

5 ICP-OES を用いた肥料中の T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, Cd, Ni, Cr 及び Pb の分析法の開発

— 8 成分一斉分析法 —

青山恵介¹,

キーワード 肥料, 主成分, 有害成分, ICP-OES

1. はじめに

ICP-OES を用いた肥料中の主成分(石灰全量(T-CaO), 銅全量(T-Cu), 亜鉛全量(T-Zn)及び苦土全量(T-MgO))及び有害成分(カドミウム(Cd), ニッケル(Ni), クロム(Cr)及び鉛(Pb))の計 8 成分の分析法の開発を行った。

T-CaO, T-Cu 及び T-Zn は, 堆肥及び汚泥肥料等の製品中に法令で定められた濃度以上含有している場合は, 含有量を製品に表示しなければならない¹⁾²⁾. この表示内容を検証するための分析法としては, T-CaO については T-MgO とともにフレイム原子吸光法が肥料等試験法³⁾に掲載されているのみである. T-Cu, T-Zn, Cd, Ni, Cr 及び Pb についてはフレイム原子吸光法³⁾の他 ICP-OES 法が掲載されている。

ICP-OES 法について恵智らの報告⁴⁾によると, 肥料においてはマトリックスによる干渉が認められたため, マトリックスマッチング法及び内標準法を検討したが, 肥料等試験法とするための十分な精度が得られなかったため標準添加法が採用されている. しかし, 標準添加法は干渉への対策としては有効であるが, 測定溶液の調製が煩雑であるため, 本検討では内標準法を再度検討することとした。

既報では, 内標準としてインジウム(In)及びイットリウム(Y)を検討したが, 本検討では, これらの元素以外で測定元素の波長と比較的近い波長をもつ元素であること, さらに測定元素と内標準の波長の線種が同一であることを選択条件とし, これらの条件から測定元素の波長がイオン線の場合はイッテルビウム(Yb), 原子線の場合は金(Au)を用いて検討することとした。

8 成分について ICP-OES を用いた分析法(内標準法)を確立し, 単一試験室による分析法の妥当性確認を行ったので報告する。

2. 材料及び方法

1) 分析用試料の調製

汚泥肥料及び牛ふん堆肥は, 乾燥器を用いて 65 °C で 5 時間以上乾燥させた後, 500 µm のふるいを通過するまで粉砕したものを分析用試料とした. その他の試料については現物を 500 µm のふるいを通過するまで遠心粉砕機で粉砕したものを分析用試料とした。

本検討で使用した試料の種類は Table 1-1 のとおりであり, 化成肥料の原料を Table 1-2 に示した。

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 1-1 Kind of the samples

Kind of samples	Number
Sludge fertilizer	15
Chemical fertilizer	4
Inorganic sample (Superphosphate lime, Siliceous fertilizer, Lime nitrogen, Fused phosphate, Gypsum)	5 (Each 1)
Organic sample (Cow dung compost, Fish meal, Crab shell, Poultry manure compost)	4 (Each 1)
Soil amendment (Baked diatomaceous earth, Vermiculite, Pearlite, Zeolite, Bentonite, Charcoal)	6 (Each 1)
Total	34

Table 1-2 Materials of the compound fertilizers

Inorganic raw material	Lime nitrogen, Urea, Ammonia, Ammonium sulfate, Ammonium phosphate, Fused phosphate, Double superphosphate, Processed phosphate fertilizer, Potassium sulfate, Potassium chloride, Magnesium sulphate, By-product fertilizer, Manganese sulphate, Borate fertilizer
Organic material	Dried bacterial fertilizer, Crustacean powder fertilizer, Steamed bone meal, Steamed feather powder

2) 試薬

- (1) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水.
- (2) 硝酸: 精密分析用(富士フィルム和光純薬)
- (3) 塩酸: 精密分析用(富士フィルム和光純薬)
- (4) 塩酸(1+5): (3)の塩酸の体積 1 と水の体積 5 とを混合したもの.
- (5) 塩酸(1+23): (3)の塩酸の体積 1 と水の体積 23 とを混合したもの.
- (6) カルシウム標準液(Ca 1000 mg/L): JCSS(富士フィルム和光純薬)
- (7) 銅標準液(Cu 1000 mg/L): JCSS(富士フィルム和光純薬)
- (8) 亜鉛標準液(Zn 1000 mg/L): JCSS(富士フィルム和光純薬)
- (9) マグネシウム標準液(Mg 1000 mg/L): JCSS(富士フィルム和光純薬)
- (10) カドミウム標準液(Cd 1000 mg/L): JCSS(富士フィルム和光純薬)
- (11) ニッケル標準液(Ni 1000 mg/L): JCSS(富士フィルム和光純薬)
- (12) クロム標準液(Cr 1000 mg/L): JCSS(富士フィルム和光純薬)
- (13) 鉛標準液(Pb 1000 mg/L): JCSS(富士フィルム和光純薬)
- (14) 混合標準液(Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Si, Ti, V 及び Zn 各 100 mg/L): XSTC-22(SPEX)
- (15) イットルビウム標準液(Yb 1000 mg/L): ICP 分析用(富士フィルム和光純薬)
- (16) 金標準液(Au 1000 mg/L): ICP 分析用(富士フィルム和光純薬)
- (17) 混合標準液(Ca, Cu, Zn, Mg, Cd, Ni, Cr 及び Pb 各 100 mg/L): 1000 mg/L の Ca, Cu, Zn, Mg, Cd, Ni, Cr 及び Pb 標準液各 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり, 水を標線まで加えて混合した.
- (18) 混合内標準液(Yb 及び Be 各 100 mg/L): 1000 mg/L の Yb 及び Au 標準液各 10 mL を 100 mL 全量

フラスコにとり、塩酸(1+5)25 mLを加え、標線まで水を加えて混合した。

(19) 検量線用混合標準液(Ca, Cu, Zn, Mg, Cd, Ni, Cr 及び Pb 各 1 mg/L~10 mg/L): 混合標準液(Ca, Cu, Zn, Mg, Cd, Ni, Cr 及び Pb 各 100 mg/L)の 1 mL~10 mLを 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、塩酸(1+5)25 mLを加え、標線まで水を加えて混合した。XSTC-22 を用いる場合も同様に希釈した。

(20) 検量線用混合標準液(Ca, Cu, Zn, Mg, Cd, Ni, Cr 及び Pb 各 0.05 mg/L~0.5 mg/L): 10 mg/L 検量線用標準液の 0.5 mL~5 mLを 100 mL 全量フラスコに段階的にとり、標線まで塩酸(1+23)を加えて混合した。

(21) 検量線用空試験液: 塩酸(1+23)。

3) 器具及び装置

(1) 誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES): 島津製作所 ICPE-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: 日立ハイテクノロジーズ Z-2310

(3) 超遠心粉碎機: Retsch ZM-200

(4) 電気炉: ヤマト科学(株) FO610

4) 分析方法

200 mL トールビーカーに分析試料 5 g (石こうは 1 g) をはかりとり、電気炉に入れ穏やかに加熱して炭化し、450 °C±5 °C で 8 時間~16 時間強熱して灰化した。ただし、有機物を含有しない試料については灰化の工程は省略した。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、砂浴上で加熱して残留物を分解した後、時計皿をずらして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 種でろ過した溶液を試料溶液とした。試料溶液を希釈する場合は、塩酸(1+23)を用いて希釈した。検量線用空試験液、検量線用標準液及び試料溶液各 10 mL と混合内標準液 1 mL をそれぞれ別の 15 mL チューブに加えて混合し、ICP-OES で分析した。分析法のフローシートは Scheme 1 及び Scheme 2 のとおり。分析対象元素及び内標準元素の測定に用いる波長は Table 2 に示した。

5) 濃度の算出

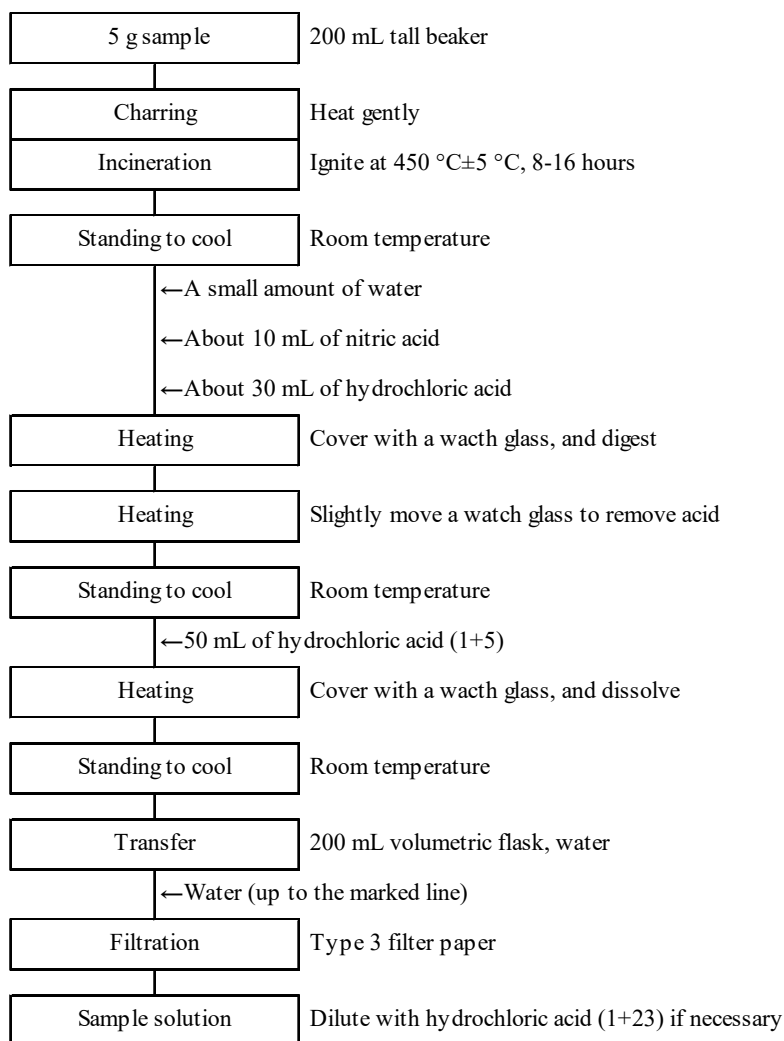
分析対象元素と内標準元素の発光強度の内標比(分析対象元素/内標準元素)を算出し、標準液の濃度と内標比による検量線を作成して試料溶液中の濃度を算出し、以下の式にしたがって試料中の濃度を算出した。

$$(\text{試料中の濃度 (mg/kg)}) = (\text{試料液中の濃度 (mg/L)}) \times 200 \text{ mL} \times (\text{試料液の希釈率}) / 5 \text{ g}$$

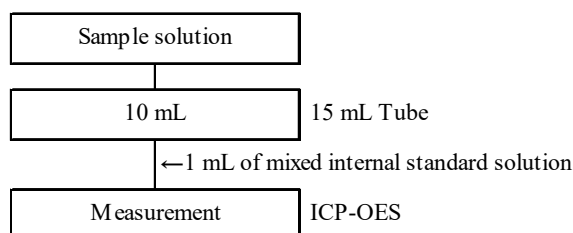
CaO 及び MgO についてはさらに以下に示した式によって酸化物の濃度を算出した。

$$(\text{試料中の CaO の濃度 (\% (質量分率))}) = (\text{試料中の Ca の濃度 (mg/kg)}) \times 1.3992 / 10000$$

$$(\text{試料中の MgO の濃度 (\% (質量分率))}) = (\text{試料中の Mg の濃度 (mg/kg)}) \times 1.6583 / 10000$$



Scheme 1 Flow sheet for measuring T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, Cd, Ni, Cr and Pb in fertilizer by ICP-OES (preparation of sample solution)



Scheme 2 Flow sheet for measuring T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, Cd, Ni, Cr and Pb in fertilizer by ICP-OES (measurement)

Table 2 Wavelength of measurement element

Measuring elements	Wavelength ^{a)} (nm)	Internal standard element	Wavelength ^{a)} (nm)
Ca	396.847(Ⅱ)	Yb	328.937(Ⅱ)
Cu	324.754(Ⅰ)	Au	242.795(Ⅰ)
Zn	213.856(Ⅰ)	Au	242.795(Ⅰ)
Mg	279.553(Ⅱ)	Yb	328.937(Ⅱ)
Cd	228.802(Ⅰ)	Au	242.795(Ⅰ)
Cd	226.502(Ⅱ)	Yb	328.937(Ⅱ)
Ni	231.604(Ⅱ)	Yb	328.937(Ⅱ)
Cr	205.552(Ⅱ)	Yb	328.937(Ⅱ)
Pb	220.351(Ⅱ)	Yb	328.937(Ⅱ)

a) (Ⅰ):Atomic beam, (Ⅱ):Ion beam

6) 検討方法

(1) 検量線の直線性

各元素の濃度が 0 mg/L, 0.05 mg/L, 0.1 mg/L, 0.5 mg/L, 1 mg/L, 2 mg/L, 4 mg/L, 6 mg/L, 8 mg/L および 10 mg/L の検量線用混合標準液を調製し、ランダムな順序で 2 回ずつ測定して検量線を作成した。

(2) マトリックスによる干渉

Table 1-1 の試料について試料溶液を調製した後、希釈せずに ICP-OES で分析した際の内標準の発光強度を Table 3 に示した。検量線用標準液中の Au 及び Yb の発光強度を 100 とした場合、試料溶液中の発光強度は Au が 79~106, Yb が 84~103 であった。約 8 割の試料の発光強度が 100±10 以内であったが、最も発光強度が低下した試料は石灰窒素であり、発光強度は Au が 79, Yb は 84 であった。次いでかに殻の発光強度が低く、Au は 84, Yb は 87 であった。汚泥肥料において最も低い値は、Au が 89, Yb が 91 であった。

発光強度が低い値を示した原因は、マトリックスの干渉によるものと考えられ、主成分である T-CaO, T-Cu, T-Zn 及び T-MgO については比較的含有量が多いため、試料溶液を希釈して分析することで干渉を軽減することが可能であると考えられる。しかし、有害成分である Cd, Ni, Cr 及び Pb については比較的濃度が低く、試料溶液を希釈せずに分析することが想定されるため、干渉が大きい試料を分析した場合の性能を評価する必要があることから、石灰窒素、かに殻及び汚泥肥料を用いて添加回収試験を実施した。

試料中の Cd, Ni, Cr 及び Pb の濃度が 40 mg/kg 相当量となるように混合標準液を添加した試料を用いて試料溶液を調製し、ICP-OES を用いて測定した。また、希釈による干渉への影響を確認するため、試料溶液を 2 倍, 5 倍及び 10 倍に希釈した溶液についても同様に測定した。

Table 3 Frequency table about the luminescent strength of internal standard element (Au, Yb) in sample solution

Emission intensity ^{a)}	Number of samples	
	Au	Yb
75 - 79	1	0
80 - 84	2	2
85 - 89	4	5
90 - 94	6	6
95 - 99	8	14
100 - 104	11	7
105 - 109	2	0
Total	34	34
Emission intensity (maximum)	106	103
Emission intensity (minimum)	79	84

a) The value in the standard solution for the calibration curve is set to 100.

(3) 肥料認証標準物質を用いた真度評価

肥料認証標準物質 FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 を用いて真度評価を行った。FAMIC-B-14 については Cd 及び Ni, FAMIC-C-21 については T-CaO, T-Cu, T-Zn, Cd, Ni, Cr 及び Pb を本法により 3 点併行で分析した。

(4) 妥当性が確認された分析法による真度評価

肥料等試験法に掲載されている妥当性が確認された分析法であるフレーム原子吸光法と本法により Table 1-1 に示した 34 点の試料を分析し、各試料の 2 方法の分析値の相関図を作成し、回帰直線の傾き (b)、切片 (a) 及び相関係数 (r) を算出し、更に予測区間を求めた。

(5) 併行精度及び中間精度の評価

汚泥肥料及び化成肥料を用いて、それぞれ 2 点併行で日を変えて 5 回分析を行った。併行精度及び中間精度を求め、精度の評価を行った。

(6) 定量下限及び検出下限の推定

各成分の含有量が低い汚泥肥料を用いて本法により 7 点併行試験を実施し、定量下限及び検出下限を推定した。なお、ICP-OES で分析する際は、Cd については希釈していない試料溶液、Ca は 100 倍希釈した試料溶液、その他の元素は 10 倍希釈した試料溶液を用いた。定量下限は(標準偏差)×10、検出下限は(標準偏差)×2× $t(n-1, 0.05)$ により算出した。

3. 結果及び考察

1) 検量線の直線性

2.6)(1)にしたがって作成した検量線を Fig. 1 に示す。いずれの元素についても作成した検量線の決定係数

(r^2)は0.999以上であった。Fig. 1の検量線は、市販の混合標準液XSTC-22を用いて検量線用混合標準液を調製したが、個別の標準液を混合して調製した混合標準液を用いても作成される検量線の決定係数は同程度であった。ただし、調製した混合標準液を数日間保管しておくことと沈殿が生じたことから、直ちに希釈して検量線用混合標準液を調製する必要があった。

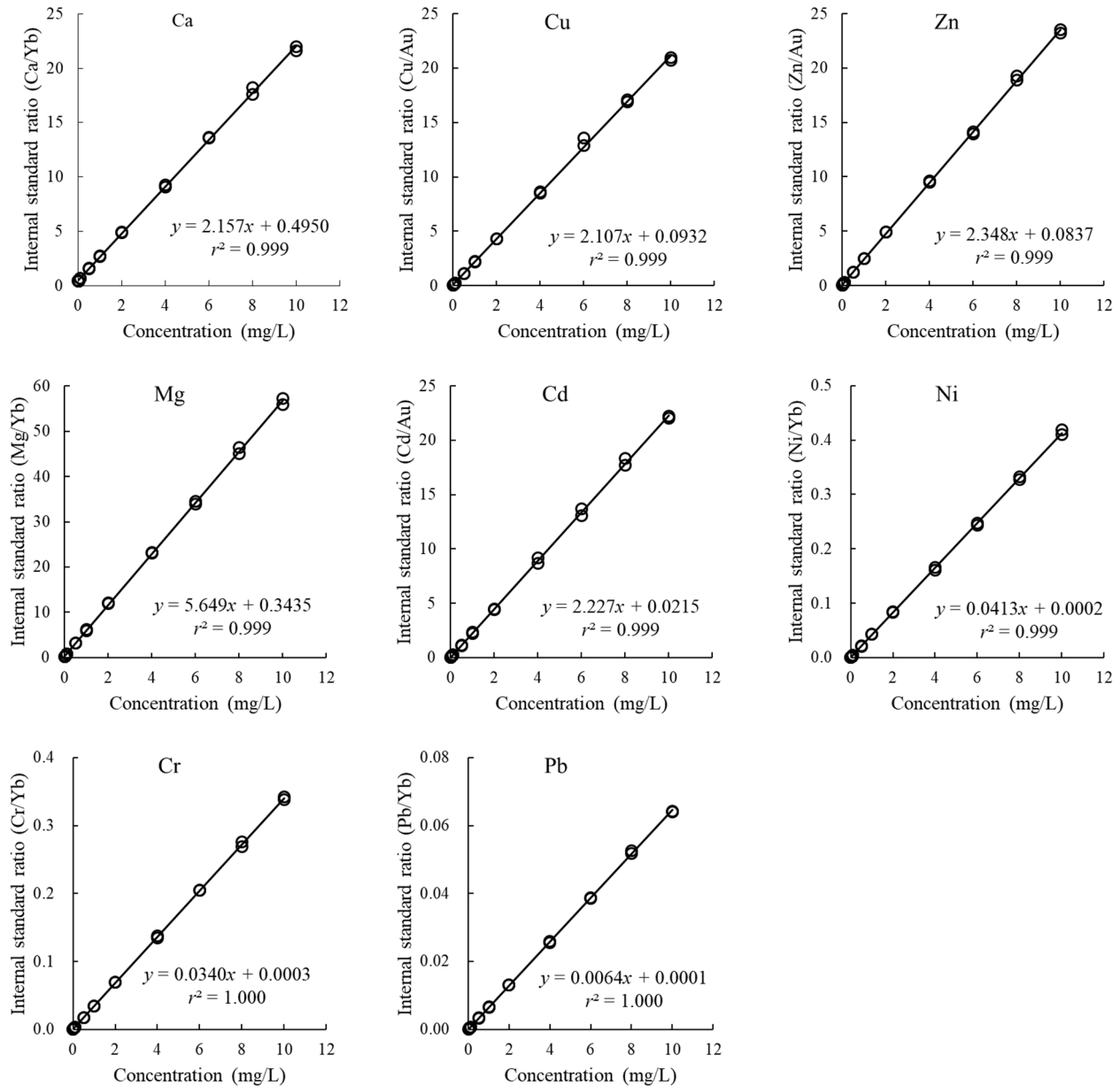


Fig.1 Calibration curves

2) マトリックスによる干渉

2.6)(2)にしたがって分析した結果を Table 4 に示す。

石灰窒素、かに殻及び汚泥肥料から調製した試料溶液を希釈せずに分析した場合、内標準の発光強度は Au が 79~89(検量線用標準液中の発光強度の平均($n=10$))を 100 とした場合)、Yb が 84~91 であったが、10 倍に希釈した場合の発光強度は Au が 93~96、Yb が 96~104 であり、干渉が軽減した。

Cd の回収率は試料溶液を希釈せずに分析した場合でも 97%~103% であり肥料等試験法附属書 A におい

で示されている真度の目標の範囲 (90 % ~ 110 %) 内であった。2 倍以上希釈した場合の回収率も 97 % ~ 102 % であり真度の目標の範囲内であった。

Ni の回収率は試料溶液を希釈しなかった場合は 77 % ~ 89 % であり、真度の目標の範囲 (90 % ~ 110 %) より低い値を示した。真度の目標の範囲を満たしたのは 5 倍以上希釈した場合であり、その際の回収率は 90 % ~ 101 % であった。

Cr の回収率は試料溶液を希釈しなかった場合は 91 % ~ 93 % であり、真度の目標の範囲 (90 % ~ 110 %) 内であった。2 倍以上希釈した場合の回収率も 91 % ~ 97 % であり真度の目標の範囲内であった。

Pb の回収率は試料溶液を希釈しなかった場合は 88 % ~ 95 % であり、石灰窒素において真度の目標の範囲 (90 % ~ 110 %) より低い値となったが、かに殻及び汚泥肥料は真度の目標の範囲内であった。5 倍以上希釈した場合の回収率は 95 % ~ 101 % であり、真度の目標の範囲 (90 % ~ 110 %) 内であった。

Cd 及び Cr については試料溶液を希釈しなかった場合でも回収率に問題はなく、10 倍まで希釈した場合でも同様に問題がなかったことから、Cd 及び Cr に対する干渉は内標準である Au 及び Yb に対する干渉と同程度であることがわかった。

Ni 及び Pb については、希釈しなかった場合の回収率が低いことから、Ni 及び Pb に対する干渉が、内標準である Yb よりも大きいことがわかった。しかし、希釈することにより回収率が改善したことから、希釈することによって、Ni 及び Pb に対する干渉が Yb と同程度まで軽減されることがわかった。

本法では、マトリックスの干渉により分析値が低値になることを防ぐために 10 倍以上希釈した試料溶液を用いて分析することとした。ただし、Cd については他の元素よりも基準値が低く、希釈すると基準値に対して十分な定量下限を確保する事が難しくなること、またマトリックスによる干渉が大きい試料であっても内標準として Au を用いる場合は回収率に問題がなかったことから、試料溶液を希釈しないで分析することも可能であると考えられた。

Table 4 Recovery test using the samples with large interference

Cd						
Dilution ratio	Lime		Crab shell		Sludge fertilizer	
	Emission intensity of Au ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}	Emission intensity of Au ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}	Emission intensity of Au ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}
1	79	103	84	101	89	97
2	85	100	88	101	95	99
5	88	101	99	97	96	100
10	93	101	95	99	96	102
Ni						
Dilution ratio	Lime		Crab shell		Sludge fertilizer	
	Emission intensity of Yb ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}	Emission intensity of Yb ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}	Emission intensity of Yb ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}
1	84	77	87	88	91	89
2	89	86	93	90	102	87
5	94	94	101	93	101	93
10	96	101	104	90	103	93
Cr						
Dilution ratio	Lime		Crab shell		Sludge fertilizer	
	Emission intensity of Yb ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}	Emission intensity of Yb ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}	Emission intensity of Yb ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}
1	84	91	87	93	91	92
2	89	95	93	96	102	91
5	94	96	101	95	101	97
10	96	96	104	95	103	96
Pb						
Dilution ratio	Lime		Crab shell		Sludge fertilizer	
	Emission intensity of Yb ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}	Emission intensity of Yb ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}	Emission intensity of Yb ^{a)}	Recovery rate (%) ^{b)}
1	84	88	87	93	91	95
2	89	87	93	94	102	95
5	94	97	101	101	101	96
10	96	96	103	95	103	98

a)The Value in the standard solution for the calibration curve is set to 100.

b)A sample spiked with the equivalent of 40 mg/kg was used.

3) 肥料認証標準物質を用いた真度評価

2.6)(3)にしたがって、認証標準物質を分析した結果を Table 5 に示す。肥料等試験法(2023)附属書 A に示されている手順にしたがって真度を推定し評価した結果、FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 のいずれの成分について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。

Table 5 Accuracy evaluation using fertilizer certified reference materials

FAMIC-B-14							
Component	Mean ^{a)}	s_r ^{b)}	Certified value	$U_{95\%}$ ^{c)}	Δm ^{d)}	$U_{\Delta m}$ ^{e)}	$\Delta m \leq U_{\Delta m}$ ^{f)}
Cd (mg/kg)	4.45	0.46	4.23	0.14	0.22	0.54	Conformity
Ni (mg/kg)	36.4	1.6	37.9	1.7	1.5	2.5	Conformity
FAMIC-C-21							
Component	Mean ^{a)}	s_r ^{b)}	Certified value	$U_{95\%}$ ^{c)}	Δm ^{d)}	$U_{\Delta m}$ ^{e)}	$\Delta m \leq U_{\Delta m}$ ^{f)}
T-CaO (%:Mass fraction)	4.16	0.03	4.16	0.08	0.002	0.090	Conformity
T-Cu (mg/kg)	454	3	447	8	7	8.7	Conformity
T-Zn (mg/kg)	1320	42	1340	14	20	51	Conformity
Cd (mg/kg)	1.90	0.03	2.0	0.1	0.10	0.11	Conformity
Ni (mg/kg)	27.6	0.4	27	2	0.6	2.1	Conformity
Cr (mg/kg)	29.2	0.01	31	2	1.79	2.0	Conformity
Pb (mg/kg)	24.0	1.7	23	1	1.0	2.2	Conformity

a) $n=3$

b) Repeatability standard deviation

c) Expanded uncertainty of the certified value

d) Absolute value of difference between analytical value and certified value

e) Expanded uncertainty of Δm

f) Judgment formula

4) 妥当性が確認された分析法による真度評価

2.6)(4) にしたがってフレイム原子吸光法(AAS)と本法による分析値の相関図及び回帰直線を Fig. 2 に示した。なお, Table 9 で示した定量限界未満の分析値については除外した。Fig. 2 に示したとおり, 本法とフレイム原子吸光法の分析値に強い正の相関が認められたことから, 本法はフレイム原子吸光法と同等の性能を有していることがわかった。なお, 回帰直線の傾き(b)及び切片(a)の 95 %信頼区間と相関係数(r)を Table 6 に示した。肥料等試験法では回帰直線の傾きの 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, 相関係数は 0.99 以上であることを推奨している。T-CaO, T-Cu, T-MgO 及び Cd においては, 回帰直線の傾きの 95 %信頼区間に 1 が含まれていないが, その他の条件は満たしていた。

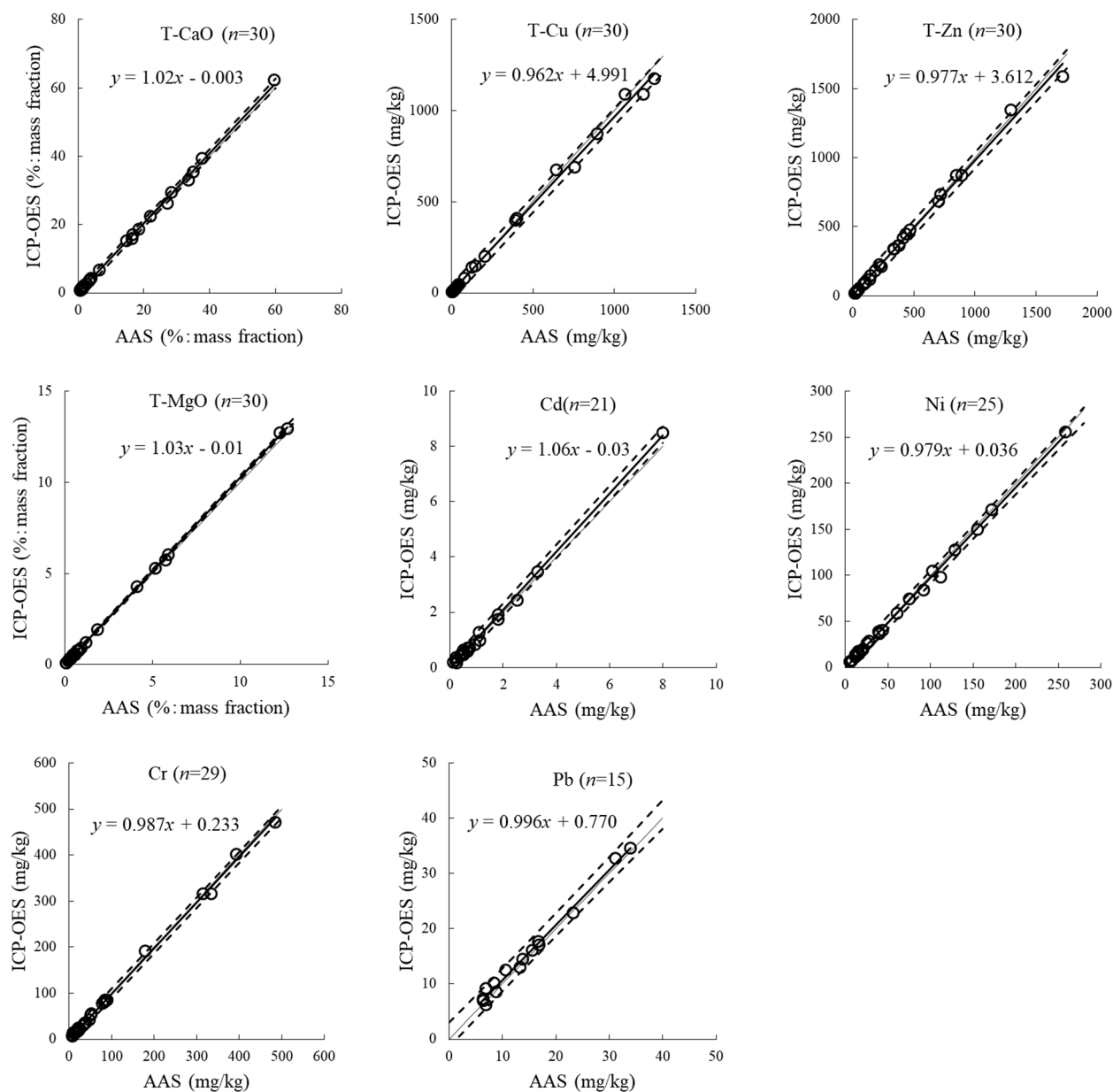


Fig. 2 Comparison of the measurements in between ICP-OES method and AAS method

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

Table 6 Correlation coefficient between 95 % confidence interval and regression line in Figure 3

Component	95 %confidence interval				Correlation coefficient (r)
	Inclination (b)		Intercept (a)		
T-CaO	1.009	- 1.036	-0.265	- 0.259	0.999
T-Cu	0.941	- 0.982	-4.259	- 14.240	0.999
T-Zn	0.952	- 1.001	-9.323	- 16.548	0.998
T-MgO	1.021	- 1.033	-0.032	- 0.011	1.000
Cd	1.027	- 1.084	-0.086	- 0.035	0.998
Ni	0.957	- 1.000	-1.857	- 1.928	0.999
Cr	0.972	- 1.003	-2.165	- 2.632	0.999
Pb	0.935	- 1.057	-0.256	- 1.796	0.995

5) 併行精度及び中間精度の評価

2.6)(5)にしたがって分析した結果を Table 7 に示した。また、その結果から推定した併行精度及び中間精度を Table 8 に示した。いずれの成分においても、肥料等試験法附属書 A に示されている併行精度及び中間精度の許容範囲内であった。

Table 7 Individual result of repetition test of changing the date

Test day	T-CaO (%: mass fraction)				T-Cu (mg/kg)				T-Zn (mg/kg)			
	Sludge fertilizer		Chemical fertilizer		Sludge fertilizer		Chemical fertilizer		Sludge fertilizer		Chemical fertilizer	
1	1.49	1.48	26.6	26.3	744	741	6.15	5.98	1689	1709	41.4	41.7
2	1.47	1.39	26.4	26.9	758	777	6.31	6.04	1677	1720	40.1	40.0
3	1.50	1.42	27.1	27.1	698	769	7.02	6.98	1798	1669	36.4	38.0
4	1.42	1.39	26.8	25.9	712	709	6.04	6.19	1724	1644	30.3	29.8
5	1.40	1.38	27.2	26.3	706	709	6.06	5.51	1635	1608	29.4	32.9

Test day	T-MgO (%: mass fraction)				Cd (mg/kg)				Ni (mg/kg)			
	Sludge fertilizer		Chemical fertilizer		Sludge fertilizer		Chemical fertilizer		Sludge fertilizer		Chemical fertilizer	
1	0.32	0.34	5.86	5.86	0.48	0.47	2.06	2.18	36.1	35.8	88.6	88.5
2	0.35	0.36	5.96	5.95	0.41	0.45	2.13	2.23	36.8	36.5	103	99.4
3	0.39	0.37	6.22	6.27	0.43	0.45	2.18	2.26	37.9	37.2	98.6	96.3
4	0.36	0.35	5.82	5.99	0.44	0.43	2.07	2.13	35.2	36.6	98.7	96.4
5	0.36	0.35	6.16	6.05	0.43	0.44	1.98	1.95	36.2	35.9	104	103

Test day	Cr (mg/kg)				Pb (mg/kg)			
	Sludge fertilizer		Chemical fertilizer		Sludge fertilizer		Chemical fertilizer	
1	69.3	70.3	261	259	39.4	38.2	28.8	25.0
2	72.7	72.6	280	271	41.0	40.6	24.9	24.4
3	75.1	73.4	280	274	43.0	42.3	23.2	24.7
4	67.9	71.2	269	265	40.3	41.8	24.4	26.6
5	70.9	70.2	273	270	41.2	40.5	27.6	25.6

Table 8 Statistical analysis of repetition test result for estimating precision

Component	Sample	Mean m^a	Repeatability			Intermediate precision		
			s_r^b	RSD_r^c (%)	$2 \times CRSD_r^d$ (%)	$s_{I(T)}^e$	$RSD_{I(T)}^f$ (%)	$2 \times CRSD_{I(T)}^g$ (%)
T-CaO	Sludge fertilizer	1.43	0.04	2.7	4	0.05	3.3	7
	Chemical fertilizer	26.7	0.5	1.7	2	0.5	1.7	4
T-Cu	Sludge fertilizer	732	23	3.2	8	30	4.1	13
	Chemical fertilizer	6.23	0.21	3.3	16	0.48	7.7	26
T-Zn	Sludge fertilizer	1687	51	3.0	6	55	3.2	9
	Chemical fertilizer	36.0	1.2	3.4	12	5.3	14.6	18
T-MgO	Sludge fertilizer	0.35	0.01	3.4	6	0.02	5.8	9
	Chemical fertilizer	6.01	0.07	1.1	4	0.17	2.8	7
Cd	Sludge fertilizer	0.44	0.02	4.0	22	0.02	5.0	36
	Chemical fertilizer	2.12	0.06	2.9	16	0.11	5.0	26
Ni	Sludge fertilizer	36.4	0.5	1.4	12	0.8	2.2	18
	Chemical fertilizer	97.6	1.6	1.6	12	5.8	5.9	18
Cr	Sludge fertilizer	71.4	1.2	1.7	12	2.2	3.1	18
	Chemical fertilizer	270	4	1.4	8	7	2.7	13
Pb	Sludge fertilizer	40.8	0.7	1.7	12	1.5	3.6	18
	Chemical fertilizer	25.5	1.6	6.2	12	1.7	6.6	18

a) $n=10$ (2×5 days), units for T-CaO and T-MgO are %(mass fraction), others are mg/kg

b) Repeatability standard deviation

c) Repeatability relative standard deviation

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

e) Intermediate standard deviation

f) Intermediate relative standard deviation

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

6) 定量下限及び検出下限の推定

2.6) (6) にしたがって分析して算出した定量下限及び検出下限を Table 9 に示したが、いずれの成分においても定量下限及び検出下限は Table 9 に示した、汚泥肥料の主成分の含有量の表示が必要となる濃度及び含有量が許される有害成分の最大量の 1/5 以下であり、肥料等試験法附属書 A が推奨している条件を満たしていた。

Table 9 Result of estimation of LOQ and LOD

Components	Mean ^{a)}	Standard deviation	LOQ	LOD	Reference value
T-CaO (%: mass fraction)	1.11	0.02	0.2	0.1	3 ^{b)}
T-Cu (mg/kg)	31.1	0.5	5	2	60 ^{b)}
T-Zn (mg/kg)	86.8	1.2	12	4	180 ^{b)}
T-MgO (%: mass fraction)	0.30	0.002	0.02	0.01	—
Cd (mg/kg)	0.49	0.01	0.1	0.04	1 ^{b)}
Ni (mg/kg)	17.5	0.6	6	3	60 ^{b)}
Cr (mg/kg)	18.0	0.5	5	2	100 ^{b)}
Pb (mg/kg)	30.5	0.6	6	2	20 ^{b)}

a) $n=7$

b) LOQ recommended by Testing Methods for Fertilizer

4. まとめ

ICP-OES を用いた肥料中の T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, Cd, Ni, Cr 及び Pb の分析法を開発し, 単一試験において分析法の妥当性を確認した.

(1) 検量線用混合標準液を用いて検量線を作成した結果, いずれの元素においても 0.05 mg/L ~10 mg/L の範囲で直線性を示し決定係数 r^2 が 0.999 以上であった.

(2) マトリックスの干渉が大きい試料を用いて添加回収試験を実施した結果, Cd 及び Cr に対する干渉は, マトリックスの濃度が高い場合でも内標準である Au 及び Yb と同程度であり分析値に問題はなかった. Ni 及び Pb はマトリックスの濃度が高い場合は内標準である Yb よりも干渉を受けやすく, 分析値が低くなるが, 希釈することで干渉は軽減した.

(3) 肥料認証標準物質 FAMIC-B-14 及び FAMIC-C-21 を分析した結果, 肥料等試験法附属書 A に示される真度の目標を満たしていた.

(4) 本法と妥当性が確認された試験法であるフレイム原子吸光法の 2 方法で分析し, 回帰直線を作成した結果, それらの分析値に強い正の相関が認められたことから, 本法はフレイム原子吸光法と同等の性能を有していることがわかった.

(5) 併行精度及び中間精度を推定した結果, 肥料等試験法が定める併行精度及び中間精度の許容範囲内であり, 十分な精度を有していた.

(6) 定量下限及び検出下限は, T-CaO は 0.2 % (質量分率) 及び 0.1 % (質量分率), T-Cu は 5 mg/kg 及び 2 mg/kg, T-Zn は 12 mg/kg 及び 4 mg/kg, T-MgO は 0.02 % (質量分率) 及び 0.01 % (質量分率), Cd は 0.1 mg/kg 及び 0.04 mg/kg, Ni は 6 mg/kg 及び 3 mg/kg, Cr は 5 mg/kg 及び 2 mg/kg, Pb は 6 mg/kg 及び 2 mg/kg 程度と推定された.

以上のことから, 本法は肥料中の T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, Cd, Ni, Cr 及び Pb を分析するための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第十七条第一項第三号の規定に基づき、同法第四条第一項第三号並びに同条第二項第三号及び第四号に掲げる普通肥料の保証票にその含有量を記載する主要な成分を定める件, 平成 12 年 1 月 27 日, 農林水産省告示第 96 号, 最終改正令和 3 年 6 月 14 日, 農林水産省告示第 1011 号
- 2) 特殊肥料の品質表示基準を定める件, 平成 12 年 8 月 31 日, 農林水産省告示第 1163 号, 最終改正令和 3 年 6 月 14 日農林水産省告示第 1012 号
- 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 (2023)
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikengo/shikengo_2023.pdf >
- 4) 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)

**Development of Determination Method of T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, Cd, Ni,
Cr and Pb in Fertilizers by ICP-OES
— 8 component simultaneous analysis method —**

AOYAMA Keisuke¹

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

A single-laboratory validation study was conducted for the simultaneous determination of 8 components (main component: T-CaO, T-Cu, T-Zn, T-MgO, harmful component: Cd, Ni, Cr and Pb) in fertilizers by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES).

First, a samples was incinerated at 450 °C and then decomposed with aqua regia to prepare sample solution. The sample solution was appropriately diluted with HCl(1+23), a mixed internal standard solution of Au and Yb was added, and measurement was performed by ICP-OES. Even when a sample solution with large interference was analyzed, the analysis could be performed without problems by diluting the sample solution.

As a result of analyzing fertilizer certified reference materials, the accuracy of this method was sufficient. It was also confirmed that the analytical values obtained by this method and atomic absorption spectrometry were equivalent.

In addition, as a result of repeated two parallel analysis for 5 days for sludge fertilizer and chemical fertilizer, repeatability accuracy and intermediate accuracy met the conditions specified in the Fertilizer Testing Method.

The *LOQ* of this method were estimated to be approximately 0.2 % (mass fraction) for T-CaO, 5 mg/kg for T-Cu, 12 mg/kg for T-Zn, 0.02 % (mass fraction) for T-MgO, 0.1 mg/kg for Cd, 6 mg/kg for Ni, 5 mg/kg for Cr and 6 mg/kg for Pb.

As a result of confirming the performance of this method in a single laboratory, it was confirmed that this method has sufficient performance to analyze eight components in fertilizer.

Key words Fertilizer, Main component, Harmful component, ICP-OES

(Research Report of Fertilizer, 17, 60-74, 2024)