

## 2 ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による固形肥料中のく溶性主成分の測定

松尾信吾<sup>1</sup>

**キーワード** ICP 発光分光分析法, く溶性主成分, 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, 容量法等(以下, 「従来法<sup>1, 2)</sup>」という.)の異なる測定方法が肥料分析法<sup>1)</sup>及び肥料等試験法<sup>2)</sup>に用いられてきた. 近年, 分析の簡便化及び迅速化など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<sup>3)</sup>で成分全量, 有効成分, 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<sup>4)</sup>で可溶性成分, く溶性成分及び水溶性成分で示されている. 可溶性主成分及びく溶性主成分はその溶解性が同告示で規定されていることから, 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(以下, 「FAMIC」という.)では肥料性状(固形, 液状)及び抽出方法別に ICP-OES を用いた同時分析法の順次検討することとした. 既に, ICP-OES 法による液状肥料中の水溶性主成分及び効果発現促進材を測定について青山が検討し単一試験室の妥当性確認を報告<sup>5, 6)</sup>しており, 肥料等試験法に収載されている.

今回は, く溶性主成分(以下, く溶性りん酸は「C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>」, く溶性加里は「C-K<sub>2</sub>O」, く溶性苦土は「C-MgO」, く溶性マンガンは「C-MnO」, く溶性ほう素は「C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>」という.)を従来法と同様にくえん酸溶液で抽出し, その抽出液について(ICP-OES)を用いた一斉分析法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, く溶性成分の含まれるもの 13 種類合計 40 点(加工りん酸肥料, 化成肥料, 家庭園芸用複合肥料, 鉍さいけい酸質肥料, 混合堆肥複合肥料, 混合りん酸肥料, 成形複合肥料, 配合肥料, 副産複合肥料, 副産りん酸肥料, 有機化成肥料, 熔成りん肥及び指定配合肥料)を用いた. 試料については, 目開き 500  $\mu\text{m}$  のスクリーンを通過するまで粉砕した(鉍さいけい酸質肥料及び熔成りん肥については, 振動ミルで粉砕した後, 212  $\mu\text{m}$  のふるいを通過した)ものを試験に用いた.

##### (2) 調製試料

添加回収試験用の試料の調製にあたっては Table 1 に示した試薬を原料として用いた. 各成分を含有する原料として, C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> はリン酸水素二ナトリウム, C-K<sub>2</sub>O は塩化カリウム, C-MgO は酢酸マグネシウム四水和物, MnO は酢酸マンガン(II)四水和物, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は四ほう酸ナトリウム十水和物を混合した. さらに各成分が任意の濃度になるように, 硫酸アンモニウム及びスクロースを配合することで調製を行った. これら原料のうち, 酢酸マグネ

<sup>1</sup> 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 (現)肥飼料安全検査部

シウム四水和物及び酢酸マンガ(II)四水和物は JIS 規格に規定されている試薬がないことから、試薬純度 99.0 %以上で製造業者が特級グレードの規格を保証するものを用い、その他の原料は JIS 規格に規定されている試薬特級を使用した。これらの原料は振動ミルにて粉碎し、目開き 500  $\mu\text{m}$  のふるいを全通したものを用い、任意の濃度になるようポリエチレン袋に入れてよく混合した。また、調製した試料についてはポリエチレン袋内に密封し、分析に供するまでデシケータ内で保管した。

なお、各材料の配合割合及び C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, C-K<sub>2</sub>O, C-MgO, C-MnO 及び C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の各成分の質量分率は Table 2 に示した配合設計のとおりである。

Table 1 Properties of material (% (mass fraction))

	C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>a)</sup>	C-K <sub>2</sub> O <sup>a)</sup>	C-MgO <sup>a)</sup>	C-MnO <sup>a)</sup>	C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a)</sup>
A Disodium hydrogen phosphate (Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	49.99				
B Potassium chloride (KCl)		63.18			
C Magnesium acetate tetrahydrate ((CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Mg·4H <sub>2</sub> O)			18.81		
D Manganese(II) acetate tetrahydrate ((CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Mn·4H <sub>2</sub> O)				28.94	
E Sodium tetraborate decahydrate (Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O)					36.51
F Ammonium sulfate	-	-	-	-	-
G Sucrose	-	-	-	-	-

a) Theoretical value

Table 2 The preparation of analytical samples (% (mass fraction))

No. of samples <sup>a)</sup>	The mixing ratio of the materials <sup>b)</sup>							Citrate soluble component <sup>c)</sup>				
	A	B	C	D	E	F	G	C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C-K <sub>2</sub> O	C-MgO	C-MnO	C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	100.00							49.99				
2		100.00							63.18			
3			100.0							18.81		
4				100.0							28.94	
5					100.00							36.51
6	29.03	22.58	48.39					14.51	14.27	9.10		
7	15.28	11.88	25.47			23.68	23.68	7.64	7.51	4.79		
8	3.42	2.66	5.69			44.12	44.12	1.71	1.68	1.07		
9				55.56	44.44						16.08	16.23
10				18.52	14.81	33.33	33.33				5.36	5.41
11				6.17	4.94	44.44	44.44				1.79	1.80
12				2.06	1.65	48.15	48.15				0.595	0.601
13	0.521					49.74	49.74	0.260				
14		0.521				49.74	49.74		0.329			
15			1.23			49.38	49.38			0.232		

a) Number of analytical samples

b) These are materials which are shown in table 1

c) Citrate soluble component (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, MgO, MnO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

## 2) 試薬等の調製

- (1) りん標準液 (P 10 mg/mL) : りん標準液 (P: 10 mg/mL) (SIGMA-ALDRICH; TraceCERT)
- (2) カリウム標準液 (K 1 mg/mL) : カリウム標準液 (K: 1000 µg/mL) (和光純薬工業; JCSS)
- (3) マグネシウム標準液 (Mg 1 mg/mL) : マグネシウム標準液 (Mg: 1000 µg/mL) (和光純薬工業; JCSS)
- (4) マンガン標準液 (Mn 1 mg/mL) : マンガン標準液 (Mn: 1000 µg/mL) (和光純薬工業; JCSS)
- (5) ほう素標準液 (B 1 mg/mL) : ほう素標準液 (B: 1000 µg/mL) (和光純薬工業; JCSS)
- (6) 混合標準液: (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 A-10)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 に規定する試薬(和光純薬工業;精密分析用)を使用した。
- (9) くえん酸溶液: 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 とした。
- (10) りん酸水素二ナトリウム: JIS K 9020 に規定する試薬(和光純薬工業製;試薬特級)を使用した。
- (11) 塩化カリウム: JIS K 8121 に規定する試薬(和光純薬工業製;試薬特級)を使用した。
- (12) 酢酸マグネシウム四水和物: 和光純薬工業製, 試薬純度 99.0 %以上の試薬を使用した。
- (13) 酢酸マンガン(II)四水和物: 和光純薬工業製, 試薬純度 99.0 %以上の試薬を使用した。
- (14) 四ほう酸ナトリウム十水和物: JIS K 8866 に規定する試薬(和光純薬工業製;試薬特級)を使用した。
- (15) 硫酸アンモニウム: JIS K 8960 に規定する試薬(和光純薬工業製;試薬特級)を使用した。
- (16) スクロース: JIS K 8383 に規定する同等の品質の試薬(和光純薬工業;試薬特級)を使用した。

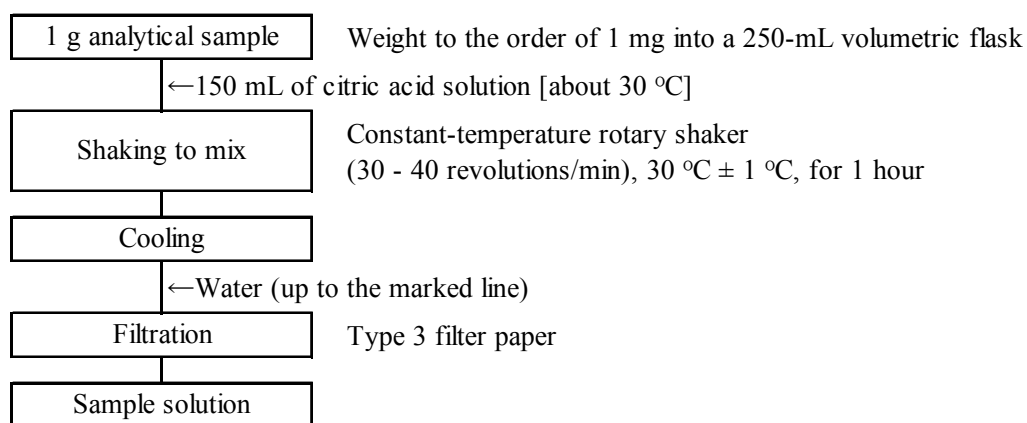
## 3) 装置及び器具

- (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) 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機
- (3) 超純水製造装置: Milli-Q Element A-10 Elix UV5
- (4) 全量フラスコ
- (5) 全量ピペット
- (6) ろ紙 3 種

## 4) 分析方法

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、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 時間振り混ぜた。速やかに冷却後、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た。試料溶液を ICP-OES に導入し、Table 3 の測定波長<sup>5, 6)</sup>で発光強度を測定した。また、混合標準液を同様に測定して得られた検量線より、試料中のく溶性主成分の含有量を算出した。なお、ICP-OES の分析フローシートを Scheme 1 及び Scheme 2 に示した。

また、方法間比較による真度の評価には、同一のろ液(Scheme 1)から一定量を採取し、それぞれ Scheme 3.1 ~ Scheme 3.4 に示した従来法により分析を行った。



Scheme 1 The flow sheet of extraction procedure using constant-temperature rotary shaker

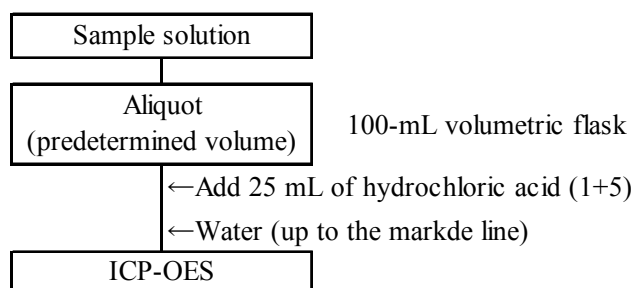
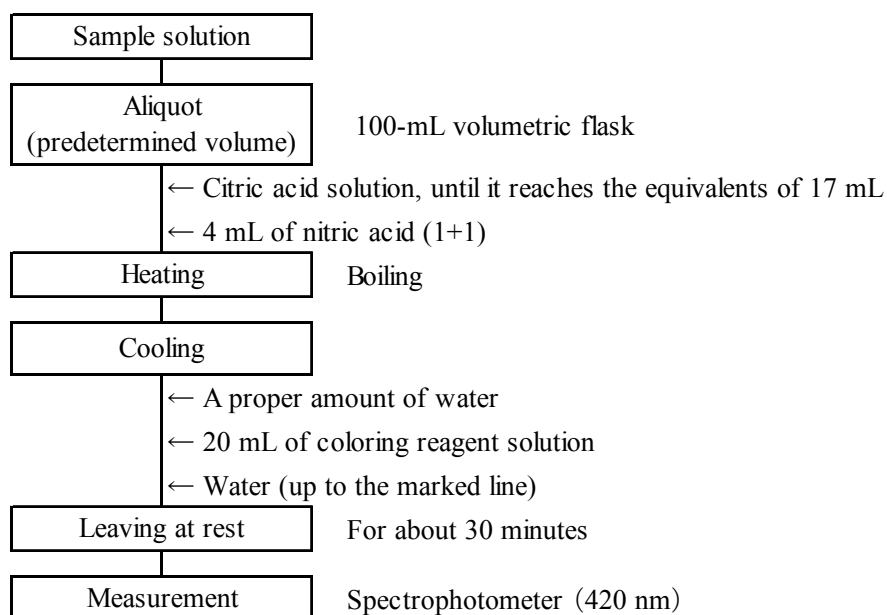
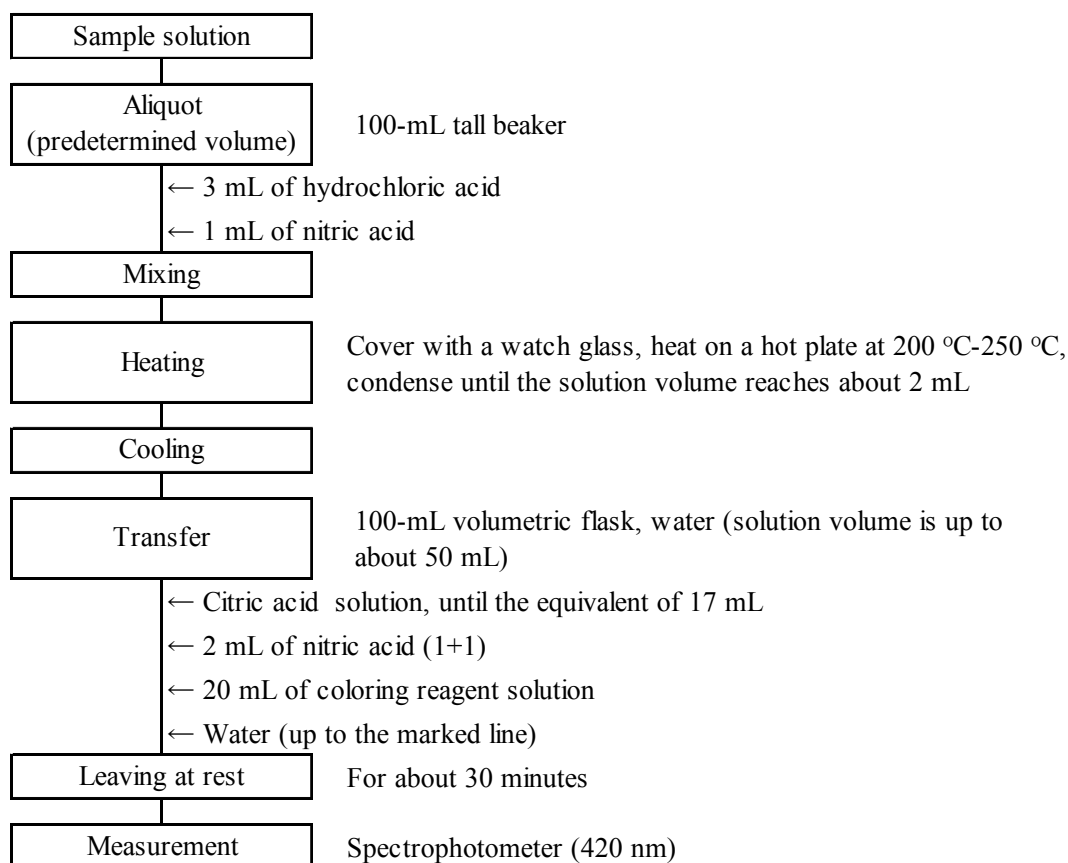
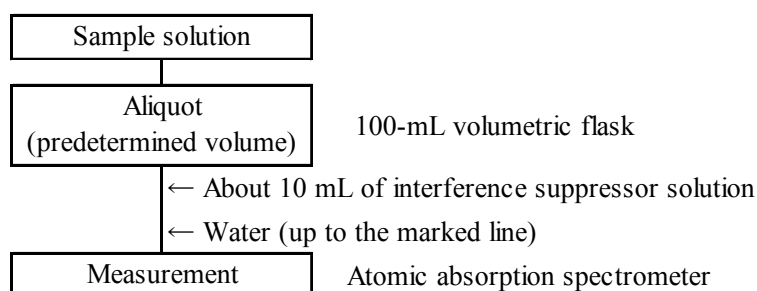
Scheme 2 Flow sheet of measurement procedure using ICP-OES for C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, C-K<sub>2</sub>O, C-MgO, C-MnO and C-B<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in solid fertilizer

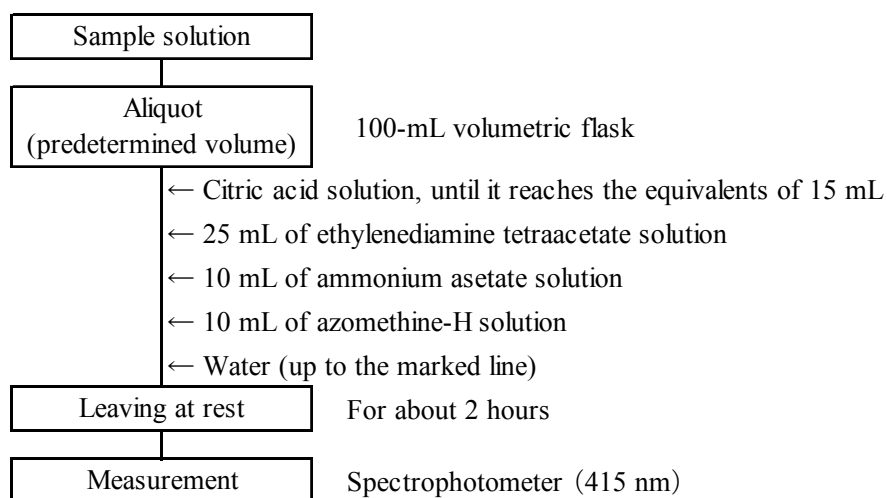
Table 3 Analysis wavelength

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

Scheme 3-1 The flow sheet of measurement procedure using spectrophotometer for C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Scheme 3-2 The flow sheet of measurement procedure using spectrophotometer for C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in fertilizer containing phosphite



Scheme 3-3 The flow sheet of measurement procedure using atomic absorption spectrometer for C-K<sub>2</sub>O, C-MgO and C-MnO



Scheme 3-4 The flow sheet of measurement procedure using spectrophotometer for C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 3. 結果及び考察

#### 1) 方法間比較による真度の評価

##### (1) 従来法と本法の比較

従来法と本法の分析値の比較を行った。従来法の分析法として、C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> はバナドモリブデン酸アンモニウム吸光度法で 33 点、C-K<sub>2</sub>O はフレイム原子吸光法で 17 点、C-MgO はフレイム原子吸光法で 26 点、C-MnO はフレイム原子吸光法で 16 点、C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はアゾメチン H 法で 14 点の分析を行った。

各成分の従来法及び本法の分析値における回帰直線及び 95 % 予測区間の相関図を Fig. 1 に示した。また、95 % 信頼区間の傾き ( $b$ )、切片 ( $a$ ) 及び回帰直線の相関係数 ( $r$ ) を Table 4 に示した。肥料等試験法の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 以上を推奨しており、C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、C-K<sub>2</sub>O、C-MgO 及び C-MnO は、これらすべての基準を満たしていた。一方、C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は傾き ( $b$ ) 及び相関係数 ( $r$ ) は基準を満たしていたが、切片 ( $a$ ) に原点 (0) が含まれておらず推奨基準を満たさない結果となった。

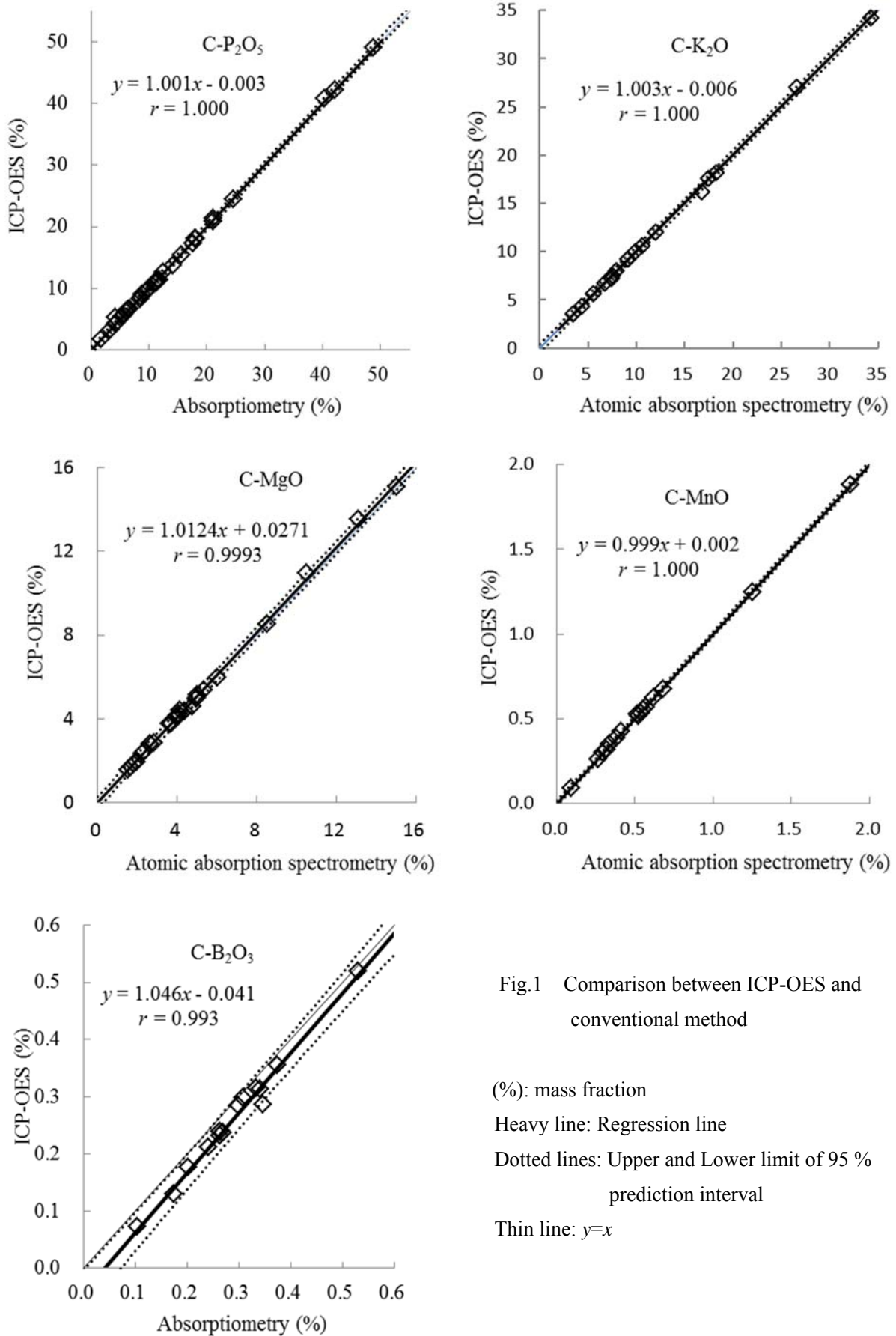


Fig.1 Comparison between ICP-OES and conventional method

(%): mass fraction

Heavy line: Regression line

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

Thin line:  $y=x$

Table 4 The 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line in between ICP-OES and conventional method

	95 % confidence interval					correlation coefficient ( <i>r</i> )
	inclination ( <i>b</i> )		intercept ( <i>a</i> )			
C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.992	～ 1.01	-0.155	～ 0.150	1.000	
C-K <sub>2</sub> O	0.990	～ 1.02	-0.192	～ 0.181	0.999	
C-MgO	0.997	～ 1.03	-0.064	～ 0.119	0.999	
C-MnO	0.990	～ 1.01	-0.005	～ 0.008	0.999	
C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.967	～ 1.12	-0.064	～ -0.016	0.992	

(2) C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分析値の比較について

前項に示したとおり、アゾメチンH法と本法の比較では、肥料等試験法の推奨している相関の基準を満たさない結果となった。しかし、現在、肥料等試験法に記載されているC-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のアゾメチンH法は、ろ過後のくえん酸抽出液が着色していた場合、C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法のように活性炭による脱色で分光光度計の吸光度を補正する方法等が規定されておらず、C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の分析値が高値となることも考えられる(参考として化成肥料3点の抽出液をFig.2に示した。).

そこで、Table 5に示した方法を行った。すなわち、従来のアゾメチンH法で得られた吸光度を、発色試薬のアゾメチンHを加えないで測定した際の吸光度で補正し、そこから得られた分析値と本法の分析値の比較を行った(補正した吸光度=アゾメチンH法の吸光度-(アゾメチンHを添加しなかった場合の吸光度-(エチレンジアミン四酢酸及び酢酸アンモニウムの混合液の吸光度))。その結果、傾き(*b*)0.956~1.04、切片(*a*)-0.019~0.005、回帰直線の相関係数(*r*)は0.997となり、肥料等試験法の妥当性確認の推奨基準を満たす結果となった。なお、回帰直線と95%予測区間による相関図をFig.3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に示した。

今回、着色の原因を確認するため、実際の検討に用いた流通肥料5種14点についてその原料を確認したところ、有機物が含まれていると、ろ過後のくえん酸抽出液が着色している傾向が見られた。また、前項と本項の結果から、従来のアゾメチンH法は、くえん酸抽出液が着色していた場合、何らかの方法で分析値の補正を行うか、アゾメチンH法の前処理について新たな方法を開発する必要があると示唆された。





Fig.2 Citrate solution extract of chemical fertilizer

Table 5 Correction of absorptiometry (conventional method) for C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>a)</sup>

Element	Method for finding absorbance			
	Conventional method <sup>b)</sup>	Correction value <sup>c)</sup>	Reagent mixture <sup>d)</sup>	Standard solution <sup>e)</sup>
Sample solution	○	○	-	-
Standard solution of B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	○
Citrate solution (Equivalent to 15 mL)	○	○	○	○
EDTA	○	○	○	○
Ammonium acetate Solution	○	○	○	○
Azomethin H	○	-	-	○
Distilled water (filled up)	○	○	○	○

a) Correction absorbance of conventional method = b - (c - d). Obtain the result from the corrected absorbance.

b) Azomethin-H method

c) Measurement value without addition of azomethine H

d) Measurement value without addition of sample solution and azomethine H

e) Including B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> equivalent to 0-1 mg. Zero point correction is Including B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> equivalent to 0 mg.

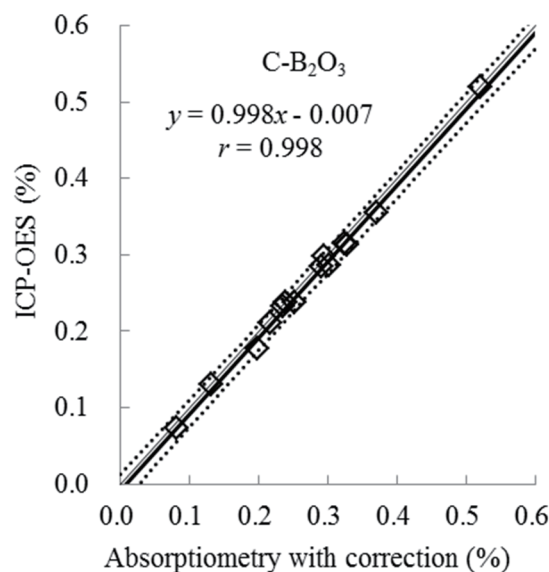


Fig.3 Comparison between ICP-OES and Correction methods  
of conventional method with correction  
%: mass fraction

Table 6 The 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line between ICP-OES and conventional method or correction method of conventional method

C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	The 95 % confidence interval				Correlation coefficient ( <i>r</i> )
	Inclination ( <i>b</i> )		Intercept ( <i>a</i> )		
Conventional method	0.967	~ 1.12	-0.064	~ -0.016	0.992
Correction method of conventional method	0.956	~ 1.04	-0.019	0.005	0.997

## 2) 調製試料による真度の評価

本法の真度を確認するため、Table 2 の試験品 1～試験品 15 について 3 点併行で分析を行った。C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は 0.260 %～49.99 % の設計で回収率は 96.3 %～101 %，C-K<sub>2</sub>O は 0.329 %～63.18 % の設計で回収率は 98.0 %～100 %，C-MgO は 0.232 %～18.81 % の設計で回収率は 94.9 %～103 %，C-MnO は 0.595 %～28.94 % の設計で回収率 98.5 %～106 %，C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 0.601 %～36.51 % の設計で回収率 97.0 %～102 % であった。結果として全ての成分、全ての設計濃度において、肥料等試験法が示している真度(回収率)の目標を満たしていた。

なお、各成分の設計値、測定値の平均値、回収率及び相対標準偏差は Table 7 に示した。

1) (2) で吸光度を補正したアゾメチン H 法と本法の比較では相関の改善が確認された。また、本項の調製試料を用いた添加回収試験の結果では、平均値、回収率及び相対標準偏差に問題がなかったことから、本法は C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分析にも適用が可能であると判断した。

Table 7 Result of recovery test

Element	No. of sample <sup>a)</sup>	Citrate soluble component <sup>b)c)</sup>	Mean value <sup>b)d)</sup>	Mean recovery	RSD <sub>r</sub> <sup>e)</sup>	Criteria of the trueness <sup>f)</sup>
C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1	49.99	50.40	101	1.35	98~102
	6	14.51	14.36	98.9	0.97	97~103
	7	7.64	7.42	97.2	1.49	96~104
	8	1.71	1.69	98.7	1.13	96~104
	13	0.260	0.251	96.3	0.51	94~106
C-K <sub>2</sub> O	2	63.18	63.02	99.8	1.22	98~102
	6	14.27	14.09	98.7	1.49	97~103
	7	7.51	7.42	98.8	0.94	96~104
	8	1.68	1.65	98.0	0.90	96~104
	14	0.329	0.330	100	2.81	94~106
C-MgO	3	18.81	18.80	99.9	2.50	97~103
	6	9.10	8.93	98.2	1.02	97~103
	7	4.79	4.60	96.1	1.03	96~104
	8	1.07	1.10	103	5.14	96~104
	15	0.232	0.220	94.9	1.17	94~106
C-MnO	4	28.94	28.49	98.5	0.28	98~102
	9	16.08	16.26	101	2.22	97~103
	10	5.36	5.57	104	0.23	96~104
	11	1.79	1.78	99.5	2.15	96~104
	12	0.595	0.628	106	2.27	94~106
C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	36.51	37.52	102	0.85	98~102
	9	16.23	16.27	100	1.34	97~103
	10	5.41	5.50	102	3.35	96~104
	11	1.80	1.81	101	3.02	96~104
	12	0.601	0.583	97.0	2.82	94~106

a) Number of analytical samples

b) Mass fraction

c) Citrate soluble component

d) Mean Value ( $n=3$ )

e) Repeatability relative standard deviation

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

### 3) 併行精度及び中間精度の評価

併行精度及び中間精度を確認するため、化成肥料及び配合肥料について、各成分 2 点併行で日にちを変えて 7 日間本法による試験を実施した。得られた結果は Table 8 に示した。さらに、この結果から一元配置分散分析を行って得られた併行精度及び中間精度を Table 9 に示した。

化成肥料の C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、C-K<sub>2</sub>O、C-MgO、C-MnO 及び C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の平均値は質量分率 20.90 %、16.17 %、1.66 %、0.54 % 及び 0.38 %、併行相対標準偏差は 0.6 %、0.8 %、1.6 %、2.3 % 及び 1.9 %、中間相対標準偏差は 0.9 %、1.0 %、1.8 %、3.1 % 及び 3.1 % であった。また、配合肥料の C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、C-K<sub>2</sub>O、C-MgO、C-MnO 及び C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の平均値は質量分率 6.44 %、4.42 %、8.41 %、0.09 % 及び 0.08 %、併行相対標準偏差は 0.9 %、1.0 %、1.1 %、1.9 % 及び 4.2 %、中間相対標準偏差は 1.0 %、1.6 %、1.1 %、2.4 % 及び 7.5% であった。いずれの結果も肥料等試験法に示されている併行精度及び中間精度の目安又は許容値の範囲以内であった。

Table 8 Repeatability test results on different (%(mass fraction))

Sample	Element	Test days						
		1	2	3	4	5	6	7
Chemical fertilizer	C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20.76	20.80	21.08	20.95	20.84	20.81	21.18
		20.88	20.79	21.18	20.52	20.88	20.93	21.04
	C-K <sub>2</sub> O	16.13	16.27	16.28	16.03	16.09	16.08	16.21
		16.38	16.04	16.32	15.83	16.35	16.08	16.25
	C-MgO	1.66	1.67	1.65	1.69	1.66	1.69	1.68
		1.68	1.64	1.68	1.67	1.57	1.66	1.68
	C-MnO	0.550	0.523	0.576	0.556	0.536	0.561	0.535
		0.535	0.538	0.555	0.556	0.513	0.535	0.539
	C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.373	0.382	0.370	0.384	0.377	0.384	0.358
		0.374	0.402	0.380	0.383	0.363	0.378	0.361
Compound fertilizer	C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.51	6.51	6.41	6.39	6.37	6.41	6.44
		6.36	6.54	6.44	6.51	6.35	6.46	6.47
	C-K <sub>2</sub> O	4.37	4.49	4.34	4.41	4.37	4.37	4.47
		4.32	4.50	4.44	4.43	4.45	4.42	4.49
	C-MgO	8.48	8.65	8.36	8.52	8.42	8.37	8.32
		8.35	8.36	8.34	8.51	8.34	8.31	8.39
	C-MnO	0.0883	0.0884	0.0907	0.0932	0.0895	0.0883	0.0884
		0.0849	0.0916	0.0921	0.0897	0.0881	0.0883	0.0878
	C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0808	0.0800	0.0665	0.0737	0.0734	0.0745	0.0802
		0.0719	0.0827	0.0696	0.0733	0.0712	0.0757	0.0863

Table 9 Repeatability and intermediate precision

Sample	Element	Total mean <sup>a)</sup> (%) <sup>b)</sup>	Repeatability			Intermediate precision		
			$s_r$ <sup>c)</sup> (%) <sup>b)</sup>	$RSD_r$ <sup>d)</sup> (%)	$CRSD_r$ <sup>e)</sup> (%)	$s_{I(T)}$ <sup>f)</sup> (%) <sup>b)</sup>	$RSD_{I(T)}$ <sup>g)</sup> (%)	$CRSD_{I(T)}$ <sup>h)</sup> (%)
Chemical fertilizer	C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20.90	0.13	0.6	1.5	0.18	0.9	2.5
	C-K <sub>2</sub> O	16.17	0.13	0.8	1.5	0.15	1.0	2.5
	C-MgO	1.66	0.03	1.6	2	0.03	1.8	3.5
	C-MnO	0.54	0.01	2.3	3	0.02	3.1	4.5
	C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.38	0.007	1.9	3	0.01	3.1	4.5
Compound fertilizer	C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.44	0.06	0.9	2	0.06	1.0	3.5
	C-K <sub>2</sub> O	4.42	0.04	1.0	2	0.04	1.6	3.5
	C-MgO	8.41	0.09	1.1	2	0.10	1.1	3.5
	C-MnO	0.09	0.002	1.9	4	0.002	2.4	6.5
	C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	0.003	4.2	4	0.006	7.5	6.5

a)  $n=14$  (2 repetition $\times$ 7 days)

b) Mass fraction

c) Repeatability standard deviation

d) Repeatability relative standard deviation

e) Criteria of repeatability relative standard deviation

f) Intermediate standard deviation

g) Intermediate relative standard deviation

h) Criteria of intermediate relative standard deviation

#### 4) 定量下限等の確認

肥料の公定規格において、配合肥料中の含有すべき主成分の最小量は、く溶性りん酸、く溶性加里及びく溶性苦土は 1.0 %、く溶性マンガン及びく溶性ほう素は 0.005 %と定められてる。また、肥料等試験法において、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 に示した調製試料のうち、C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は試験品 13 (設計値 質量分率 0.260 %), C-K<sub>2</sub>O は試験品 14 (設計値 質量分率 0.329 %), C-MgO は試験品 15 (設計値 質量分率 0.232 %) 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、C-MnO 及び C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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)×10、また、検出下限は(標準偏差)×2×*t*(*n*-1,0.05)を用いて算出した。その結果、C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の定量下限は 0.01 % 程度、検出下限は 0.005 % 程度、C-K<sub>2</sub>O の定量下限は 0.09 % 程度、検出下限は 0.04 % 程度、C-MgO の定量下限は 0.03 % 程度、検出下限は 0.01 % 程度、C-MnO の定量下限は 0.01 %、検出下限は 0.004 %、C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の定量下限は 0.01 % 程度、検出下限は 0.005 % 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の比較を行ったところ、C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、C-K<sub>2</sub>O 及び C-MgO については最小保証成分量の 1/5 以下であり、本法の適用が十分可能であることが確認できた。一方、C-MnO 及び C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> については最小保証成分量を定量できるほどの定量下限は確保できなかったが、質量分率での保証成分量が、C-MnO 及び C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ともに 0.01 % 以上であれば本法による定量が可能で、かつ、最小保証成分量の 0.005 % であった場合には、本法により検出が可能であると判断した。なお、結果については Table 10 に示した。

Table 10 Estimation of the lower limit of quantitation (LOQ)

Elemnt	Sample	Content (%)	Mean <sup>a)</sup> (%)	<i>s<sub>r</sub></i> <sup>b)</sup> (%)	LOQ <sup>c)</sup> (%)	LOD <sup>d)</sup> (%)
C-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Analytical sample No.13	0.260	0.251	0.001	0.01	0.005
C-K <sub>2</sub> O	Analytical sample No.14	0.329	0.330	0.009	0.09	0.04
C-MgO	Analytical sample No.15	0.232	0.220	0.003	0.03	0.01
C-MnO	Compound fertilizer	-	0.0868	0.001	0.01	0.004
C-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Compound fertilizer	-	0.0802	0.001	0.01	0.005

a) Mean value of the parallel test (*n*=7)

b) Repeatability standered deviation

c) Lower limit of quantitation (LOQ = *s<sub>r</sub>* × 10)

d) Lower limit of detection(LOQ = *s<sub>r</sub>* × 2 × *t*(*n*-1,0.05))

#### 4. まとめ

ICP-OES による固形肥料中のく溶性成分の分析法を検討したところ、次の結果が得られた。

(1) 市場に流通している固形肥料のうち、C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を保証する肥料は 33 点、同様に C-K<sub>2</sub>O は 17 点、C-MgO は 26 点、C-MnO は 16 点、C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 14 点の試料を用い、従来法と本法の比較を行った。得られた分析値の真度を確認するため、95 %信頼区間の傾き(*b*)、切片(*a*)及び回帰直線の相関係数(*r*)を求めたところ、C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、

C-K<sub>2</sub>O, C-MgO 及び C-MnO は、肥料等試験法に定める推奨基準を満たし、従来法と本法の間に強い相関が認められた。一方、C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 95 %信頼区間に原点 (0) が含まれず推奨基準を満たさない結果となった。

(2) C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分析について、肥料等試験法に記載のアズメチン H 法で得られた吸光度を、発色試薬のアズメチン H を加えないで測定した際の吸光度で補正し、その補正值から計算で得られた分析値と本法の分析値との比較を行った。その結果、傾き (*b*) 0.956~1.04, 切片 (*a*) -0.019~0.005, 回帰直線の相関係数 (*r*) は 0.997 となり、肥料等試験法に定める妥当性確認の推奨基準を満たす結果となった。

(3) 添加回収試験による真度確認のため、5 種類のく溶性成分のいずれかが含まれる試料を合計で 15 点調製し分析を行ったところ、それぞれの成分の回収率は C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が 96.3 %~101 %, C-K<sub>2</sub>O が 98.0 %~100 %, C-MgO が 94.9 %~103 %, C-MnO が 98.5 %~106 %, C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 97.0 %~102 % となり、全ての成分及び設計濃度で肥料等試験法の基準を満たす結果となった。

(4) (2) 及び (3) の結果により、本法による C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分析の真度が確認された。

(5) 併行精度及び中間精度を確認するため、化成肥料及び配合肥料について 2 点併行で日を変えて 7 回試験を実施したところ、C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の平均値は質量分率 20.90 % 及び 6.44 % で、併行相対標準偏差は 0.6 % 及び 0.9 %, 中間相対標準偏差は 0.9 % 及び 1.0 %, C-K<sub>2</sub>O の平均値は質量分率 16.17 % 及び 4.42 %, 併行相対標準偏差 0.8 % 及び 1.0 %, 中間相対標準偏差は 1.0 % 及び 1.6 %, C-MgO の平均値は質量分率 1.66 % 及び 8.41 %, 併行相対標準偏差は 1.6 % 及び 1.1 %, 中間相対標準偏差は 1.8 % 及び 1.1 %, C-MnO の平均値は質量分率 0.54 % 及び 0.09 %, 併行相対標準偏差は 2.3 % 及び 1.9 %, 中間相対標準偏差は 3.1 % 及び 2.4 %, C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の平均値は質量分率 0.38 % 及び 0.08 %, 併行相対標準偏差は 1.9 % 及び 4.2 %, 中間相対標準偏差は 3.1 % 及び 7.5 % となり、いずれも肥料等試験法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) の目安以内であった。

(6) 本法における定量下限及び検出下限は、C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は 0.01 % 及び 0.005 % 程度、C-K<sub>2</sub>O は 0.09 % 及び 0.04 % 程度、C-MgO は 0.03 % 及び 0.01 % 程度、C-MnO は 0.01 % 及び 0.004 %, C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 0.01 % 及び 0.005 % 程度と推定された。

## 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(2017)  
<[http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho\\_2017.pdf](http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho_2017.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) 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)
- 6) 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)

## Simultaneous Determination of Citrate-soluble Principal Ingredients (C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, C-K<sub>2</sub>O, C-MgO, C-MnO and C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in Fertilizer using Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)

Shingo MATSUO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Food and Agricultural Materials Inspection Center, Kobe Regional Center

(Now) Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

A single-laboratory validation study was conducted for the simultaneous determination of citrate-soluble principal ingredients (C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, C-K<sub>2</sub>O, C-MgO, C-MnO and C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in fertilizer products by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). The fertilizer was extracted with citrate solution. Hydrochloric acid was added to the extract, diluted with water, and analyzed with ICP - OES. As a result of 3 replicate analysis in 5 fertilizer samples prepared to contain with C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, C-K<sub>2</sub>O, C-MgO, C-MnO and C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 0.232 % ~ 63.18 % (mass fraction), 0.260 % ~ 49.99 %, 0.329 % ~ 63.18 %, 0.232 % ~ 18.81 %, 0.595 % ~ 28.94 % and 0.601 % ~ 36.51 %, the mean recoveries were 96.3 % ~ 101 %, 98.0 % ~ 100 %, 94.9 % ~ 103 %, 98.5 % ~ 106 % and 97.0 % ~ 102 %, respectively. Repeatability relative standard deviation of C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, C-K<sub>2</sub>O, C-MgO, C-MnO and C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*RSD<sub>r</sub>*) were 0.6 % ~ 0.9 %, 0.8 % ~ 1.0 %, 1.1 % ~ 1.6 %, 1.9 % ~ 2.3 % and 1.9 % ~ 4.2 %, respectively. Intermediate relative standard deviation of C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, C-K<sub>2</sub>O, C-MgO, C-MnO and C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*RSD<sub>I(T)</sub>*) were 0.9 % ~ 1.0 %, 1.0 % ~ 1.6 %, 1.1 % ~ 1.8 %, 2.4 % ~ 3.1 % and 3.1 % ~ 7.5 %, respectively. The limit of quantitative value (*LOQ*) of were C-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, C-K<sub>2</sub>O, C-MgO, C-MnO and C-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were 0.01 %, 0.09 %, 0.03 %, 0.01 % and 0.01 %, respectively. Those results indicated that the developed method was valid for the analysis of citrate-soluble principal ingredients in a fertilizer.

*Key words* ICP-OES, citrate-soluble principal ingredients, fertilizer

(Research Report of Fertilizer, **11**, 14~28, 2018)