

3 ICP-OES 法による固形肥料中の水溶性主成分の測定法の開発

船木紀夫¹

キーワード 水溶性りん酸, 水溶性加里, 水溶性苦土, 水溶性マンガン, 水溶性ほう素, ICP-OES, 固形肥料

1. はじめに

従来, 肥料の主成分の分析法には, 成分別にフレイム原子吸光法, 吸光光度法及び容量法等(以下「従来法」という。)の異なる測定方法が, 肥料分析法¹⁾及び肥料等試験法²⁾に用いられてきた。近年, 分析の簡便化及び迅速化などの観点から誘導プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES)を用いた一斉分析法の開発及び妥当性の確認が望まれてきた。肥料の品質を保証する主成分は政令³⁾で成分全量, 有効成分及びアルカリ分等が規定されており, そのうち有効成分は農林水産省告示⁴⁾で可溶性成分, 可溶性成分及び水溶性成分で示されている。

ICP-OES 法を用いた肥料の分析法については, 2011 年に汚泥肥料中の有害重金属の分析法⁵⁾, 2015 年に液状肥料中の水溶性主成分の分析法⁶⁾, 2016 年に液状肥料中の効果発現促進材の分析法⁷⁾, 2017 年にチタンの分析法⁸⁾及び 2018 年に固形肥料中の可溶性主成分の分析法⁹⁾が, それぞれ FAMIC から報告され, 肥料等試験法に記載されている。

そこで今回は, 固形肥料中の水溶性主成分(以下, 水溶性りん酸は $W-P_2O_5$, 水溶性加里は $W-K_2O$, 水溶性苦土は $W-MgO$, 水溶性マンガンは $W-MnO$ 及び水溶性ほう素は $W-B_2O_3$ という。)を対象として ICP-OES 法への適用を検討したので, その結果を報告する。

2. 材料及び方法

1) 分析用試料

(1) 流通肥料

流通している固形肥料について, 水溶性成分の含まれるもの 17 種類合計 39 点(化成肥料, 配合肥料, 家庭園芸用複合肥料, 加工りん酸肥料, 硫酸加里[※], 塩化加里[※], 重炭酸加里[※], 副産加里肥料[※], 混合加里肥料, 混合苦土肥料, 混合マンガン肥料, 硫酸マンガン肥料, ほう酸塩肥料, 混合堆肥複合肥料, 吸着複合肥料, 混合微量要素肥料及び指定配合肥料)を用いた。(以下, [※]を付したものをまとめて「カリウム塩」という。)

試料については, 目開き 500 μm のふるいを通すまで超遠心粉碎機にて粉碎したものを分析した。

(2) 調製肥料

添加回収試験用及び定量下限推定用として, $W-P_2O_5$, $W-K_2O$, $W-MgO$, $W-MnO$ 及び $W-B_2O_3$ の各成分が任意の濃度になるように Table1 に示した試薬から調製した。なお, 使用した試薬の規格等は 2) (20) ~ (27) に示した。これらの材料は配合の際に, 振動ミルにて目開き 500 μm のふるいを全通するまで粉碎し, ポリエチレン袋に入れてよく混合した後ポリ容器に密封し, 分析に供するまでデシケーター内で保管した。

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター

Table 1 Properties of material

	W-P ₂ O ₅ ^{a)}	W-K ₂ O ^{a)}	W-MgO ^{a)}	W-MnO ^{a)}	W-B ₂ O ₃ ^{a)}
A Potassium dihydrogen phosphate (KH ₂ PO ₄)	52.15	34.61			
B Magnesium acetate tetrahydrate ((CH ₃ COO) ₂ Mg·4H ₂ O)			18.79		
C Manganese sulfate monohydrate (MnSO ₄ ·H ₂ O)				41.97	
D Boric acid (H ₃ BO ₃)					56.30
E Ammonium sulfate	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F Sucrose	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
G Potassium chloride (KCl)		63.18			
H Potassium sulfate (K ₂ SO ₄)		54.05			

a) Water soluble components (P₂O₅, K₂O, MgO, MnO, B₂O₃), theoretical value, mass fraction (%)

Table 2 The preparation of analytical samples

No. of sample ^{a)}	The mixing ratio of the materials								Component ^{c)}				
	A ^{b)}	B ^{b)}	C ^{b)}	D ^{b)}	E ^{b)}	F ^{b)}	G ^{b)}	H ^{b)}	W-P ₂ O ₅	W-K ₂ O	W-MgO	W-MnO	W-B ₂ O ₃
1	100.00								52.15	34.61			
2		100.00									18.79		
3			100.00									41.97	
4				100.00									56.30
5	35.00	50.00			7.50	7.50			18.25	12.11	9.40		
6	10.50	15.00			37.25	37.25			5.48	3.63	2.82		
7	3.15	4.50			46.18	46.18			1.64	1.09	0.846		
8			20.00	15.00	32.50	32.50						8.39	8.45
9			4.00	3.00	46.50	46.50						1.68	1.69
10			0.800	0.600	49.30	49.30						0.336	0.338
11			0.216	0.162	49.81	49.81						0.0907	0.0912
12	17.50	25.00	2.00	1.50	27.00	27.00			9.13	6.06	4.70	0.839	0.845
13							100.00			63.18			
14							100.00			54.05			
15	0.500				49.75	49.75			0.261	0.173			
16		1.10			49.45	49.45					0.207		

a) Number of prepared sample

b) These are materials which are shown in table 1

c) Designed value, mass fraction (%)

2) 試薬等の調製

(1) りん 標準液 (P 10 mg/mL) (ICP-OES 用): TraceCERT® ICP 用りん 標準液 (P:10 mg/mL) (SIGMA-ALDRICH)

(2) カリウム標準液 (K 1 mg/mL) (ICP-OES 法用): JCSS カリウム標準液 (K:1000 µg/mL) (富士フイルム和光純薬)

(3) マグネシウム標準液 (Mg 1 mg/mL) (ICP-OES 法用): JCSS マグネシウム標準液 (Mg:1000 µg/mL)

(富士フィルム和光純薬)

(4) マンガン標準液(Mn 1 mg/mL) (ICP-OES 法用): JCSS マンガン標準液(Mn:1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬)

(5) ほう素標準液(B 1 mg/mL) (ICP-OES 法用): JCSS ほう素標準液(B:1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬)

(6) 混合標準液(ICP-OES 法用): (1)~(5)の標準液を標準原液とし、各標準原液を混合・希釈して混合標準液(P 200 µg/mL, K 200 µg/mL, Mg 20 µg/mL, Mn 10 µg/mL 及び B 10 µg/mL)を調製した。また、この混合標準液を希釈し、塩酸濃度が(1+23)となるよう適宜塩酸(1+5)を加えて検量線用混合標準液を調製した。

(7) 水: 超純水製造装置(MILLIPORE 製 Milli-Q Element A10)を用いて精製した超純水(比抵抗値 18 MΩcm 以上)を使用した。

(8) 塩酸: JIS K 8180 精密分析用試薬(富士フィルム和光純薬)

(9) 硝酸: JIS K 8541 精密分析用試薬(富士フィルム和光純薬)

(10) フェノールフタレイン溶液: 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 に溶かしたものを使用した。

(11) アンモニア水: JIS K 8085 特級試薬(質量分率 28 %) (富士フィルム和光純薬)

(12) りん酸標準液(P₂O₅ 10 mg/mL) (吸光光度法用): 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、デシケータ中で放冷した後、19.17 g を秤量皿にはかりとり、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、標線まで水を加えた。

(13) 発色試薬溶液(a 試薬): JIS K 8747 に規定するバナジン(V)酸アンモニウム 1.12 g を水に溶かし、硝酸 250 mL を加えた後、JIS K 8905 に規定するセモリブデン酸六アンモニウム四水和物 27 g を水に溶かして加え、更に水を加えて 1000 mL とした。

(14) 干渉抑制剤溶液(加里測定用): 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、冷却した後、水を加えて 1000 mL とした。

(15) 干渉抑制剤溶液(苦土・マンガン測定用): JIS K 8132 に規定する塩化ストロンチウム六水和物 152.1 g をビーカー 2000 mL にはかりとり、少量の水を加えた後、塩酸 420 mL を徐々に加えて溶かし、更に水を加えて 1000 mL とした。

(16) エチレンジアミン四酢酸塩溶液: JIS K 8107 に規定するエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム二水和物 37.2 g を水に溶かして 1000 mL とした。

(17) 酢酸アンモニウム溶液: JIS K 8359 に規定する酢酸アンモニウム 250 g を水に溶かして 500 mL とし、硫酸(1+4)で pH を 5.2±0.1 に調整した。

(18) アズメチン H 溶液: アズメチン H(富士フィルム和光純薬) 0.6 g 及び JIS K 9502 に規定する L(+)-アスコルビン酸 2 g に水を加え、35 °C~40 °C に加温して溶かし、冷却後水を加えて 100 mL とした。

(19) ほう素標準液(B₂O₃ 2.5 mg/mL) (吸光光度法用): JIS K 8863 に規定するほう酸をデシケータ中に約 24 時間放置して乾燥した後、4.441 g を秤量皿にとり、少量の水で溶かし、全量フラスコ 1000 mL に移し入れ、標線まで水を加えた。

(20) りん酸二水素カリウム: JIS K 9007 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(21) 酢酸マグネシウム四水和物: 試薬(純度 99 % (質量分率)) (富士フィルム和光純薬)

(22) 硫酸マンガン(II)一水和物: 試薬(純度 97 % (質量分率)) (富士フィルム和光純薬)

(23) ほう酸: JIS K 8863 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

(24) 硫酸アンモニウム: JIS K 8960 特級試薬(富士フィルム和光純薬)

- (25) スクロース: JIS K 8383 特級試薬(富士フイルム和光純薬)
- (26) 塩化加里: JIS K 8121 特級試薬(富士フイルム和光純薬)
- (27) 硫酸加里: JIS K 8962 特級試薬(関東化学)

3) 装置及び器具

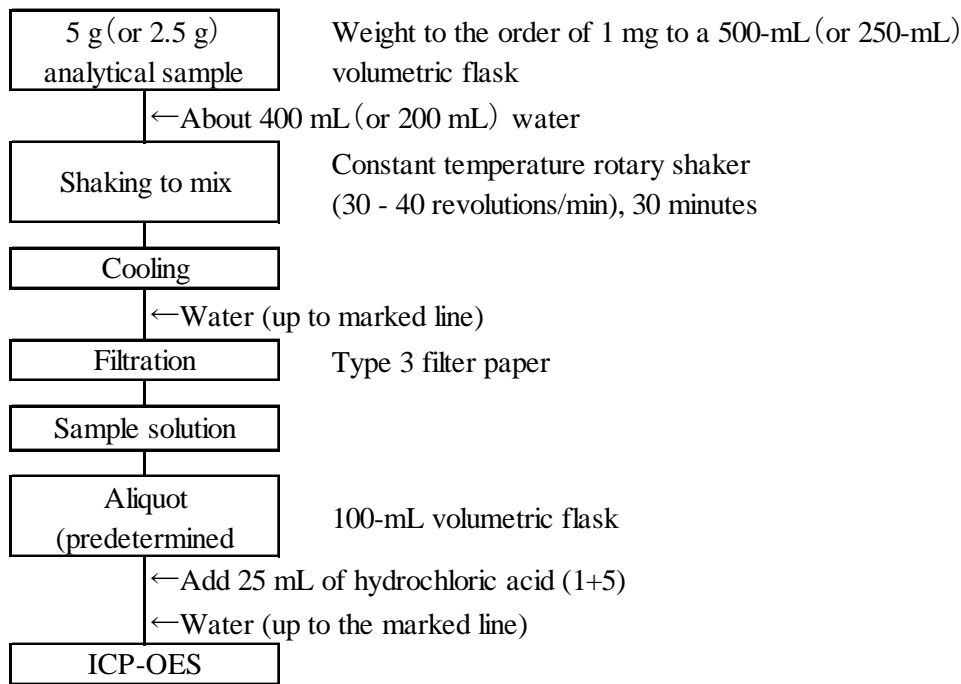
- (1) ICP 発光分光分析装置(ICP-OES): 島津製作所 ICPS-8100(横方向観測方式, シーケンシャル形分光器)
- (2) 紫外可視分光光度計: 島津製作所 UV-1800
- (3) 偏光ゼーマン原子吸光光度計: HITACHI Z-2310
- (4) 超純水製造装置: MILLIPORE Milli-Q Element A10
- (5) ホットプレート: SIBATA NP-6 及びアサヒ理化製作所 AHS-500
- (6) 超遠心粉砕機: Retsch ZM-200
- (7) 振動ミル: 川崎重工業 T-100
- (8) 全量フラスコ: JIS R 3505 全量フラスコ クラス A
- (9) 全量ピペット: JIS R 3505 全量ピペット クラス A 又は B (17.5 mL のみ)
- (10) ろ紙 3 種

4) 分析方法

測定波長については, 肥料研究報告第 8 号(2015)で報告されている ICP-OES 法による液状肥料中の水溶性主成分の測定を参考とし⁶⁾, Table 3 のとおりとした.

(1) 水溶性 3 成分法(従来法で採用されている成分: W-P₂O₅, W-K₂O(硫酸加里苦土を含まない肥料)及び W-MnO)

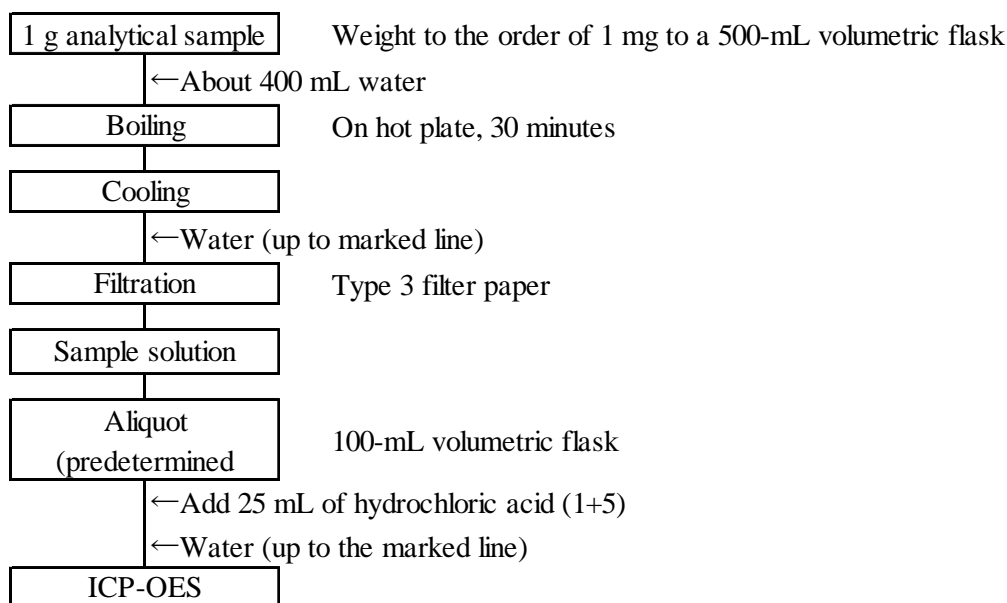
分析試料 5 g(または 2.5 g)を 1 mg の桁まではかりとり, 全量フラスコ 500 mL(または 250 mL)に入れ, 水 400 mL(または 200 mL)を加え, 常温下にて 30~40 回転/分で 30 分間振り混ぜた. 標線まで水を加え, ろ紙 3 種でろ過した. ろ液の一定量を別の全量フラスコ 100 mL にとり, 塩酸(1+5)25 mL を加えて水で定容したものを試料溶液とし, ICP-OES を用いて定量した. 分析フローシートは Scheme 1 のとおりである. (以下, この抽出方法を「W3 成分法」という.)



Scheme 1 Flow sheet of measurement procedure using ICP-OES for W-P₂O₅, W-K₂O and W-MnO in solid fertilizer (W-3 component method)

(2) 水溶性苦土法(従来法で採用されている成分:W-MgO)

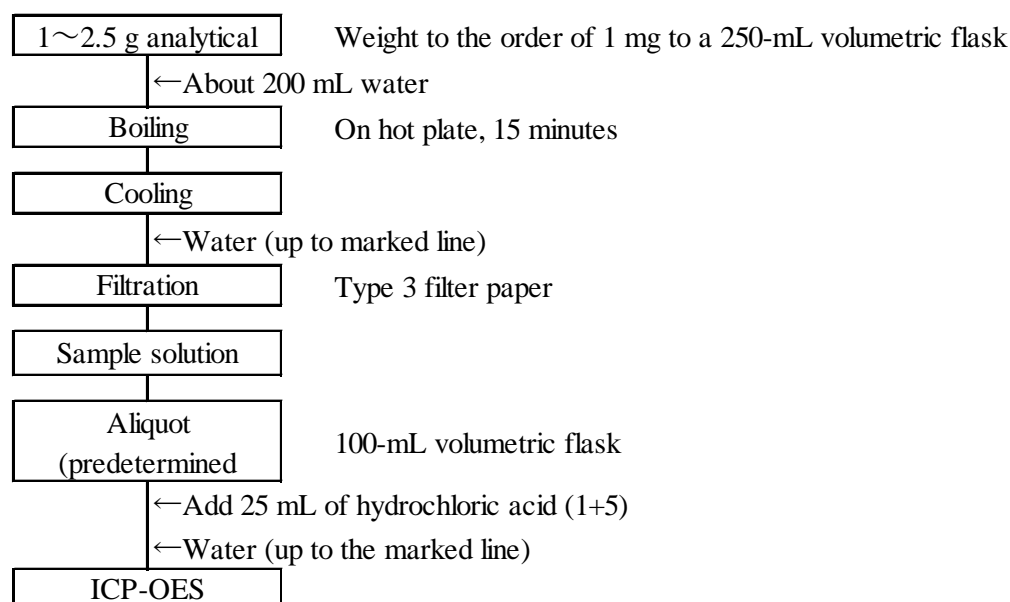
分析試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり、全量フラスコ 500 mL に入れ、水 400 mL を加え、30 分間煮沸した。放冷後、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過した。ろ液の一定量を別の全量フラスコ 100 mL にとり、塩酸(1+5) 25 mL を加えて水で定容したものを試料溶液とし、ICP-OES を用いて定量した。分析フローシートは Scheme 2 のとおりである。(以下、この抽出方法を「WMg 法」という。) なお、塩酸添加時に懸濁が見られた試料溶液については、1700×g で 10 分間遠心分離したものを測定に供した。



Scheme 2 Flow sheet of measurement procedure using ICP-OES for W-MgO in solid fertilizer(W-Mg method)

(3) 水溶性ほう素法(従来法で採用されている成分:W-B₂O₃及びW-K₂O(カリウム塩))

分析試料 1 g~2.5 g(カリウム塩は 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, 水 200 mL を加え, 15 分間煮沸した. 放冷後, 標線まで水を加え, ろ紙 3 種でろ過した. ろ液の一定量を別の全量フラスコ 100 mL にとり, 塩酸(1+5) 25 mL を加えて水で定容したものを試料溶液とし, ICP-OES を用いて定量した. 分析フローシートは Scheme 3 のとおりである. (以下, この抽出方法を「WB 法」という.)なお, 塩酸添加時に懸濁が見られた試料溶液については, 1700×g で 10 分間遠心分離したものを測定に供した.



Scheme 3 Flow sheet of measurement procedure using ICP-OES for W-B₂O₃ in solid fertilizer (W-B method)

Table 3 Analysis wavelength

Element	Wavelength (nm)
P	178.287
K	766.491
Mg	279.553
Mn	257.610
B	249.773

3. 結 果

1) 方法間比較による真度の評価

今回の検討における5つの対象成分は, 肥料等試験法²⁾において固形肥料での抽出方法が3通りに分かれている. そこで, ICP-OES による測定法の検討については, 5成分の一斉分析が可能かを確認するために, 5成分分析の従来法(Table 4)で採用されている3通りすべての抽出方法を検討することとし, それぞれの抽出条件による測定結果と, 従来法の測定結果を比較することとした. 具体的には, 成分ごとに, ①ICP-OES 法(抽出方法:W3 成分法)-従来法, ②ICP-OES 法(抽出方法:WMg 法)-従来法, ③ICP-OES 法(抽出方法:WB 法)-従来法の3つの組み合わせについて, それぞれ相関図(回帰直線)を作成した. 相関図による比較に用いた肥料の点数は, W-P₂O₅を26点, W-K₂Oを25点(カリウム塩及び硫酸加里苦土を含む肥料を除く), W-MgOを28

点, W-MnO を 14 点及び W-B₂O₃ を 21 点である. なお, W-MnO 及び W-B₂O₃ については, 流通肥料の大半を占める質量分率 1 % 未満のものに限定した.

各成分の 95 % 予測区間による相関図を Fig. 1-1~5 に, 各成分の 95 % 信頼区間における傾き (b), 切片 (a) 及び回帰直線の相関係数 (r) を Table 5-1~5 に, それぞれ示す. 肥料等試験法における妥当性確認方法の基準では, 傾き (b) の 95 % 信頼区間に 1 が含まれ, 切片 (a) は同区間に原点 (0) が含まれ, かつ相関係数 (r) は 0.99 以上を推奨している. W-P₂O₅ 及び W-MnO は W3 成分法について, W-MgO は WMg 法について, それぞれすべての基準を満たしており, 抽出方法が従来法と同じ場合のみ従来法との同等性が確認できた. このことから, ICP-OES 法でもそれぞれ従来法と同じ抽出方法を採用することとした. また, W-K₂O は W3 成分法及び WB 法について, すべての基準を満たしていたが, W-K₂O については煮沸工程がなく抽出時間が短く済む W3 成分法(従来法と同じ抽出方法)を, ICP-OES 法の W-K₂O 分析でも採用することとした.

一方, W-B₂O₃ は ICP-OES 法にどの抽出方法を用いた場合についても, 肥料等試験法の基準をすべて満たすものはなかったが, その原因として, 抽出溶液の着色に注目した. 着色は有機質原材料を含む肥料についてよく見られるが, 有機質原材料を含まない肥料についても見られることがある. そこで W-B₂O₃ の検討に用いた 21 点の肥料を, 有機質原材料を含む肥料と有機質原材料を含まない肥料, または抽出溶液に着色が見られた肥料と着色が見られなかった肥料, にそれぞれ分類して, ICP-OES 法(抽出方法:WB 法)を従来法(アズメチン H 法)と比較した相関図を Fig. 2-1~2 に, 95 % 信頼区間における傾き (b), 切片 (a) 及び回帰直線の相関係数 (r) を Table 6-1~2 に, それぞれ示す.

有機質原材料の有無で肥料を分けた場合は, どちらのケースでも肥料等試験法の基準を満たさない結果となったが, 抽出溶液の着色の有無で分けた場合, 着色のなかった肥料については試料数が 5 点と少ないものの相関係数が 1.000 となり, 改善の可能性が示唆された. そこで肥料 21 点のうち, 抽出溶液に着色の見られた肥料 16 点について, 従来法において吸光度の補正²⁾¹⁰⁾を行った上で, 従来法の結果と ICP-OES 法(抽出方法:WB 法)の結果を比較した(Fig. 3 及び Table 7). その結果, 肥料等試験法の基準をすべて満たした.

以上のことから, この後の検討では, 各成分について, 肥料等試験法の基準をすべて満たした方法(W-P₂O₅, W-K₂O(カリウム塩以外の肥料), W-MnO については W3 成分法, W-MgO については WMg 法, 及び W-B₂O₃ については WB 法)に絞って行うこととし, 5 成分一斉分析法の検討については保留することとした.

また, 高濃度(質量分率 1 % 以上)の W-MnO または W-B₂O₃ を含むマンガン質肥料及びほう素質肥料については試料数が少ないので, 濃度の異なる 3 肥料について 4 点併行試験を行い, 従来法の結果と ICP-OES 測定の結果との間で F 検定による等分散性の確認及び t 検定による平均値の比較を行った. その結果, 2 方法間で有意差は見られなかった. また, 高濃度の W-K₂O を含むカリウム塩についても同様の比較を行った(抽出方法は従来法, ICP-OES 法ともに WB 法とした)ところ, 2 方法間で有意差は見られなかった(Table 8).

Table 4 Measuring condition of Testing Methods For Fertilizers (2018)

Component	Testing methods for Fertilizers	Wavelength (nm)	Measuring instrument
W-P ₂ O ₅	Ammonium vanadomolybdate absorptiometric analysis	420	Spectrophotometer
W-K ₂ O	Flame atomic absorption spectrometry	769.9	Polarized Zeeman atomic absorption spectrophotometer
W-MgO	Flame atomic absorption spectrometry	202.5	Polarized Zeeman atomic absorption spectrophotometer
W-MnO	Flame atomic absorption spectrometry	279.5	Polarized Zeeman atomic absorption spectrophotometer
W-B ₂ O ₃	Azomethine-H method	415	Spectrophotometer

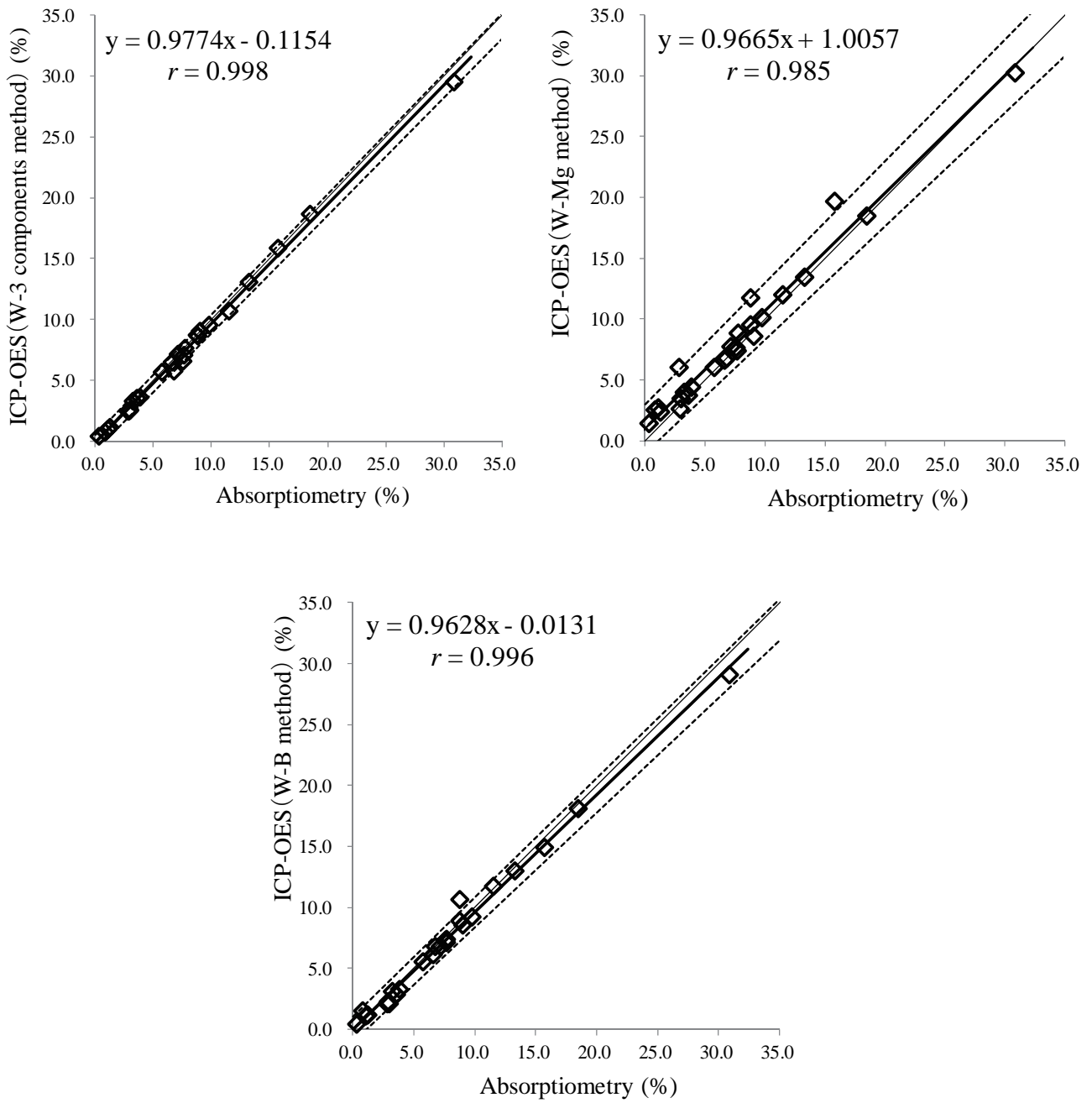


Fig. 1-1 Comparison of value of W-P₂O₅ extraction method using ICP-OES and Absorptiometry

Heavy line :Regression line

Dotted lines :Upper and lower of limit 95 % prediction interval

Thin Line: $y=x$

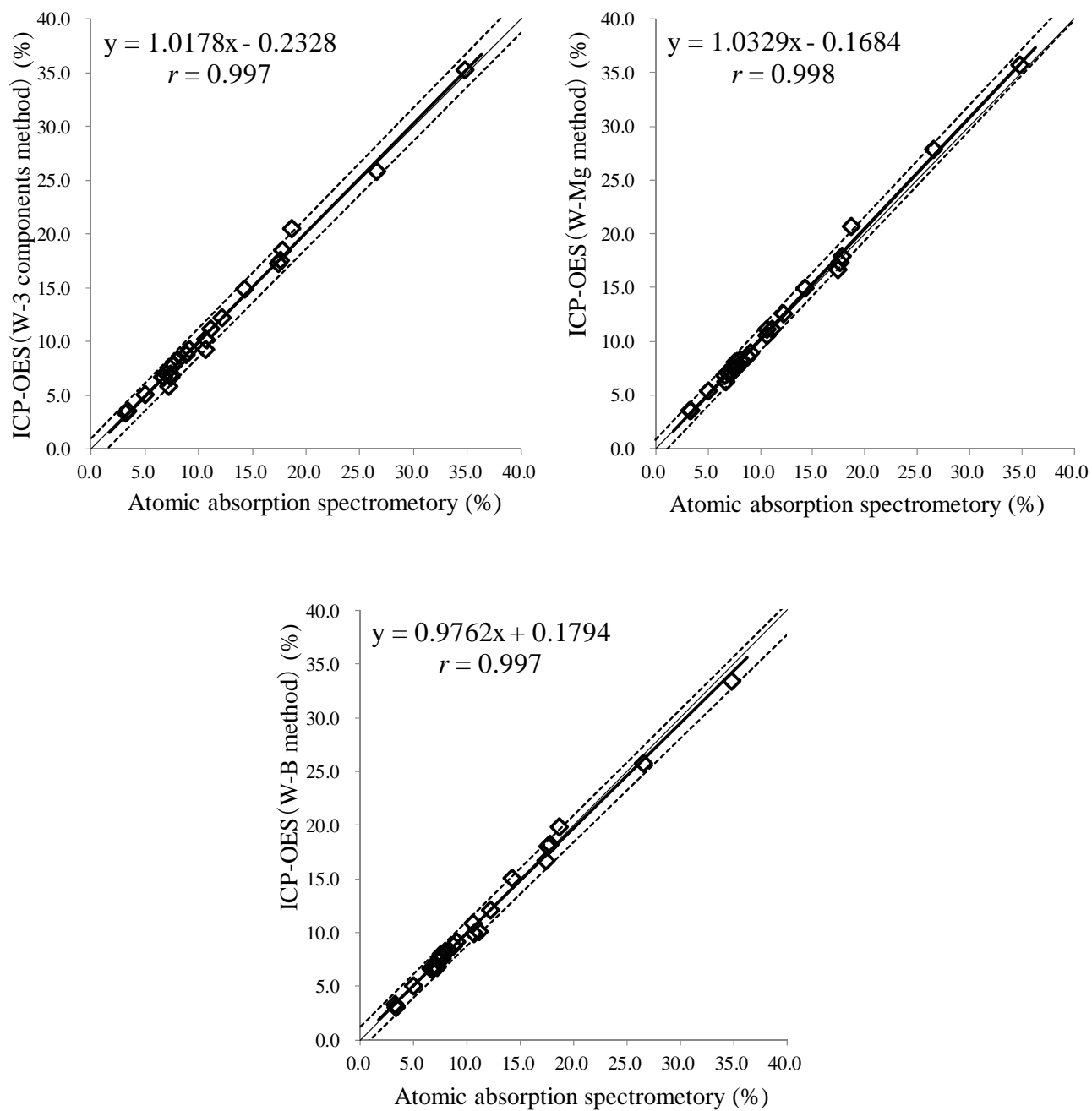


Fig. 1-2 Comparison of value of W-K₂O extraction method using ICP-OES and Atomic absorption spectrometry

Heavy line : Regression line

Dotted lines : Upper and lower of limit 95 % prediction interval

Thin Line: $y=x$

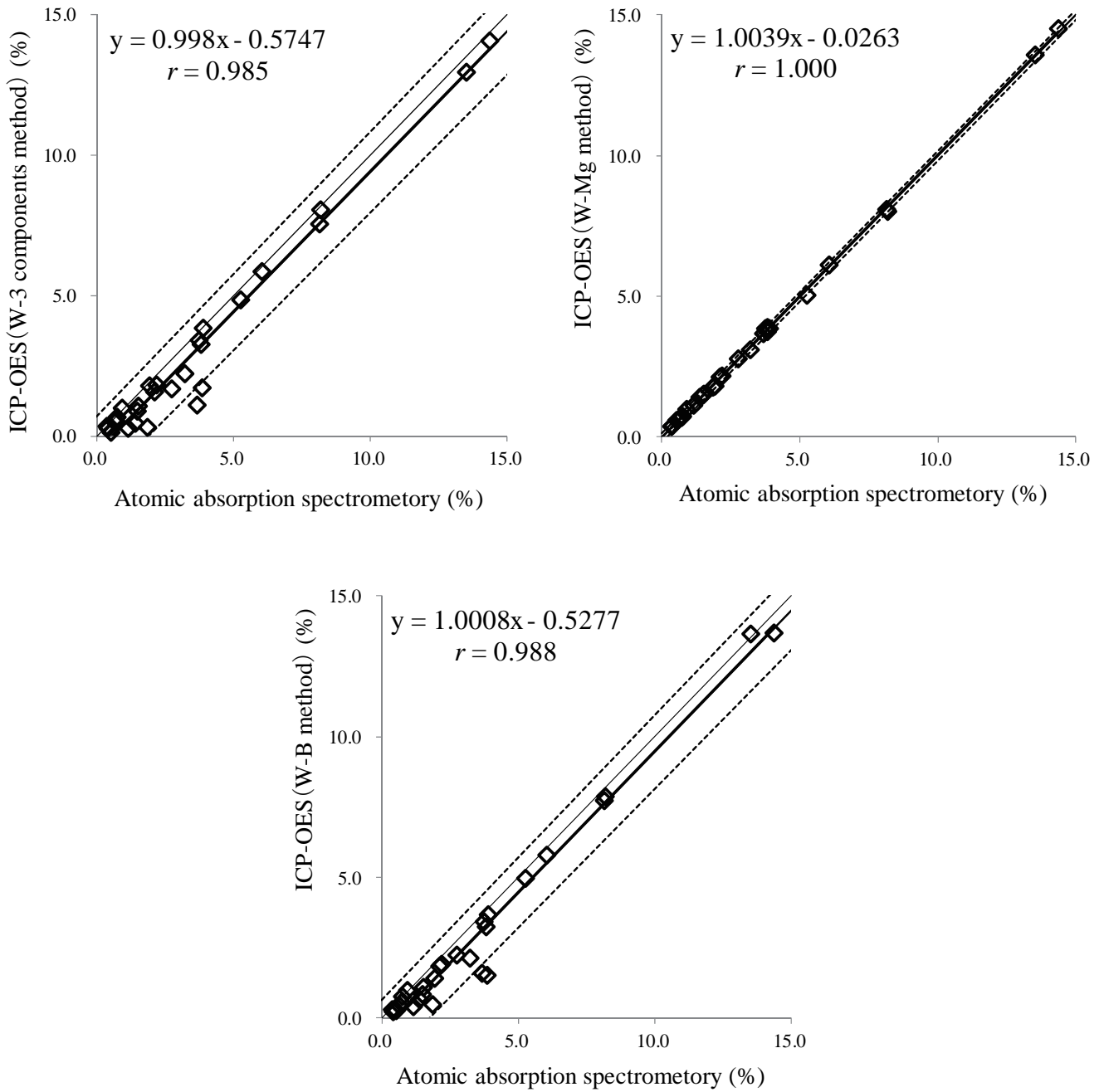


Fig. 1-3 Comparison of value of W-MgO extraction method using ICP-OES and Atomic absorption spectrometry

Heavy line : Regression line

Dotted lines : Upper and lower of limit 95 % prediction interval

Thin Line: $y=x$

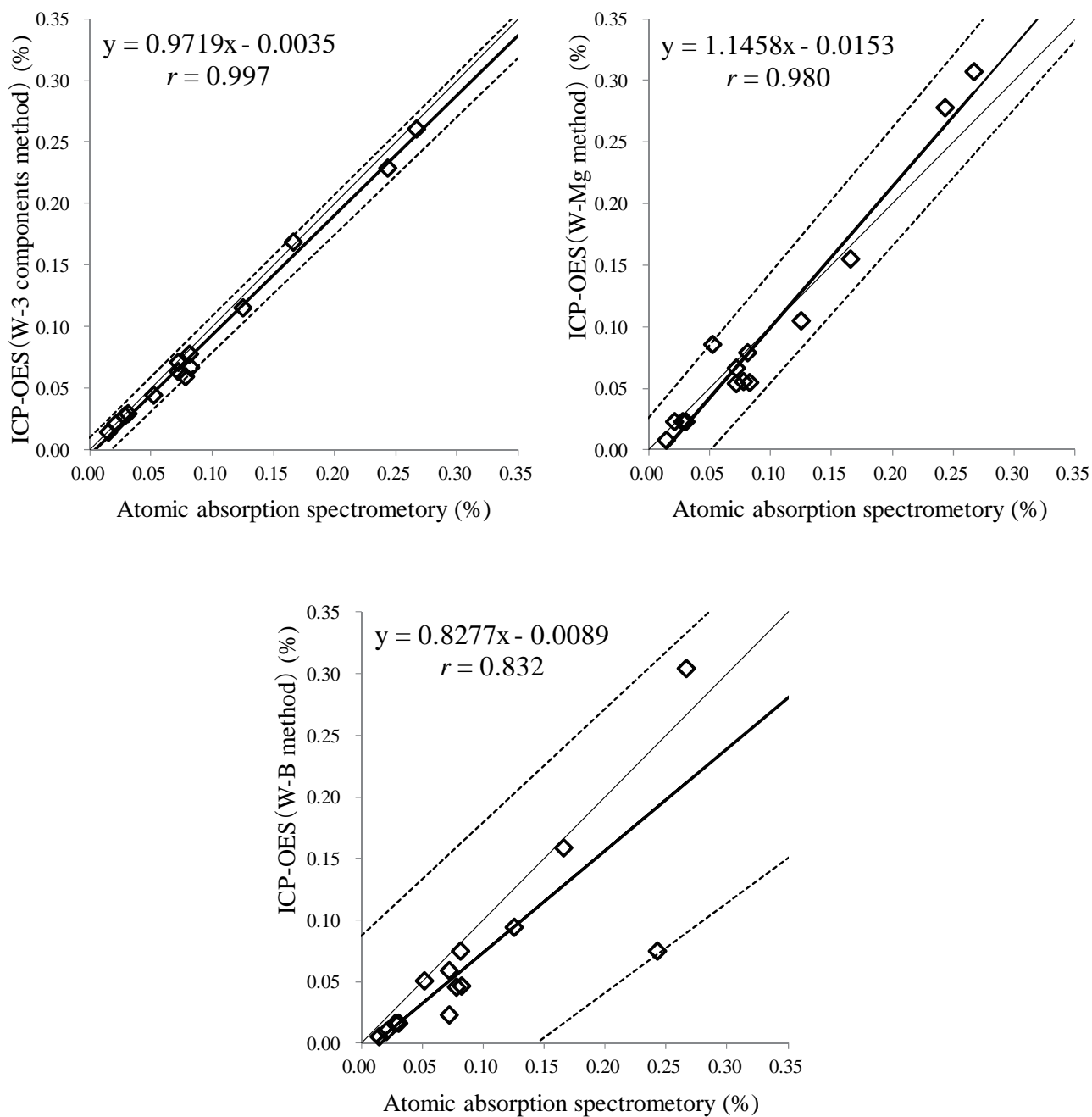


Fig. 1-4 Comparison of value of W-MnO extraction method using ICP-OES and Atomic absorption spectrometry

Heavy line : Regression line

Dotted lines : Upper and lower of limit 95 % prediction interval

Thin Line: $y=x$

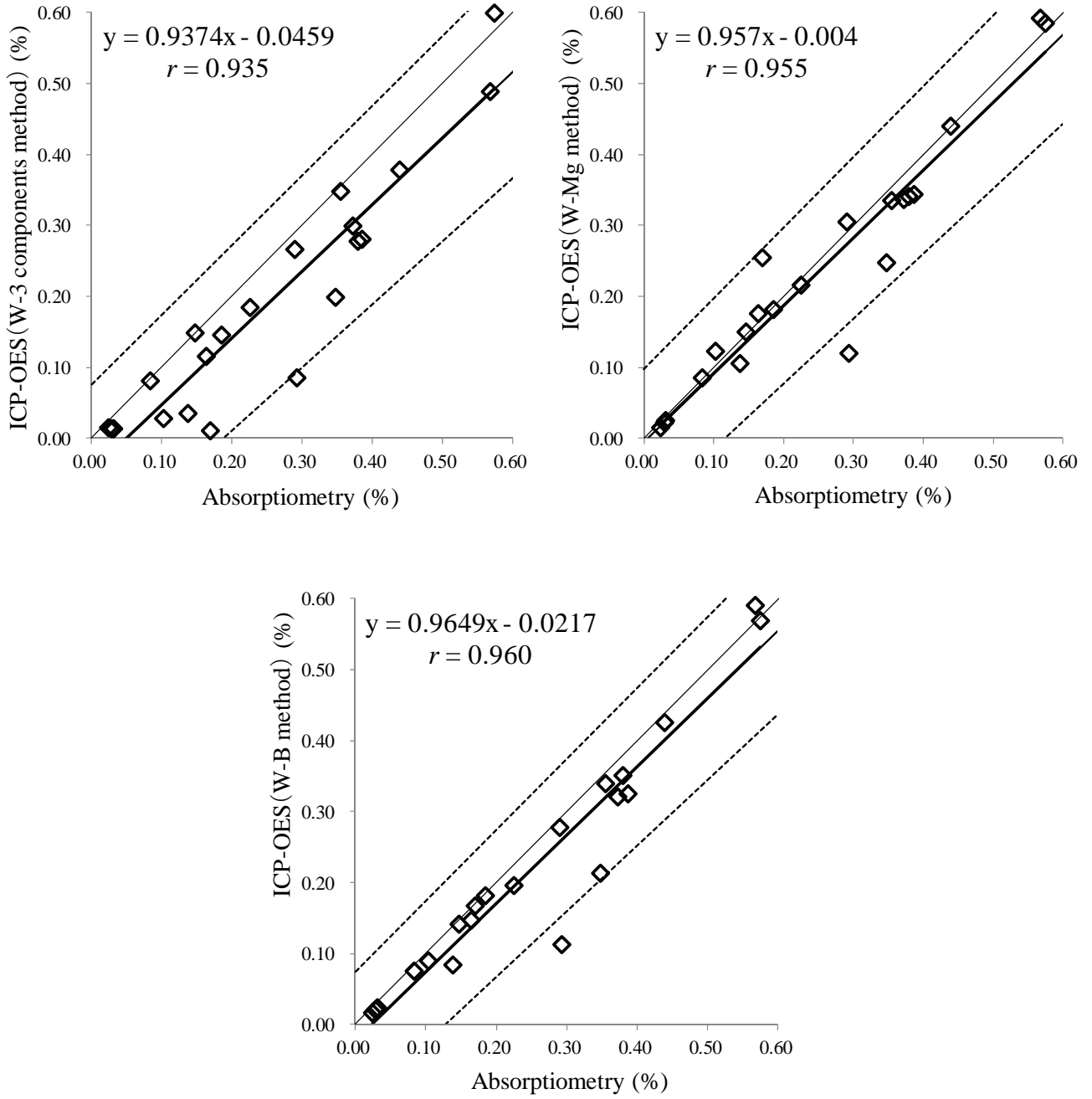


Fig. 1-5 Comparison of value of W-B₂O₃ extraction method using ICP-OES and Absorptiometry

Heavy line :Regression line

Dotted lines :Upper and lower of limit 95 % prediction interval

Thin Line: $y=x$

Table 5-1 The 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line in between ICP-OES and Absorptiometry (W-P₂O₅)

Component	Extractive method	95 % confidence interval		Correlation coefficient (<i>r</i>)
		Inclination (<i>b</i>)	Intercept (<i>a</i>)	
W-P ₂ O ₅	W-3 components method	0.954 ~ 1.0003	-0.345 ~ 0.114	0.998
	W-Mg method	0.896 ~ 1.037	0.302 ~ 1.709	0.985
	W-B method	0.926 ~ 0.9999	-0.385 ~ 0.358	0.996

Shaded: Not cleared criteria to validate characteristics of testing methods which will be listed in Testing Methods for Fertilizers.

Table 5-2 The 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line in between ICP-OES and Atomic absorption spectrometry (W-K₂O)

Component	Extractive method	95 % confidence interval		Correlation coefficient (<i>r</i>)
		Inclination (<i>b</i>)	Intercept (<i>a</i>)	
W-K ₂ O	W-3 components method	0.981 ~ 1.055	-0.732 ~ 0.266	0.997
	W-Mg method	1.004 ~ 1.062	-0.565 ~ 0.228	0.998
	W-B method	0.945 ~ 1.008	-0.246 ~ 0.604	0.997

Shaded: Not cleared criteria to validate characteristics of testing methods which will be listed in Testing Methods for Fertilizers.

Table 5-3 The 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line in between ICP-OES and Atomic absorption spectrometry (W-MgO)

Component	Extractive method	95 % confidence interval		Correlation coefficient (<i>r</i>)
		Inclination (<i>b</i>)	Intercept (<i>a</i>)	
W-MgO	W-3 components method	0.929 ~ 1.067	-0.922 ~ -0.228	0.986
	W-Mg method	0.995 ~ 1.012	-0.069 ~ 0.016	1.000
	W-B method	0.937 ~ 1.065	-0.848 ~ -0.207	0.988

Shaded: Not cleared criteria to validate characteristics of testing methods which will be listed in Testing Methods for Fertilizers.

Table 5-4 The 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line in between ICP-OES and Atomic absorption spectrometry (W-MnO)

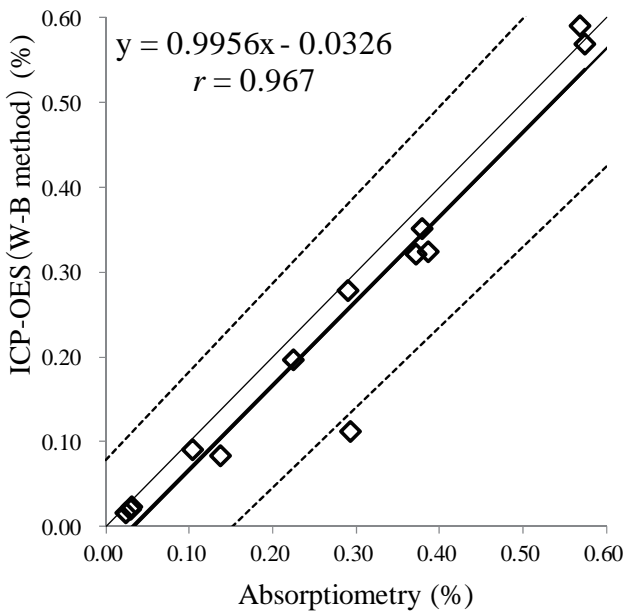
Component	Extractive method	95 % confidence interval		Correlation coefficient (<i>r</i>)
		Inclination (<i>b</i>)	Intercept (<i>a</i>)	
W-MnO	W-3 components method	0.922 ~ 1.022	-0.010 ~ 0.003	0.997
	W-Mg method	0.998 ~ 1.294	-0.033 ~ 0.003	0.980
	W-B method	0.480 ~ 1.175	-0.051 ~ 0.034	0.832

Shaded: Not cleared criteria to validate characteristics of testing methods which will be listed in Testing Methods for Fertilizers.

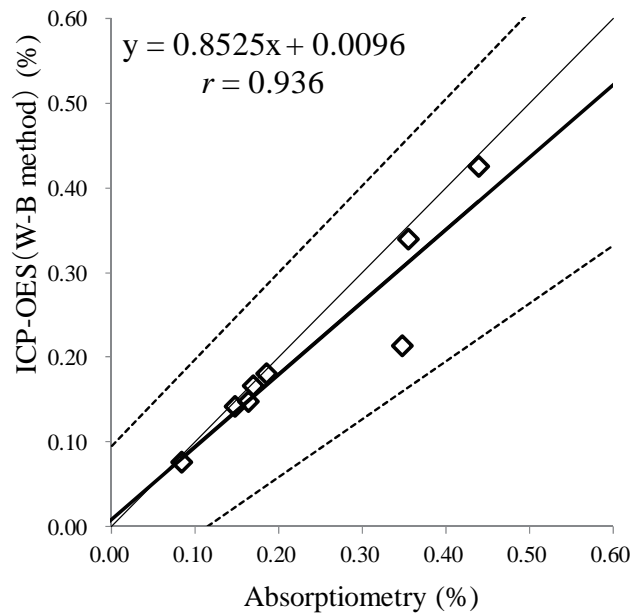
Table 5-5 The 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line in between ICP-OES and Absorptiometry (W-B₂O₃)

Component	Extractive method	95 % confidence interval				Correlation coefficient (r)
		Inclination (b)		Intercept (a)		
W-B ₂ O ₃	W-3 components method	0.767	~ 1.107	-0.097	~ 0.005	0.935
	W-Mg method	0.813	~ 1.100	-0.047	~ 0.039	0.955
	W-B method	0.830	~ 1.100	-0.062	~ 0.019	0.960

Shaded: Not cleared criteria to validate characteristics of testing methods which will be listed in Testing Methods for Fertilizers.



(W-B₂O₃: Fertilizers included organic material)



(W-B₂O₃: No fertilizers included organic material)

Fig. 2-1 Comparison of value of W-B₂O₃ extraction method using test method and ICP-OES

(Included organic material and not included one)

Heavy line : Regression line

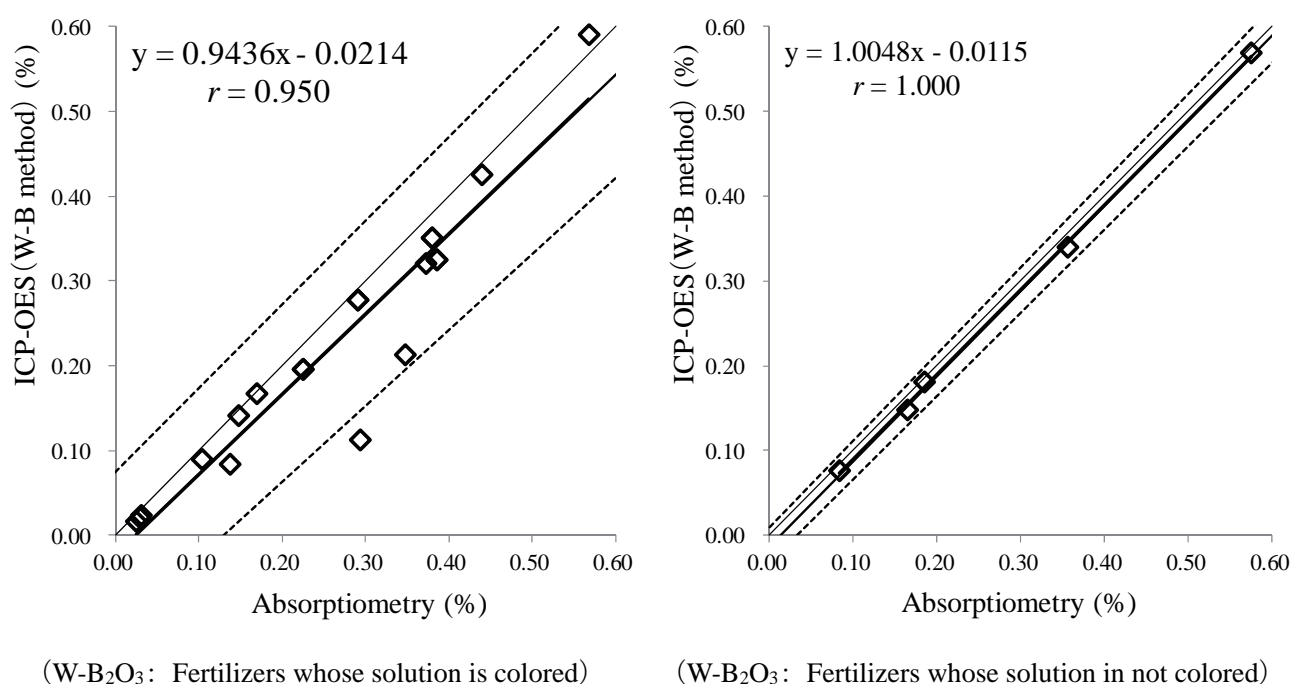
Dotted lines : Upper and lower of limit 95 % prediction interval

Thin Line : y=x

Table 6-1 The 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line in between ICP-OES and Absorptiometry (Included organic material and not included one)

Component	Extractive method	95 % confidence interval		Correlation coefficient (r)	Remarks
		Inclination (b)	Intercept (a)		
W-B ₂ O ₃	W-B method	0.822 ~ 1.169	-0.088 ~ 0.023	0.967	Included organic material
W-B ₂ O ₃	W-B method	0.531 ~ 1.174	-0.075 ~ 0.094	0.936	Not included organic material

Shaded: Not cleared criteria to validate characteristics of testing methods which will be listed in Testing Methods for Fertilizers.

Fig. 2-2 Comparison of value of W-B₂O₃ extraction method using test method and ICP-OES

(Colored solution and not colored one)

Heavy line :Regression line

Dotted lines:Upper and lower of limit 95 % prediction interval

Thin Line:y=x

Table 6-2 The 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line in between ICP-OES and Absorptiometry (Colored solution and not colored one)

Component	Extractive method	95 % confidence interval		Correlation coefficient (<i>r</i>)	Remarks
		Inclination (<i>b</i>)	Intercept (<i>a</i>)		
W-B ₂ O ₃	W-B method	0.791 ~ 1.097	-0.067 ~ 0.024	0.950	Colored solution
W-B ₂ O ₃	W-B method	0.949 ~ 1.060	-0.029 ~ 0.007	1.000	Not colored solution

Shaded: Not cleared criteria to validate characteristics of testing methods which will be listed in Testing Methods for Fertilizers.

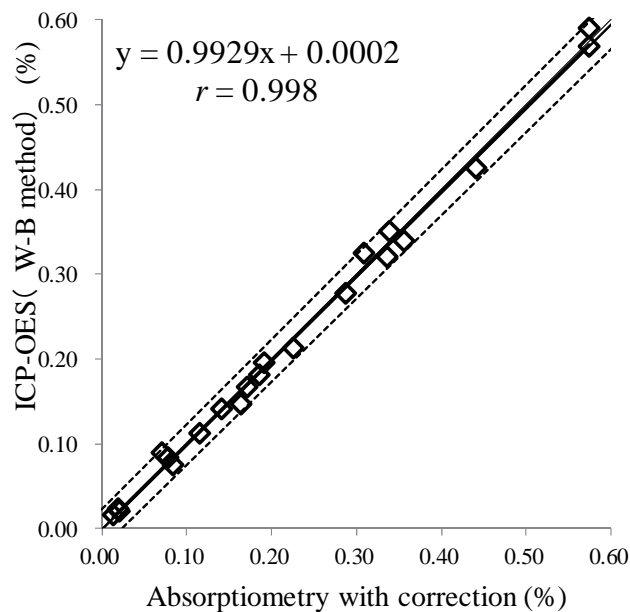


Fig. 3 Comparison of value of W-B₂O₃ extraction method using ICP-OES and Absorptiometry (After correction for absorbance of colored solution)

Heavy line : Regression line

Dotted lines : Upper and lower of limit 95 % prediction interval

Thin Line : $y=x$

Table 7 The 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line in between ICP-OES and Absorptiometry with correction (W-B₂O₃)

Component	Extractive method	95 % confidence interval		Correlation coefficient (r)	Remarks
		Inclination (b)	Intercept (a)		
W-B ₂ O ₃	W-B method	0.961 ~ 1.025	-0.009 ~ 0.009	0.998	After correction

Table 8 Test result using samples of 3 different concentration for evaluating trueness

Component	Sample	Improved method		Conventional method ^{a)}		F-test		t-test	
		Mean ^{b)}	s ^{d)}	Mean ^{b)}	s ^{d)}	Variance ratio	Critical value ^{e)}	t-value	Critical value ^{f)}
		(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}	(%) ^{c)}			t-value	value ^{f)}
W-K ₂ O ^{g)}	By-product potassium fertilizer	41.76	0.29	41.22	0.71	5.94	9.28	1.38	2.45
	Potassium sulfate	51.54	0.68	51.05	0.77	1.31	9.28	0.96	2.45
	Potassium chloride	60.88	0.66	60.46	0.46	2.07	9.28	1.06	2.45
W-MnO	Manganese mixture fertilizer	2.60	0.03	2.62	0.03	1.55	9.28	0.91	2.45
	Micronutrient mixture 1	20.51	0.18	20.45	0.17	1.08	9.28	0.49	2.45
	Manganese sulfate fertilizer	40.80	1.49	40.50	0.60	6.15	9.28	0.37	2.45
W-B ₂ O ₃	Micronutrient mixture 1	1.97	0.02	1.97	0.01	1.65	9.28	0.42	2.45
	Micronutrient mixture 2	12.53	0.09	12.52	0.03	8.99	9.28	0.22	2.45
	Borate fertilizer	56.77	0.42	56.45	0.54	1.65	9.28	0.93	2.45

a) W-K₂O and W-MnO: Flame atomic absorption spectrometry, W-B₂O₃: Azomethine-H method

b) Mean value ($n = 4$)

c) Mass fraction

d) Standard deviation

e) $F(3,3;0.05)$

f) $t(6;0.05)$

g) Extraction procedure for potassium salt fertilizer

3) 添加回収試験による真度の評価

ICP-OES法の真度を確認するため、各成分5~7段階の濃度になるよう調製した試料14点について3点併行分析した。平均回収率は97.7%~103%、併行相対標準偏差(RSD_r)は0.29%~3.20%であり、すべて肥料等試験法²⁾における各濃度レベルの回収率の許容範囲を満たした(Table 9)。

Table 9 Result of recovery test

Component	No. of sample ^{a)}	Content ^{b)}	Mean ^{b)c)}	Recovery	RSD _r ^{d)}	Criteria of the trueness ^{e)}
W-P ₂ O ₅	1	52.15	52.07	100	1.56	98~102
	5	18.25	18.79	103	1.97	97~103
	6	5.48	5.50	100	2.17	96~104
	7	1.64	1.67	103	2.06	96~104
	12	9.13	9.25	101	0.81	96~104
W-K ₂ O	1	34.61	34.62	100	0.37	98~102
	1 ^{e)}	34.61	35.04	101	0.70	98~102
	5	12.11	12.05	99.5	1.43	97~103
	6	3.63	3.64	100	1.77	96~104
	7	1.09	1.10	102	2.94	96~104
	12	6.06	6.17	102	0.29	96~104
	13 ^{e)}	63.18	63.82	101	0.46	98~102
14 ^{e)}	54.05	53.18	98.4	0.62	98~102	
W-MgO	2	18.79	18.75	99.8	0.29	97~103
	5	9.40	9.18	97.7	1.33	96~104
	6	2.82	2.89	102	0.74	96~104
	7	0.846	0.852	101	0.59	94~106
	12	4.70	4.84	103	1.28	96~104
W-MnO	3	41.97	42.38	101	1.18	98~102
	8	8.39	8.13	98.9	0.37	96~104
	9	1.68	1.65	98.0	1.02	96~104
	10	0.336	0.326	96.9	1.42	94~106
	11	0.0907	0.0914	101	2.63	92~108
	12	0.839	0.826	98.5	0.59	94~106
W-B ₂ O ₃	4	56.30	56.63	101	2.04	98~102
	8	1.69	8.23	97.4	0.90	96~104
	9	0.338	1.68	99.1	3.12	96~104
	10	0.0912	0.340	100	2.63	94~106
	11	0.845	0.0901	98.8	2.31	92~108
	12	0.839	0.859	101	3.20	94~106

a) Number of prepared samples

b) Mass fraction (%)

c) Mean value of the parallel test ($n = 3$)

d) Repeatability relative standard deviation

e) Criteria of trueness (recovery) shown in Testing Methods for Fertilizers

4) 併行精度及び中間精度の評価

本法の併行精度及び中間精度を確認するために、化成肥料、配合肥料、家庭園芸用複合肥料、混合微量元素肥料、硫酸加里及び重炭酸加里について各成分 2 濃度 2 点併行で 5 日間の反復試験を行った結果を

Table 10 に、それらを基に一元配置分散分析を行って得られた統計解析結果を Table 11 に、それぞれ示した。いずれの相対標準偏差も肥料等試験法²⁾に示されている併行精度(併行相対標準偏差)及び中間精度(中間相対標準偏差)の目安の 2.0 倍以内であったことから、本法は十分な精度を有していることが確認された。

Table 10 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation

Component	Sample	Test day				
		1	2	3	4	5
W-P ₂ O ₅	Mixed fertilizer 1	1.62	1.60	1.52	1.64	1.48
		1.59	1.50	1.63	1.69	1.53
	Home garden-use mixed fertilizer	28.9	29.4	28.8	28.6	28.6
		27.9	28.5	29.1	29.4	29.4
W-K ₂ O	Mixed fertilizer 1	7.00	7.23	7.09	6.96	7.28
		7.26	7.37	6.73	7.28	7.34
	Home garden-use mixed fertilizer	20.9	20.8	20.2	20.1	20.7
		19.9	20.3	20.6	20.8	20.8
	Potassium bicarbonate ^{a)}	44.7	44.4	46.1	44.6	45.0
		44.5	44.6	46.3	45.1	45.0
Potassium sulfate ^{a)}	49.3	50.3	53.2	49.4	50.1	
	49.9	50.9	52.7	50.2	49.8	
W-MgO	Mixed fertilizer 2	1.04	0.967	0.996	0.977	0.984
		0.990	1.00	0.946	0.975	0.982
	Micronutrient mixture	8.15	8.11	7.99	8.08	8.23
		7.81	8.16	7.65	8.03	7.72
W-MnO	Mixed fertilizer 1	0.0689	0.0625	0.0659	0.0625	0.0693
		0.0687	0.0567	0.0660	0.0608	0.0676
	Home garden-use mixed fertilizer	0.239	0.218	0.234	0.243	0.245
		0.246	0.235	0.239	0.249	0.233
W-B ₂ O ₃	Mixed fertilizer 3	0.0424	0.0491	0.0417	0.0461	0.0445
		0.0461	0.0475	0.0434	0.0498	0.0459
	Compound fertilizer 1	0.386	0.346	0.376	0.350	0.369
		0.389	0.358	0.354	0.357	0.370

a) Extraction procedure for potassium salt fertilizer

Table 11 Statistical analysis of repetition test result for evaluating precision

Component	Sample	Mean ^{a)} (%) ^{b)}	Repeatability			Intermediate precision		
			s_r ^{c)} (%) ^{b)}	RSD_r ^{d)} (%)	$CRSD_r$ ^{e)} (%)	$s_{I(T)}$ ^{f)} (%) ^{b)}	$RSD_{I(T)}$ ^{g)} (%)	$CRSD_{I(T)}$ ^{h)} (%)
W-P ₂ O ₅	Mixed fertilizer 1	1.58	0.05	3.3	2	0.07	4.5	3.5
	Home garden-use mixed fertilizer	28.9	0.5	1.9	1	0.5	1.9	2
W-K ₂ O	Mixed fertilizer 1	7.15	0.18	2.5	2	0.21	2.9	3.5
	Home garden-use mixed fertilizer	20.5	0.4	2.1	1.5	0.4	2.1	2.5
	Potassium bicarbonate ⁱ⁾	45.0	0.2	0.4	1	0.7	1.5	2
	Potassium sulfate ⁱ⁾	50.6	0.4	0.8	1	1.4	2.8	2
W-MgO	Mixed fertilizer 2	0.986	0.026	2.6	3	0.026	2.6	4.5
	Micronutrient mixture	7.99	0.22	2.8	2	0.22	2.8	3.5
W-MnO	Mixed fertilizer 1	0.0649	0.0020	3.0	4	0.0043	6.7	6.5
	Home garden-use mixed fertilizer	0.238	0.007	3.1	3	0.009	3.8	4.5
W-B ₂ O ₃	Mixed fertilizer 3	0.0456	0.0019	4.1	4	0.0028	6.1	6.5
	Compound fertilizer 1	0.365	0.008	2.3	3	0.016	4.3	4.5

a) Mean value ($n = \text{sample number of parallel test (2)} \times \text{number of test days (5)}$)

b) Mass fraction (%)

c) Repeatability standard deviation

d) Repeatability relative standard deviation

e) Criteria of repeatability (repeatability relative standard deviation) shown in Testing Methods for Fertilizers

f) Intermediate standard deviation

g) Intermediate relative standard deviation

h) Criteria of intermediate precision (intermediate relative standard deviation) shown in Testing Methods for Fertilizers

i) Extraction procedure for potassium salt fertilizer

5) 定量下限等の確認

肥料の公定規格¹¹⁾において、配合肥料中の含有すべき主成分の最小量は、W-P₂O₅、W-K₂O 及び W-MgO は 1.0 %、W-MnO 及び W-B₂O₃ は 0.005 % と定められている。また、肥料等試験法²⁾において、定量下限は流通肥料中の含有最小量の 1/5 以下であることが推奨されている。これらを踏まえたうえで定量下限の推定を行った。

Table 2 に示した自家調製肥料のうち、W-P₂O₅ 及び W-K₂O は試験品 13 (W-P₂O₅ の設計値: 質量分率 0.261 %, W-K₂O の設計値: 質量分率 0.208 %), W-MgO は試験品 14 (設計値: 質量分率 0.207 %) を用いて 7 点併行で試験を実施し定量下限の推定を行った。一方、W-MnO 及び W-B₂O₃ は目標とする定量下限が

0.001 %となり、自家配合で肥料を調製することが困難なことから、方法間比較の検討に用いた流通肥料のうち、最も分析値の低かった配合肥料を用いて7点併行試験による定量下限の推定を行った。

各成分とも、併行試験により求められた標準偏差から、定量下限は(標準偏差) $\times 10$ 、また、検出下限は(標準偏差) $\times 2 \times t(n-1, 0.05)$ を用いて算出した。結果についてはTable 12に示した。W-P₂O₅の定量下限は0.04 %程度、検出下限は0.2 %程度、W-K₂Oの定量下限は0.08 %程度、検出下限は0.03 %程度、W-MgOの定量下限は0.06 %程度、検出下限は0.02 %程度、W-MnOの定量下限は0.005 %、検出下限は0.002 %、W-B₂O₃の定量下限は0.005 %程度、検出下限は0.002 %程度と推定された。

現在市場に流通している配合肥料の最小保証成分量と、今回、推定された定量下限及び検出下限を比較したところ、W-P₂O₅、W-K₂O及びW-MgOについては最小保証成分量の1/5以下であり、本法の適用が可能であることを確認した。一方、W-MnO及びW-B₂O₃については最小保証成分量程度の定量下限を確保できた。

Table 12 Estimation of the lower limit of quantitation (LOQ)

Component	Sample	Content	Mean ^{b)}	Recovery	s_r ^{c)}	LOQ	LOD	Criteria of the trueness ^{f)}
		(%) ^{a)}	(%) ^{a)}	(%)	(%) ^{a)}	(%) ^{a)}	(%) ^{a)}	(%) ^{a)}
W-P ₂ O ₅	Preparation sample No.15	0.261	0.253	97	0.004	0.04	0.02	94 ~ 106
W-K ₂ O	Preparation sample No.15	0.173	0.179	103	0.008	0.08	0.03	94 ~ 106
W-MgO	Preparation sample No.16	0.207	0.201	97	0.006	0.06	0.02	94 ~ 106
W-MnO	Mixed fertilizer 4	-	0.0268	-	0.0005	0.005	0.002	-
W-B ₂ O ₃	Mixed fertilizer 5	-	0.0199	-	0.0005	0.005	0.002	-

a) Mass fraction (%)

b) Mean value of the parallel test ($n = 7$)

c) Repeatability standard deviation

d) Estimated lower limit of quantification ($LOQ = s_r \times 10$)

e) Estimated lower limit of detection ($LOD = s_r \times 2 \times t(n-1, 0.05)$)

f) Criteria of the trueness (recovery) shown in Testing Methods for Fertilizers

4. まとめ

ICP-OESによる固形肥料中の水溶性主成分の測定について検討したところ、次の結果を得た。

(1) 流通肥料でW-P₂O₅を保証する肥料26点、以下同様にW-K₂Oを25点、W-MgOを28点、W-MnOを14点(濃度1%未満のもの)及びW-B₂O₃を21点(濃度1%未満のもの)、それぞれ分析し、ICP-OES法3通りと肥料等試験法に記載されている従来法との定量値を相関図で比較した。W-P₂O₅、W-K₂O、W-MgO及びW-MnOは、抽出条件が従来法と同じであるICP-OES法について、同法に定める推奨基準を満たしていた。これにより、上記4成分(W-MnOについては低濃度領域に限る)について、ICP-OES法と従来法との同等性が確認できた。

(2) W-B₂O₃はどの抽出条件についても相関係数が推奨基準を満たさない結果となったが、抽出溶液に着色の見られた肥料について、従来法(アゾメチンH法)の測定において着色由来の吸光度を補正することにより、推奨基準を満たしたことから、W-B₂O₃(低濃度領域に限る)についても、ICP-OES法と従来法との同等性が確認できた。

(3) 高濃度の W-MnO または W-B₂O₃ を含む肥料について、濃度の異なる 3 肥料の 4 点併行試験を行い、従来法の結果と ICP-OES 測定の結果との間で *F* 検定による等分散性の確認及び *t* 検定による平均値の比較を行ったところ、有意差は見られず、上記 2 成分について高濃度領域でも ICP-OES 法と従来法との同等性が確認できた。また、高濃度の W-K₂O を含むカリウム塩についても、同様の比較により 2 方法の同等性が確認できた。

(4) 各成分任意の濃度に調製した肥料による添加回収試験の結果、全濃度全成分について回収率は 97 % ~ 103 % であり、肥料等試験法に示されている真度の目安を満たしていた。同様に、相対標準偏差についても、すべての目安を満たしていた。

(5) 各成分についてそれぞれ 2 種類 (W-K₂O はカリウム塩以外の肥料とカリウム塩でそれぞれ 2 種類) の試料を用意し、2 濃度 2 点併行、日を変えて 5 回 ICP-OES 法にて分析を行い得られた測定値の中間相対標準偏差及び併行相対標準偏差は、すべて肥料等試験法に示されている目安を満たしていた。

(6) ICP-OES 法における固形肥料中の水溶性主成分の測定における定量下限の推定を行った結果、W-P₂O₅ は 0.04 % 程度、W-K₂O は 0.08 % 程度、W-MgO は 0.06 % 程度、W-MnO は 0.005 % 程度及び W-B₂O₃ は 0.005 % 程度であった。

文 献

- 1) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992年版),日本肥糧検定協会,東京(1992)
- 2) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC):肥料等試験法(2019)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho_2019.pdf>
- 3) 肥料取締法施行令:昭和 25 年 6 月 20 日,政令第 198 号,最終改正平成 28 年 3 月 24 日,政令第 73 号(2016)
- 4) 農林水産省告示:肥料取締法施行令第一条の二の規定に基づき農林水産大臣の指定する有効石灰等を指定する件,昭和 59 年 3 月 16 日,農林水産省告示第 695 号,最終改正平成 11 年 5 月 13 日,農林水産省告示第 704 号(2009)
- 5) 恵智正宏,井上智江,田淵 恵,野村哲也:汚泥肥料中のカドミウム,鉛,ニッケル,クロム,銅及び亜鉛の同時測定 -ICP 発光分光分析装置の適用-,肥料研究報告, **4**, 30~35(2011)
- 6) 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**, 1~8(2015)
- 7) 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)
- 8) 青山恵介:ICP 発光分光分析法によるチタンの測定,肥料研究報告, **10**, 29~40(2017)
- 9) 松尾信吾:ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による固形肥料中の可溶性主成分の測定,肥料研究報告, **11**, 14~28(2018)
- 10) 山西正将:有機物を含む肥料中の可溶性ほう素の測定方法の改良,肥料研究報告, **12**, 10~27(2019)
- 11) 農林水産省告示:肥料取締法に基づき普通肥料の公定規格を定める等の件,昭和 61 年 2 月 22 日,農林水産省告示第 284 号,最終改正平成 30 年 9 月 5 日,農林水産省告示第 1991 号(2018)

Simultaneous Determination of Water-soluble Principal Ingredients in Fertilizer using Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)

Norio FUNAKI¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Kobe Regional Center

A single-laboratory validation study was conducted for the simultaneous determination of water-soluble principal ingredients (W-P₂O₅, W-K₂O, W-MgO, W-MnO and W-B₂O₃) in fertilizer products by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). The fertilizer was extracted with water. Hydrochloric acid was added to the extract, diluted with water, and analyzed with ICP - OES. As a result of 3 replicate analysis in 5~7 fertilizer samples prepared to contain with W-P₂O₅, W-K₂O, W-MgO, W-MnO and W-B₂O₃ at 0.0907 % ~ 63.18 % (mass fraction), 1.64 % ~ 52.15 %, 1.09 % ~ 63.18 %, 0.846 % ~ 18.79 %, 0.0907 % ~ 41.97 % and 0.0912 % ~ 56.30 %, the mean recoveries were 100 % ~ 103 %, 98.4 % ~ 102 %, 97.7 % ~ 103 %, 96.9 % ~ 101 % and 97.4 % ~ 101 %, respectively. Repeatability relative standard deviation of W-P₂O₅, W-K₂O, W-MgO, W-MnO and W-B₂O₃ (RSD_r) were 1.9 % ~ 3.3 %, 0.4 % ~ 2.5 %, 2.6 % ~ 2.8 %, 3.0 % ~ 3.1 % and 2.3 % ~ 4.1 %, respectively. Intermediate relative standard deviation of W-P₂O₅, W-K₂O, W-MgO, W-MnO and W-B₂O₃ ($RSD_{I(T)}$) were 1.9 % ~ 4.5 %, 1.5 % ~ 2.9 %, 2.6 % ~ 2.8 %, 3.8 % ~ 6.8 % and 4.3 % ~ 6.1 %, respectively. The limit of quantitative value (LOQ) of W-P₂O₅, W-K₂O, W-MgO, W-MnO and W-B₂O₃ were 0.04 %, 0.08 %, 0.06 %, 0.005 % and 0.005 %, respectively. Those results indicated that the developed method was valid for the analysis of water-soluble principal ingredients in a fertilizer.

Key words Water-soluble phosphoric acid, Water-soluble potassium, Water-soluble magnesia, Water-soluble manganese, Water-soluble boron, ICP-OES, Solid fertilizer

(Research Report of Fertilizer, **12**, 28~51, 2019)