

1 ICP-OES 法による肥料中の可溶性石灰及び可溶性苦土の測定法の開発

船木紀夫¹

キーワード 可溶性石灰, 可溶性苦土, ICP-OES, 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の異なる測定方法が、肥料分析法¹⁾及び肥料等試験法²⁾として用いられてきた。近年、分析の簡便化及び迅速化などの観点から誘導結合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、く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⁾、2018 年に固形肥料中のく溶性主成分の分析法⁹⁾及び 2019 年に固形肥料中の水溶性主成分の分析法¹⁰⁾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、肥料中の 0.5 mol/L 塩酸可溶性主成分のうち可溶性石灰(以下「S-CaO」という。)及び可溶性苦土(以下「S-MgO」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等について、可溶性石灰または可溶性苦土を含有する 19 種類合計 38 点(硝酸アンモニウム石灰肥料 1 点、石灰窒素 2 点、過りん酸石灰 1 点、重過りん酸石灰 1 点、熔成りん肥 1 点、混合りん酸肥料 3 点、けい酸加里肥料 1 点、甲殻類質肥料粉末 1 点、化成肥料 10 点、混合堆肥複合肥料 1 点、家庭園芸用肥料 1 点、炭酸カルシウム肥料 1 点、鉍さいけい酸質肥料 6 点、軽量気泡コンクリート粉末肥料 1 点、水酸化苦土肥料 1 点、加工苦土肥料 1 点、硫酸苦土肥料 1 点、副産苦土肥料 3 点及び指定複合肥料 1 点)を用いた。試料については、目開き 500 μm のふるいを通すまで(熔成りん肥及び鉍さいけい酸質肥料については 212 μm) 粉砕したものを使用した。

(2) 調製肥料

主に添加回収試験用及び定量下限推定用として、Table 1 に示した試薬(すべて、JIS 規格に規定されている試薬特級)から、S-CaO 及び S-MgO の各成分が Table 2 に示した任意の濃度になるように調製した。試料番号 2 については、方法間比較にも使用した。これらの材料は配合の際に、目開き 500 μm のふるいを通すまで粉砕し、ポリエチレン袋に入れてよく混合したのちポリ容器に密封し、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

Materials	Component ^{a)}	
	S-CaO	S-MgO
A Calcium Carbonate (CaCO ₃)	56.03	
B Magnesium Oxide (MgO)		100.00
C Potassium dihydrogen phosphate		
D Ammonium sulfate		
E Sucrose		

a) Hydrochloric acid-soluble components (CaO and MgO), theoretical value, mass fraction (%)

Table 2 The preparation of analytical samples

No. of sample ^{a)}	The mixing ratio of the materials ^{b)}					Component ^{c)}	
	A	B	C	D	E	S-CaO	S-MgO
1	100.00					56.03	
2		100.00					100.00
3	66.67	33.33				37.35	33.33
4	33.33	16.67	33.33	8.33	8.33	18.68	16.67
5	11.67	6.67	31.67	25.00	25.00	6.54	6.67
6	3.33	1.67	31.67	31.67	31.67	1.87	1.67
7	0.38	0.25	33.13	33.13	33.13	0.210	0.250

a) Number of prepared sample

b) Materials shown in Table 1

c) Designed value, mass fraction (%)

2) 試薬等の調製

(1) カルシウム標準液: カルシウム標準液 (Ca: 1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬; JCSS) またはカルシウム標準液 (Ca: 10000 µg/mL) (Sigma Aldrich)

(2) マグネシウム標準液: マグネシウム標準液 (Mg: 1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬; JCSS) またはマグネシウム標準液 (Mg: 10000 µg/mL) (Sigma Aldrich)

(3) コバルト標準液: コバルト標準液 (Co: 1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬; JCSS)

(4) インジウム標準液: インジウム標準液 (In: 1000 µg/mL) (富士フィルム和光純薬; JCSS)

(5) 混合標準液 (ICP-OES 法用): (1)~(2)の標準液を標準原液とし、各標準原液を混合し、水で希釈して混合標準液 (Ca 500 µg/mL 及び Mg 500 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), (1+35) または (1+47) となるよう適宜塩酸 (1+5) を加えながら希釈し、検量線用混合標準液を調製した。

(6) 混合内部標準液 (ICP-OES 法用): (3)~(4)の標準液を内部標準原液とし、各内部標準原液を混合し、水で希釈して混合内部標準液 (Co 200 µg/mL 及び In 200 µg/mL) を調製した。この混合内部標準液は、試料溶液調製時に 100 mL あたり 0.5 mL 添加することで、試料溶液中の濃度がそれぞれ 1 µg/mL となる。

(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)。

(8) 塩酸: JIS K 8180 に規定する試薬 (富士フィルム和光純薬; 精密分析用)。

(9) 干渉抑制剤溶液 (石灰・苦土測定用) 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。

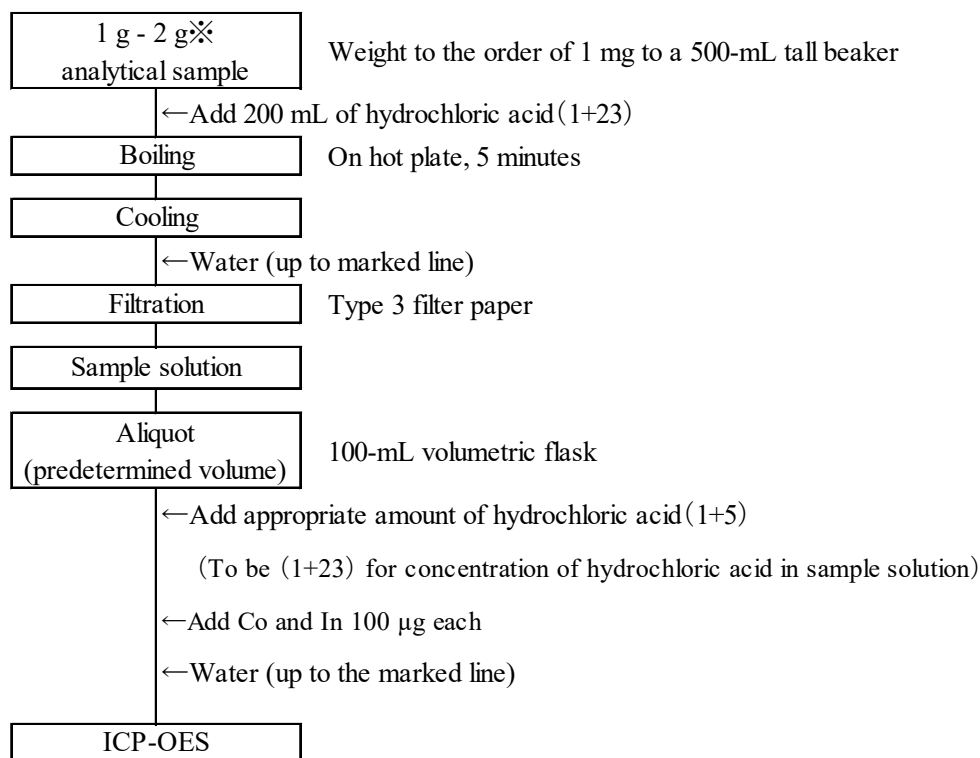
- (10) 炭酸カルシウム：JIS K 8617 に規定する試薬(キシダ化学;特級)
- (11) 酸化マグネシウム：JIS K 8432 に規定する試薬(富士フイルム和光純薬;特級)
- (12) リン酸二水素カリウム：JIS K 9007 に規定する試薬(富士フイルム和光純薬;特級)
- (13) 硫酸アンモニウム：JIS K 8960 に規定する試薬(富士フイルム和光純薬;特級)
- (14) スクロース：JIS K 8383 に規定する試薬(富士フイルム和光純薬;特級)

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) 原子吸光光度計：Thermo Fisher Scientific iCE 3300
- (3) 超純水製造装置：MILLIPORE Milli-Q Element A10
- (4) ホットプレート：SIBATA NP-6 及びアサヒ理化製作所 AHS-500
- (5) 超遠心粉砕機：Retsch ZM-200
- (6) 全量フラスコ:クラス A
- (7) 全量ピペット:クラス A
- (8) ろ紙 3 種

4) 分析方法

分析試料 1 g ~2 g を 1 mg の桁まではかりとり、500 mL トールビーカーに入れ、塩酸(1+23) 200 mL を加え、5 分間煮沸した。冷却後、水で 250 mL 全量フラスコに移しこみ、標線まで水を加え、ろ紙 3 種でろ過した。ろ液の一定量を全量フラスコ 100 mL にとり、内部標準として Co 及び In を各 100 µg 相当量添加し、さらに塩酸(1+5) を全量フラスコ内の塩酸濃度が(1+23)となるように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 の通りである。また、各成分の測定した波長及び測定条件を、Table 3 及び 4 に示す。



※By-product mould fertilizer, the pH of boiling solution ≥ 5 if 2 g sampling
(The amount of S-MgO in fertilizer $\geq 70\%$): 1 g

Scheme 1 Flow sheet of measurement procedure using ICP-OES for S-CaO and S-MgO in fertilizer

Table 3 Measurement wavelength of each element in ICP-OES

Element		Wavelength ^{a)} (nm)
Ca	II	396.847
	II	279.553
Mg	II	280.270
	II	228.616
Co	II	238.892
	II	237.862
In	I	325.609
	I	303.936

a) I : Atomic beam
II : Ion beam

Table 4 Measuring condition of ICP-OES

Type	Sequential
High frequency output	1.2 kW
Torch observation height	11.0 mm
Coolant gas	14.0 L/min
Plasma gas	1.20 L/min
Carrier gas	0.70 L/min
Metering direction	Lateral direction

3. 結果

1) 検量線の直線性の確認

肥料等試験法²⁾では、検量線の決定係数(r^2)が 0.99 以上であれば使用可能としているが、精密な分析には 0.999 以上であることを推奨している。

Ca の測定波長 396.847 nm については 0.1 $\mu\text{g/mL}$ ~50 $\mu\text{g/mL}$ (Ca として、以下同様)の範囲において、Mg の測定波長 279.553 nm については 0.1 $\mu\text{g/mL}$ ~20 $\mu\text{g/mL}$ (Mg として、以下同様)の範囲において、及び Mg の測定波長 280.270 nm については 0.1 $\mu\text{g/mL}$ ~50 $\mu\text{g/mL}$ の範囲において、それぞれ検量線は良好な直線性を示した。検量線の一例を Figure 1 に示す。その他、本検討で用いた各測定波長、塩酸濃度及び内部標準の組み合わせ (Table 5) については、検量線が直線性を示す濃度範囲を確認した上で検討に用いた。

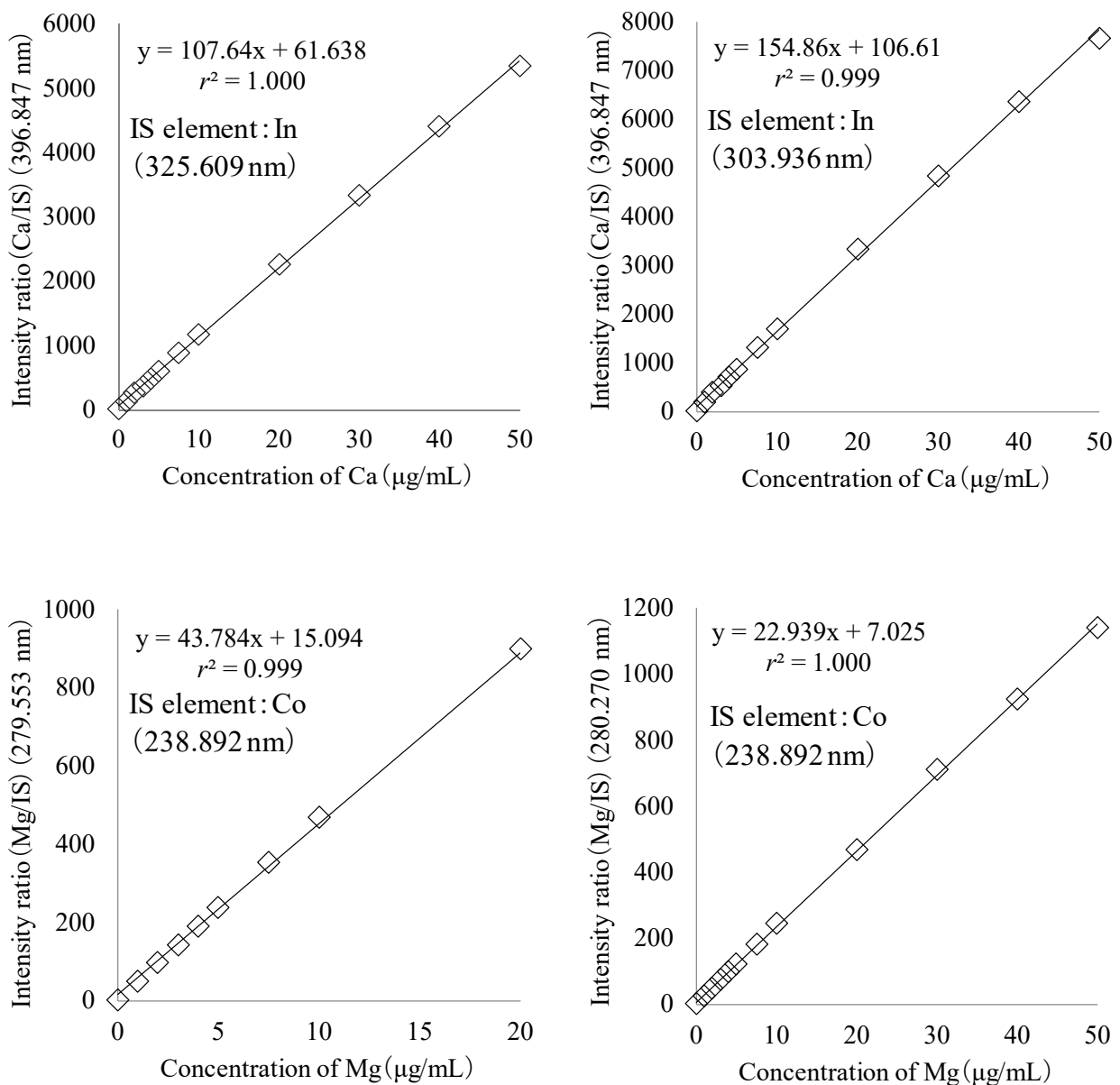


Figure 1 Example of calibration curve for S-CaO and S-MgO at ICP-OES

Table 5 All measurement wavelength and elements using for ICP-OES at this study

Element	Measurement wavelength ^{a)} (nm)	Manufacturer recommended qualitative ranking	Linearity of calibration curve ^{c,d)} (5 µg/mL - 50 µg/mL)	Linearity of calibration curve ^{c,d)} (1 µg/mL - 5 µg/mL)
Ca	II 393.366 ^{b)}	1	△	○
	II 396.847	2	○	○
	II 317.933		○	○
	I 422.673	3	○	○
Mg	II 279.553 ^{b)}	1	△	○
	II 280.270	2	○	○
	I 285.213		○	○
	II 279.806		○	○
	I 202.079		○	×
	II 279.079		○	○
	I 383.826		○	○
	I 383.231	3	○	○
	I 277.983		○	○
	II 293.654		○	○
Co	II 228.616	1	-	-
	II 238.892	2	-	-
	II 237.862	3	-	-
In	II 230.606	1	-	-
	I 325.609	2	-	-
	I 303.936	3	-	-

a) I : Atomic beam, II : Ion beam

b) Reported measurement wavelength using ICP-OES

c) Not using IS, and using IS (Co or In)

d) ○ : $0.999 \leq r^2$ (Coefficient of determination), △ : $0.995 \leq r^2 < 0.999$, × : $0.990 \leq r^2 < 0.995$

2) 既報の分析条件を用いた測定法の検討

肥料等試験法ではすでに液状肥料中の水溶性主成分や効果発現促進材を対象とした ICP-OES 法が掲載されている²⁾⁶⁾⁷⁾。そこで、まずは肥料 17 点(化成肥料 5 点, 鉍さいけい酸質肥料 6 点, 熔成りん肥 1 点, 混合りん酸 3 点, 石灰窒素 1 点及び指定配合肥料 1 点)について、抽出・ろ過した同一の液を用いてこれらの試験法(既報)の測定溶液調製方法及び測定条件を参考に測定した ICP-OES 法と、Table 6 に示すフレイム原子吸光法(以下「従来法」という。)との間で定量値を比較した。

ICP-OES 法の測定溶液調製方法及び測定条件については、測定に供する試料溶液中の塩酸濃度は (1+23), 検量線範囲は Ca, Mg ともに 0.1 µg/mL~1 µg/mL または 1 µg/mL~10 µg/mL, 測定波長は Ca が 393.366 nm, Mg が 279.553 nm とし、また、内標準法は採用しなかった。

成分ごとに ICP-OES 法によるそれぞれの測定結果と、従来法の測定結果とを比較し、それぞれ相関図(回帰直線)を作成した。各成分の相関図及び回帰直線の 95 % 予測区間を Figure 2 に、各成分の傾き (b), 切片 (a) の 95 % 信頼区間及び回帰直線の相関係数 (r) を Table 7 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。この結果、S-CaO は約 1 % (質量分

率)~70%(質量分率)の範囲において、S-MgO は約 0.1%(質量分率)~15%(質量分率)の範囲において、それぞれ傾き(b)の95%信頼区間に1が含まれず、肥料等試験法に定める推奨基準を満たさなかった。

Table 6 The measuring condition of Testing methods for Fertilizers (2020)

Component	Testing methods for Fertilizers	Wavelength (nm)	Measuring instrument
S-CaO	4.5.2.a Flame atomic absorption spectrometry	422.7	Atomic absorption spectrophotometer (AAS)
S-MgO	4.6.2.a Flame atomic absorption spectrometry	285.2	Atomic absorption spectrophotometer (AAS)

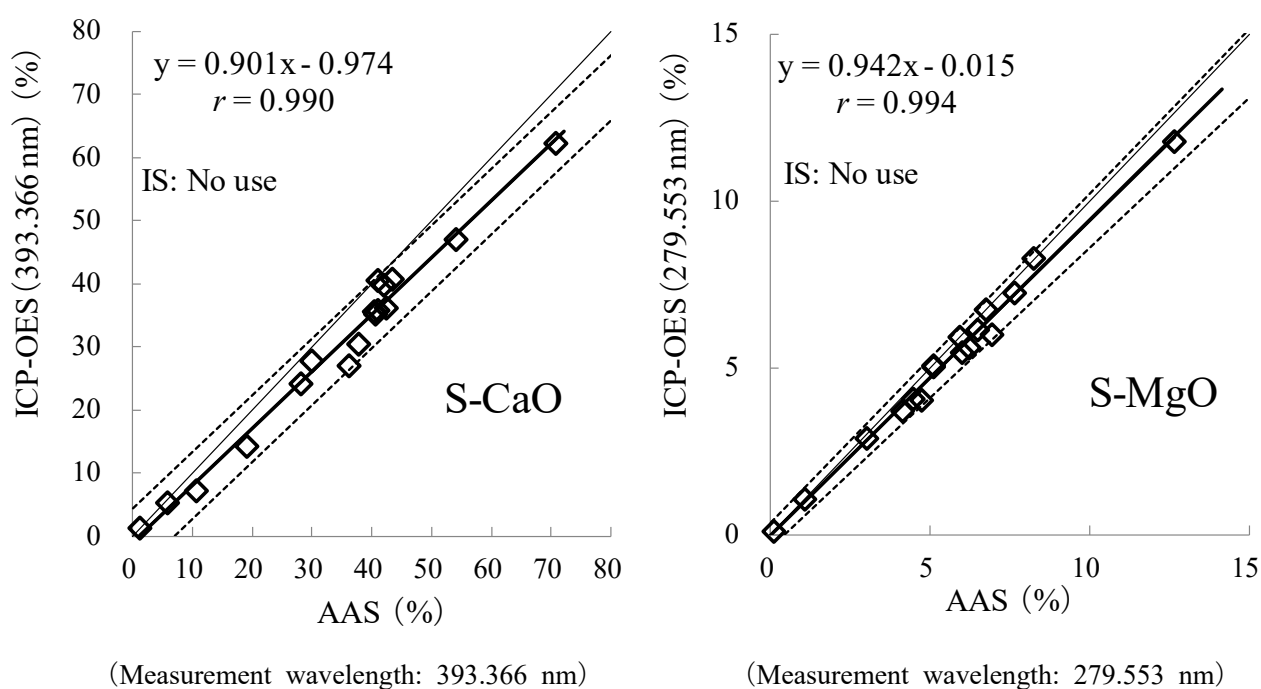


Figure 2 The comparison of value about S-CaO and S-MgO using ICP-OES as reported measurement conditions and Absorptiometry

Number of samples : 17, Hydrochloric acid concentration at measurement : (1+23),

Quantification with 0.1 µg/mL to 1 µg/mL calibration curves or 1 µg/mL to 10 µg/mL one

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 AAS (Measuring condition of ICP-OES as reported measurement conditions)

Component	Measurement wavelength (nm)	Confidence interval (95 % confidence level)				Correlation coefficient (<i>r</i>)
		Inclination (<i>b</i>)		Intercept (<i>a</i>)		
S-CaO	393.366	0.831	- 0.9707	-3.646	- 1.698	0.990
S-MgO	279.553	0.886	- 0.9967	-0.357	- 0.328	0.994

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

3) 試料溶液中の塩酸濃度の検討

ICP-OES 法について、既報の測定溶液調製方法及び測定条件では従来法との同等性が確認できなかったことから、試料溶液中の塩酸濃度について検討することとした。

S-CaO 及び S-MgO 測定の従来法では、試料溶液中の塩酸濃度が(1+23) (約 1.8 w/w%)になるように設定されている。一方、食品中の Ca 及び Mg の定量においては、1 w/w%の塩酸で容易に抽出可能であるとの報告があり¹¹⁾、また ICP-OES 法または原子吸光法では塩酸または硝酸等の酸濃度が低いほど、Ca 及び Mg のシグナル値が高くなるという報告¹²⁾があることから、ICP-OES 測定溶液中の塩酸濃度を(1+23)、(1+35)及び(1+47)の3通り設定し、比較することとした。なお、塩酸(1+47)は、重量パーセント表記では約 0.9 w/w%であり、食品における報告での抽出溶液及び測定試料溶液中の濃度とほぼ同じである。

Ca は鉍さいけい酸質肥料及び石灰窒素を各 1 点ずつ、Mg は鉍さいけい酸質肥料及び指定配合肥料を各 1 点ずつについての、塩酸濃度別の定量値を Table 8-1~2 に示す。試料溶液中の塩酸濃度を(1+23)から(1+35)及び(1+47)に変えたことで、定量値に大きな変動は見られなかったため、この後の検討では、試料溶液中の塩酸濃度は(1+23)で行うこととした。

Table 8-1 The effect of changes in concentration of hydrochloric acid in sample solution on S-CaO quantitative value

Measurement wavelength of S-CaO (nm)	Mineral acid fertilizer			Lime nitrogen		
	Concentration of hydrochloric acid			Concentration of hydrochloric acid		
	(1+23)	(1+35)	(1+47)	(1+23)	(1+35)	(1+47)
393.366	39.7	38.9	38.8	62.3	63.7	62.6

(Quantification with 1 µg/mL to 10 µg/mL calibration curves, quantitative value : mass fraction(%))

Table 8-2 The effect of changes in concentration of hydrochloric acid in sample solution on S-MgO quantitative value

Measurement wavelength of S-MgO (nm)	Mineral acid fertilizer			Designated compound fertilizer		
	Concentration of hydrochloric acid			Concentration of hydrochloric acid		
	(1+23)	(1+35)	(1+47)	(1+23)	(1+35)	(1+47)
279.553	6.74	6.93	6.84	8.27	8.19	8.33

(Quantification with 0.1 µg/mL to 1 µg/mL calibration curves, quantitative value : mass fraction(%))

4) 希釈倍率の違いによる影響の検討

次に、2)と同じ肥料 17 点を用いて、検量線の範囲について検討した。

ICP-OES 法の既報(測定波長は Ca:393.366 nm, Mg:279.553 nm)において、用いた検量線の範囲は両成分ともに 0.1 µg/mL~1 µg/mL または 1 µg/mL~20 µg/mL としている⁶⁾⁷⁾。一方、肥料等試験法の AAS 法で記載されている検量線範囲は、Ca は 5 µg/mL~50 µg/mL(測定波長は 422.7 nm), Mg が 1 µg/mL~5 µg/mL 程度(測定波長は 285.2 nm)であり²⁾、検量線範囲を既報と同範囲に設定すると、試料によっては AAS 法と希釈倍率を変える必要がある。この希釈倍率の差による影響を避けるべく、ICP-OES 法における検量線の範囲を AAS 法とほぼ合わせることを検討した。結果を Figure 3-1~2 に示す。

Ca については、測定波長 393.366 nm を用い 5 µg/mL~50 µg/mL の定量値が、検量線に変更すると 1 µg/mL~10 µg/mL のときより従来法との相関性が高かったことから、従来法と同様の検量線濃度で測定することとした。しかしながら、測定波長 393.366 nm を用いて 5 µg/mL~50 µg/mL の検量線を作成すると $r^2 = 0.997$ となり、直線性の低下がみられた(Table 5)。

Mg については、1 µg/mL~5 µg/mL での定量値が、1 µg/mL~10 µg/mL のときより従来法との相関性が高かったことから、従来法と同様の検量線濃度で測定することとした。

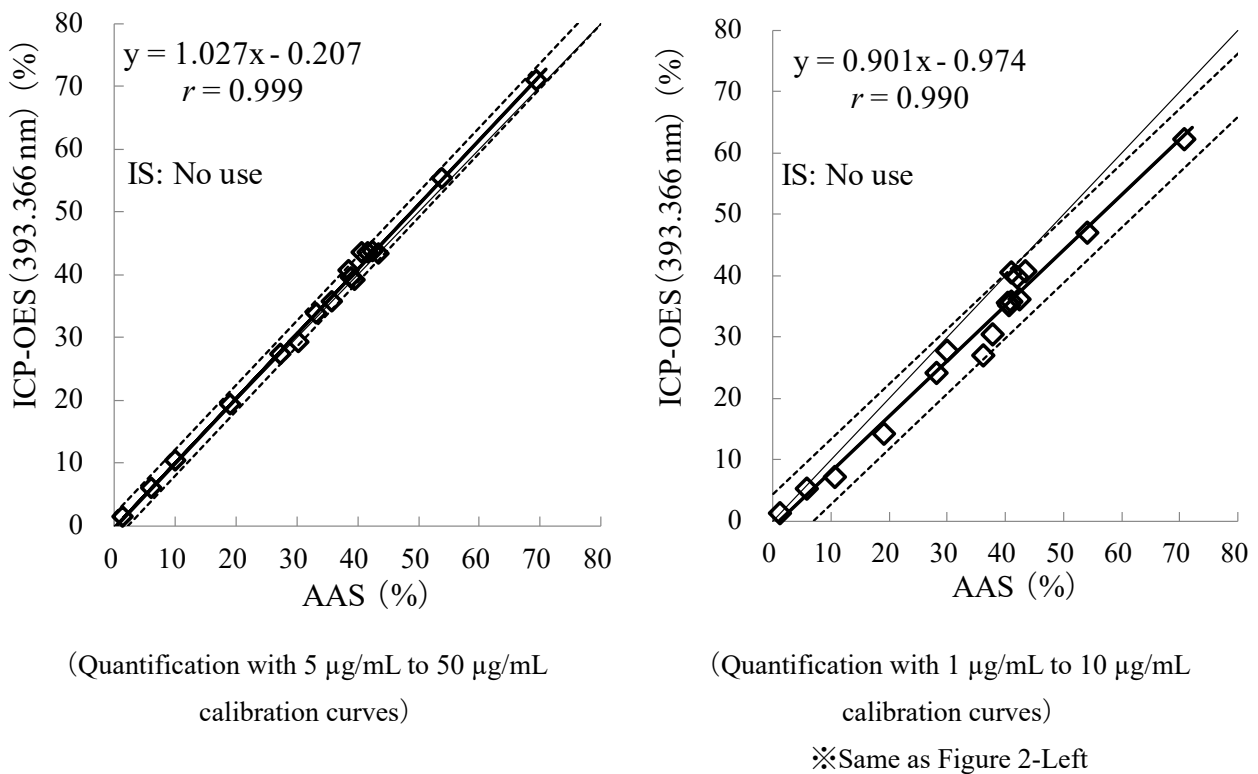


Figure 3-1 The comparison of correlation diagrams on quantitative values about S-CaO due to changes in the calibration curve range

Number of samples : 17, Hydrochloric acid concentration at measurement : (1+23)

Heavy line : Regression line

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

Thin Line : $y=x$

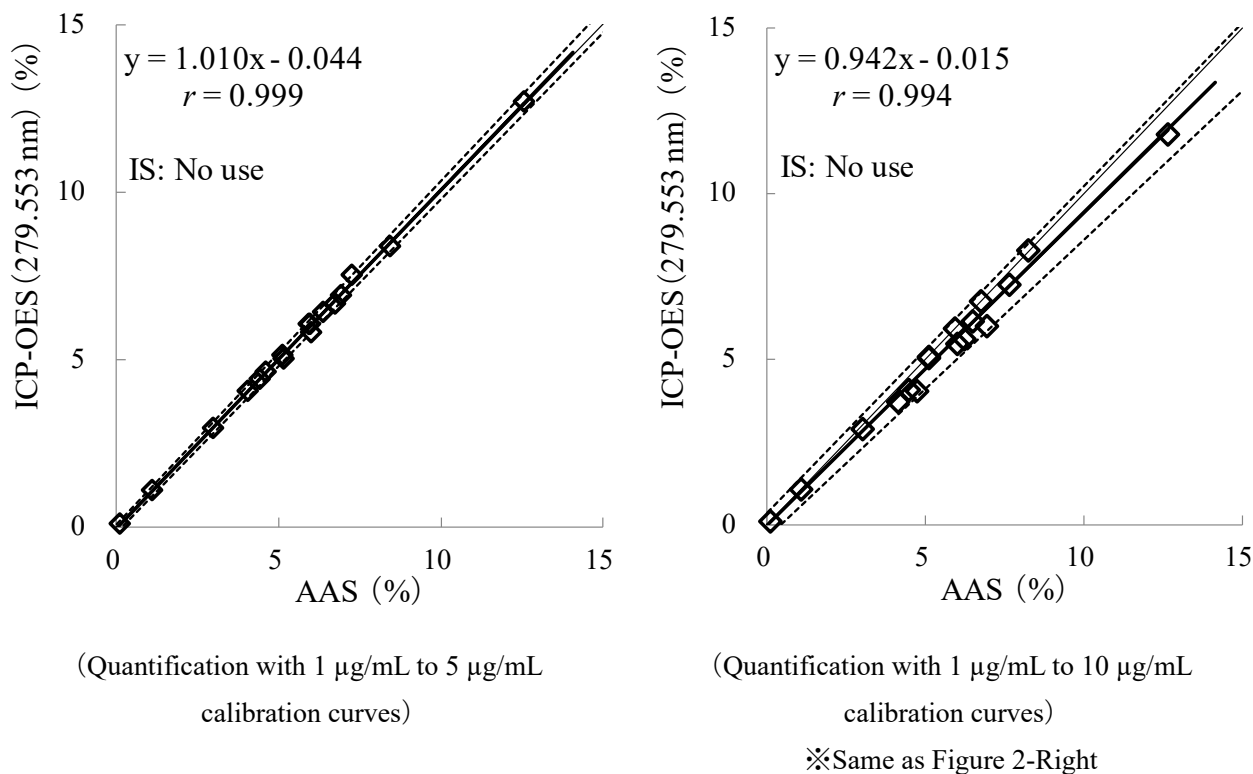


Figure 3-2 The comparison of correlation diagrams on quantitative values about S-MgO due to changes in the calibration curve range

Number of samples : 17, Hydrochloric acid concentration at measurement : (1+23)

Heavy line : Regression line

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

Thin Line : $y=x$

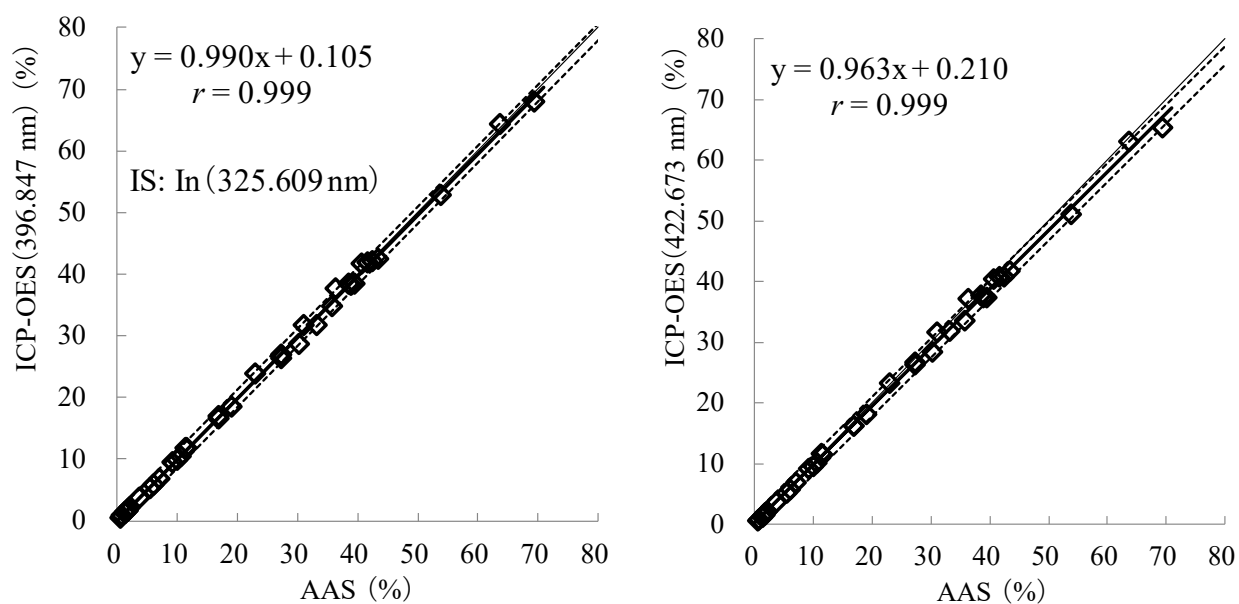
5) 方法間比較による測定波長及び内標準法の検討並びに真度の評価

ICP-OES 測定における、マトリックスによる各種干渉を低減させる方法として測定波長の選択や内標準法があげられることから、これらについても検討を行うこととした。

測定波長は、Ca については 393.366 nm の他に、本検討で使用した ICP-OES で測定可能な他の 3 波長、Mg については 279.553 nm の他に、同様に測定可能な他の 9 波長のうち 8 波長(1 µg/mL~5 µg/mL 検量線が直線性を示さない 202.582 nm を除く)を使用することとした。

内標準法については金属材料等、肥料以外のマトリックスを対象とした報告¹³⁾¹⁴⁾を参考に検討することとし、Co 及び In の混合溶液を、それぞれ試料溶液中で 100 µg 相当添加した。ここでは、Co 及び In についてはメーカーが推奨する定性順位の高い方から 3 波長 (Table 5)を測定することとした。

試料の種類を 20 種類、試料数を 39 点(S-CaO については、酸化マグネシウム試薬(特級)を除く 19 種類 38 点)を用いて方法間比較を行った。結果を Figure 4-1~2(一例)及び Table 9~Table 10 に示す。S-CaO については、Table 9 の判定欄に○が入っている 4 つの測定条件(ただし検量線の直線性が良好でない測定波長 393.366 nm による定量値は除く)において、肥料等試験法に定められた推奨基準をすべて満たす結果となった。S-MgO については、Table 10 の判定欄に○が入っている 24 の測定条件において、同様に推奨基準をすべて満たす結果となった。



(Example of meeting the recommended criteria)

(Example of not meeting the recommended criteria)

Figure 4-1 Example of comparison of quantitative value about S-CaO due to changes in measurement wavelength and calibration curve range

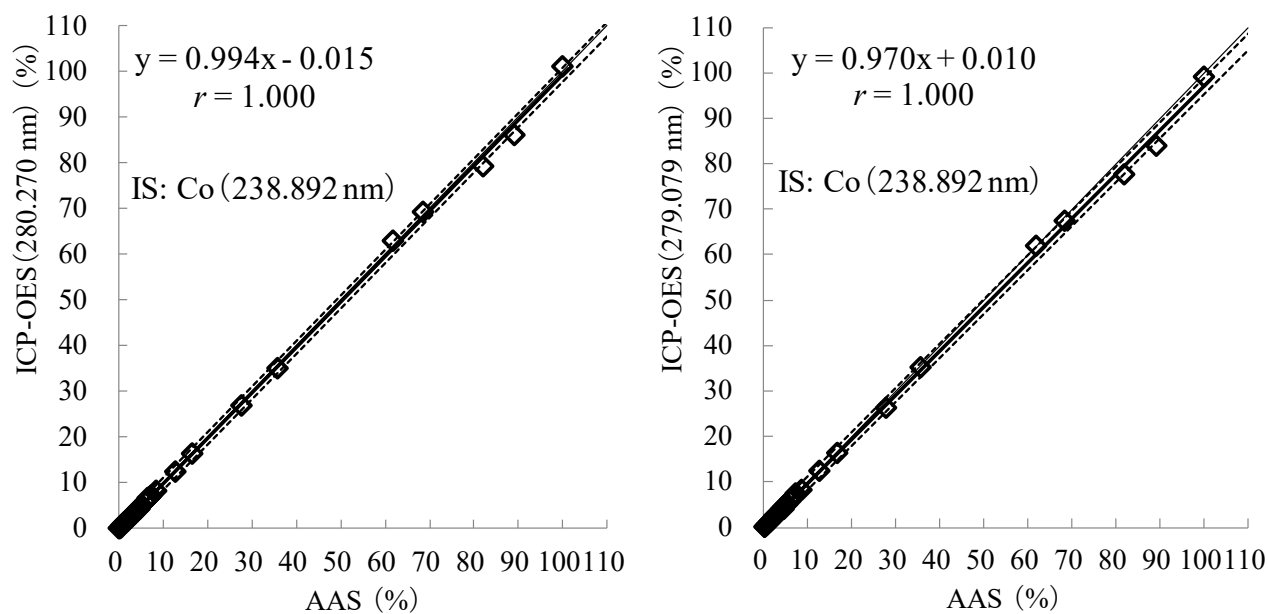
Number of samples : 38, Hydrochloric acid concentration at measurement : (1+23),

Quantification with 5 $\mu\text{g/mL}$ to 50 $\mu\text{g/mL}$ calibration curves

Heavy line : Regression line

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

Thin Line : $y=x$



(Example of meeting the recommended criteria)

(Example of not meeting the recommended criteria)

Figure 4-2 Example of comparison of quantitative value about S-MgO due to changes in measurement wavelength and calibration curve range

Number of samples : 39, Hydrochloric acid concentration at measurement : (1+23),

Quantification with 1 $\mu\text{g/mL}$ to 5 $\mu\text{g/mL}$ calibration curves

Heavy line : Regression line

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

Thin Line : $y=x$

Table 9 Continue

Component and its measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	Confidence interval (95 % confidence level)				Correlation coefficient (r)	Judgment
		Inclination (b)		Intercept (a)			
S-CaO 422.673	No use	0.964	- 0.988	-0.224	- 0.477	0.999	×
	Co 228.616	0.942	- 0.968	-0.124	- 0.630	0.999	×
	Co 238.892	0.940	- 0.965	-0.143	- 0.616	0.999	×
	Co 237.862	0.947	- 0.970	-0.151	- 0.523	0.999	×
	In 230.606	0.954	- 0.985	-0.248	- 0.662	0.999	×
	In 325.609	0.950	- 0.976	-0.170	- 0.589	0.999	×
	In 303.936	0.948	- 0.976	-0.154	- 0.654	0.999	×

Table 10 The inclination, intercept and correlation coefficient of correlation diagrams on comparison of quantitative values of S-MgO (Number of samples : 39, Hydrochloric acid concentration at measurement : (1+23), Quantification with 1 µg/mL to 5 µg/mL calibration curves)

Component and its measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	Confidence interval (95 % confidence level)		Correlation coefficient (r)	Judgment
		Inclination (b)	Intercept (a)		
S-MgO 279.553	No use	0.979 - 0.993	-0.210 - 0.227	1.000	△
	Co 228.616	0.994 - 1.004	-0.207 - 0.103	1.000	○
	Co 238.892	0.992 - 1.007	-0.248 - 0.204	1.000	○
	Co 237.862	0.997 - 1.004	-0.149 - 0.061	1.000	○
	In 230.606	0.998 - 1.008	-0.202 - 0.111	1.000	○
	In 325.609	0.997 - 1.010	-0.288 - 0.105	1.000	○
	In 303.936	0.991 - 1.009	-0.365 - 0.198	1.000	○
S-MgO 280.270	No use	0.972 - 0.989	-0.233 - 0.264	1.000	×
	Co 228.616	0.988 - 0.9996	-0.217 - 0.129	1.000	△
	Co 238.892	0.986 - 1.003	-0.276 - 0.247	1.000	○
	Co 237.862	0.991 - 0.999	-0.151 - 0.079	1.000	△
	In 230.606	0.992 - 1.003	-0.209 - 0.133	1.000	○
	In 325.609	0.990 - 1.005	-0.309 - 0.142	1.000	○
	In 303.936	0.984 - 1.005	-0.390 - 0.237	1.000	○
S-MgO 285.213	No use	0.963 - 0.976	-0.180 - 0.196	1.000	×
	Co 228.616	0.979 - 0.988	-0.185 - 0.081	1.000	×
	Co 238.892	0.976 - 0.991	-0.258 - 0.214	1.000	△
	Co 237.862	0.982 - 0.988	-0.134 - 0.044	1.000	×
	In 230.606	0.981 - 0.993	-0.224 - 0.129	1.000	△
	In 325.609	0.982 - 0.992	-0.252 - 0.066	1.000	△
	In 303.936	0.976 - 0.992	-0.335 - 0.164	1.000	△
S-MgO 279.806	No use	0.970 - 0.984	-0.144 - 0.273	1.000	×
	Co 228.616	0.986 - 0.999	-0.199 - 0.195	1.000	△
	Co 238.892	0.982 - 1.004	-0.301 - 0.369	0.999	×
	Co 237.862	0.987 - 0.9996	-0.178 - 0.192	1.000	△
	In 230.606	0.987 - 1.006	-0.289 - 0.293	1.000	○
	In 325.609	0.991 - 1.002	-0.208 - 0.117	1.000	○
	In 303.936	0.984 - 1.002	-0.303 - 0.229	1.000	○

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

○△× Refer to the footnote of Table 9

Table 10 Continue

Component and its measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	Confidence interval (95 % confidence level)		Correlation coefficient (r)	Judgment
		Inclination (b)	Intercept (a)		
S-MgO 279.079	No use	0.944 - 0.964	-0.177 - 0.439	0.999	×
	Co 228.616	0.964 - 0.978	-0.148 - 0.267	1.000	×
	Co 238.892	0.961 - 0.980	-0.189 - 0.388	1.000	×
	Co 237.862	0.968 - 0.977	-0.073 - 0.209	1.000	×
	In 230.606	0.969 - 0.980	-0.105 - 0.236	1.000	×
	In 325.609	0.966 - 0.984	-0.264 - 0.291	1.000	×
	In 303.936	0.959 - 0.983	-0.340 - 0.385	0.999	×
S-MgO 383.826	No use	0.962 - 0.982	-0.314 - 0.300	1.000	×
	Co 228.616	0.984 - 0.999	-0.321 - 0.147	1.000	△
	Co 238.892	0.979 - 1.003	-0.405 - 0.322	0.999	○
	Co 237.862	0.988 - 0.998	-0.226 - 0.076	1.000	△
	In 230.606	0.988 - 1.004	-0.331 - 0.162	1.000	○
	In 325.609	0.987 - 1.005	-0.419 - 0.136	1.000	○
	In 303.936	0.979 - 1.005	-0.531 - 0.270	0.999	○
S-MgO 383.231	No use	0.957 - 0.974	-0.253 - 0.264	1.000	×
	Co 228.616	0.981 - 0.998	-0.356 - 0.177	1.000	△
	Co 238.892	0.975 - 1.001	-0.437 - 0.373	0.999	○
	Co 237.862	0.984 - 0.997	-0.281 - 0.128	1.000	△
	In 230.606	0.983 - 1.006	-0.433 - 0.250	0.999	○
	In 325.609	0.987 - 1.002	-0.376 - 0.068	1.000	○
	In 303.936	0.977 - 1.002	-0.517 - 0.237	0.999	○
S-MgO 277.983	No use	0.981 - 0.996	-0.185 - 0.266	1.000	△
	Co 228.616	0.9997 - 1.015	-0.266 - 0.192	1.000	○
	Co 238.892	0.998 - 1.016	-0.282 - 0.293	1.000	○
	Co 237.862	0.999 - 1.017	-0.294 - 0.244	1.000	○
	In 230.606	1.001 - 1.022	-0.361 - 0.287	1.000	△
	In 325.609	1.006 - 1.018	-0.270 - 0.090	1.000	△
	In 303.936	1.001 - 1.015	-0.292 - 0.134	1.000	△
S-MgO 293.654	No use	0.953 - 0.970	-0.243 - 0.298	1.000	×
	Co 228.616	0.976 - 0.991	-0.289 - 0.168	1.000	△
	Co 238.892	0.970 - 0.995	-0.394 - 0.379	0.999	△
	Co 237.862	0.980 - 0.990	-0.205 - 0.108	1.000	△
	In 230.606	0.979 - 0.997	-0.348 - 0.226	1.000	△
	In 325.609	0.981 - 0.996	-0.351 - 0.107	1.000	△
	In 303.936	0.971 - 0.996	-0.482 - 0.265	0.999	△

6) 添加回収試験による真度の評価

5)において肥料等試験法に定められた基準を満たした各条件について、ICP-OES 法の真度を確認するため、Table 2 に示した調製肥料をそれぞれ 3 点併行で分析した。結果を Table 11 及び Table 12-1~6 に示す。

S-CaO については、測定波長を 396.847 nm とし、かつ内部標準として In(測定波長は 230.606 nm, 325.609 nm 及び 303.936 nm)を使用する 3 つの測定条件において、調製肥料 6 点の平均回収率は 96.3 %~106 %であり、肥料等試験法における各濃度レベルの回収率の許容範囲を満たした。他の条件では、一部の濃度レベルにおいて回収率の許容範囲を満たさなかった。

一方、S-MgO については、測定波長を 279.553 nm とし、かつ内部標準として Co(測定波長は 228.616 nm, 238.892 nm 及び 237.862 nm)を使用した 3 つの測定条件、測定波長を 280.270 nm かつ内部標準として Co(測定波長は 238.892 nm)及び In(測定波長は 230.606 nm)を使用した 2 つの測定条件、並びに測定波長を 277.983 nm かつ内部標準として Co(測定波長は 237.862 nm)を使用した 1 つの測定条件、計 6 つの測定条件において、調製肥料 6 点の平均回収率は 96.1 %~105 %であり、肥料等試験法における各濃度レベルの回収率の許容範囲を満たした。他の条件では、一部の濃度レベルにおいて回収率の許容範囲を満たさなかった。また、調製肥料 7 の真度確認結果から、0.25 %程度の濃度レベルでは、279.553 nm, 280.270 nm 及び 277.983 nm 以外の測定波長では回収率の許容範囲を満たさなかった。このことから、適切な内部標準を使用したとしても、流通する肥料の濃度レベルを網羅し、精確な定量ができる可能性のある測定波長は、これら 3 波長だけであることが示唆された。

なお、参考までに、Ca を測定可能な 4 波長(393.366 nm も含む)での真度確認結果、及び Mg を測定可能な 9 波長(202.079 nm を除く)での真度確認結果について、それらの概要を Table 13-1~2 に示す。

Table 11 Result of recovery test (S-CaO, Measurement wavelength: 396.847 nm)

No. of sample ^{a)}	Content ^{b)(c)} (%)	IS and its measurement wavelength (nm)	Mean ^{c)(d)} (%)	Recovery rate (%)	Criteria of the trueness ^{e)} (%)
1	56.03	No use	55.45	99.0	98 - 102
		In 230.606	54.98	98.1	
		In 325.609	56.09	100.1	
		In 303.936	55.90	99.8	
3	37.35	No use	37.08	99.2	98 - 102
		In 230.606	36.80	98.5	
		In 325.609	37.61	100.7	
		In 303.936	37.27	99.8	
4	18.68	No use	18.91	101.2	97 - 103
		In 230.606	18.48	99.0	
		In 325.609	19.02	101.8	
		In 303.936	18.86	101.0	
5	6.54	No use	6.65	101.6	96 - 104
		In 230.606	6.60	100.7	
		In 325.609	6.69	102.2	
		In 303.936	6.74	102.8	
6	1.87	No use	1.79	95.7	96 - 104
		In 230.606	1.80	96.3	
		In 325.609	1.82	97.3	
		In 303.936	1.83	97.7	
7	0.210	No use	0.206	98.0	94 - 106
		In 230.606	0.208	98.9	
		In 325.609	0.219	104.3	
		In 303.936	0.219	104.3	

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

a) Number of prepared sample

b) Designed value (%)

c) Mass fraction (%)

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

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

Table 12-1 Result of recovery test (S-MgO, Measurement wavelength:279.553 nm)

No. of sample ^{a)}	Content ^{b)c)} (%)	IS and its measurement wavelength (nm)	Mean ^{c)d)} (%)	Recovery rate (%)	Criteria of the trueness ^{e)} (%)
2	100.00	Co 228.616	100.68	100.7	98 - 102
		Co 238.892	99.35	99.4	
		Co 237.862	100.38	100.4	
		In 230.606	101.32	101.3	
		In 325.609	100.32	100.3	
		In 303.936	100.16	100.2	
3	33.33	Co 228.616	33.16	99.5	98 - 102
		Co 238.892	32.76	98.3	
		Co 237.862	33.23	99.7	
		In 230.606	33.94	101.8	
		In 325.609	33.24	99.7	
		In 303.936	33.06	99.2	
4	16.67	Co 228.616	17.04	102.3	97 - 103
		Co 238.892	16.93	101.6	
		Co 237.862	17.05	102.3	
		In 230.606	16.84	101.1	
		In 325.609	17.06	102.4	
		In 303.936	16.99	102.0	
5	6.67	Co 228.616	6.47	96.9	96 - 104
		Co 238.892	6.43	96.3	
		Co 237.862	6.47	96.8	
		In 230.606	6.62	99.1	
		In 325.609	6.56	98.2	
		In 303.936	6.55	98.0	
6	1.67	Co 228.616	1.73	103.2	96 - 104
		Co 238.892	1.73	103.2	
		Co 237.862	1.71	102.0	
		In 230.606	1.76	104.8	
		In 325.609	1.73	102.9	
		In 303.936	1.71	101.9	
7	0.250	Co 228.616	0.257	102.7	94 ~ 106
		Co 238.892	0.259	103.7	
		Co 237.862	0.262	104.9	
		In 230.606	0.264	105.7	
		In 325.609	0.267	106.8	
		In 303.936	0.268	107.1	

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

a)~ e) Refer to the footnote of Table 11

Table 12-2 Result of recovery test (S-MgO, Measurement wavelength: 280.270 nm)

No. of sample ^{a)}	Content ^{b)c)} (%)	IS and its measurement wavelength (nm)	Mean ^{c)d)} (%)	Recovery rate (%)	Criteria of the trueness ^{e)} (%)
2	100.00	Co 238.892	99.71	99.7	98 - 102
		In 230.606	101.70	101.7	
		In 325.609	100.69	100.7	
		In 303.936	100.53	100.5	
3	33.33	Co 238.892	32.73	98.2	98 - 102
		In 230.606	33.92	101.8	
		In 325.609	33.21	99.6	
		In 303.936	33.03	99.1	
4	16.67	Co 238.892	16.80	100.8	97 - 103
		In 230.606	16.72	100.3	
		In 325.609	16.93	101.6	
		In 303.936	16.86	101.2	
5	6.67	Co 238.892	6.42	96.1	96 - 104
		In 230.606	6.60	98.9	
		In 325.609	6.54	97.9	
		In 303.936	6.53	97.8	
6	1.67	Co 238.892	1.72	102.2	96 - 104
		In 230.606	1.74	103.8	
		In 325.609	1.71	102.0	
		In 303.936	1.70	100.9	
7	0.250	Co 238.892	0.259	103.4	94 - 106
		In 230.606	0.264	105.5	
		In 325.609	0.266	106.5	
		In 303.936	0.267	106.9	

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

a)~ e) Refer to the footnote of Table 11

Table 12-3 Result of recovery test (S-MgO, Measurement wavelength: 279.806 nm)

No. of sample ^{a)}	Content ^{b,c)} (%)	IS and its measurement wavelength (nm)	Mean ^{c,d)} (%)	Recovery rate (%)	Criteria of the trueness ^{e)} (%)
2	100.00	Co 238.892	99.74	99.7	98 - 102
		In 230.606	101.97	102.0	
		In 325.609	100.79	100.8	
		In 303.936	100.40	100.4	
3	33.33	Co 238.892	32.91	98.8	98 - 102
		In 230.606	34.33	103.0	
		In 325.609	33.45	100.4	
		In 303.936	33.54	100.6	
4	16.67	Co 238.892	16.85	101.2	97 - 103
		In 230.606	16.76	100.6	
		In 325.609	17.01	102.1	
		In 303.936	16.93	101.6	
5	6.67	Co 238.892	6.39	95.6	96 - 104
		In 230.606	6.59	98.6	
		In 325.609	6.52	97.6	
		In 303.936	6.51	97.5	
6	1.67	Co 238.892	1.72	102.1	96 - 104
		In 230.606	1.75	103.9	
		In 325.609	1.71	101.8	
		In 303.936	1.69	100.6	
7	0.250	Co 238.892	0.261	104.5	94 - 106
		In 230.606	0.268	107.1	
		In 325.609	0.271	108.2	
		In 303.936	0.272	108.7	

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

a)~ e) Refer to the footnote of Table 11

Table 12-4 Result of recovery test (S-MgO, Measurement wavelength : 383.826 nm)

No. of sample ^{a)}	Content ^{b)c)} (%)	IS and its measurement wavelength (nm)	Mean ^{e)d)} (%)	Recovery rate (%)	Criteria of the trueness ^{e)} (%)
2	100.00	Co 238.892	98.69	98.7	98 - 102
		In 230.606	101.20	101.2	
		In 325.609	99.80	99.8	
		In 303.936	99.54	99.5	
3	33.33	Co 238.892	32.36	97.1	98 - 102
		In 230.606	34.08	102.3	
		In 325.609	32.96	98.9	
		In 303.936	32.72	98.2	
4	16.67	Co 238.892	16.71	100.3	97 - 103
		In 230.606	16.60	99.6	
		In 325.609	16.90	101.5	
		In 303.936	16.79	100.8	
5	6.67	Co 238.892	6.37	95.3	96 - 104
		In 230.606	6.59	98.7	
		In 325.609	6.52	97.6	
		In 303.936	6.51	97.4	
6	1.67	Co 238.892	1.71	101.5	96 - 104
		In 230.606	1.74	103.6	
		In 325.609	1.70	101.1	
		In 303.936	1.68	99.8	
7	0.250	Co 238.892	0.260	104.1	94 - 106
		In 230.606	0.269	107.4	
		In 325.609	0.271	108.6	
		In 303.936	0.273	109.2	

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

a)~ e) Refer to the footnote of Table 11

Table 12-5 Result of recovery test (S-MgO, Measurement wavelength:383.231 nm)

No. of sample ^{a)}	Content ^{b)c)} (%)	IS and its measurement wavelength (nm)	Mean ^{e)d)} (%)	Recovery rate (%)	Criteria of the trueness ^{e)} (%)
2	100.00	Co 238.892	98.64	98.6	98 - 102
		In 230.606	101.57	101.6	
		In 325.609	99.87	99.9	
		In 303.936	99.53	99.5	
3	33.33	Co 238.892	32.28	96.8	98 - 102
		In 230.606	34.41	103.2	
		In 325.609	32.97	98.9	
		In 303.936	32.68	98.1	
4	16.67	Co 238.892	16.88	101.3	97 - 103
		In 230.606	16.75	100.5	
		In 325.609	17.11	102.7	
		In 303.936	16.97	101.9	
5	6.67	Co 238.892	6.37	95.4	96 - 104
		In 230.606	6.63	99.2	
		In 325.609	6.55	98.0	
		In 303.936	6.53	97.8	
6	1.67	Co 238.892	1.74	103.4	96 - 104
		In 230.606	1.78	105.9	
		In 325.609	1.73	102.9	
		In 303.936	1.70	101.3	
7	0.250	Co 238.892	0.260	103.9	94 - 106
		In 230.606	0.270	108.0	
		In 325.609	0.273	109.3	
		In 303.936	0.275	110.0	

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

a)~ e) Refer to the footnote of Table 11

Table 12-6 Result of recovery test (S-MgO, Measurement wavelength:277.983 nm)

No. of sample ^{a)}	Content ^{b)c)} (%)	IS and its measurement wavelength (nm)	Mean ^{c)d)} (%)	Recovery rate (%)	Criteria of the trueness ^{e)} (%)
2	100.00	Co 228.616	98.16	98.2	98 - 102
		Co 238.892	97.09	97.1	
		Co 237.862	98.22	98.2	
3	33.33	Co 228.616	33.04	99.1	98 - 102-
		Co 238.892	32.50	97.5	
		Co 237.862	33.08	99.2	
4	16.67	Co 228.616	17.16	103.0	97 - 103
		Co 238.892	17.01	102.1	
		Co 237.862	17.16	103.0	
5	6.67	Co 228.616	6.43	96.3	96 - 104
		Co 238.892	6.39	95.6	
		Co 237.862	6.43	96.3	
6	1.67	Co 228.616	1.76	104.8	96 - 104
		Co 238.892	1.76	104.8	
		Co 237.862	1.73	103.2	
7	0.250	Co 228.616	0.252	100.7	94 - 106
		Co 238.892	0.255	102.2	
		Co 237.862	0.260	104.1	

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

a)~ e) Refer to the footnote of Table 11

Table 13-1 The list of result of recovery test (S-CaO, All measurement wavelength: Reference)

IS and its measurement wavelength (nm)	The measurement wavelength of Ca (nm)							
	393.366 (Reference)				396.847			
	The range of average at recovery test using 5 samples (%)			Judgment	The range of average at recovery test using 5 samples (%)			Judgment
No use	88.8	-	105	×	95.7	-	102	△
Co 228.616	97.1	-	104	△	95.3	-	107	△
Co 238.892	94.3	-	104	×	94.3	-	103	×
Co 237.862	94.7	-	104	×	95.4	-	103	×
In 230.606	90.0	-	104	×	96.3	-	101	○※
In 325.609	95.7	-	105	○※	97.3	-	104	○※
In 303.936	95.7	-	106	○※	97.7	-	104	○※

Addition concentration : 0.210 %~56.03 %

According to the coefficient of determination of curve <0.999, the quantitative value of 393.366 nm wavelength are regarded as reference.

- Cleared criteria to validate the accuracy for all samples of testing methods which will be listed in Testing Methods for Fertilizers.
- ※Criteria to validate the comparison of quantitative values, too
- △ There were samples what had the gap account for less than 1 % of the upper limit or lower limit of accuracy.
- ×
- There were samples what had the gap over account for 1 % of the upper limit or lower limit o.f accuracy

Table 13-1 Continue

IS and its measurement wavelength (nm)	The measurement wavelength of Ca (nm)							
	317.933				422.673			
	The range of average at recovery test using 5 samples (%)			Judgment	The range of average at recovery test using 5 samples (%)			Judgment
No use	93.2	-	105	×	93.7	-	105	×
Co 228.616	92.9	-	114	×	93.4	-	114	×
Co 238.892	91.9	-	110	×	92.4	-	110	×
Co 237.862	92.9	-	110	×	93.5	-	111	×
In 230.606	93.8	-	106	×	94.3	-	106	×
In 325.609	94.7	-	111	×	95.2	-	112	×
In 303.936	95.1	-	111	×	95.6	-	112	×

Table 13-2 The list of result of recovery test (S-MgO, All measurement wavelength: Reference)

IS and its measurement wavelength (nm)	The measurement wavelength of Mg (nm)								
	279.553		Judgment	280.270		Judgment	285.213		
	The range of average at recovery test using 6 samples (%)			The range of average at recovery test using 6 samples (%)			The range of average at recovery test using 6 samples (%)		
No use	97.5	- 102	○	97.3	- 101	○	97.6	- 101	○
Co 228.616	96.9	- 103	○※	96.7	- 102	○	96.9	- 103	○
Co 238.892	96.3	- 104	○※	96.1	- 103	○※	96.3	- 104	○
Co 237.862	96.8	- 105	○※	96.6	- 105	○	96.9	- 105	○
In 230.606	99.1	- 106	△	98.9	- 106	○※	99.2	- 106	○
In 325.609	98.2	- 107	△	97.9	- 107	△	98.2	- 107	△
In 303.936	98.0	- 107	△	97.8	- 107	△	98.1	- 107	△

Addition concentration : 0.250 %~100.00 %

○△× Refer to the footnote of Table 13

Table 13-2 Continue

IS and its measurement wavelength (nm)	The measurement wavelength of Mg (nm)								
	279.806		Judgment	279.079		Judgment	383.826		
	The range of average at recovery test using 6 samples (%)			The range of average at recovery test using 6 samples (%)			The range of average at recovery test using 6 samples (%)		
No use	96.9	- 102	○	97.9	- 102	○	96.8	- 101	○
Co 228.616	96.3	- 103	○	97.2	- 103	○	96.1	- 103	○
Co 238.892	95.6	- 105	△	96.5	- 105	○	95.3	- 104	△
Co 237.862	96.2	- 106	○	97.1	- 106	○	96.0	- 106	○
In 230.606	98.6	- 107	△	99.7	- 108	×	98.7	- 107	△
In 325.609	97.6	- 108	×	98.6	- 109	×	97.6	- 109	×
In 303.936	97.5	- 109	×	98.5	- 109	×	97.4	- 109	×

Table 13-2 Continue

IS and its measurement wavelength (nm)	The measurement wavelength of Mg (nm)								
	383.231		Judgment	277.983		Judgment	293.654		
	The range of average at recovery test using 6 samples (%)			The range of average at recovery test using 6 samples (%)			The range of average at recovery test using 6 samples (%)		
No use	97.1	- 102	○	97.0	- 103	△	96.6	- 101	△
Co 228.616	96.3	- 104	○	96.3	- 105	△	95.8	- 103	○
Co 238.892	95.4	- 104	×	95.6	- 105	△	95.0	- 103	×
Co 237.862	96.3	- 106	○	96.3	- 104	○※	95.8	- 106	○
In 230.606	99.2	- 108	×	98.9	- 107	×	98.6	- 107	△
In 325.609	98.0	- 109	×	97.8	- 107	△	97.4	- 108	×
In 303.936	97.8	- 110	×	97.6	- 107	△	97.3	- 109	×

7) 併行精度及び中間精度の評価

5) 及び 6) において肥料等試験法に定められた基準を満たした各測定条件について、本法の併行精度及び中間精度を確認するために、S-CaO 及び S-MgO をともに含む混合りん酸肥料及び水酸化苦土肥料各 1 点について、各成分 2 濃度 2 点併行で 7 日間の反復試験を行った結果を Table 14-1~4 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 15-1~4 に、それぞれ示す。

S-CaO では測定波長を 396.847 nm とし、かつ内部標準として In (測定波長は 325.609 nm 及び 303.936 nm) を使用した 2 つの測定条件について、S-MgO では測定波長を 279.553 nm かつ内部標準として Co (測定波長は 228.616 nm, 238.892 nm 及び 237.862 nm) を使用した 3 つの測定条件、並びに測定波長を 280.270 nm かつ内部標準として Co (測定波長は 238.892 nm) を使用した 1 つの条件、計 4 つの測定条件について、いずれの相対標準偏差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) の目安の 2.0 倍以内であったことから、これらの測定条件下で本法は十分な精度を有していることが確認された。

なお、参考までに、Ca を測定可能な 4 波長 (393.366 nm も含む) での併行精度及び中間精度の確認結果、並びに Mg を測定可能な 9 波長 (202.079 nm を除く) での併行精度及び中間精度の確認結果について、それらの概要を Table 16-1~2 に示す。

Table 14-1 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation (S-CaO)
: Mixed phosphate fertilizer (% (mass fraction))

Measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	Test day						
		1	2	3	4	5	6	7
396.847	In 230.606	2.07	1.95	2.16	2.01	1.93	2.08	2.09
		2.01	1.90	2.01	1.95	1.96	2.00	1.99
	In 325.609	2.02	2.03	2.00	2.02	2.00	2.06	1.98
		2.02	2.02	2.01	1.99	2.00	2.02	2.00
	In 303.936	1.98	2.00	1.98	1.99	1.97	2.01	1.95
		1.96	2.00	1.98	1.98	1.96	1.98	1.98

Table 14-2 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation (S-CaO)
: Hydroxidized magnesia fertilizer (% (mass fraction))

Measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	Test day						
		1	2	3	4	5	6	7
396.847	In 230.606	54.3	51.2	52.2	52.5	52.2	53.8	51.4
		52.1	52.2	53.4	52.6	56.1	52.7	52.3
	In 325.609	51.6	52.3	52.7	52.5	51.7	52.6	52.0
		51.7	52.8	52.8	53.2	53.4	52.8	51.8
	In 303.936	51.4	52.4	52.5	52.2	51.1	52.3	52.8
		51.1	52.7	52.7	53.2	53.7	52.8	51.0

Table 14-3 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation (S-MgO)
:Hydroxidized magnesia fertilizer (%(mass fraction))

Measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	Test day						
		1	2	3	4	5	6	7
279.553	Co 228.616	62.3	63.5	62.4	62.6	63.1	63.1	63.5
		63.2	62.7	61.8	65.1	62.4	62.4	63.0
	Co 238.892	63.6	63.9	64.5	63.7	63.1	63.5	61.0
		64.0	62.2	62.7	63.1	61.9	61.0	62.1
	Co 237.862	61.9	63.4	63.1	65.3	62.7	64.3	62.9
		63.5	61.6	62.7	64.4	62.2	63.8	62.1
280.270	Co 238.892	63.4	63.4	64.2	63.7	62.6	63.3	60.8
		63.7	62.3	63.2	62.3	61.5	61.1	61.6
	In 230.606	62.1	63.0	61.0	62.4	62.9	62.6	62.2
		61.3	64.4	63.2	63.2	66.8	61.1	65.5
277.983	Co 237.862	59.3	61.9	64.5	63.8	63.5	62.5	61.0
		61.8	61.6	63.9	64.6	61.4	61.5	62.2

Table 14-4 Individual result of repetition test of changing the date for the precision confirmation (S-MgO)
:Mixed phosphate fertilizer (%(mass fraction))

Measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	Test day						
		1	2	3	4	5	6	7
279.553	Co 228.616	3.08	3.21	3.05	3.19	3.03	3.06	3.00
		3.19	3.03	3.07	3.16	3.11	3.05	3.17
	Co 238.892	3.19	3.24	3.24	3.23	3.06	3.07	2.94
		3.23	3.09	3.13	3.14	3.14	3.14	3.17
	Co 237.862	3.08	3.18	3.15	3.21	3.03	3.09	2.94
		3.19	2.98	3.08	3.14	3.07	3.12	3.10
280.270	Co 238.892	3.19	3.24	3.27	3.20	3.00	3.08	2.89
		3.23	3.11	3.12	3.15	3.10	3.15	3.09
	In 230.606	3.22	3.18	2.93	3.14	2.98	3.11	2.93
		3.15	3.07	2.97	3.10	3.17	3.04	3.13
277.983	Co 237.862	3.09	3.31	3.41	3.39	3.00	3.05	2.80
		3.28	2.98	3.14	3.34	3.02	3.15	3.02

Table 15-1 Statistical analysis of repetition test result for evaluating precision (S-CaO)
:Mixed phosphate fertilizer

Measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	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)} (%)
	In 230.606	52.8	1.3	2.5	1	1.3	2.5	2
396.847	In 325.609	52.4	0.5	1.0	1	0.6	1.1	2
	In 303.936	52.3	0.9	1.7	1	0.9	1.7	2

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

- a) Mean value (n = sample number of parallel test (2) × 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

Table 15-2 Statistical analysis of repetition test result for evaluating precision (S-CaO)
:Hydroxidized magnesia fertilizer

Measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	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)} (%)
	In 230.606	2.01	0.06	2.9	2	0.07	3.6	3.5
396.847	In 325.609	2.01	0.01	0.7	2	0.02	1.0	3.5
	In 303.936	1.98	0.01	0.6	2	0.02	0.9	3.5

a)~ h) Refer to the footnote of Table 15-1

Table 15-3 Statistical analysis of repetition test result for evaluating precision (S-MgO)
:Hydroxidized magnesia fertilizer

Measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	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)} (%)
279.553	Co 228.616	62.9	0.8	1.3	1	0.8	1.3	2
	Co 238.892	62.9	1.1	1.7	1	1.1	1.8	2
	Co 237.862	63.1	0.8	1.2	1	1.1	1.7	2
280.270	Co 238.892	62.6	0.9	1.4	1	1.1	1.7	2
	In 230.606	63.0	1.6	2.5	1	1.6	2.6	2
277.983	Co 237.862	62.4	1.0	1.6	1	1.5	2.5	2

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

a)~ h) Refer to the footnote of Table 15-1

Table 15-4 Statistical analysis of repetition test result for evaluating precision (S-MgO)
:Mixed phosphate fertilizer

Measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	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)} (%)
279.553	No use	3.08	0.06	1.8	2	0.06	1.8	3.5
	Co 228.616	3.10	0.08	2.4	2	0.08	2.4	3.5
	Co 238.892	3.14	0.09	2.8	2	0.09	2.8	3.5
	Co 237.862	3.10	0.08	2.6	2	0.08	2.6	3.5
280.270	Co 238.892	3.13	0.08	2.6	2	0.10	3.3	3.5
	In 230.606	3.08	0.08	2.7	2	0.10	3.1	3.5
277.983	Co 237.862	3.14	0.14	4.5	2	0.18	5.9	3.5

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

a)~ h) Refer to the footnote of Table 15-1

Table 16 Result of recovery test (S-CaO and S-MgO, all measurement wavelength : Reference)

IS and its measurement wavelength (nm)	Measurement wavelength of Ca (nm)			
	393.366 (Reference)	396.847	317.933	422.673
No use	○	○	○	○
Co 228.616	○	○	○	○
Co 238.892	○	○	○	○
Co 237.862	○	○	○	○
In 230.606	×	×	×	×
In 325.609	○	○※	○	○
In 303.936	○	○※	○	○

According to the coefficient determination curve <0.999, the quantitative value of 393.366 nm wavelength are regarded as reference.

- Cleared criteria to validate repeatability and intermediate precision for all concentration levels of testing methods which will be listed in Testing Methods for Fertilizers
- ※Cleared criteria to validate the comparison of quantitative values and accuracies, too
- △ Repeatability or intermediate precision are over 2.0 times of indication, but under 2.1 times of it
- × Repeatability or intermediate precision are more than 2.1 times of indication

Table 16 Continue

IS and its measurement wavelength (nm)	Measurement wavelength of Mg (nm)								
	279.553	280.270	285.213	279.806	279.079	383.826	383.231	277.983	293.654
No use	○	○	○	○	×	○	○	×	○
Co 228.616	○※	○	○	○	×	○	○	×	○
Co 238.892	○※	○※	○	○	×	×	×	×	×
Co 237.862	○※	○	○	○	×	○	△	×	○
In 230.606	○	○	○	○	×	×	×	×	×
In 325.609	○	○	○	○	×	○	○	×	○
In 303.936	○	○	○	○	×	○	○	×	○

8) 定量下限等の確認

肥料の公定規格¹⁵⁾において、肥料中に含有すべき主成分の最小量が定められており、S-MgO の最小量については副産苦土肥料等、計 5 種類の肥料でそれぞれに 4.5 %~40.0 %の範囲の値が定められているが、S-

CaO についてはどの肥料でも定められていない。一方で、水溶性苦土または可溶性苦土については、最小量として 1.0 %以上の含有量が設定されており、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うこととし、S-MgO 及び S-CaO について含有最小量を 1.0 %と仮定し、Table 2 に示した調製肥料のうち、S-CaO 及び S-MgO は試験品 7 を用いて、4)~6)の各検討において肥料等試験法に定められた基準を満たした各測定条件により、7 点併行で試験を実施し、得られた標準偏差から定量下限等の推定を行った。結果を Table 17-1~2 に示す。

以上の結果から、S-CaO(測定波長 396.847 nm, 内部標準として In を使用)の定量下限は 0.08 %~0.10 % 程度、S-MgO の定量下限は 0.07 %~0.08 % 程度と推定された。

Table 17-1 Estimation of the lower limit of quantitation (LOQ): S-CaO

Content (%) ^{a)}	Measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	Mean ^{b)} (%) ^{a)}	Recovery rate (%)	s_r ^{c)} (%) ^{a)}	LOQ ^{d)} (%) ^{a)}	LOD ^{e)} (%) ^{a)}	Criteria of the trueness ^{f)} (%)
0.210	396.847	In 325.609	0.222	105.9	0.008	0.08	0.03	94 - 106
		In 303.936	0.222	105.9	0.010	0.10	0.04	

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

Table 17-2 Estimation of the lower limit of quantitation (LOQ): S-MgO

Content (%) ^{a)}	Measurement wavelength (nm)	IS and its measurement wavelength (nm)	Mean ^{b)} (%) ^{a)}	Recovery (%)	s_r ^{c)} (%) ^{a)}	LOQ ^{d)} (%) ^{a)}	LOD ^{e)} (%) ^{a)}	Criteria of the trueness ^{f)} (%)
0.250	279.553	Co 228.616	0.256	102.6	0.007	0.07	0.03	94 - 106
		Co 238.892	0.257	102.8	0.008	0.08	0.03	
		Co 237.862	0.262	104.6	0.008	0.08	0.03	
0.250	280.270	Co 238.892	0.256	102.6	0.007	0.07	0.03	94 - 106

a)~ f) Refer to the footnote of Table 17-1

4. まとめ

ICP-OES による肥料中の可溶性主成分(S-CaO 及び S-MgO)の測定について検討したところ、次の結果を得た。

(1) 効果発現促進材等における分析法についての既報と同じ測定条件による ICP-OES 法と、肥料等試験法に記載されている原子吸光法(従来法)により、流通肥料各 17 点の S-CaO 及び S-MgO をそれぞれ分析し、得られた測定値から 2 方法間の相関図を作成し比較した。その結果、両成分ともに同法に定める推奨基準を満たさない結果となった。

(2) 既報の条件から、試料溶液中の塩酸濃度の見直し、希釈倍率の違いによる影響の除去(検量線の濃度範囲を従来法と同様にすること)を検討後に、試料数 38~39 点について測定波長及び内標準法を用いて従来法との相関を確認した。その結果、両成分ともに肥料等試験法に定める推奨基準を満たす結果が得られる測定条件が判明し、ICP-OES 法と従来法との同等性が確認できた。

(3) 各成分が任意の濃度になるよう調製した肥料による添加回収試験の結果、S-CaO については(2)で得られた各測定条件のうち 3 つの測定条件において、全濃度について回収率は 96.3 %~106 %であり、肥料等試験法における各濃度レベルの真度目標を満たしていた。S-MgO についても同様に、6 つの測定条件において、全濃度についての回収率は 96.1 %~106 %であり、肥料等試験法における真度目標を満たしていた。

(4) 各成分についてそれぞれ 2 種類の流通肥料を用意し、方法間比較及び添加回収試験で肥料等試験法に示されている推奨基準等を満たした各測定条件によって、2 濃度 2 点併行、日を変えて 7 回 ICP-OES 法にて分析を行った。その結果、S-CaO では測定波長を 396.847 nm、内部標準として In(測定波長は 325.609 nm 及び 303.936 nm)を使用した 2 つの測定条件において、それぞれ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許容値を満たしていた。同様に、S-MgO では測定波長を 279.553 nm、内部標準として Co(測定波長は 228.616 nm、238.892 nm 及び 237.862 nm)を使用した 3 つの測定条件、並びに測定波長を 280.270 nm、内部標準として Co(測定波長は 238.892 nm)を使用した 1 つの測定条件、計 4 つの測定条件において、それぞれ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許容範囲内であった。

(5) 検量線の直線性、方法間比較、添加回収試験、併行精度及び中間精度の確認試験で肥料等試験法に示されている推奨基準等をすべて満たした各測定条件によって、各成分の測定における定量下限の推定を行った結果、S-CaO は 0.08 %~0.10 %程度、S-MgO は 0.07 %~0.08 %程度であった。

(6) 今回の検討の結果、ICP-OES 法による肥料中の可溶性石灰及び可溶性苦土の測定法について、最適な測定条件を検討し、単一試験室による妥当性を確認した。

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(1999)
- 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く溶性主成分の測定, 肥料研究報告, **11**, 14~28(2018)
- 10) 船木紀夫:ICP 発光分光分析(ICP-OES)法による固形肥料中の水溶性主成分の測定, 肥料研究報告, **12**, 28~51(2019)
- 11) 鈴木忠直, 安井明美, 小泉英夫, 堤忠一:動物性食品中の無機元素測定のための塩酸抽出法, 日本食品科学工学会誌, **37**(7), 547~553 (1990)
- 12) Tamas KEKESI, 三村耕司, 打越雅仁, 一色実:ICP 発光分光分析における遷移金属元素の発光スペクトル強度に対する酸濃度の影響, 東北大学素材工学研究所彙報, **56**(1/2), 9~16 (2001)
- 13) 佐藤誠一:ICP 発光分光分析装置を使用した高マトリックス溶液最適測定条件の検討(Ⅱ), 徳島県立工業技術センター研究報告, **22**, 21~24 (2013)
- 14) 村本穰司, 後藤逸男, 蜷木翠:融合結合プラズマ(ICP)発光分光分析法における土壌の交換性陽イオンの定量, 日本土壌肥科学雑誌, **58**(3), 358~361 (1987)
- 15) 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 2 年 2 月 28 日, 農林水産省告示第 401 号(2020)

Simultaneous Determination of Hydrochloric acid-soluble Ingredients (S-CaO and S-MgO) in Fertilizer using Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)

FUNAKI Norio¹

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

A single-laboratory validation study was conducted for the simultaneous determination of hydrochloric acid-soluble principal ingredients (S-CaO and S-MgO) in fertilizer products by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). The fertilizer was extracted with hydrochloric acid. Hydrochloric acid and internal standard (IS, using In and Co) was added to the extract, diluted with water, and analyzed with ICP-OES. As a result of 3 replicate analysis in 6 fertilizer samples prepared to contain with S-CaO and S-MgO at 0.210 % - 100.00 % (mass fraction), 0.210 % - 56.03 % (mass fraction) (S-CaO) and 0.250 % - 100.00 % (mass fraction) (S-MgO), the mean recoveries were 96.3 % - 104.3 % (S-CaO, under 3 measurement conditions using In for IS) and 96.1 % - 104.9 % (S-MgO, under 6 measurement condition using Co for IS), respectively. Repeatability relative standard deviation of S-CaO and S-MgO (RSD_r) were 0.6 % - 1.7 % (mass fraction) (S-CaO, under 2 measurement conditions using In for IS) and 1.2 % - 2.8 % (mass fraction) (S-MgO, under 4 measurement condition using Co for IS), respectively. Intermediate relative standard deviation of S-CaO and S-MgO ($RSD_{I(T)}$) were 0.9 % - 1.7 % (S-CaO, under the above 2 measurement conditions) and 1.3 % - 3.3 % (S-MgO, under the above 4 measurement condition), respectively. The limit of quantitative value (LOQ) of S-CaO and S-MgO, under measurement conditions cleared criteria to validate all characteristics of testing methods which will be listed in Testing Methods for Fertilizers, were 0.08 % - 0.10 % (mass fraction) and 0.07 % - 0.08 % (mass fraction), respectively. Those results indicated that the developed method was valid for the analysis of hydrochloric acid-soluble principal ingredients in a fertilizer.

Key words Acid-soluble CaO, Hydrochloric acid-soluble MgO, ICP-OES, Fertilizer

(Research Report of Fertilizer, **13**, 1-35, 2020)