1　ICP-OES を用いた肥料中のりん酸全量及び加里全量の分析法の開発

山西正将[1], 橋本良美[1], 平田絵理香[2], 白井裕治[1]

キーワード　肥料, りん酸, 加里, カリウム, ICP-OES

1. はじめに

肥料中のりん酸全量（T-P_2O_5）及び加里全量（T-K_2O）は, 肥料の品質の確保等に関する法律[1)]で含有を保証する成分の最小量を保証成分量として保証票に表示することが義務づけられている. また, 公定規格[2)]では肥料の種類ごとに保証成分量として表示できる最小量が規定され、その分析方法は肥料等試験法[3)]によることが定められている.

現在, 肥料等試験法では肥料中のりん酸全量の分析法はバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法及びキノリン重量法が, 加里全量についてはフレーム原子吸光光度法, フレーム光度法及びテトラフェニルほう酸ナトリウム重量法が収載されている.

FAMIC ではこれまで, 分析の効率化の観点から, 誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-OES）を用いた主成分等の分析法について検討し, 2011 年に汚泥肥料中の有害重金属の分析法[4)], 2015 年に液状肥料中の水溶性主成分の分析法[5)], 2016 年に液状肥料中の効果発現促進材成分の分析法[6)], 2017 年にチタンの分析法[7)], 2018 年に固形肥料中のく溶性主成分の分析法[8)], 2019 年に固形肥料中の水溶性主成分の分析法[9)]及び 2020 年に固形肥料中の可溶性石灰と苦土の分析法[10)]について単一試験室における妥当性確認, また同年に液状肥料中の水溶性主成分及び効果発現促進材成分の分析法[11)]について共同試験による室間再現性の確認結果を報告してきた.

今回, これまで検討していなかった ICP-OES を用いた肥料中のりん酸全量及び加里全量の分析法について検討を行い, 単一試験室による妥当性確認を行ったので報告する.

2. 材料及び方法

1） 分析用試料

Table 1 に示した肥料を収集した. 汚泥肥料については肥料等試験法[3)]2.3.1 により, 粉砕前に 40 ℃で 60～70 時間乾燥した. 肥料等試験法 2.3.3 により 500 µm のふるいを通過するまで粉砕機で粉砕したものを分析用試料とした. なお, 対象成分が任意の濃度となるよう Table 2 の試薬を Table 3 の割合で配合したものも併せて分析用試料（調製試料）とした.

[1] 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] 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 （現）札幌センター

Table 1 Samples and materials

Measurement component	Type and number of samples		Materials
$T\text{-}P_2O_5$	Sewage sludge fertilizer	1	Ammonium sulfate, Ammonium chloride, Urea, Byproduct nitrogen fertilizer, Byproduct liquid nitrogen fertilizer, Superphosphate, Concentrated superphosphate, Potassium sulfate, Potassium chloride, Potassium magnesium sulfate, Fish meal, Steamed wool waste, Steamed bone meal, Steamed leather meal, Soybean meal, Rape seed meal, Castor pomace, Processed poultry manure, Fertilizer from corn steep liquor, Byproduct organic fertilizer of plant origin, Organic fertilizer mixture, Dried microbes, Compound fertilizer, Ammonium phosphate, Potassium phosphite, Byproduct mixed fertilizer, Magnesium sulfate fertilizer, Byproduct magnesium fertilizer, Manganese sulfate fertilizer, Borax, Fritted micronutrient mixture, Composted sludge fertilizer, Sewage sludge, Sludge from fecal treatment plant, Industrial sludge fertilizer, Crustacean fertilizer, Rice bran, Fermented rice bran, Cow dung, Chicken manure, Chicken manure burning ash, Compost, Textile waste, Ammonia, Urea-formaldehyde mixture, Phosphoric acid, Animal-based and plant-based organic materials, Woody peat, Sulfuric acid
	Sludge from fecal treatment plant	3	
	Calcined sludge fertilizer	2	
	Composted sludge fertilizer	7	
	Crustacean fertilizer	1	
	Byproduct organic fertilizer of plant origin	1	
	Compound fertilizer	17	
	Molded compound fertilizer	1	
	Mixed compost compound fertilizer	2	
	Home garden-use fertilizer	1	
$T\text{-}K_2O$	Sewage sludge fertilizer	1	Ammonium sulfate, Urea, Ureaform, Byproduct nitrogen fertilizer, Superphosphate, Concentrated superphosphate, Potassium sulfate, Potassium chloride, Potassium magnesium sulfate, Fish meal, Steamed wool waste, Steamed bone meal, Steamed leather meal, Soybean meal, Rape seed meal, Castor pomace, Rice bran meal, Processed poultry manure, Fertilizer from corn steep liquor, Byproduct organic fertilizer of vegetable origin, Organic fertilizer mixture, Dried microbes, Byproduct organic fertilizer from animal origin, Compound fertilizer, Ammonium phosphate, Potassium phosphite, Byproduct mixed fertilizer, Fluid mixed fertilizer, Byproduct magnesium fertilizer, Manganese sulfate fertilizer, Borax, Fritted micronutrient mixture, Sewage sludge, Sludge from fecal treatment plant, Industrial sludge fertilizer, Rice bran, Fermented rice bran, Dried algae, Cow dung, Chicken manure, Chicken manure burning ash, Compost, Ammonia, Phosphoric acid, Potassium hydroxide, Animal-based and plant-based organic materials, By-products of alcohol production, Woody peat, Sulfuric acid
	Sludge from fecal treatment plant	3	
	Industrial sludge fertilizer	1	
	Composted sludge fertilizer	4	
	Castor pomace	1	
	Byproduct organic fertilizer of plant origin	1	
	Compound fertilizer	16	
	Molded compound fertilizer	1	
	Mixed compost compound fertilizer	1	
	Fluid mixed fertilizer	2	

Table 2 Reagents used to prepare analytical samples %（Mass fraction）

	Reagents	N	P_2O_5	K_2O
A	Urea （$CO(NH_2)_2$）	46.65		
B	Calcium Dihydrogenphosphate Monohydrate（ ($Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$）	-	56.31	-
C	Potassium Chloride（KCl）	-	-	63.18
D	Sucrose（$C_{12}H_{22}O_{11}$）	-	-	-

Table 3 Mixing ratio of reagents and component concentration of prepared sample

Preparation sample number	Mixing ratio (%)[a)				Design component concentration of prepared sample (%)[a)		
	A	B	C	D	N	P_2O_5	K_2O
1	20.0	55.0	5.0	20.0	9.33	30.97	3.16
2	27.5	27.5	25.0	20.0	12.83	15.49	15.79
3	24.5	5.5	50.0	20.0	11.43	3.10	31.59
4	55.0		40.0	5.0	25.66	0	25.27
5	55.0	40.0		5.0	25.66	22.52	0.00

a) Mass fraction

2） 試薬等の調製

（1） りん標準液（P 10 000 mg/L）： シグマアルドリッチ　ICP 用

（2） カリウム標準液（K 10 000 mg/L）： シグマアルドリッチ　ICP 用

（3） 金標準液（Au 1000 mg/L）： 富士フイルム和光純薬　JCSS

（4） ベリリウム標準液（Be 1000 mg/L）： 富士フイルム和光純薬　JCSS

（5） リチウム標準液（Li 1000 mg/L）： 富士フイルム和光純薬　JCSS

（6） 塩化セシウム：富士フイルム和光純薬　特級

（7） 塩酸： 富士フイルム和光純薬　有害金属測定用

（8） 塩酸（V_1+V_2）： （7）の塩酸の体積　V_1　と水の体積　V_2　とを混合したもの．

（9） 干渉抑制剤溶液：塩化セシウム 12.668 g に塩酸（1+5）250 mL 加えて溶かし，水で 1000 mL とした．

（10） りん標準液（P 1000 mg/L）： （1）の標準液を希釈し調製した． なお，希釈時には塩酸（1+23）を用いた．

（11） 検量線用りん標準液： （10）の標準液を任意の容量の全量フラスコに一定量分取し，塩酸（1+23）を標線まで加えて，検量線用標準液（P: 1 mg/L～200 mg/L）を調製した．

（12） 検量線用りん空試験液： 塩酸（1+23）を使用した．

（13） りん測定用内標準液： （4）の標準液を任意の容量の全量フラスコに一定量分取し，塩酸（1+23）を標線まで加えて，りん測定用内標準液 1（横方向測定用）（Be: 100 mg/L）及びりん測定用内標準液 2（軸方向測定用）（Be: 20 mg/L）を調製した．

（14） 混合標準液： （1）及び（2）の標準液を任意の容量の全量フラスコに一定量分取し，塩酸（1+23）を標線まで加えて，混合標準液（横方向測定用）（P: 1000 mg/L，K: 1000 mg/L）及び混合標準液（軸方向測定用）（P: 1000 mg/L，K: 25 mg/L）を調製した．

（15） 検量線用混合標準液： （14）の混合標準液を任意の容量の全量フラスコに一定量分取し，干渉抑制剤溶液を最終溶液の 1/10 容量加え，塩酸（1+23）を標線まで加えて，検量線用標準液（横方向測定用）（P: 1 mg/L～200 mg/L，K: 1 mg/L～200 mg/L）及び検量線用標準液（軸方向測定用）（P: 1 mg/L～200 mg/L，K: 0.025 mg/L～5 mg/L）を調製した．

（16） 検量線用混合空試験液： 任意の容量の全量フラスコの 1/10 容量の干渉抑制剤溶液に塩酸（1+23）を標線まで加えて調製した．

(17) 混合内標準液: (4)及び(5)の標準液を任意の容量の全量フラスコに一定量分取し，干渉抑制剤溶液を最終溶液の 1/10 容量加え，塩酸(1+23)を標線まで加えて，検量線用標準液(横方向測定用)(Be: 100 mg/L, Li: 50 mg/L)及び検量線用標準液(軸方向測定用)(Be: 20 mg/L, Li: 5 mg/L)を調製した.

(18) 硝酸: 富士フイルム和光純薬 有害金属測定用

(19) 尿素:富士フイルム和光純薬 特級

(20) りん酸二水素アンモニウム:富士フイルム和光純薬 特級

(21) 塩化カルシウム 2 水和物: 富士フイルム和光純薬 特級

(22) 塩化カリウム: 富士フイルム和光純薬 特級

(23) ビス(りん酸二水素)カルシウム一水和物: 富士フイルム和光純薬 特級

(24) スクロース: 富士フイルム和光純薬 特級

(25) 塩化ナトリウム: 富士フイルム和光純薬 特級

(26) 塩化マグネシウム 6 水和物: 関東化学 特級

(27) アルミニウム標準液(Al 1000 mg/L): 富士フイルム和光純薬 JCSS

(28) 鉄標準液(Fe 1000 mg/L): 富士フイルム和光純薬 JCSS

(29) 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) ICP-OES: 島津製作所 ICPE-9820

(2) 原子吸光分析装置: 日立ハイテクノロジーズ Z-2310

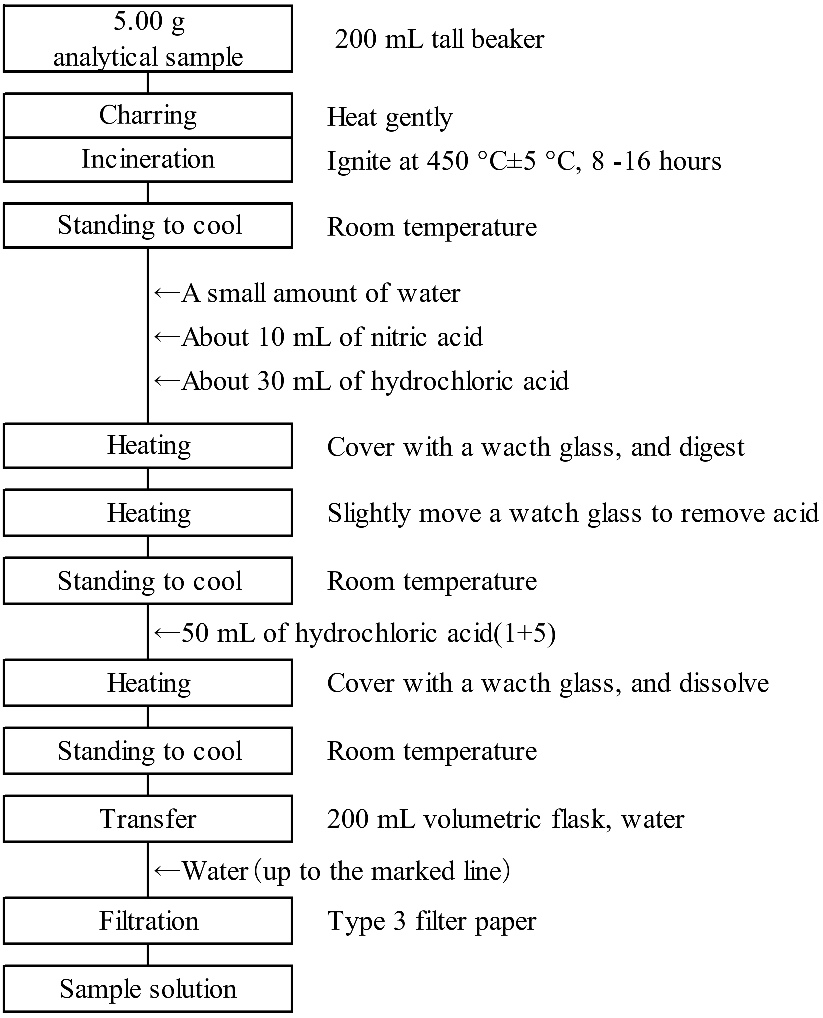
(3) 紫外可視分光光度計: 島津製作所 UV-1800

(4) 粉砕機: Retsch ZM-200

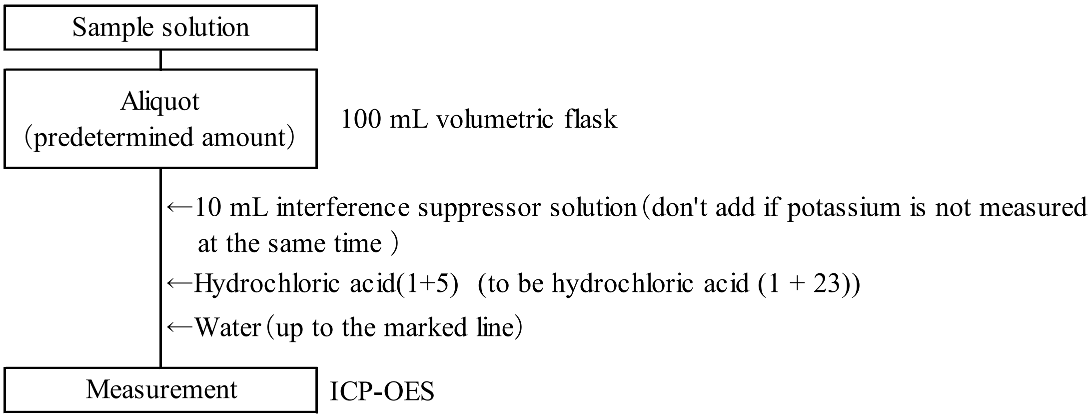
4) 試験操作

(1) 測定溶液の調製

200 mL トールビーカーに分析試料 5 g をはかりとり，電気炉に入れ穏やかに加熱して炭化させ，450 °C±5 °C で 8 時間～16 時間強熱して灰化させた. 放冷後，少量の水で残留物を潤し，硝酸約 10 mL 及び塩酸約 30 mL を加えた. トールビーカーを時計皿で覆い，ホットプレート又は砂浴上で加熱して残留物を分解後，時計皿をずらし，砂浴上で加熱を続けて乾固近くまで濃縮した. 放冷後，塩酸(1+5) 50 mL を分解物に加え，トールビーカーを時計皿で覆い，加熱して溶解した. 放冷後，溶解液を水で 200 mL 全量フラスコに移し入れ，標線まで水を加え，ろ紙 3 種でろ過し，試料溶液とした. 試料溶液一定量を 100 mL 全量フラスコにとり，P のみを測定する場合は塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加えた後に標線まで水を加え，測定溶液とし，P 及び K を測定する場合は干渉抑制剤溶液を 10 mL 入れ，塩酸(1+23)となるように塩酸(1+5)を加えた後に標線まで水を加え，測定溶液とした(Scheme 1 及び Scheme 2).



Scheme 1 Flow sheet for measuring total phosphoric acid and total potassium in fertilizer by ICP-OES (preparation of sample solution)



Scheme 2 Flow sheet for measuring total phosphoric acid and total potassium in fertilizer by ICP-OES (measurement)

（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，ICP-OES に導入し Table 4 の波長を測定し，得られた指示値を同表の組み合わせで内標準補正をした．

同時に，検量線用標準液について Table 4 の波長を測定し，得られた指示値について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 P 濃度及び K 濃度を算出し，換算係数 2.2914（P から P_2O_5 への換算），1.2046（K から K_2O への換算）を乗じて，分析試料中の T-P_2O_5 及び T-K_2O を算出した． なお，ICP-OES の測定条件は Table 5 のとおり．

Table 4 Wavelength of measurement element

Measuring elements and wavelength(nm)	Internal standard element and wavelength (nm)
P（I）[a] 178.287	Au（I）[a] 197.819
	Au（I）[a] 242.795
	Au（I）[a] 267.595
	Be（I）[a] 234.861
K（I）[a] 766.490	Li（I）[a] 610.364
	Li（I）[a] 670.784
K（I）[a] 769.896	Li（I）[a] 610.364
	Li（I）[a] 670.784

a）I : Atomic beam

Table 5 Measuring condition of ICP-OES

High frequency output（kW）	1.2
Plasma gas（L/min）	14.0
Auxiliary gas（L/min）	1.2
Carrier gas（L/min）	0.7
Observation direction	Axial and Radial
Observation height	Low position

3. 結果及び考察

1） 測定条件の検討

（1）塩類共存下での内標準による補正効果の確認

ICP-OES で測定する際には，マトリックスを原因とした非スペクトル干渉により各測定波長の指示値が増減することが知られている[12)]．増減の程度を内標準で補正するためには内標準の選定に当たって目的元素の分光特性（発光線の線種，励起エネルギー等）を考慮する必要がある．

そこで，P については，比較的波長の近い原子線を持つ Au 及び Be を，K については，同族元素で波長が近い Li を候補として選定した（Table 4）．

続いて，肥料中に含まれるマトリックス（Na，K，Ca，Mg）について，Na は NaCl，K は KCl，Ca は $CaCl_2$，Mg は $MgCl_2$ として，標準液（P は P 20 µg/mL，K は K 0.2 µg/mL）に段階的に 0 % ～1 %となるように各試薬を添

加し，P 及び K の各測定波長の指示値を内標準候補の指示値を用いて補正した．なお，観測方向は軸方向，内標準の濃度は標準液と同じ濃度とした．

その結果は Fig. 1～Fig. 3 のとおりであり，P （I）178.287 nm の内標準として Au のいずれの波長よりも Be （I）234.861 nm が適していると考えられた．一方で，K についてはいずれの波長においても塩類添加時の干渉の影響が大きかった．

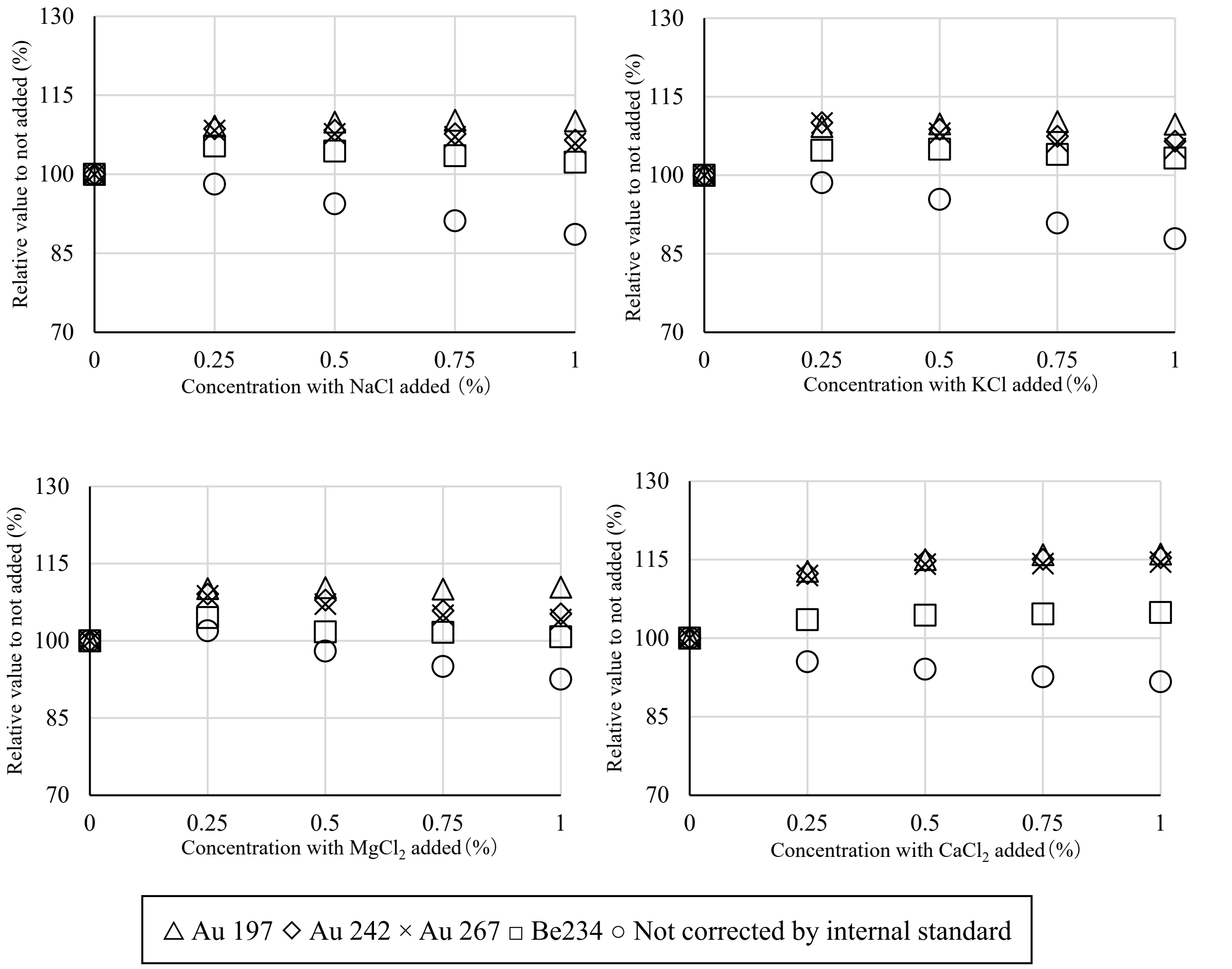


Fig. 1　Investigation of correction effect to determine internal standard（P（I）178.287 nm）

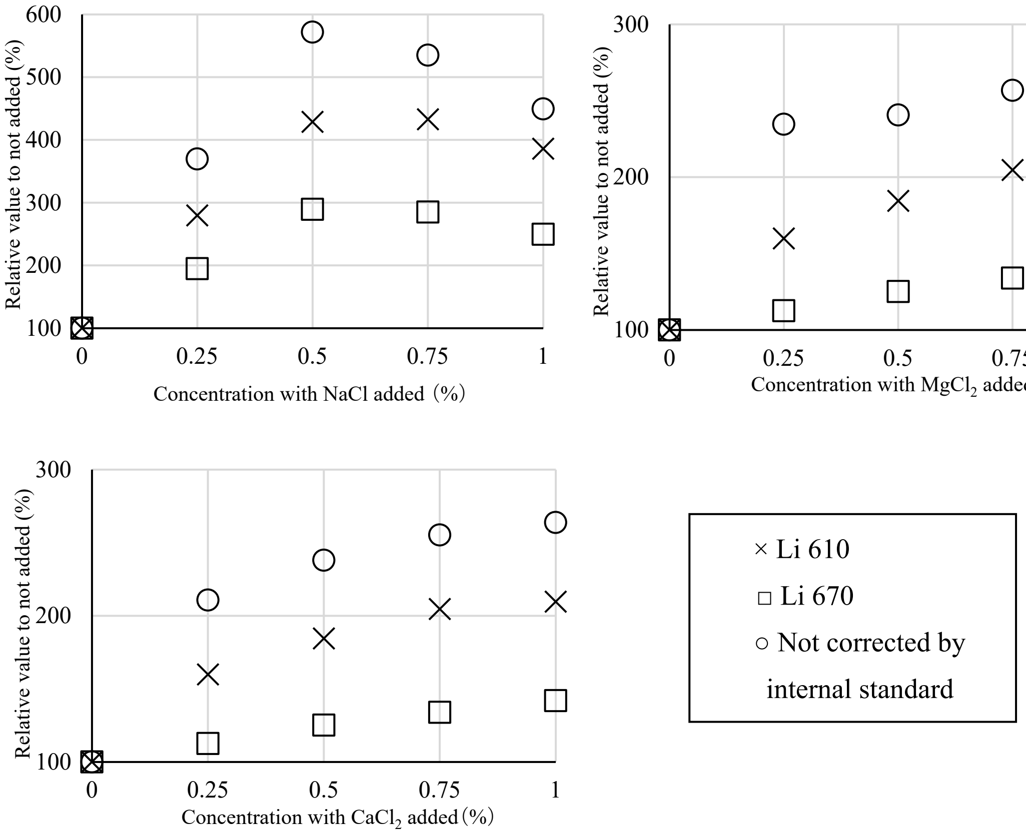


Fig. 2 Investigation of correction effect to determine internal standard (K (I) 766.490 nm)

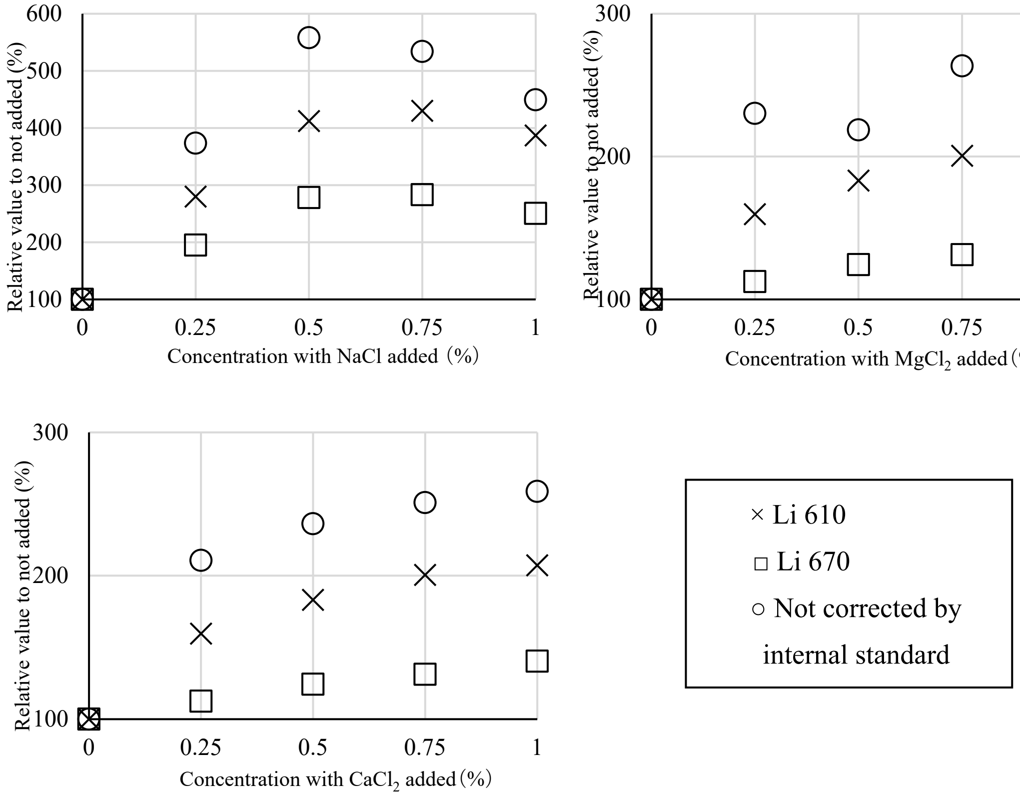


Fig. 3 Investigation of correction effect to determine internal standard (K (I) 769.896 nm)

（2）試料溶液の希釈による干渉の影響の変化

肥料中における Na，MgO 及び CaO 濃度を考慮し，Na については Na 5 %の試料を，Mg については MgO 10 %の試料を，Ca については CaO 20 %の試料を想定して，試料溶液の希釈倍率に相当する濃度となるように K 標準液に NaCl，$MgCl_2$・$6H_2O$ 又は $CaCl_2$・$2H_2O$ を添加した溶液及び各塩類を無添加の K 標準液を調製し，各溶液における K の各測定波長及び内標準の候補の波長を ICP-OES で測定し，K の各測定波長の指示値を内標準の候補の指示値を用いて補正した．なお，想定した塩類濃度の試料の試料溶液を 50 倍希釈した場合の測定溶液中の各塩類濃度は NaCl が 0.006 %程度，$MgCl_2$ が 0.012 %程度，$CaCl_2$ が 0.02 %程度となる．得られた各指示値について，塩類無添加溶液の指示値に対する添加溶液の指示値の相対値を算出した．観測方向，K 及び内標準の濃度は（1）と同じ条件とした．

その結果は Fig. 4 及び Fig. 5 のとおりであり，肥料中における Na，MgO 及び CaO 濃度を想定した場合，Mg 及び Ca から受ける干渉については，Li（I）670.784 nm で内標準補正を行った結果，いずれの波長・希釈倍率においても塩類無添加と比較して 99 %～106 %であった．一方で，Na から受ける干渉の影響については Li（I）670.784 nm で内標準補正を行った結果，塩類無添加と比較して 105 %～113 %であった．

補正の有無により相対値に差が見られたことから，肥料を想定した場合には試料液を 200 倍希釈したとしてもイオン化干渉による影響が見られ，また，Na の方が Mg 及び Ca から受ける干渉の影響より大きいことが確認された．

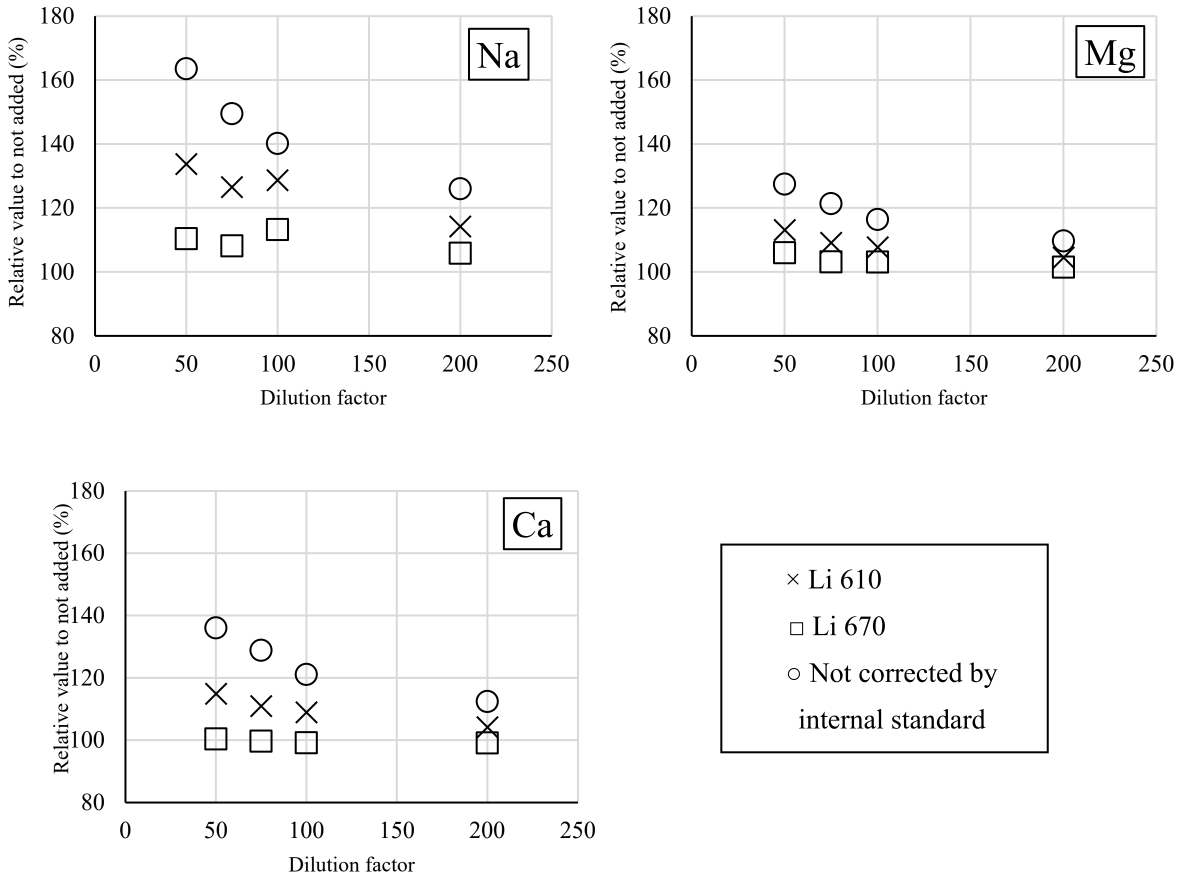


Fig. 4　Investigation of the effect of dilution of sample solution on non-spectral interference when considering the salt concentration in fertilizer（K（I）766.490 nm）

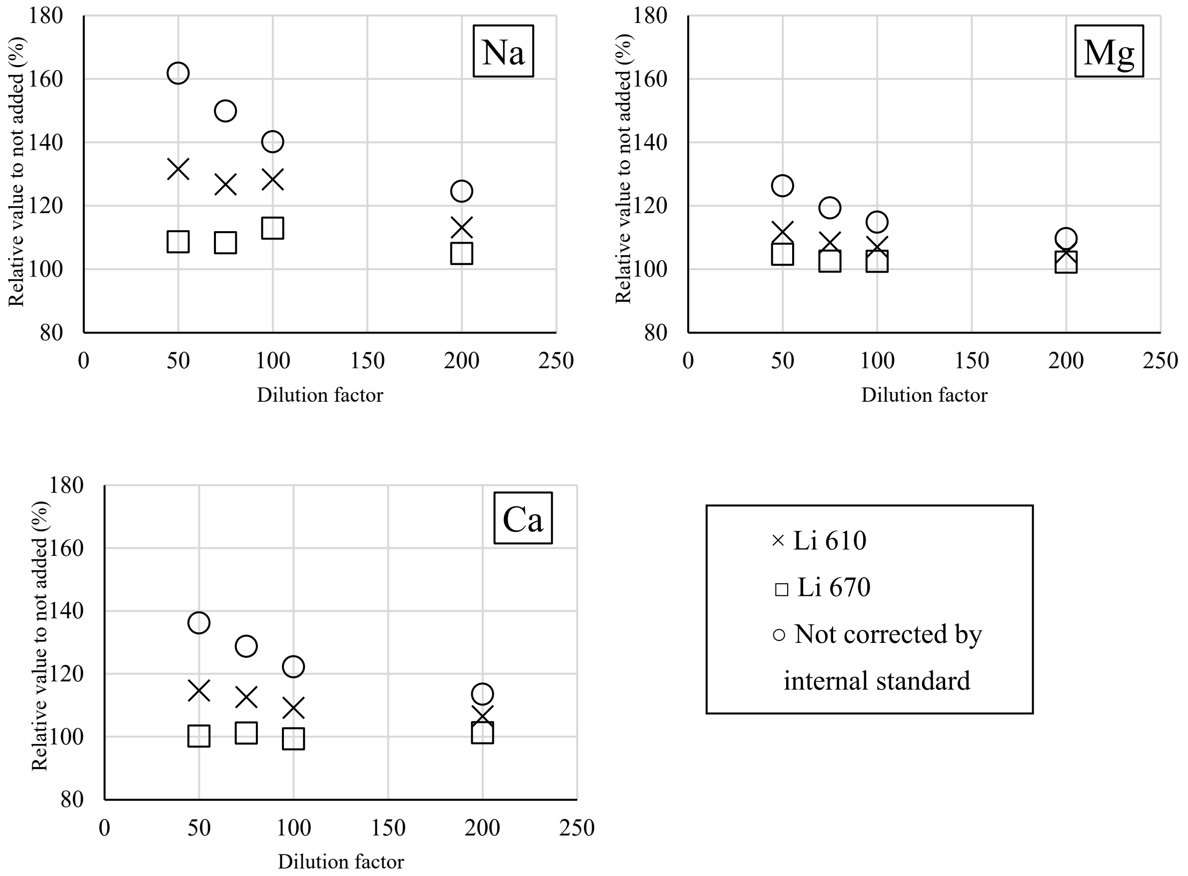


Fig. 5　Investigation of the effect of dilution of sample solution on non-spectral interference when considering the salt concentration in fertilizer（K （I） 769.896 nm）

(3) 干渉抑制剤溶液添加及び試料溶液の希釈による干渉の影響の変化

K 測定時の干渉を抑制するために，Na よりも第 1 イオン化エネルギーが小さい Cs を干渉抑制剤として使用した．干渉抑制剤溶液（CsCl 溶液）の濃度はネブライザー，トーチ等の機器への影響を考慮し，測定溶液中濃度で Cs として 0.1 %とした．

(2)と同様に肥料中の Na 濃度を考慮し，Na については Na 5 %の試料を想定して，試料溶液の希釈倍率に相当する Na 濃度となるように K 標準液に NaCl を添加し，各溶液における K の各測定波長及び内標準の候補の波長を ICP-OES にて測定し，K の各測定波長の指示値を内標準の候補の指示値を用いて補正した．得られた各指示値について，塩類無添加溶液の指示値に対する添加溶液の指示値の相対値を算出した．観測方向，K 及び内標準の濃度は(1)と同じ条件とした．

その結果は Fig. 6 のとおりであり，干渉抑制剤として CsCl を Cs として 0.1 %添加し，かつ試料溶液を 25 倍以上に希釈した場合，塩類無添加溶液の指示値に対する添加溶液の指示値の相対値が内標準補正なしの場合とありの場合でほぼ一致しており，イオン化干渉による影響をほとんど受けなくなると考えられた．

以上の結果から，K 測定時の測定溶液調製方法については，干渉抑制剤を添加した上で，試料溶液を 25 倍以上希釈することとした．なお，K 測定時の内標準については波長の近い Li （ I ） 670.784 nm とした．

また，6 種類の試料を用いて試料溶液の希釈倍率を変えて ICP-OES で測定し，分析値を算出したところ，希釈倍率を変えても分析値に影響は見られなかった．また，標準添加法で測定・算出した分析値に対しても同等の分析値であったことから，試料を用いた場合でもイオン化干渉の影響は受けていないと考えられた（Fig. 7）．

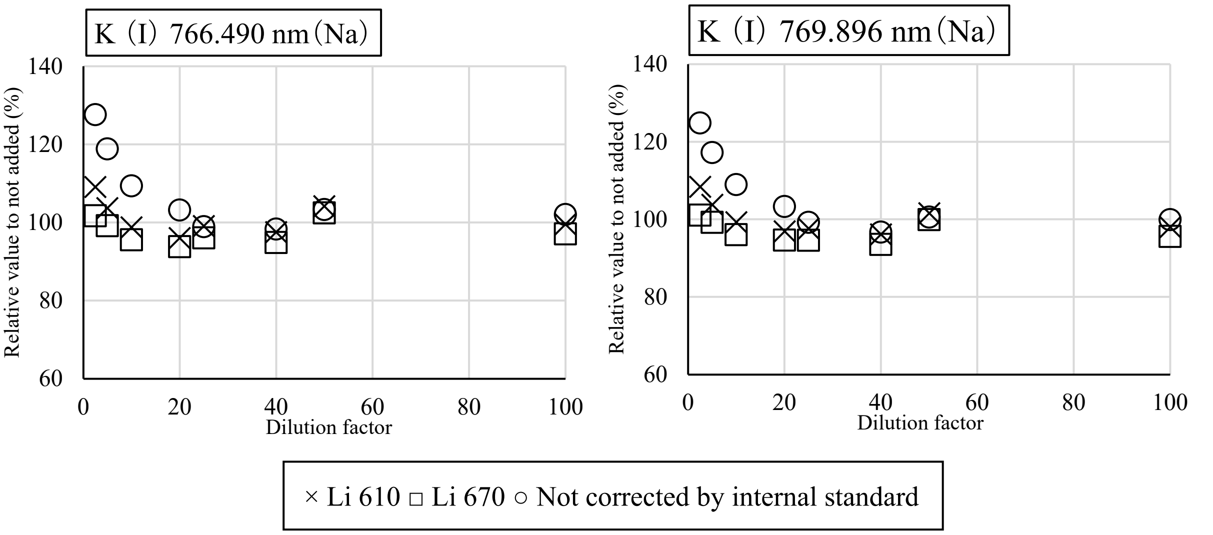


Fig. 6 Investigation of the effect of dilution of interference suppressor solution and sample solution on non-spectral interference

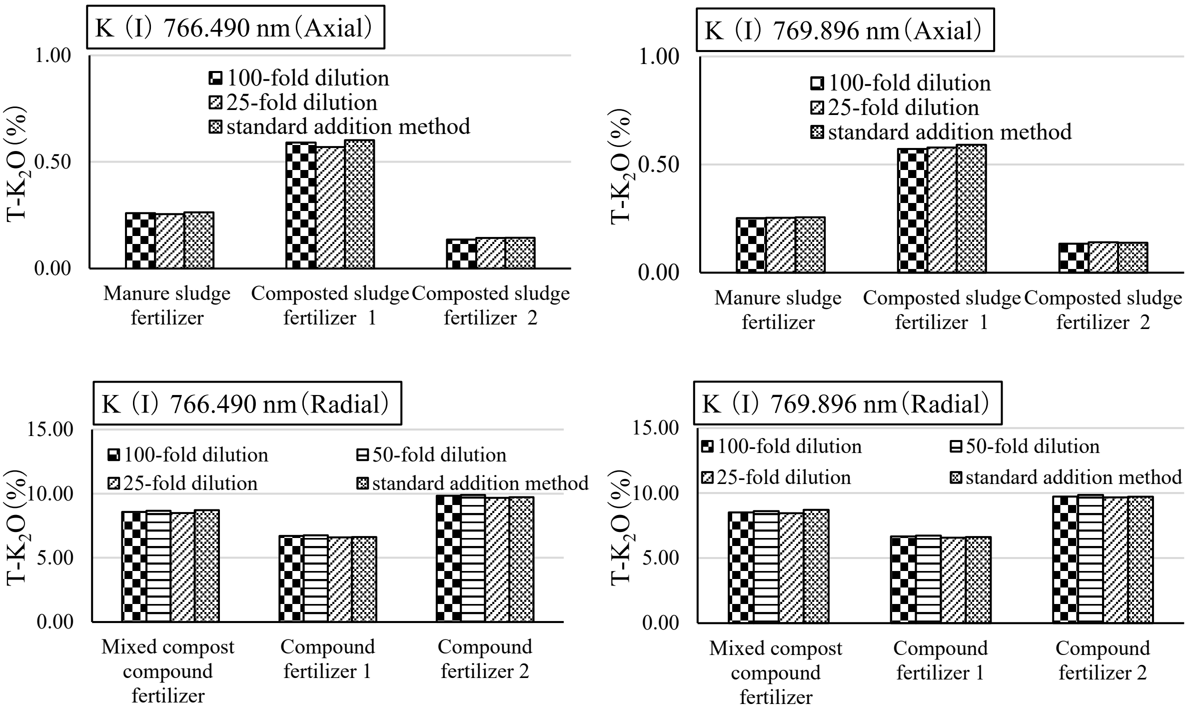


Fig. 7　T-K_2O analysis value for each dilution ratio of sample solution

2）検量線の直線性

2. 2）に従って調製した検量線用標準液及び内標準液について，P 及び K を ICP-OES で測定し，検量線を作成したところ，Fig. 8 及び Fig. 9 のとおり，検量線用りん標準液については， P 1 mg/L～200 mg/L 範囲で決定係数（r^2）が 0.999 以上であった．検量線用混合標準液については，P については P 1 mg/L～200 mg/L 範囲で決定係数（r^2）が 0.999 以上，K については K 0.025 mg/L～5 mg/L（軸方向），K 1 mg/L～200 mg/L（横方向）の範囲で決定係数（r^2）が 0.999 以上であった．

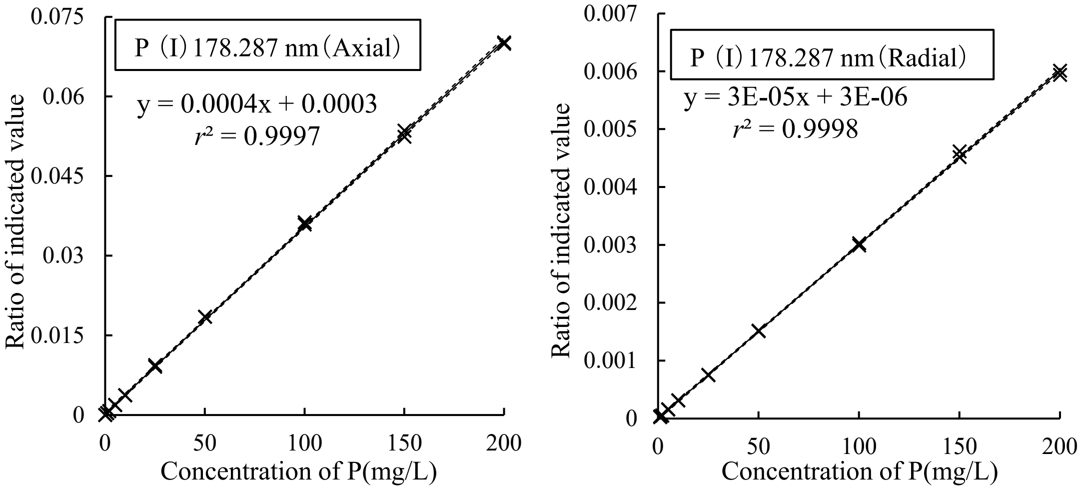


Fig.8 Calibration curve with P single standard solution

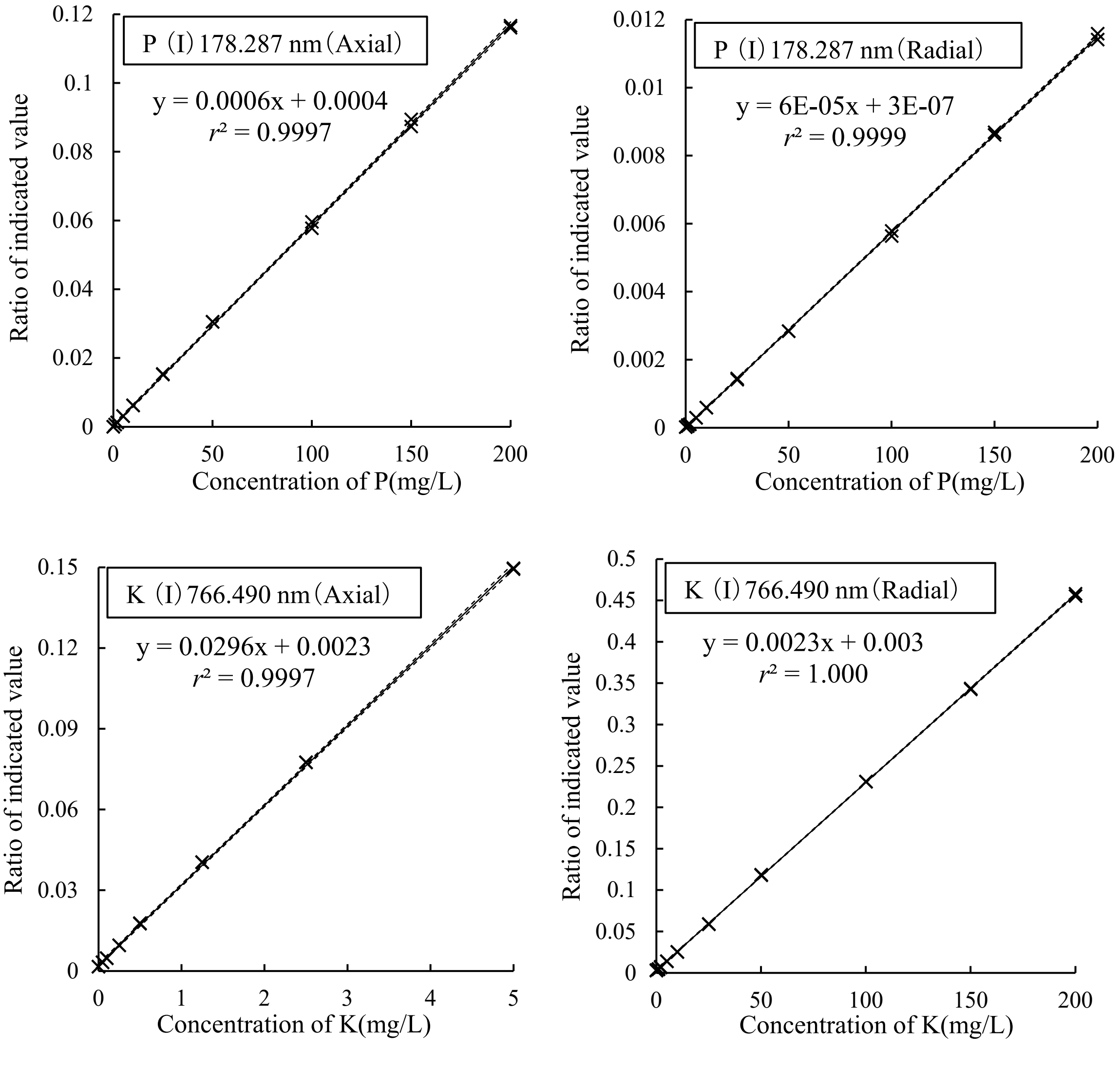


Fig.9 Calibration curve with standard solution of P and K mixed

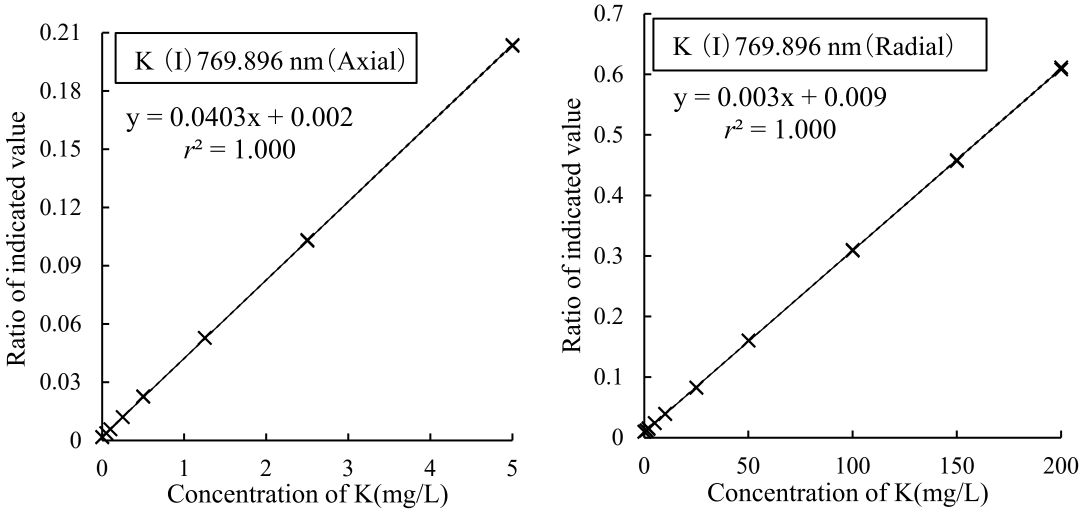


Fig.9　Continue

3) 真度の評価

真度を評価するため，肥料認証標準物質を用いて **2.4) 試験操作**（以下，本法という）により 3 点併行分析，本法と肥料等試験法のバナドモリブデン酸アンモニウム吸光光度法又は原子吸光法（以下「従来法」）の分析値との比較及び添加回収試験を行った．なお，使用可能であった試料及び濃度範囲に合わせて複数の手法を用いて評価した．

(1) 肥料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 を用いて，本法により T-P_2O_5 及び T-K_2O を 3 点併行で分析した．結果は Table 6 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[3)]に示されている真度の目標を満たしていた．

Table 6　The Estimation of trueness using certifed reference material

Certified reference material	Component	Wavelength (nm)	Standard solution[a)]	Observation direction	Mean[b)] (%)[c)]	Certified value (%)[c)]	Warnig limit for the certified value (%)[c)]
FAMIC-C-18-2	T-P_2O_5	178.287	single	Axial	4.76	4.66	4.44 ～ 4.88
				Radial	4.75		
			Mixed	Axial	4.71		
				Radial	4.73		
	T-K_2O	766.490	Mixed	Axial	0.13	0.12	0.11 ～ 0.14
				Radial	0.12		
		769.896		Axial	0.13		
				Radial	0.12		

a) single：P，Mixed：P and K
b) Mean value(n =3)
c) Mass fraction

（2） 従来法との比較による真度の評価

本法と従来法について，$T\text{-}P_2O_5$ は肥料 36 点，$T\text{-}K_2O$ は肥料 31 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 Fig. 10 に示した．なお，本法による分析値の算出に当たって，$T\text{-}P_2O_5$ については P 単独及び PK 混合標準液を使用し，$T\text{-}K_2O$ については PK 混合標準液を使用した．

その結果，$T\text{-}P_2O_5$ の軸方向以外は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[3)]に示されている真度の目標を満たしていた（Table 7）．

一方，$T\text{-}P_2O_5$ の軸方向については，回帰直線の傾きの 95 %信頼区間に 1 が含まれなかったが，Table 8 に示す試料において，本法による $T\text{-}P_2O_5$ 分析値が従来法による分析値に対して高値となったためであった．これらの試料について，$T\text{-}P_2O_5$ を軸方向で試料溶液の希釈倍率を変えて測定した分析値，従来法の分析値及び標準添加法による分析値を求めたところ（Fig. 11），希釈倍率が小さいほど分析値が大きくなった．また，従来法と標準添加法の値が近かったことから，軸方向の分析値が高値となった原因は非スペクトル干渉であると考えられた．

高値となった試料のうち，焼成汚泥肥料については P と同程度の Al 又は Fe を含有することが報告されている[13)]．P 25 mg/L 標準液に Al 25 mg/L 又は Fe 25 mg/L となるように Al 標準液又は Fe 標準液を添加し，各溶液を内標準溶液（Be）とともに ICP-OES を用いて測定し，添加溶液及び無添加溶液における指示値の比（P/Be）を比較した結果，Al 及び Fe を添加した標準液は無添加の場合と比較して指示値の比が有意に高い結果となった（Table 9）．また，P 0 mg/L 標準液に Al 25 mg/L 又は Fe 25 mg/L となるように Al 標準液又は Fe 標準液を添加した溶液について，P（I）178.287 nm の波長でピークが確認されなかったことから，$T\text{-}P_2O_5$ の軸方向の分析値が一部の肥料で高値となった原因の一つとしては肥料中の Al，Fe による非スペクトル干渉であると考えられた．

一方で，化成肥料については複数の原料を使用された肥料であること，また原料の産出元で成分組成が大きく異なる可能性があることから，原料組成から原因となる成分等を解明することが難しいと考えられた．

なお，$T\text{-}P_2O_5$ の軸方向の分析値が一部の試料で従来法の分析値と比較して高くなった原因について，全てを明らかにすることは困難だったため，また非スペクトル干渉に対して有効な標準添加法での定量は肥料生産現場での品質管理の作業及び測定効率が低下することから，$T\text{-}P_2O_5$ の軸方向については本法の測定条件に含めないこととした．

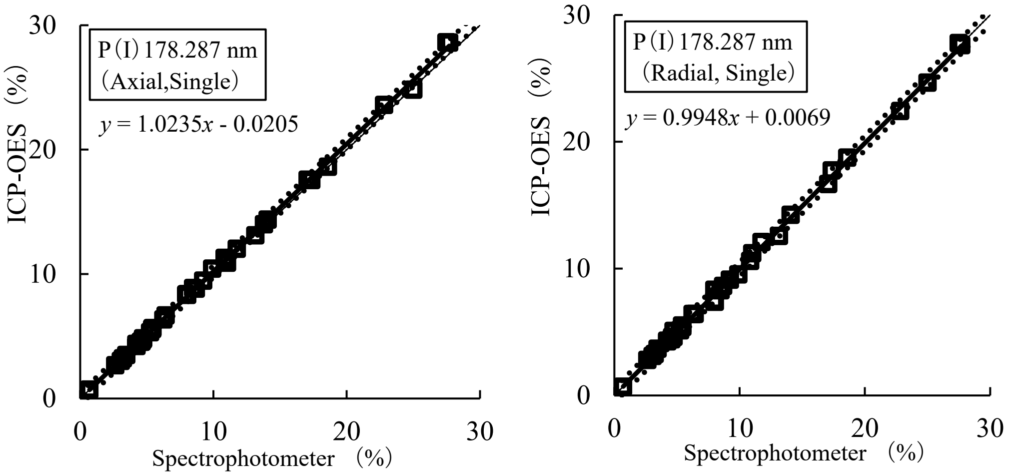


Fig.10 Comparison of the measurements in between two methods

Thick line: Regression line, Dotted line: 95 % prediction interval, Thin line: $y=x$

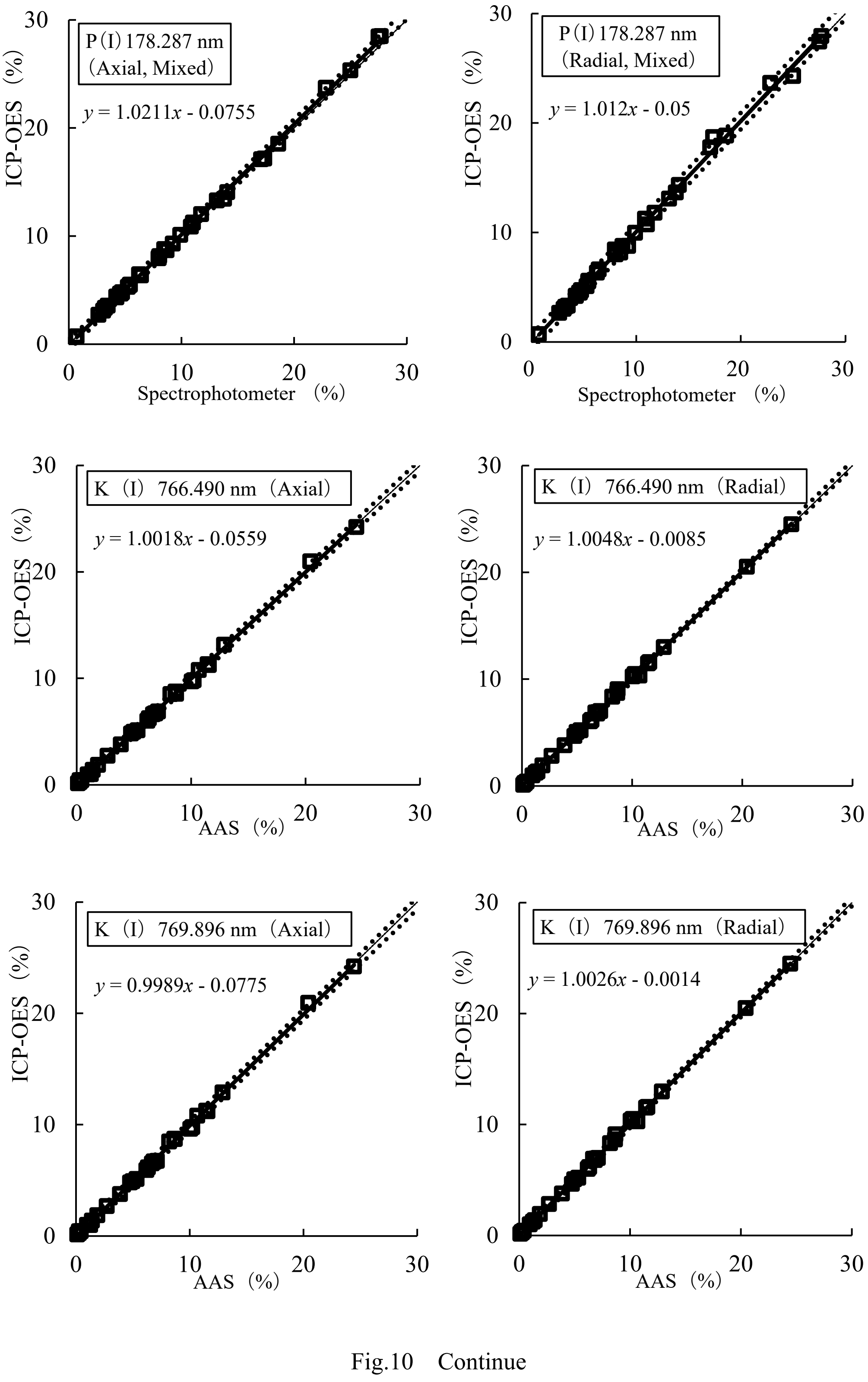


Fig.10　Continue

Table 7 The 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line in bertween measurement wavelength

Component	Wavelength (nm)	Standard solution[a)]	Observation direction	95 % confidence interval		Correlation coefficient (*r*)
				Inclination (*b*)	Intercept (*a*)	
$T\text{-}P_2O_5$	178.287	Single	Axial	1.012 ~ 1.034	-0.155 ~ 0.114	1.000
			Radial	0.982 ~ 1.007	-0.153 ~ 0.167	0.999
		Mixed	Axial	1.010 ~ 1.032	-0.204 ~ 0.053	1.000
			Radial	0.995 ~ 1.029	-0.258 ~ 0.158	0.998
$T\text{-}K_2O$	766.490	Mixed	Axial	0.988 ~ 1.015	-0.173 ~ 0.061	0.999
			Radial	0.996 ~ 1.013	-0.083 ~ 0.066	1.000
	769.896		Axial	0.985 ~ 1.013	-0.197 ~ 0.042	0.999
			Radial	0.993 ~ 1.013	-0.090 ~ 0.087	1.000

a) Single：P，Mixed：P and K

Table 8 Analytical value of $T\text{-}P_2O_5$ in high-concentration sample

Sample	Analytical value of $T\text{-}P_2O_5$(%(mass fraction))		
	ICP-OES		Spectrophotometer
	Axial	Radial	
Calcined sludge fertilizer 1	28.62	27.77	27.50
Calcined sludge fertilizer 2	28.59	27.61	27.70
Compound fertilizer 3	23.59	22.42	22.82
Compound fertilizer 4	23.74	22.85	22.97

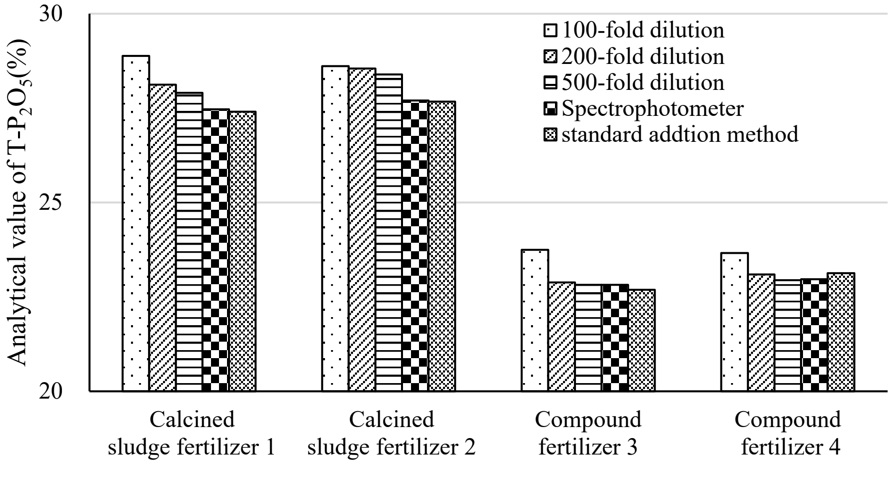


Fig.11 Differences in quantitative values due to measurement method and dilution ratio

Table 9 Effect on the ratio of indicated values when Al and Fe are added

Measurement component	Spiked component	Mean of indicated value ratio[a)]	*F* test		*t* test	
			Variance ratio	Critical value	*t*-value	Critical value
P	-	0.0122	1.27	3.79	7.54	2.14
	Al	0.0126				
	-	0.0122	1.11	3.79	5.26	2.14
	Fe	0.0124				

a) Mean value(n=8)

(3) 添加回収による真度の評価

真度を評価するため，2. 1)により調製した試料を用いて添加回収を実施した．結果は Table 10 に示したとおりであり，いずれの回収率も肥料等試験法[3)]に示されている真度の目標を満たしていた．なお，分析値の算出に当たって，T-P_2O_5 については P 単独及び PK 混合標準液を使用し，T-K_2O については PK 混合標準液を使用した．

Table 10 Result of recovery test

Measurement component	Wavelength (nm)	Observation direction	Standard solution[a)]	Design component[b)] (%)	Recovery[c)] (%)	Relative standard deviation (%)	Criteria of the recovery[d)] (%)
T-P_2O_5	178.287	Radial	Single	30.97	99.9	1.9	98 ～ 102
				15.49	101.1	3.8	97 ～ 103
				3.10	101.0	3.7	96 ～ 104
			Mixed	30.97	99.4	1.7	98 ～ 102
				15.49	99.3	3.9	97 ～ 103
				3.10	97.2	2.3	96 ～ 104
T-K_2O	766.490	Axial	Mixed	31.59	101.6	0.5	98 ～ 102
				15.79	99.5	0.6	97 ～ 103
				3.16	100.6	0.6	96 ～ 104
		Radial		31.59	101.2	0.7	98 ～ 102
				15.79	99.5	1.0	97 ～ 103
				3.16	99.9	0.9	96 ～ 104
	769.896	Axial		31.59	98.7	0.3	98 ～ 102
				15.79	98.7	1.7	97 ～ 103
				3.16	101.0	1.0	96 ～ 104
		Radial		31.59	101.0	0.5	98 ～ 102
				15.79	98.9	0.5	97 ～ 103
				3.16	99.7	0.6	96 ～ 104

a) Single：P，Mixed：P and K
b) %(mass fraction)
c) Mean value(n=3)
d) Criteria of the recovery shown in Testing Methods of Fertilizers

4） 併行精度及び中間精度の推定

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，家庭園芸用複合肥料及び化成肥料 2 点を用いて，それぞれ 2 点併行で日を変えて 5 回分析を行った．なお，分析値の算出に当たって，T-P_2O_5 について

は P 単独及び PK 混合標準液を使用し，$T\text{-}K_2O$ については PK 混合標準液を使用した．それぞれの分析値は Table 11 に示すとおりであった．得られた分析値を基に併行精度及び中間精度を推定し，結果を Table 13 に示した．

その結果，いずれも肥料等試験法[3]附属書 A 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．

Table11 Individual result of repetition test of changing the date(%(mass fraction))

Test day	$T\text{-}P_2O_5$（Radial, Single[a]）				$T\text{-}P_2O_5$（Radial, Mixed[a]）			
	Home garden-use fertilizer		Compound fertilizer 5		Home garden-use fertilizer		Compound fertilizer 5	
1	0.70	0.70	23.72	23.40	0.71	0.70	23.68	23.51
2	0.72	0.70	23.37	23.41	0.70	0.69	23.61	23.18
3	0.69	0.71	23.64	23.81	0.69	0.69	23.72	23.43
4	0.68	0.69	23.50	23.69	0.71	0.70	23.56	23.07
5	0.69	0.69	23.76	23.99	0.70	0.70	23.76	23.66

Test day	$T\text{-}K_2O$（K（Ⅰ）766.490 nm, Axial）				$T\text{-}K_2O$（K（Ⅰ）769.896 nm, Axial）			
	Composted sludge fertilizer 3		Compound fertilizer 6		Composted sludge fertilizer 3		Compound fertilizer 6	
1	0.13	0.14	19.77	19.60	0.13	0.14	19.81	19.63
2	0.14	0.13	20.09	19.89	0.14	0.13	20.00	19.79
3	0.14	0.14	19.88	20.01	0.13	0.13	20.04	20.07
4	0.14	0.14	20.16	20.33	0.13	0.13	20.31	20.38
5	0.13	0.14	20.13	20.32	0.13	0.13	20.09	20.27

Test day	$T\text{-}K_2O$（K（Ⅰ）766.490 nm, Radial）				$T\text{-}K_2O$（K（Ⅰ）769.896 nm, Radial）			
	Composted sludge fertilizer 3		Compound fertilizer 6		Composted sludge fertilizer 3		Compound fertilizer 6	
1	0.13	0.12	19.79	19.96	0.12	0.12	19.79	19.88
2	0.14	0.14	19.88	19.76	0.12	0.13	19.92	19.72
3	0.14	0.13	20.28	20.35	0.13	0.13	20.24	20.30
4	0.13	0.13	20.01	20.11	0.13	0.13	20.04	20.14
5	0.14	0.13	20.05	20.21	0.14	0.13	20.05	20.21

a) Single：P，Mixed：P and K

Table 12 Statistical analysis of repetition test result for eestimating precision

Measurement component	Wavelength (nm)	Observation direction	Standard solution[a]	Samples	Mean[b)c)] (%)	Repeatability s_r[c)d)] (%)	Repeatability RSD_r[e)] (%)	Repeatability $CRSD_r$[f)] (%)	Intermediate precision $s_{I(T)}$[c)g)] (%)	Intermediate precision $RSD_{I(T)}$[h)] (%)	Intermediate precision $CRSD_{I(T)}$[i)] (%)
$T\text{-}P_2O_5$	178.287	Radial	Single	Home garden-use fertilizer	0.70	0.01	1.4	3.0	0.01	1.5	4.5
				Compound fertilizer 5	23.6	0.1	0.6	1.5	0.2	0.9	2.5
			Mixed	Home garden-use fertilizer	0.70	0.004	0.6	3.0	0.007	1.0	4.5
				Compound fertilizer 5	23.5	0.2	1.0	1.5	0.2	1.0	2.5
$T\text{-}K_2O$	766.490	Axial		Composted sludge fertilizer 3	0.14	0.004	2.7	3.0	0.004	2.7	4.5
				Compound fertilizer 6	20.02	0.1	0.6	1.5	0.2	1.2	2.5
		Radial		Composted sludge fertilizer 3	0.13	0.004	2.9	3.0	0.006	4.3	4.5
				Compound fertilizer 6	20.04	0.09	0.4	1.5	0.2	1.0	2.5
	769.896	Axial		Composted sludge fertilizer 3	0.13	0.003	2.3	3.0	0.003	2.3	4.5
				Compound fertilizer 6	20.04	0.1	0.5	1.5	0.3	1.3	2.5
		Radial		Composted sludge fertilizer 3	0.13	0.003	2.3	3.0	0.005	3.9	4.5
				Compound fertilizer 6	20.03	0.09	0.5	1.5	0.2	1.0	2.5

a) Single : P, Mixed : P and K
b) Mean value (n = sample number of parallel test (2) × number of test days (5))
c) Mass fraction
d) Repeatability standard deviation
e) Repeatability relative standard deviation
f) Criteria of repeatability (repeatability relative standard deviation) shown in Testing Methods for Fertilizers
g) Intermediate standard deviation
h) Intermediate relative standard deviation
i) Criteria of intermediate precision (intermediate relative standard deviation) shown in Testing Methods for Fertilizers

5) 定量下限等の確認

Table 3により調製した試料4及び試料5について，Table 13の添加濃度となるようにりん酸二水素アンモニウム又は塩化カリウムを用いてP又はKを添加し，本法に従って$T\text{-}P_2O_5$及び$T\text{-}K_2O$として7点併行で分析し，その結果を同表に示した．なお，分析値の算出に当たって，$T\text{-}P_2O_5$についてはP単独及びPK混合標準液を使用し，$T\text{-}K_2O$についてはPK混合標準液を使用した．この分析によって得られた併行分析の標準偏差及び検量線（$T\text{-}P_2O_5$（横方向）はP 1 mg/L～25 mg/L，$T\text{-}K_2O$（軸方向）はK 0.05 mg/L～0.5 mg/L，$T\text{-}K_2O$（横方向）はK 1 mg/L～25 mg/L）の残差の標準偏差を用いて，肥料等試験法[3)]附属書A 試験法の妥当性確認の手順 に従って定量下限及び検出下限をTable 14及びTable 15のとおり推定した．その結果，本法の定量下限は，$T\text{-}P_2O_5$については0.05 %程度，$T\text{-}K_2O$（766.490 nm）については軸方向で0.005 %程度，横方向で0.2 %程度，$T\text{-}K_2O$（769.896 nm）については軸方向で0.005 %程度，横方向で0.2 %程度と推定された．これらは化成肥料の公定規格[2)]における含有すべき主成分の最小量の1/5以下であった．

Table 13 Results of parallel analysis to estimate the lower limit of quantification

Measurement component	Wavelength (nm)	Observation direction	Standard solution[a)]	Spiked level (%)[b)]	Recovery[c)] (%)	Standard deviation (%)[b)]
T-P_2O_5	178.287	Radial	Single	0.05	98.5	0.003
			Mixed		100.9	0.004
T-K_2O	766.490	Axial	Mixed	0.01	98.9	0.0005
		Radial		0.2	97.8	0.003
	769.896	Axial		0.01	105.5	0.0005
		Radial		0.2	97.7	0.005

a) Single: P, Mixed: P and K
b) Mass fraction
c) Mean value(n=7)

Table 14 Result of estimation of *LOQ* and *LOD*

Method for the estimation of *LOQ* and *LOD*	T-P_2O_5 (Radial)			
	Single standard solution		Mixed standard solution	
	LOQ (%)[c)]	*LOD* (%)[c)]	*LOQ* (%)[c)]	*LOD* (%)[c)]
By parallel test[a)]	0.03	0.01	0.04	0.01
By calibration curves[b)]	0.04	0.02	0.05	0.02

a) Procedure(3.6.1) and (3.7.1) for validating the testing method in attachment of Testing Methods of Fertilizers
b) Procedure(3.6.2) and (3.7.2) for validating the testing method in attachment of Testing Methods of Fertilizers
c) Mass fraction

Table 15 Result of estimation of *LOQ* and *LOD*

Method for the estimation of *LOQ* and *LOD*	T-K_2O							
	766.490 nm (Axial)		769.896 nm (Axial)		766.490 nm (Radial)		769.896 nm (Radial)	
	LOQ (%)[c)]	*LOD* (%)[c)]	*LOQ* (%)[c)]	*LOD* (%)[c)]	*LOQ* (%)[c)]	*LOD* (%)[c)]	*LOQ* (%)[c)]	*LOD* (%)[c)]
By parallel test[a)]	0.005	0.002	0.005	0.002	0.03	0.01	0.05	0.02
By calibration curves[b)]	0.003	0.001	0.003	0.002	0.2	0.1	0.2	0.1

The foot note is shown in Table 14

4. まとめ

ICP-OES を用いた肥料中の T-P_2O_5 及び T-K_2O の分析法について測定条件を検討し，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） 塩類を段階的に添加し，内標準を選定した結果，P 178.287 nm の測定時の内標準については Be 234.861 nm とした．

2） K 測定時には干渉抑制剤として CsCl 溶液を Cs として 0.1 %添加し，試料溶液の希釈倍率を 25 倍以上とすればイオン化干渉による影響を受けないことが確認された．K（766.490 nm 及び 769.896 nm）の内標準は Li 670.784 nm とした．

3） P 及び K の検量線を作成したところ，検量線用りん標準液については， P 1 mg/L～200 mg/L 範囲で決定係数（r^2）が 0.999 以上であった．検量線用混合標準液については，P については P 1 mg/L～200 mg/L 範囲で決定係数（r^2）が 0.999 以上，K については K 0.025 mg/L～5 mg/L（軸方向），K 1 mg/L～200 mg/L（横方向）の範囲で決定係数（r^2）が 0.999 以上であった．

4） 真度評価のため，肥料認証標準物質の分析，本法と従来法の分析値との比較及び添加回収を行った結果，P 軸方向の分析値が一部 P 高濃度含有肥料において非スペクトル干渉の影響により，ICP-OES による分析値が従来法と比較して高値となったため，T-P_2O_5 の測定条件については横方向のみとした．

その他については，いずれも肥料等試験法附属書 A に示されている真度の目標を満たしていた．

5） 併行精度及び中間精度の推定を行った結果，T-P_2O_5 については併行相対標準偏差が 0.6 %～1.4 %，中間相対標準偏差は 0.9 %～1.5 %，T-K_2O については併行相対標準偏差が 0.4 %～2.9 %，中間相対標準偏差は 1.0 %～4.3 %であり，いずれの成分，濃度レベルにおいても肥料等試験法附属書 A に示されている精度の目安以下であった．

6） 併行分析の標準偏差及び検量線（T-P_2O_5（横方向）は P 1 mg/L～25 mg/L，T-K_2O（軸方向）は K 0.05 mg/L～0.5 mg/L，T-K_2O（横方向）は K 1 mg/L～25 mg/L）の残差の標準偏差を用いて，肥料等試験法[3)]附属書 A 試験法の妥当性確認の手順 に従って定量下限を推定した結果，本法の定量下限は，T-P_2O_5については 0.05 %（質量分率）程度，T-K_2O（766.490 nm）については軸方向で 0.005 %（質量分率）程度，横方向で 0.2 %（質量分率）程度，T-K_2O（769.896 nm）については軸方向で 0.005 %（質量分率）程度，横方向で 0.2 %（質量分率）程度と推定された．これらは化成肥料の公定規格における含有すべき主成分の最小量の 1/5 以下であることを確認した．

以上のことから，本法は P については横方向，K については軸方向及び横方向の測定条件の下で肥料中の T-P_2O_5 及び T-K_2O を分析するために，十分な性能を有していることが確認された．

文 献

1） 肥料の品質の確保等に関する法律，昭和 25 年 5 月 1 日，法律 127 号，最終改正令和元年 12 月 4 日，法律 62 号

2） 農林水産省告示：肥料の品質の確保等に関する法律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 4 年 2 月 15 日，農林水産省告示第 302 号（2020）

3） 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（2021）
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2021.pdf >

4) 惠智正宏, 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)
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**, 1~9 (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)
7) 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)
8) 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)
9) 船木紀夫:ICP-OES 法による固形肥料中の水溶性主成分の測定法の開発 , 肥料研究報告, **12**, 28~51 (2019)
10) 船木紀夫: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 , 肥料研究報告, **13**, 1~35 (2020)
11) 山西正将, 加藤まどか, 白井裕治:ICP-OES 法による液状肥料中の有効成分の測定法の性能評価 , 肥料研究報告, **13**, 123~145 (2020)
12) (公社)日本分析化学会関東支部:ICP 発光分析・ICP 質量分析の基礎と実際, オーム社, 57 (2014)
13) 中村洋裕, 大塚将成, 治多伸介, 大森大輔:し尿汚泥焼却灰の化学組成とリン溶出について , 環境化学(Journal of Environmental Chemistry), **vol.28**, 127~139 (2018)

Development of Determination Method of Total phosphoric acid and Total potassium in Fertilizers by ICP-OES

YAMANISHI Masayuki[1] , HASHIMOTO Yoshimi[1] , HIRATA Erika[2] , SHIRAI Yuji[1]

[1] Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC) , Fertilizer and Feed Inspection Department

[2] FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department, (Now) FAMIC, Sapporo Regional Center

A single-laboratory validation study was conducted for the simultaneous determination of Total phosphoric acid (T-P_2O_5) and Total potassium (T-K_2O) in fertilizers by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). The sample was ashed and extracted with aqua regia. Solution to suppress ionization interference and internal standard (IS, using Be and Li) was added to the fixed amount of extract solution, diluted with water, and analyzed with ICP-OES.

Result of 3 replicate analysis in CRM, and of comparison with the method of fertilizer and 3 replicate analysis in 6 samples prepared to contain with T-P_2O_5 and T-K_2O at 3 % - 30 % (mass fraction), this method were cleared the criteria of trueness described in the procedure for identifying the characteristics of the test method described in Testing Methods for Fertilizers. Intermediate relative standard deviation ($RSD_{\mathrm{I(T)}}$) of T-P_2O_5 and T-K_2O were estimated 0.9 % - 1.5 % (T-P_2O_5) and 1.0 % - 4.3 % (T-K_2O), respectively. The quantification limit (*LOQ*) of T-P_2O_5 and T-K_2O were estimated to be less than 1/5 of the minimum guaranteed component amount of compound fertilizers.

Those results indicated that the developed method was valid for the analysis of T-P_2O_5 and T-K_2O in fertilizers.

Key words Fertilizer, Total phosphoric acid, Total potassium, ICP-OES

(Research Report of Fertilizer, **15**, 1-23, 2022)