

## 5 ICP-MSを用いた肥料中のひ素等の分析法の開発

山西正将<sup>1</sup>, 沼寄佳奈子<sup>1</sup>, 白井裕治<sup>1</sup>

**キーワード** 肥料, マイクロ波分解装置, ICP-MS

### 1. はじめに

汚泥肥料及び一部の汚泥肥料以外の肥料(以下、「従来肥料」という。)には公定規格<sup>1)</sup>において含有を許される有害成分(ひ素(As), カドミウム(Cd), 水銀(Hg), ニッケル(Ni), クロム(Cr), 鉛(Pb))の最大量(許容値)が設定されている。肥料等試験法<sup>2)</sup>に記載されている As の分析法は液状の汚泥肥料以外の肥料については試料を酸分解し原子吸光分析装置を用いて測定する方法が示されているが, 高温の酸を長時間扱う必要があり, 試験結果を得るまでに時間を要するとともに酸分解の手順に非常に注意を要する。

また, マイクロ波分解により試料を分解し, 誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)を用いて測定する方法については, 2015 年にコリジョン・リアクションセルを備えていない ICP-MS を用いての液状汚泥肥料中の As, Cd, Ni, Cr, Pb の測定法<sup>3)</sup>, 2016 年に同様の ICP-MS を用いての汚泥肥料中の Cd の測定法<sup>4)</sup>, 2018 年にコリジョン・リアクションセルを備えた ICP-MS を用いての汚泥肥料中の Cd, Ni, Cr, Pb の測定法<sup>5)</sup>の検討を行っており, 肥料等試験法における各有害成分の ICP-MS 法の対応状況は Table 1 となっている。

そこで今回, これまで検討していなかった汚泥肥料中の As の分析法についてコリジョン・リアクションセルを備えた ICP-MS を用いた測定法の検討を行い, 単一試験室による妥当性確認を行うとともに, Table 1 で未対応となっている従来肥料中の As, Cd, Ni, Cr, Pb の測定法及びコリジョン・リアクションセルを備えた ICP-MS を用いた液状汚泥肥料中の As, Cd, Ni, Cr, Pb の測定法についても同様の確認を行ったので報告する。

Table 1 Item number of measurement method using ICP-MS in the test method of fertilizer 2020 for each fertilizer

Element	Liquid sludge fertilizer	Solid sludge fertilizer	Fertilizers other than sludge fertilizer
As	5.2.c <sup>a)c)</sup>	— <sup>b) c)</sup>	— <sup>b) c)</sup>
Cd	5.3.c <sup>a)c)</sup>	5.3.d	— <sup>b) c)</sup>
Hg	— <sup>b)</sup>	— <sup>b)</sup>	— <sup>b)</sup>
Ni	5.4.c <sup>a)c)</sup>	5.4.d	— <sup>b) c)</sup>
Cr	5.5.e <sup>a)c)</sup>	5.5.f	— <sup>b) c)</sup>
Pb	5.6.c <sup>a)c)</sup>	5.6.d	— <sup>b) c)</sup>

a) No gas mode

b) Not listed

c) The part investigated this time is colored

<sup>1</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

## 2. 材料及び方法

### 1) 分析用試料

Table 2 に示した肥料生産工場等で生産され流通する肥料を収集した。液状の汚泥肥料を除く汚泥肥料については肥料等試験法<sup>2)</sup>2.3.1 に基づき、粉碎前に 40 °C で 60～70 時間乾燥した。粉碎は肥料等試験法 2.3.3 に基づき、鉍さいけい酸質肥料及び副産苦土肥料は 212 μm のふるいを通過するまで粉碎機 1 で粉碎し、その他の肥料は 500 μm のふるいを通過するまで粉碎機 2 で粉碎したものを分析用試料とした。なお、対象となる成分を高濃度含有する肥料を入手することが困難であったため、任意の濃度となるよう粉碎後の分析用試料に試薬を添加したのも併せて分析用試料とした。

Type and number of samples			
Sewage sludge fertilizer	3	Molded compound fertilizer	2
Sludge from fecal treatment plant	8	Coated mixed fertilizer	2
Industrial sludge fertilizer	1	Mixed fertilizer	4
Mixed sludge fertilizer	1	Complex fertilizer mixed with compost	1
Calcined sludge fertilizer	3	Byproduct mixed fertilizer	2
Composted sludge fertilizer	26	Fluid mixed fertilizer	4
Composted marine byproduct	1	Silicate slag fertilizer	1
Superphosphate	1	Byproduct magnesium fertilizer	1
Concentrated superphosphate	1	Micronutrient mixture	1
Processed phosphate fertilizer	2		
Mixed phosphate fertilizer	1		
Total			66

### 2) 試薬等の調製

- (1) ひ素標準液 (As 1000 mg/L)：富士フィルム和光純薬 JCSS
- (2) カドミウム標準液 (Cd 1000 mg/L)：富士フィルム和光純薬 JCSS
- (3) ニッケル標準液 (Ni 1000 mg/L)：富士フィルム和光純薬 JCSS
- (4) クロム標準液 (Cr 1000 mg/L)：富士フィルム和光純薬 JCSS
- (5) 鉛標準液 (Pb 1000 mg/L)：富士フィルム和光純薬 JCSS
- (6) 混合標準液：(1)～(5)の各標準原液を混合・希釈し、混合標準原液 (As: 200 ng/mL, Cd: 50 ng/mL, Ni: 500 ng/mL, Cr: 1000 ng/mL, Pb: 100 ng/mL) を調製した。なお、希釈時には硝酸(1+19)を用いた。
- (7) 検量線用標準液：(6)の混合標準液を希釈し、検量線用標準液 (As: 0.2 ng/mL～20 ng/mL, Cd: 0.05 ng/mL～5 ng/mL, Ni: 0.5 ng/mL～50 ng/mL, Cr: 1 ng/mL～100 ng/mL, Pb: 0.1 ng/mL～10 ng/mL) を調製した。なお、希釈時には硝酸(1+19)を用いた。
- (8) 検量線用空試験液：硝酸(1+19)を使用した。
- (9) テルル標準液 (Te 1000 mg/L)：GLサイエンス ICP 用
- (10) ロジウム標準液 (Rh 1000 mg/L)：GLサイエンス ICP 用

- (11) スカンジウム標準液(Sc 1000 mg/L): GL サイエンス ICP 用
- (12) タリウム標準液(Tl 1000 mg/L): GL サイエンス ICP 用
- (13) 混合内標準液: (9)~(12)の標準液を内標準原液として用いた. 各内標準原液を混合・希釈し, 混合内標準液(Te: 100 ng/mL, Rh: 50 ng/mL, Sc: 500 ng/mL, Tl: 50 ng/mL)を調製した. なお, 希釈時には硝酸(1+19)を用いた.
- (14) 塩化カルシウム 2 水和物: 富士フィルム和光純薬 特級
- (15) サマリウム標準液(Sm 1000 mg/L): 富士フィルム和光純薬 JCSS
- (16) ネオジム標準液(Nd 1000 mg/L): 富士フィルム和光純薬 JCSS
- (17) モリブデン標準液(Mo 1000 mg/L): 富士フィルム和光純薬 JCSS
- (18) 酢酸: 関東化学 Ultrapur
- (19) 硝酸(68 %): 多摩化学工業 TAMAPURE-AA100
- (20) 硝酸(1+19): 硝酸の体積 1 と水の体積 19 とを混合したもの.
- (21) 過酸化水素(35 %): 多摩化学工業 TAMAPURE-AA100
- (22) 水: 超純水製造装置(Direct-Q UV5, Millipore)で精製した JIS K 0557 に規定する A4 の水を用いた.

### 3) 器具及び装置

- (1) 誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)  
: Thermo Fisher Scientific iCAP RQ (四重極型質量分析計, デュアルモード二次電子増倍管検出器)
- (2) マイクロ波分解装置: Anton-Paar Multiwave 3000, マイルストーンゼネラル ETHOS-1
- (3) 遠心分離機: KUBOTA テーブルトップ遠心機 4000
- (4) ポリプロピレン製ねじ口容器: ジーエルサイエンス DigiTUBEs 100 mL 50 mL
- (5) 粉碎機 1: 川崎重工業 T-100
- (6) 粉碎機 2: Retsch ZM-200
- (7) 原子吸光分析装置: 日立ハイテクノロジー Z-2310
- (8) 誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES): 島津製作所 ICPE-9820

### 4) 分析操作

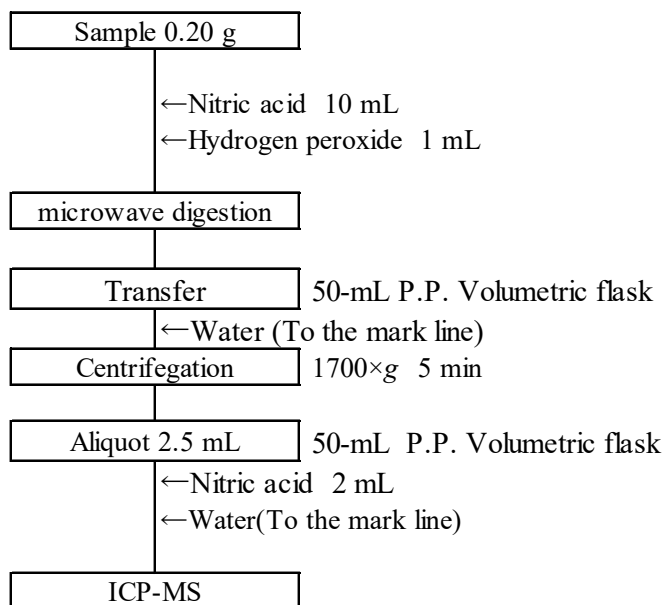
- (1) 測定溶液の調製

テフロン TFM 製の高压分解容器に分析試料 0.20 g をはかりとり, 硝酸 10 mL 及び過酸化水素 1 mL を加えた. 発泡がおさまったのち, マイクロ波分解装置を用いて Table 3 の分解プログラムによって分解した. 分解最高温度は約 200 °C~240 °C, 分解最高圧力は 6 MPa であった. 着色した沈殿物など有機物の残存が認められる場合は硝酸 2 mL, 過酸化水素 1 mL を加え再度分解操作を行った. 放冷後, 分解液をポリプロピレン製ねじ口容器(容量 50 mL)に水で洗い込み, 50 mL の標線まで水を加えて 3000 rpm/min(約 1700×g)で 5 分間遠心分離した. 上澄み液 2.5 mL をポリプロピレン製ねじ口容器(容量 50 mL)にとり, 溶液の酸濃度が検量線用標準液と同等となるように硝酸を加え, 水で 50 mL に定容した液を測定溶液とし, ICP-MS を用いて測定した. 測定する成分濃度が検量線濃度範囲を超える場合には, 硝酸(1+19)を用いて適宜希釈した(Scheme 1). なお, 液状の汚泥肥料については, テフロン TFM 製の高压分解容器に分析試料 20.0 g をはかりとり, 硝酸 2.5 mL 及び過酸化水素 1 mL を加え, マイクロ波分解装置を用いて分解した. 放冷後, 分解液をポリプロピレン製ねじ口容器(容量 50 mL)に水で洗い込み, 50 mL の標線まで水を加えて 3000 rpm/min(約 1700×g)で 5 分間遠心分離した. 上澄み液 2.5 mL をポリプロピレン製ねじ口容器(容量 50 mL)にとり, 硝酸(1+19)で 50 mL に定容し

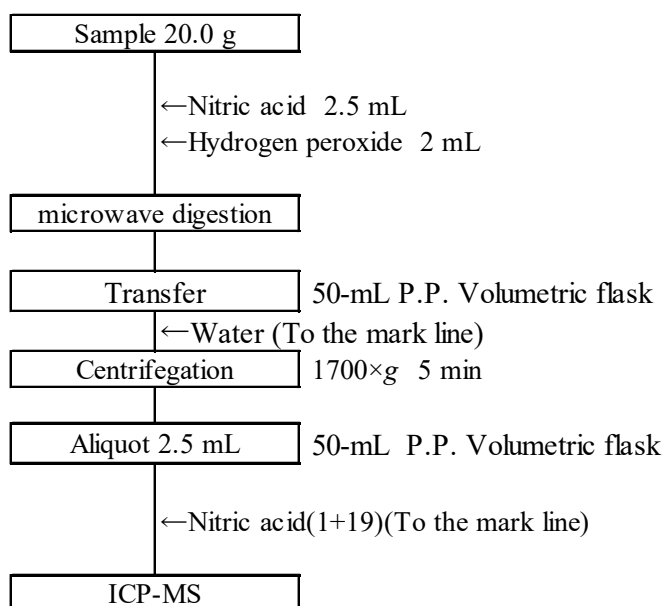
た液を測定溶液とし、ICP-MS を用いて測定した (Scheme 2) .

Table 3 Operating condition of microwave digestion equipment

	Electric power (W)	Time (min)	State
step 1	0→1400	10	Heating
step 2	1400	10	Fixed temperature
step 3	0	20	Residual heat



Scheme 1 Flow sheet for analysis of arsenic, etc. in fertilizer other than liquid sludge fertilizer using ICP-MS



Scheme 2 Flow sheet for analysis of arsenic, etc. in liquid sludge fertilizer using ICP-MS

## (2) 測定及び濃度の算出

測定溶液及び混合内標準液をそれぞれ 9:1 の割合で混合した後 ICP-MS に導入し,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{205}\text{Tl}$  を測定し, Table 4 の組み合わせで内標準補正をした. なお, 原材料としてモリブデンを含む試料については, ICP-MS により  $^{111}\text{Cd}$  を測定する際に Mo を由来とした多原子イオンである  $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$  及び  $^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$  によるスペクトル干渉が生じることが知られている<sup>6)</sup>ことから, 底質調査方法<sup>7)</sup>に記載されている補正式 (a) を使用して測定溶液の  $^{111}\text{Cd}$  の指示値を補正した.

同時に, 検量線用混合標準液を測定し, 同様に内標準補正をし, 検量線を作成して分析用試料中の As, Cd, Ni, Cr, Pb 濃度を算出した. なお, Pb については  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  のそれぞれの指示値を合算した指示値を内標準補正し, 分析試料中の Pb 濃度を算出した.

ICP-MS の測定条件は Table 5 のとおり.

$$^{111}\text{Cd} = 1.000 \times ^{111}\text{M} - 1.073(^{108}\text{M} - 0.712 \times ^{106}\text{M}) \cdots \text{(a)}$$

$^{111}\text{Cd}$ : Indicated value of  $^{111}\text{Cd}$  corrected

$^{111}\text{M}$ : Indicated value of  $^{111}\text{Cd}$  uncorrected

$^{108}\text{M}$ : Indicated value of  $^{108}\text{Cd}$

$^{106}\text{M}$ : Indicated value of  $^{106}\text{Cd}$

Table 4 Monitor ion

Target	Internal standard
$^{75}\text{As}$	$^{125}\text{Te}$
$^{111}\text{Cd}$	$^{103}\text{Rh}$
$^{60}\text{Ni}$	$^{103}\text{Rh}$
$^{52}\text{Cr}$	$^{45}\text{Sc}$
$^{206}\text{Pb}$ , $^{207}\text{Pb}$ , $^{208}\text{Pb}$	$^{205}\text{Tl}$

Table 5 Operation conditions of ICP-MS

High-frequency output	1.55 kW
Sampling depth	5.0 mm
Plasma gas (Ar)	14 L/min
Auxiliary gas (Ar)	0.8 L/min
Nebulizer gas (Ar)	1.05 L/min
Collision gas (He)	4.5 L/min
Oxide ion production rate (CeO/Ce)	Less than 1%
Collision mode	He-KED

## 3. 結果及び考察

## 1) 測定条件の検討

(1) スペクトル干渉の確認

①  $^{75}\text{As}$  測定時の  $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$  及び  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  によるスペクトル干渉

ICP-MS により Ca や Cl を含有する試料中の  $^{75}\text{As}$  を測定する際には, 多原子イオンである  $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$  及び

$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ によるスペクトル干渉が生じるが、多原子イオンによるスペクトル干渉はコリジョンガスを使用することにより低減できることが知られている<sup>6)</sup>。そこで、Table 6 の条件により試料当たり 5 % (質量分率) ~ 20 % (質量分率) 相当濃度の  $\text{CaCl}_2$  溶液及び As 0.2 ng/mL の標準液を測定し、得られた  $^{75}\text{As}$  の指示値を比較し、 $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$  及び  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  によるスペクトル干渉の影響を調査した。

その結果は Table 6 のとおりであり、 $\text{CaCl}_2$  溶液の結果は As 0.2 ng/mL 標準液と比較していずれも 1/10 以下であった。試料中に換算した場合には 0.05 mg/kg 以下であり、3. 7) で確認した定量下限の 1/20 以下であったため、コリジョンガスとして He を使用し KED モードにて測定することにより、多原子イオンである  $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$  及び  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  によるスペクトル干渉は測定に影響を及ぼさない程度まで低減できることを確認した。

Table 6 Spectral interference to As by  $\text{CaCl}_2$ 

Concentration of $\text{CaCl}_2$ (%) <sup>a)</sup>	Indicated value of $^{75}\text{As}$	
	$\text{CaCl}_2$ solution	As 0.2 ng/mL
5	26 <sup>b)</sup>	403 <sup>b)</sup>
10	20 <sup>b)</sup>	
20	28 <sup>b)</sup>	

a) Mass fraction

b) Mean value( $n=3$ )

#### ② $^{75}\text{As}$ 測定時の $^{150}\text{Sm}$ 及び $^{150}\text{Nd}$ によるスペクトル干渉

ICP-MS により  $^{75}\text{As}$  を測定する際には、2 価イオンである  $^{150}\text{Sm}$  及び  $^{150}\text{Nd}$  によるスペクトル干渉が生じるが、2 価イオンによるスペクトル干渉は多原子イオンと違いコリジョンガスを使用することにより影響を除去できない<sup>6)</sup>。そこで、収集した試料 66 点についてマイクロ波分解装置を用いて分解し、ICP-OES を用いて Sm 及び Nd を測定し、ICP-MS 測定溶液中の Sm 及び Nd 濃度を算出した (Table 7) ところ、最大濃度は Sm 1.2 ng/mL 程度、Nd 0.07 ng/mL 程度であった。そこで、Sm 2 ng/mL、Nd 0.1 ng/mL の溶液及び As 0.2 ng/mL を調製し、ICP-MS を用いて測定し  $^{75}\text{As}$  の指示値を確認した。結果は Table 7 のとおりであり、Sm 溶液の結果は As 0.2 ng/mL 標準液と比較して  $^{75}\text{As}$  の指示値が 1/3 程度であり、Nd は 1/30 程度であった。試料中に換算した場合には Sm 2 ng/mL 溶液は As として 0.3 mg/kg 程度であり、定量下限以下であることから、Sm 及び Nd によるスペクトル干渉は基準値相当濃度を測定する際には影響のない程度であると考えられた。

Table 7 Spectral interference to As by Sm and Nd

Element	Spiked level (ng/mL)	Indicated value of $^{75}\text{As}$	Indicated value of $^{75}\text{As}$ in As 0.2 ng/mL
Sm	2	222 <sup>a)</sup>	634 <sup>a)</sup>
Nd	0.1	23 <sup>a)</sup>	

a) Mean value( $n=3$ )

#### ③ $^{111}\text{Cd}$ 測定時の $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ 及び $^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ によるスペクトル干渉

現在流通する肥料の一部には効果発現促進材として Mo 化合物が使用されているが、ICP-MS により  $^{111}\text{Cd}$

を測定するには試料中の Mo を由来とした多原子イオンである  $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$  及び  $^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$  によるスペクトル干渉が生じることが知られている<sup>6)</sup>。それらのスペクトル干渉を He-コリジョンによりどの程度低減できるかを調べるため、Mo を原材料として使用していない分析用試料に Mo を一定量添加した試料と無添加の試料を用いて He-コリジョンガスを使用した ICP-MS による分析値を比較した。なお、Mo 添加濃度は流通する肥料における一般的な Mo 化合物の使用量を考慮し決定した。

分析結果について *t* 検定を行った結果、Mo 無添加と Mo 添加の測定結果において両側有意水準 5 % で有意差が認められた (Table 8)。

一方、底質調査方法<sup>7)</sup>には  $^{111}\text{Cd}$  測定時の Mo によるスペクトル干渉について、2. 4) (2) 補正式(a)により指示値を補正する方法が記載されていることから、Mo を一定量添加した試料について、測定した  $^{111}\text{Cd}$  の指示値を補正し算出した分析値と指示値の補正をしていない無添加試料の分析値について *t* 検定を行った結果、分析値の間に両側有意水準 5 % で有意差は認められず、補正式(a)を使用することにより Mo によるスペクトル干渉の影響は測定に影響を与えない程度に補正できることが確認された。

よって、以降の検討では分析用試料中に原材料として Mo を含む場合には、補正式(a)により  $^{111}\text{Cd}$  の指示値を補正することとした。

Table8 Comparison of Cd analysis values of Mo-added sample and non-added sample before and after correction

Sample	Spiked level of Mo (%) <sup>a)</sup>	correction	Analytical value of Cd (mg/kg)	<i>F</i> test		<i>t</i> test	
				Variance ratio	Critical value	t-value	Critical value
Compound fertilizer	Not added	Uncorrected	4.82	1.45	9.28	12.51	2.45
	0.1	Uncorrected	5.21				
	Not added	Uncorrected	4.82	1.10	9.28	0.42	2.45
	0.1	Corrected	4.84				

a) Mass fraction

b) Mean value( $n=4$ )

## (2) 炭素によるマトリックス干渉の確認

ICP-MS により  $^{75}\text{As}$  を測定する際、測定溶液中に炭素が存在した場合に As の指示値が増感するため、飼料研究報告<sup>8)</sup>では測定溶液中に酢酸を一定量添加することにより増感を補正する方法が報告されている。そこで酢酸の添加量を検討するため、As 4 ng/mL 標準液に段階的に酢酸を添加し As の指示値の増感の程度を確認するとともに、内標準元素によりどの程度補正できるかを確認した。内標準元素は肥料等試験法<sup>2)</sup>及び藤森による報告<sup>9)</sup>を参考として  $^{103}\text{Rh}$  及び  $^{125}\text{Te}$  を使用した。

結果は Figure 1 のとおり、Rh を内標準元素とした場合、酢酸を一定量添加し増感を補正するためには As の指示値の変化量の比較的小さい範囲である 10 % (体積分率) ~ 20 % (体積分率) 程度添加する必要があると考えられた。一方、 $^{125}\text{Te}$  により内標準補正を行った場合、酢酸を測定溶液中に 1 % (C として約 0.4 %) 添加しても無添加と比較して As の指示値の割合は 104 % であり、増感を大幅に低減できることを確認した。

固形肥料においては試料採取量が 0.20 g であり、その後の希釈率を考慮した場合、試料が 100 % 炭素の場合でも測定溶液中では炭素として最大 0.04 % 程度にまで希釈される。また、前処理操作によりほとんどの炭素

が分解され、増感はさらに小さくなると考えられることから、酢酸添加は実施せず、 $^{125}\text{Te}$  を内標準として使用することとした。

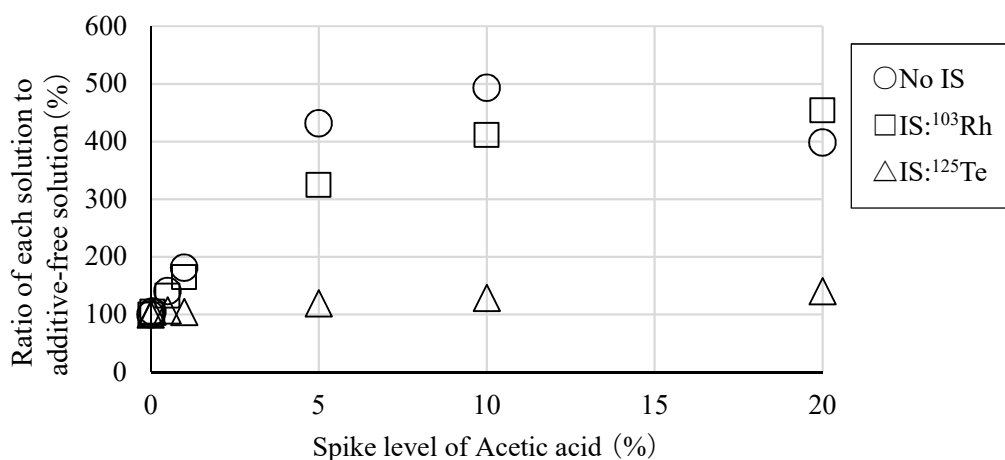


Figure 1 Effect of correction of each internal standard element when acetic acid is added

## 2) 検量線の直線性

2. 2)に従って調製した標準液を ICP-MS で測定し  $^{75}\text{As}/^{125}\text{Te}$  の検量線を作成したところ、Figure 2 のとおり、0.2 ng/mL~20 ng/mL の範囲で決定係数 ( $r^2$ ) が 0.999 以上であり、切片の 95%信頼区間に原点が含まれていた。

なお、Cd, Ni, Cr, Pb については坂井田らの報告<sup>5)</sup>にて直線性が報告されている。

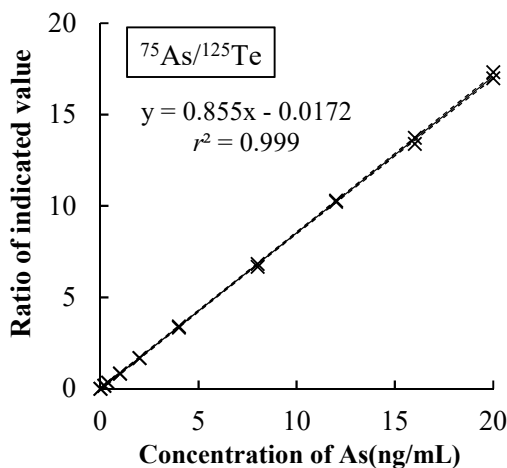


Figure 2 Calibration curve of As

Thick line: Regression line, Dotted line: 95 % prediction interval

## 3) 真度の評価

真度を評価するため、(1)認証標準物質を用いた評価、(2)今回検討したマイクロ波分解により試料液調製し ICP-MS により測定を行う分析法(以下「本法」)と肥料等試験法<sup>2)</sup>の原子吸光法(以下「AAS 法」)の分析値の比較による評価及び(3)添加回収による評価を行った。なお、使用可能であった試料に合わせて複数の手法を用



いて評価した.

(1) 認証標準物質を用いた真度の評価

真度を評価するため、肥料認証標準物質 FAMIC-C-18-2 及び FAMIC-B-14 を用いて、本法により 3 点併行分析を実施した. 結果は Table 9 に示すとおりであり、いずれも平均値は認証値に対する警戒限界の範囲内であり、肥料等試験法<sup>2)</sup>に示されている真度評価の推奨範囲内であった.

Table 9 The estimation of trueness using certified reference materials

Element	Certified reference material	Mean <sup>a)</sup> (mg/kg)	Certified value (mg/kg)	Warning limit for the certified value (mg/kg)		
As	FAMIC-B-14	3.0	2.87	2.45	~	3.28
	FAMIC-C-18-2	13.7	12.9	10.3	~	15.5
Cd	FAMIC-B-14	4.5	4.23	3.70	~	4.76
Ni		40	37.9	32.0	~	43.7

a) Mean value ( $n=3$ )

(2) 既存法との比較による真度の評価

本法と AAS 法について、As は試料 58 点、Cd は試料 30 点、Ni は試料 33 点、Cr は試料 29 点、Pb は試料 14 点を用いて分析値の比較をした. 回帰直線の相関係数、回帰直線の傾き並びに切片の 95 %信頼区間を算出し、相関図及び 95 %予測区間とともに Figure 3 に示した. 比較した結果、回帰直線の相関係数は 0.99 以上であり回帰直線の傾きの 95 %信頼区間に 1 が含まれ、切片の 95 %信頼区間に 0 が含まれており肥料等試験法<sup>2)</sup>に示されている真度評価の推奨範囲を満たしていた.

一方、一部の無機肥料において本法による Cr の分析値が Table 10 に示すとおり AAS 法による分析値に対して低値となった. 肥料等試験法では AAS による Cr 分析法については前処理方法が無機肥料については硝酸-硫酸-過塩素酸による湿式分解であるが、有機入り肥料については灰化後に塩酸-硝酸による湿式分解であり、2 つの前処理法は用いる酸の種類が異なる. そのことから試料の組成によっては本法の分解方法では分解不足となり分析値に差が出たと考えられた.

今回の検討では As 分析法を主眼に置いているため、本法の適用範囲から無機肥料中の Cr を除外することとし、試料 29 点から無機肥料 16 点を除外した試料 13 点を用いて AAS による分析値と本法による分析値の比較を行い、回帰直線の相関係数、回帰直線の傾き並びに切片の 95 %信頼区間を算出し、相関図及び 95 %予測区間とともに Figure 4 に示した. その結果、回帰直線の相関係数は 0.99 以上であり回帰直線の傾きの 95 %信頼区間に 1 が含まれ、切片の 95 %信頼区間に 0 が含まれており肥料等試験法に示されている真度評価の推奨範囲を満たしていた.

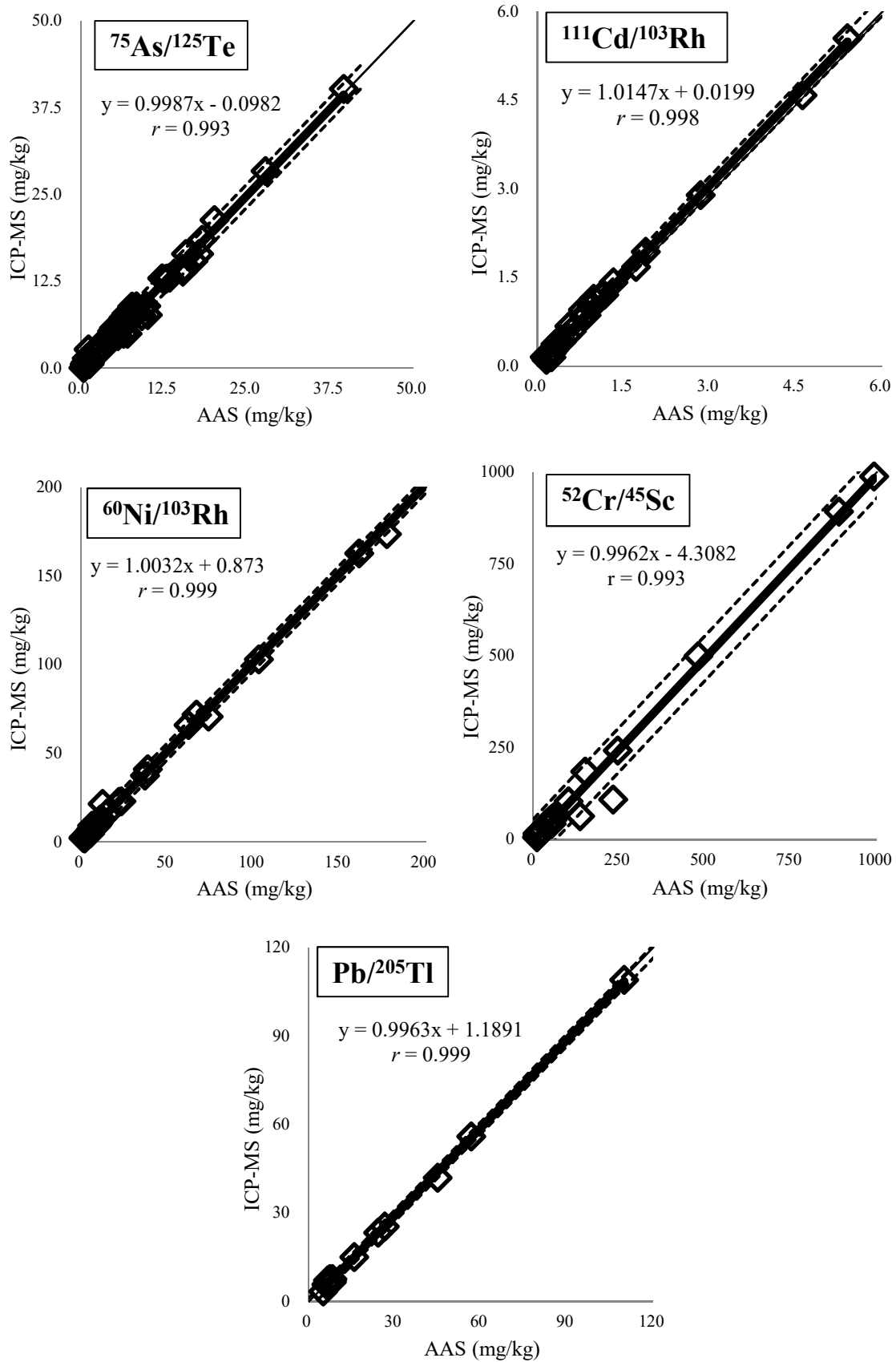
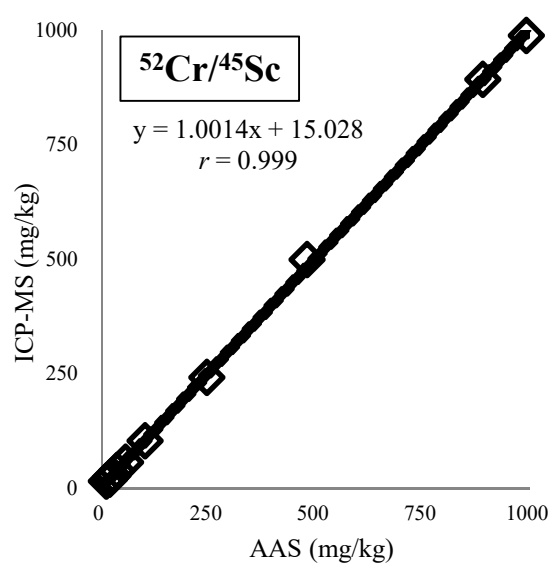


Figure 3 Comparison of the measurements in between two methods  
 Thick line: Regression line, Dotted line: 95 % prediction interval, Thin line : $y=x$

Table 10 Comparison of measured values by ICP-MS method and AAS method

Sample	Cr (mg/kg) <sup>a)</sup>		ICP-MS/AAS (%)
	ICP-MS	AAS	
Processed phosphate fertilizer 1	63	136	47
Processed phosphate fertilizer 2	109	232	47

a) Mean value ( $n=3$ )Figure 4 Comparison of the chromium measurements in between two methods  
Thick line: Regression line, Dotted line: 95 % prediction interval, Thin line:  $y=x$ 

## (3) 添加回収による真度の評価

真度を評価するため、混合堆肥複合肥料又は液状汚泥肥料を用いて、異なる3濃度で添加回収を実施した。結果は Table 11 及び Table 12 に示したとおりであり、いずれの回収率も肥料等試験法<sup>2)</sup>に示されている真度評価の推奨範囲内であった。なお、液状汚泥肥料は乾物相当量濃度で添加した。

Table 11 Recovery test (Complex fertilizer mixed with compost)

Element	Spiked level (mg/kg)	Recovery <sup>a)</sup> (%)	RSD <sub>r</sub> (%) <sup>b)</sup>	Criteria of the trueness (%) <sup>b)</sup>		
As	50	106.4	0.7	90	~	110
	10	102.2	1.4	90	~	110
	1	107.3	0.5	85	~	115
Cd	5	105.5	1.7	85	~	115
	1	106.7	0.5	85	~	115
	0.1	99.5	1.0	85	~	115
Ni	300	103.6	0.2	92	~	108
	60	104.4	2.0	90	~	110
	6	101.6	2.0	85	~	115
Cr	500	98.4	0.4	92	~	108
	100	95.2	1.6	92	~	108
	10	93.9	1.6	90	~	110
Pb	100	99.1	0.6	92	~	108
	20	101.3	2.1	90	~	110
	2	101.5	3.3	85	~	115

a) Mean value ( $n=3$ )

b) Criteria of the trueness shown in Testing Method of Fertilizers

Table 12 Recovery test (Liquid sludge fertilizer)

Element	Spiked level (mg/kg)	Recovery <sup>a)</sup> (%)	RSD <sub>r</sub> (%) <sup>b)</sup>	Criteria of the trueness (%) <sup>b)</sup>		
As	50	105.7	0.5	90	~	110
	25	104.0	0.4	90	~	110
	5	112.4	2.7	85	~	115
Cd	5	100.4	0.6	85	~	115
	2.5	98.9	2.2	85	~	115
	0.5	110.6	0.4	85	~	115
Ni	300	106.2	0.5	92	~	108
	150	102.5	1.5	92	~	108
	30	109.1	1.2	90	~	110
Cr	500	98.9	0.5	92	~	108
	250	98.8	1.3	92	~	108
	50	103.1	1.1	90	~	110
Pb	100	97.9	0.4	92	~	108
	50	96.5	0.6	90	~	110
	10	96.5	0.7	90	~	110

a) Mean value ( $n=3$ )

b) Criteria of the trueness shown in Testing Method of 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推定するため、汚泥発酵肥料または化成肥料を用い、該当有害成分無添加試料及び公定規格の許容値付近の濃度となるよう添加した試料をそれぞれ2点併行で日を変えて5回分析を行い、その結果をTable 13に示した。分析結果を基に推定された併行精度及び中間精度をTable 14に示した。その結果、いずれも肥料等試験法<sup>2)</sup>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)の許容範囲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 13 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation (mg/kg)

Test day	As				Cd			
	Composted sludge fertilizer		Compound fertilizer		Compound fertilizer			
	Non spiked sample		Spiked samples		Non spiked sample		Spiked samples	
1	3.52	3.59	52.7	52.1	0.50	0.53	5.53	5.61
2	2.94	3.18	53.1	52.0	0.57	0.69	5.40	5.64
3	3.19	3.32	53.4	53.2	0.61	0.54	5.84	5.53
4	3.21	3.31	53.2	51.7	0.55	0.54	5.45	5.44
5	3.23	3.30	51.6	52.3	0.54	0.62	5.72	5.70

Test day	Ni				Cr			
	Compound fertilizer				Compound fertilizer			
	Non spiked sample		Spiked samples		Non spiked sample		Spiked samples	
1	13.3	12.8	331	325	55.8	50.6	551	543
2	14.0	12.9	338	333	59.3	58.6	560	552
3	13.0	13.3	337	346	60.6	58.2	550	549
4	13.0	13.7	334	335	58.4	60.1	564	564
5	14.3	13.7	338	339	58.6	59.4	561	566

Test day	Pb			
	Compound fertilizer			
	Non spiked sample		Spiked samples	
1	3.47	3.34	104	106
2	3.71	4.26	104	103
3	3.69	3.50	105	104
4	3.76	3.94	102	100
5	3.68	3.75	105	104

Table 14 Statistical analysis result of repeatability test

Element	Sample	Mean <sup>a)</sup> (mg/kg)	Repeatability precision			Intermediate precision		
			$s_r$ <sup>b)</sup> (mg/kg)	$RSD_r$ <sup>c)</sup> (%)	$CRSD_r$ <sup>d)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>e)</sup> (mg/kg)	$RSD_{I(T)}$ <sup>f)</sup> (%)	$CRSD_{I(T)}$ <sup>g)</sup> (%)
As	Composted sludge fertilizer	3.28	0.10	3.0	8.0	0.2	5.8	13.0
	Compound fertilizer	52.5	0.7	1.3	6.0	0.7	1.3	9.0
Cd	Compound fertilizer	0.57	0.05	9.1	11.0	0.06	9.9	18.0
		5.58	0.13	2.2	8.0	0.1	2.6	13.0
Ni	Compound fertilizer	13.4	0.5	3.6	6.0	0.5	3.8	9.0
		336	4	1.1	4.0	6	1.7	6.5
Cr	Compound fertilizer	58.0	1.9	3.3	6.0	3	5.2	9.0
		556	4	0.7	4.0	8	1.5	6.5
Pb	Compound fertilizer	3.71	0.12	3.0	8.0	0.2	5.0	13.0
		104	1	1.1	4.0	1	1.4	6.5

a) Total average(test-days(5)×parallel analysis(2))

b) Repeatability standard deviation

c) Repeatability relative standard deviation

d) Criteria of Repeatability precision(Repeatability relative standard deviation)

e) Intermediate standard deviation

f) Intermediate relative standard deviation

g) Criteria of Intermediate precision(Intermediate relative standard deviation)

## 5) 定量下限及び検出下限の推定

本法に従って As 等を低濃度含有する化成肥料及び液状汚泥肥料(含水率 99%)を用いて 7 点併行試験を実施し、定量下限は「(標準偏差)×10」式、検出下限は「(標準偏差)×2× $t(n-1,0.05)$ 」式を用いて算出した。結果は Table 15 のとおりであり、本法の定量下限は液状汚泥肥料については、現物当たりの濃度で As は 0.009 mg/kg 程度、Cd は 0.001 mg/kg 程度、Ni は 0.03 mg/kg 程度、Cr は 0.04 mg/kg 程度、Pb は 0.01 mg/kg 程度、それ以外の肥料については、As は 1 mg/kg 程度、Cd は 0.2 mg/kg 程度、Ni は 3 mg/kg 程度、Cr は 4 mg/kg 程度、Pb は 1 mg/kg 程度と推定され、検出下限は液状汚泥肥料については、現物当たりの濃度で As は 0.003mg/kg 程度、Cd は 0.0006 mg/kg 程度、Ni は 0.01 mg/kg 程度、Cr は 0.01 mg/kg 程度、Pb は 0.004 mg/kg 程度、それ以外の肥料については、As は 0.4 mg/kg 程度、Cd は 0.07 mg/kg 程度、Ni は 1 mg/kg 程度、Cr は 2 mg/kg 程度、Pb は 0.4 mg/kg 程度と推定された。推定された定量下限は化成肥料、固形汚泥肥料及び液状汚泥肥料(含水率 99.8%未満)の公定規格における許容値の 1/5 以下であった<sup>1)</sup>。

Table 15 Calculated *LOQ* and *LOD* values

Element	Sample	Mean <sup>a)</sup> (mg/kg)	Standard deviation (mg/kg)	<i>LOQ</i> <sup>b)</sup> (mg/kg)	<i>LOD</i> <sup>c)</sup> (mg/kg)
As	Compound fertilizer	2	0.1	1	0.4
	Liquid sludge fertilizer	0.02	0.001	0.009	0.003
Cd	Compound fertilizer	0.3	0.02	0.2	0.07
	Liquid sludge fertilizer	0.005	0.0001	0.001	0.0006
Ni	Compound fertilizer	6	0.3	3	1
	Liquid sludge fertilizer	0.09	0.003	0.03	0.01
Cr	Compound fertilizer	13	0.4	4	2
	Liquid sludge fertilizer	0.12	0.004	0.04	0.01
Pb	Compound fertilizer	5	0.1	1	0.4
	Liquid sludge fertilizer	0.03	0.001	0.01	0.004

a) Mean value ( $n=7$ )

b) Standard deviation $\times 10$

c) Standard deviation $\times 2 \times t(n-1, 0.05)$

#### 4. まとめ

ICP-MSを用いた汚泥肥料中のAs及び従来肥料中のAs, Cd, Ni, Cr, Pbの分析法について単一試験室による妥当性を確認したところ、次の結果を得た。

1) スペクトル干渉及びマトリックス干渉の影響を確認したところ、Asについては<sup>125</sup>Teを内標準とし、He コリジョンガスにより測定すること、CdについてはMoを原料として使用した試料について補正式を用いることで、それらを測定に影響のない程度まで低減できることを確認した。

2) Asの検量線を作成したところ、As 0.2 ng/mL～20 ng/mLの範囲で決定係数( $r^2$ )が0.999以上であり、切片の95%信頼区間に原点が含まれていることを確認した。

3) 真度評価のため、肥料認証標準物質の分析、AAS法の分析値との比較及び添加回収を行った結果、一部の無機肥料中のCr分析値において抽出時に用いる酸の違いが原因と考えられる分析値の差が従来法と本法の間で確認されたため、無機肥料中のCrを検討の対象外とした。

その他の試料については、いずれも肥料等試験法に示されている真度の目標を満たしていた。

4) 併行精度及び中間精度の評価を行った結果、併行相対標準偏差は0.7%～9.1%、中間相対標準偏差は1.3%～9.9%であり、肥料等試験法に示されている精度の目安の範囲内であった。

5) 各元素について、定量下限の推定を行った結果、液状汚泥肥料については、現物当たりの濃度でAsは0.01 mg/kg程度、Cdは0.002 mg/kg程度、Niは0.03 mg/kg程度、Crは0.04 mg/kg程度、Pbは0.01 mg/kg程度、それ以外の肥料については、Asは1 mg/kg程度、Cdは0.2 mg/kg程度、Niは3 mg/kg程度、Crは4 mg/kg程度、Pbは1 mg/kg程度と考えられた。これらは公定規格における許容値の1/5以下であることを確認した。

以上のことから、本法は肥料中のAs, Cd, Ni, Cr, Pbを測定するために、十分な性能を有していることが確認された。

## 文 献

- 1) 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, 最終改正令和 3 年 6 月 14 日, 農林水産省告示第 1010 号 (2021)
- 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 (2020)  
< [http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho\\_2020.pdf](http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2020.pdf) >
- 3) 八木寿治: ICP 質量分析計 (ICP-MS) 及び還元気化原子吸光光度計 (CV-AAS) による液状汚泥肥料中の重金属等の測定, 肥料研究報告, **8**, 26-37 (2015)
- 4) 八木寿治, 佐久間健太, 橋本良美: ICP-MS による汚泥肥料中の重金属の測定, 肥料研究報告, **9**, 21~31 (2016)
- 5) 坂井田里子, 大島舞弓, 青山恵介, 白井裕治: ICP-MS 法による肥料中の有害成分の測定, 肥料研究報告, **12**, 21-31 (2019)
- 6) (公社) 日本分析化学会: 分析化学実技シリーズ 機器分析編 誘導結合プラズマ質量分析, 共立出版, 75-83, 68-71 (2015)
- 7) 環境省: 底質調査方法 < <https://www.env.go.jp/water/teishitsu-chousa/index.html> >
- 8) 野村 昌代, 伊藤 紗織, 田端 麻里: 飼料及び愛玩動物用飼料中の砒素, カドミウム, 鉛及び水銀の迅速・多元素同時定量法の開発, 飼料研究報告, **45**, 67-83 (2020)
- 9) 藤森英治: ICP-MS を用いる土壤中ヒ素及びセレンの定量分析 - 陽イオン交換分離による希土類元素の二価イオン干渉の除去, 分析化学, **67**(7), 423-429 (2018)



## Development of Determination Method of Arsenic, etc. in Fertilizers by ICP-MS

YAMANISHI Masayuki<sup>1</sup>, NUMAZAKI Kanako<sup>1</sup>, SHIRAI Yuji<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fertilizer Inspection Department

We examined the measurement conditions of the ICP-MS, validated the ICP-MS measurement method in a single laboratory for Determination Method of Arsenic, etc. in Fertilizer, and obtained the following results. In order to determine the measurement condition, we investigated spectral interference and matrix interference using CaCl<sub>2</sub>, Mo, Sm, Nd and acetic acid. The standard element of <sup>75</sup>As was determined <sup>125</sup>Te. The validity of the method for measuring As, etc. by ICP-MS was determined based on the results obtained. In the range of As 0.2 ng/mL to 20 ng/mL, the coefficient of determination ( $r^2$ ) of the As calibration curve was 0.999 or higher. We evaluated trueness using analysis values of certified reference materials, estimated intermediate precision and repeatability by duplicate test per 5 tests on different days using two analytical samples of different concentration. As a result, they were within the criteria of trueness, repeatability and intermediate precision of the Testing Methods for Fertilizers. As the result of calculating *LOQ* based on 7 replicate measurements of naturally contained samples, these were 1 mg/kg for As, 0.2 mg/kg for Cd, 3 mg/kg for Ni, 4 mg/kg for Cr, 1 mg/kg for Pb. Each was no more than 1/5 of the permissible concentration. Each was no more than 1/5 of the permissible concentration.

*Key words* Fertilizer, Microwave decomposition, ICP-MS

(Research Report of Fertilizer, 14, 53-69, 2021)