Ca 1 mg/mL)**: 国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 1 mg/mL)。
- d) **検量線用カルシウム標準液(Ca 5 µg/mL~50 µg/mL)**⁽²⁾: カルシウム標準液(Ca 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⁽³⁾、標線まで水を加える⁽⁴⁾。
- e) **検量線用空試験液**⁽²⁾: 干渉抑制剤溶液約 50 mL を全量フラスコ 500 mL にとり⁽³⁾、標線まで水を加える⁽⁴⁾。

注(1) 酸化ランタン(原子吸光分析用又は同等の品質の試薬)29 g を用いてもよい。

(2) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(3) 調製する容量の 1/10 容量の干渉抑制剤溶液を加える。

(4) 保存する場合は、カルシウムが溶出しにくい JIS R 3503 に規定するほうけい酸ガラス-1、テフロン等の材質で密閉できる容器を用いる。

備考 1. (2)のカルシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 10 mg/mL)を用いて検量線用カルシウム標準液を調製することもできる。

備考 2. (2)のカルシウム標準液に換えて、4.5.1.a の(2)で調製した検量線用カルシウム標準液(CaO 5 µg/mL~50 µg/mL)を使用することもできる。この場合、検量線用カルシウム標準液の濃度(CaO)又は(4.2)で得られた測定値(CaO)に換算係数(0.7147)を乗じて分析試料中の水溶性カルシウム(W-Ca)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) **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**: カルシ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

(4) 試験操作

(4.1) 抽出 抽出は、次のとおり行う。

- a) 分析試料 1.00 g をはかりとり、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。

(4.2) 測定 JIS K 0121 及び次のとおり測定を行う。具体的な測定操作は測定に使用する原子吸光分析装置の操作方法による。

a) **原子吸光分析装置の測定条件** 原子吸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：422.7 nm

b) 検量線の作成

- 1) 検量線用カルシ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 422.7 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カルシウム標準液及び検量線用空試験液のカルシ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 (Ca 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⁽³⁾、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) 検量線からカルシウム量を求め、次式によって分析試料中の水溶性カルシウム (W-Ca) 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、水溶性カルシウム (W-Ca) として 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 98.1 %～101.1 %であった。

なお、この試験法の定量下限は、固形肥料で 0.07 % (質量分率) 及び液状肥料で 0.04 % (質量分率) 程度である。

参考文献

- 1) 五十嵐総一, 木村康晴: 石灰及びカルシウム試験法の性能調査 ―フレーム原子吸光法―, 肥料研究報告, 6, 183～192 (2013)

(5) 水溶性カルシウム試験法フローシート 肥料中の水溶性カルシウム試験法のフローシートを次に示す。

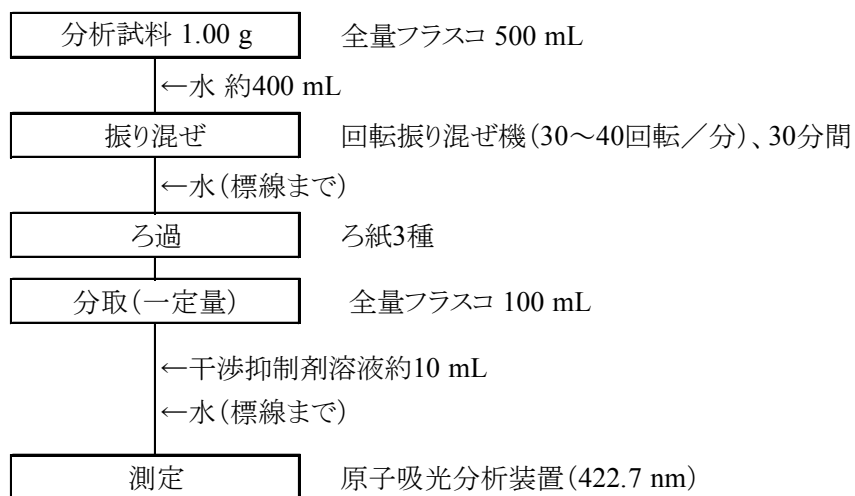


図 肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート

4.5.3.b ICP 発光分光分析法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.5.3.b-2017、W-Ca.b-1)は液状複合肥料、液体微量要素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。

分析試料に水を加えて抽出し、ICP 発光分光分析装置(ICP-OES)に導入し、カルシウムを波長 393.366 nm で測定して水溶性カルシウム(W-Ca)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) カルシウム標準液(Ca 1 mg/mL): 国家計量標準にトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 1 mg/mL)。
- d) カルシウム標準液(Ca 0.1 mg/mL)⁽¹⁾: カルシウム標準液(Ca 1 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) 検量線用カルシウム標準液(Ca 1 µg/mL~20 µg/mL)⁽¹⁾: カルシウム標準液(Ca 0.1 mg/mL)の 1 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) 検量線用カルシウム標準液(Ca 0.1 µg/mL~1 µg/mL)⁽¹⁾: 検量線用カルシウム標準液(Ca 10 µg/mL)の 1 mL~10 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⁽¹⁾: 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)のカルシウム標準液に換えて、国家計量標準にトレーサブルなトレーサブルなカルシウム標準液(Ca 10 mg/mL)を用いて検量線用カルシウム標準液を調製することもできる。

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。e)及びf)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カルシウム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 発光分光分析装置 JIS K0116 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⁽²⁾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) 試料中の含有量が水溶性カルシウムとして 0.01 % (質量分率) 未満の場合は、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：393.366 nm

b) **検量線の作成**

- 1) 検量線用カルシ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 393.366 nm の指示値を読み取る。
- 2) 検量線用カルシウム標準液及び検量線用空試験液のカルシ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(Caとして 0.01 mg～2 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) 検量線からカルシウム量を求め、分析試料中の水溶性カルシウム(W-Ca)を算出する。

備考 4. ICP-OES では多元素同時測定が可能である。その場合は、4.2.4.d **備考 3**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 : 0.095 % (質量分率)～10.93 % (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 $y=0.005+0.978x$ 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、添加回収試験を行った結果、0.01 % (質量分率)及び 0.1 % (質量分率)の添加レベルでの平均回収率はそれぞれ 105.9 %及び 106.4 %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 0.0005 % (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 $T^{1)}$	平均値 ²⁾ (%) ³⁾	$s_r^{4)}$ (%) ³⁾	$RSD_r^{5)}$ (%)	$s_{(T)}^{6)}$ (%) ³⁾	$RSD_{1(T)}^{7)}$ (%)
液状複合肥料	7	2.14	0.02	0.7	0.05	2.1
家庭園芸用複合肥料(液状)	7	0.103	0.001	0.9	0.001	1.0

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効果発現促進材の測定, 肥料研究報告, 9, 1~9 (2016)

- (5) **試験法フローシート** 液状肥料中の水溶性カルシウム試験法のフローシートを次に示す。

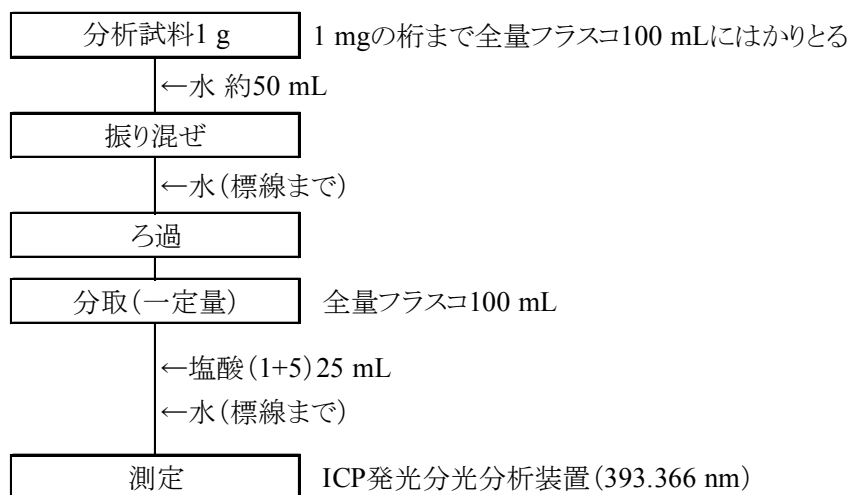


図 肥料中の水溶性カルシウム試験法フローシート

4.5.4 アルカリ分

4.5.4.a エチレンジアミン四酢酸塩法

(1) 概要

この試験法(記号: 4.5.4.a-2017、AL.a-1)はアルカリ分を保証する肥料に適用する。

塩酸(1+23)を分析試料に加え、煮沸して抽出し、2,2',2''-ニトリロトリエタノール及びシアン化カリウム溶液でマスクングし、0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液を加え、0.01 mol/L マグネシウム標準液でキレート滴定し、分析試料中のアルカリ分(AL)を求める。又は、マスクングした後、0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液でキレート滴定し、分析試料中のアルカリ分(AL)を求める。

(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) **水酸化ナトリウム**: JIS K 8576 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- c) **アスコルビン酸**: JIS K 9502 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- d) **2,2',2''-ニトリロトリエタノール⁽¹⁾**: JIS K 8663 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- e) **アセトン**: JIS K 8034 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- f) **アンモニア水**: JIS K 8085 に規定する特級(NH₃ 28%(質量分率))又は同等の品質の試薬。
- g) **0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液**: 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 3.72 g を水に溶かして 1000 mL とする。

標定: JIS K 8005 に規定する容量分析用標準物質の亜鉛を塩酸(1+3)、水、JIS K 8101 に規定するエタノール(99.5)、JIS K 8103 に規定するジエチルエーテルで順次洗い、直ちにデシケーター中に 2 kPa 以下で約 12 時間放置して乾燥した後、約 0.65 g を 0.1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 1000 mL に入れ、塩酸約 10 mL を加えて溶かした後、標線まで水を加える。この液 25 mL を三角フラスコ 200 mL~300 mL にとり、水約 15 mL 及び塩化アンモニウム緩衝液約 5 mL を加え、エリオクロムブラック T 溶液を指示薬として、0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液で溶液の色が青色になるまで滴定する。次の式によって 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクターを算出する。

$$\begin{aligned}
 &0.01 \text{ mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクター}(f_1) \\
 &= W_1 \times (A/100) \times (1/65.409) \times (V_1/V_2) \times (1000/V_3) \times (1/C_1) \\
 &= W_1 \times A \times (1/65.409) \times (0.25/V_3)
 \end{aligned}$$

W : 採取した亜鉛の質量(g)

A : 亜鉛の純度(%(質量分率))

V_1 : 分取した亜鉛溶液の容量(25 mL)

V_2 : 亜鉛溶液の定容量(1000 mL)

V_3 : 滴定に要した 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の容量(mL)

C_1 : 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の設定濃度(0.01 mol/L)

- h) **0.01 mol/L マグネシウム標準液**: JIS K 8875 に規定するマグネシウム 0.24 g をビーカー1000 mL にとり、塩酸約 10 mL を加えて溶かし、水適量を加え、メチルレッド溶液(0.1 g/100 mL)を指示薬としてアンモニア水(1+3)で溶液の色が黄色になるまで中和した後、水を加えて 1000 mL とする。

標定: 0.01 mol/L マグネシウム標準液 25 mL を三角フラスコ 200 mL~300 mL にとり、水 15 mL 及び塩化アンモニウム緩衝液 5 mL を加え、エリオクロムブラック T 溶液を指示薬として、0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液で溶液の色が青色になるまで滴定する。次の式によって 0.01 mol/L マグネシウム標準液のファクターを算出する。

0.01 mol/L マグネシウム標準液のファクター (f_2)

$$= (C_1 \times f_1 \times V_4) \times (1/V_5) \times (1/C_2)$$

$$= (f_1 \times V_4) \times (1/V_5)$$

C_1 : 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の設定濃度(0.01 mol/L)

C_2 : 0.01 mol/L マグネシウム標準液の設定濃度(0.01 mol/L)

f_1 : 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクター

V_4 : 滴定に要した 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の容量(mL)

V_5 : 分取した 0.01 mol/L マグネシウム標準液の容量(mL)

- i) **塩化アンモニウム溶液:** JIS K 8116 に規定する塩化アンモニウム 70 g 及びアンモニア水 570 mL を水に溶かして 1000 mL とする。
- j) **2-アミノエタノール溶液:** JIS K 8109 に規定する2-アミノエタノール 150 mL に水 400 mL を加え、これに塩酸を徐々に加え、pH を 10.6 とする。
- k) **シアン化カリウム溶液:** JIS K 8443 に規定するシアン化カリウム 100 g を水に溶かして 1000 mL とする。
- l) **エリオクロムブラック T 溶液:** JIS K 8736 に規定するエリオクロムブラック T 0.5 g 及び JIS K 8201 に規定する塩化ヒドロキシルアンモニウム 4.5 g をメタノール-水 (95+5) に溶かして 100 mL とする。
- m) **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。
- n) **メタノール:** JIS K 8891 に規定する特級又は同等の品質の試薬。
- o) **くえん酸溶液⁽²⁾:** 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。

注(1) 肥料分析法(1992年版)のトリエタノールアミンに対応する。

(2) 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

備考 1. (2)g) の 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液に換えて、ISO/IEC 17025 対応の 0.1 mol/L エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム溶液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) **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。

- a) 分析試料 2 g を 1 mg の桁まではかりとり、トールビーカー 500 mL に入れる。
- b) 塩酸(1+23) 約 200 mL を加え、時計皿で覆い、ホットプレート上で加熱し、約 5 分間煮沸する⁽³⁾。

- c) 放冷後、水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す。
- d) 標線まで水を加える⁽⁴⁾。
- e) ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(3) 分析試料がトールビーカーの底部に固結しないように注意する。

(4) マンガンを多量に含む場合は**備考 5**の操作を実施する。

備考 2. 副産苦土肥料等において、**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 2 g」を「分析試料 1 g～1.5 g」に変えて再度試料溶液を調製する。

備考 3. **a)**の操作でトールビーカー 500 mL に代えて全量フラスコ 500 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「漏斗をのせ」に変え、また、**c)**の操作の「水で全量フラスコ 250 mL～500 mL に移す」を実施しない。

備考 4. (4.1)の操作は、4.5.2.aの(4.1)と同様の操作である。

備考 5. (4.1)e)のろ液の一定量をトールビーカー 200 mL にとり、指示薬としてメチルレッド溶液 1 滴を加え、溶液の色が紫みの赤色からうすい黄赤色になるまで JIS K 8085 に規定するアンモニア水(28 %(質量分率))を滴下する。ペルオキシ二硫酸アンモニウム液 20 mL を加えて煮沸する⁽⁵⁾。放冷後、水で全量フラスコ 100 mL～200 mL に移し、標線まで水を加える。ろ紙 3 種でろ過し、試料溶液とする。

注(5) マンガンの酸化物等の沈殿が生成する。

(4.2) **測定** 測定は、次のとおり行う。なお、滴定による測定操作の二例を次に示す。

(4.2.1) **測定(A):** マグネシウム標準液(0.01 mol/L)で滴定する方法

- a) 試料溶液の一定量(CaO+MgOとして 5 mg～20 mg 相当量)を三角フラスコ 200 mL～300 mL にとる。
- b) 水適量を加え、指示薬としてメチルレッド溶液 1 滴を加え、溶液の色が黄色になるまで水酸化ナトリウム溶液(5 g/100 mL)を滴下して中和する。
- c) アスコルビン酸 0.1 g、2,2',2''-ニトリロトリエタノール水(1+3) 1 mL～10 mL 及びシアン化カリウム溶液 1 mL～10 mL⁽⁶⁾を加える。
- d) 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の一定量を加える⁽⁷⁾。
- e) 塩化アンモニウム溶液又は 2-アミノエタノール溶液 20 mL を加える。
- f) エリオクロムブラック T 溶液数滴を加え、0.01 mol/L マグネシウム標準液で溶液の色が赤色になるまで滴定する。
- g) 次の式によって分析試料中のアルカリ分(AL)量を算出する。

分析試料中のアルカリ分(AL) (%(質量分率))

$$= ((C_1 \times f_1 \times V_6 / 1000) - (C_2 \times f_2 \times V_7 / 1000)) \times (56.077 / W_2) \times (V_8 / V_9) \times 100$$

$$= ((f_1 \times V_6) - (f_2 \times V_7)) \times (56.077 / W_2) \times (V_3 / V_4) \times (1 / 1000)$$

C₁: 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の設定濃度(0.01 mol/L)

C₂: 0.01 mol/L マグネシウム標準液の設定濃度(0.01 mol/L)

- f_1 : 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクター
 f_2 : 0.01 mol/L マグネシウム標準液のファクター
 V_6 : 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の添加容量(mL)
 V_7 : 滴定に要した 0.01 mol/L マグネシウム標準液の容量(mL)
 V_8 : (4.1 d)における試料溶液の定容量(mL)
 V_9 : (4.2 a)において滴定に供した試料溶液の分取量(mL)
 W_2 : 分析試料の質量(g)

注(6) マンガンが存在する場合は、「シアン化カリウム溶液 1 mL~10 mL」を「シアン化カリウム 1 g~5 g」に変える。

(7) CaO 1 mg につきエチレンジアミン四酢酸塩標準液(0.01 mol/L) 1.8 mL を必要とするので、過剰量を添加する。

(4.2.2) 測定(B): エチレンジアミン四酢酸塩標準液(0.01 mol/L)で滴定する方法

- a) 試料溶液の一定量(CaO+MgO として 5 mg~20 mg 相当量)を三角フラスコ 200 mL~300 mL にとる。
b) 水適量及びくえん酸溶液 5 mL⁽⁸⁾を加え、指示薬としてメチルレッド溶液(0.1 g/100 mL) 1 滴を加え、溶液の色が黄色になるまで水酸化ナトリウム溶液(5 g/100 mL)を滴下して中和する。
c) アスコルビン酸 0.1 g、2,2',2''-ニトリロトリエタノール水(1+3) 1 mL~10 mL 及びシアン化カリウム溶液 1 mL~10 mL⁽⁶⁾を加える。
d) 塩化アンモニウム溶液又は 2-アミノエタノール溶液 20 mL を加える。
e) エリオクロムブラック T 溶液数滴を加え、直ちに 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液で溶液の色が青緑色になるまで滴定する。
f) 次の式によって分析試料中のアルカリ分(AL)量を算出する。

分析試料中のアルカリ分(AL) (%(質量分率))

$$= (C_1 \times f_1 \times V_{10} / 1000) \times (56.077 / W_3) \times (V_{11} / V_{12}) \times 100$$

$$= (f_1 \times V_{10}) \times (56.077 / W_3) \times (V_{11} / V_{12}) \times (1 / 1000)$$

- C_1 : 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の設定濃度(0.01 mol/L)
 f_1 : 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液のファクター
 V_{10} : 滴定に要した 0.01 mol/L エチレンジアミン四酢酸塩標準液の容量(mL)
 V_{11} : (4.1 d)における試料溶液の定容量(mL)
 V_{12} : (4.2.2 a)において滴定に供した試料溶液の分取量(mL)
 W : 分析試料の質量(g)

注(8) 試料溶液にりん酸塩、けい酸塩等を含まない場合はくえん酸を加えなくてもよい。

備考 6. シアン化カリウム及びそれを含む溶液は安全データシート(SDS)に従って十分に注意して作業すること。また、毒物及び劇物取締法等の関係法令を遵守すること。

毒物及び劇物取締法廃棄の基準(参考): 水酸化ナトリウムの水溶液を加えて pH 11 以上のアルカリ

性にして、酸化剤(次亜塩素酸ナトリウム、さらし粉)の水溶液を加えて酸化分解処理する。CN 成分を分解した後、硫酸で中和し、多量の水で希釈してから廃棄する。CN 成分の分解にはアルカリ性で十分に時間をかける。

参考文献

- 1) 越野正義：第二改訂詳解肥料分析法，p.162~164，養賢堂，東京（1988）
- (5) **アルカリ分試験法フローシート** 肥料中のアルカリ分試験法のフローシートを次に示す。

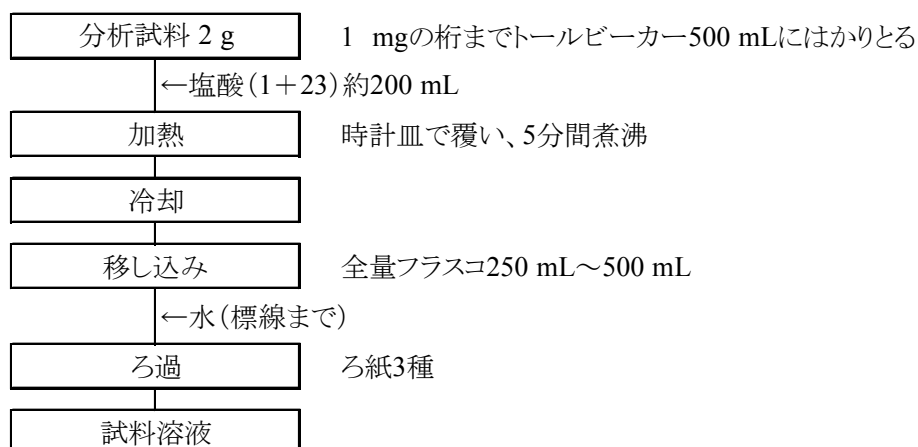


図1 肥料中のアルカリ分試験法フローシート(抽出操作)

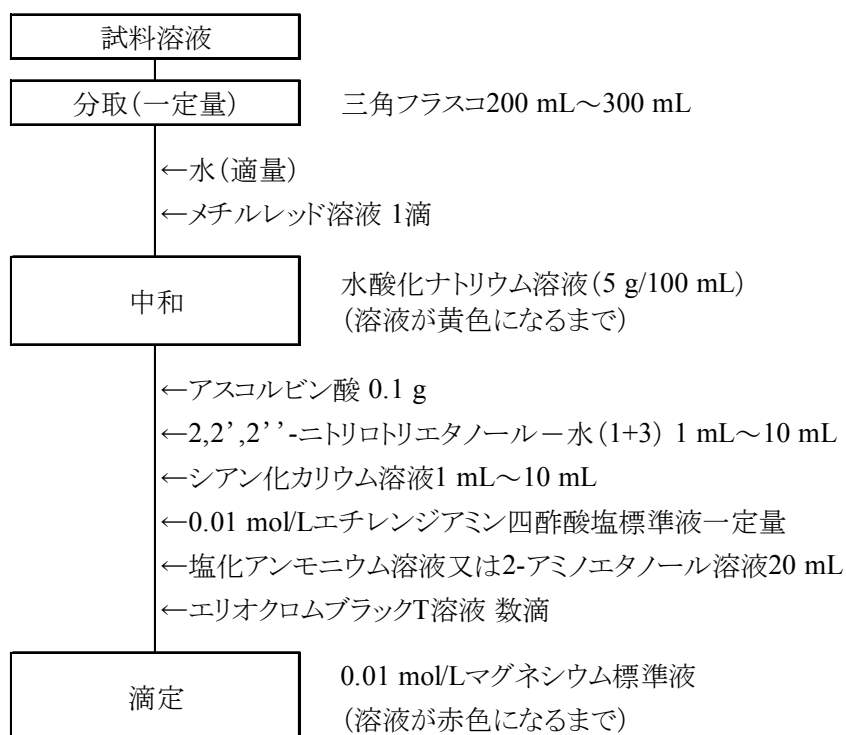


図2-1 肥料中のアルカリ分試験法フローシート(測定操作(4.2.1)(A))

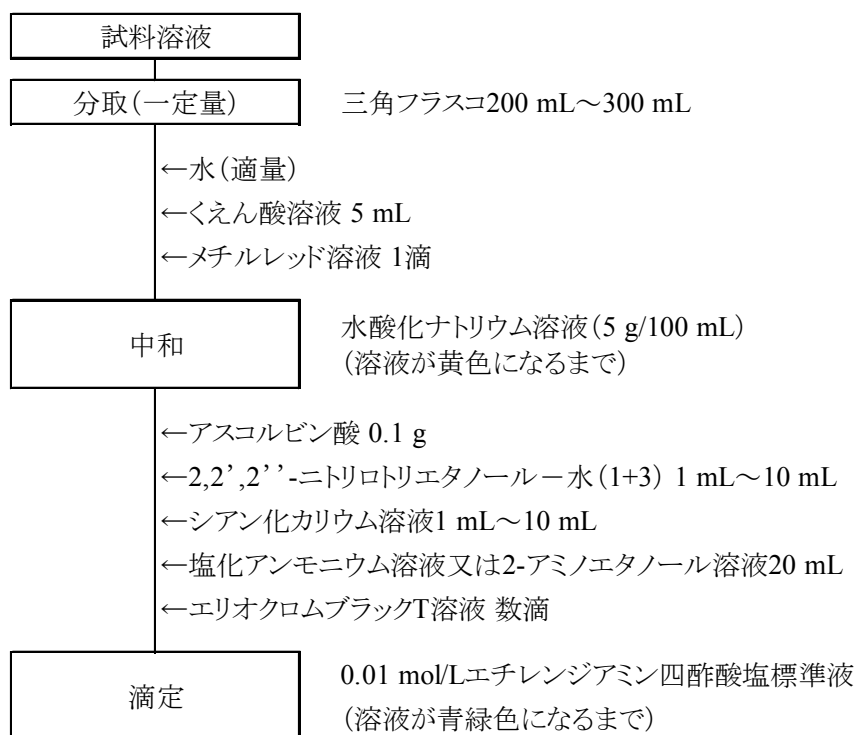


図2-2 肥料中のアルカリ分試験法フローシート (測定操作(4.2.2)(B))

4.5.4.b 可溶性石灰及び可溶性苦土よりの算出**(1) 概要**

この試験法(記号: 4.5.4.b-2017、AL.b-1)はアルカリ分(AL)を保証する肥料に適用することができる。

4.6.1 で求めた可溶性苦土(S-MgO)に係数(1.3914)を乗じ、4.5.2 で求めた可溶性石灰(S-CaO)に加えて分析試料中のアルカリ分(AL)を算出する。

(2) アルカリ分の計算

a) 次の式によって分析用試料中のアルカリ分(AL)を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{分析用試料中のアルカリ分(AL) (\% (質量分率))} \\ & = (\text{S-CaO}) + 1.3914 \times (\text{S-MgO}) \end{aligned}$$

S-CaO: 4.5.2 で求めた分析試料中の可溶性石灰(%(質量分率))⁽¹⁾

S-MgO: 4.6.1 で求めた分析試料中の可溶性苦土(%(質量分率))⁽¹⁾

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