

# 1 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

青山恵介<sup>1</sup>

キーワード ICP-OES, 液状肥料, 水溶性主成分

## 1. はじめに

現在, 肥料等試験法<sup>1)</sup>に掲載されている肥料の主成分分析は, 吸光光度法及びフレイム原子吸光光度法等であり, 誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES 法) については掲載されていない. 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成分の分析法について報告されており, 汚泥肥料のように共存物質の多い試料についても ICP-OES 法の適用が可能であると報告されている<sup>2)</sup>.

肥料等試験法<sup>1)</sup>に掲載されている水溶性りん酸 (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 水溶性加里 (W-K<sub>2</sub>O), 水溶性苦土 (W-MgO), 水溶性マンガン (W-MnO) 及び水溶性ほう素 (W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の分析法は, 試料を水で抽出した溶液を用いて分析することから, 汚泥肥料を王水分解した溶液を用いる分析法と比較して, 共存物質が少ない試料溶液を用いている. このことから, 肥料中の水溶性主成分の分析についても ICP-OES 法による分析が可能と考え, その適用性を検討した.

今回は, 液状肥料中の水溶性主成分 (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W-K<sub>2</sub>O, W-MgO, W-MnO 及び W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を対象として ICP 発光分光分析法への適用を検討したので, その概要を報告する.

## 2. 材料及び方法

### 1) 試料

試料として, いずれも流通している液状複合肥料, 家庭園芸用複合肥料 (液状肥料) 及び液体微量元素複合肥料を用いた.

### 2) 試薬等の調製

- (1) りん標準液 (P 10 mg/mL): りん標準液 (P: 10 mg/mL) (SIGMA-ALDRICH; TraceCERT)
- (2) カリウム標準液 (K 1 mg/mL): カリウム標準液 (K: 1000 µg/mL) (和光純薬工業; JCSS)
- (3) マグネシウム標準液 (Mg 1 mg/mL): マグネシウム標準液 (Mg: 1000 µg/mL) (和光純薬工業; JCSS)
- (4) マンガン標準液 (Mn 1 mg/mL): マンガン標準液 (Mn: 1000 µg/mL) (和光純薬工業; JCSS)
- (5) ほう素標準液 (B 1 mg/mL): ほう素標準液 (B: 1000 µg/mL) (和光純薬工業; JCSS)
- (6) 混合標準液: (1)~(5) の標準液を標準原液とし, 各標準原液を混合・希釈して混合標準 (P 200 µg/mL, K 200 µg/mL, Mg 20 µg/mL, Mn 10 µg/mL 及び B 10 µg/mL) を調製した. また, この混合標準液を希釈し, 塩酸濃度が (1+23) となるように適宜塩酸 (1+5) を加えて検量線用混合標準液を調製した.
- (7) 水: 超純水 (比抵抗値 18 MΩcm 以上)
- (8) 塩酸: 精密分析用

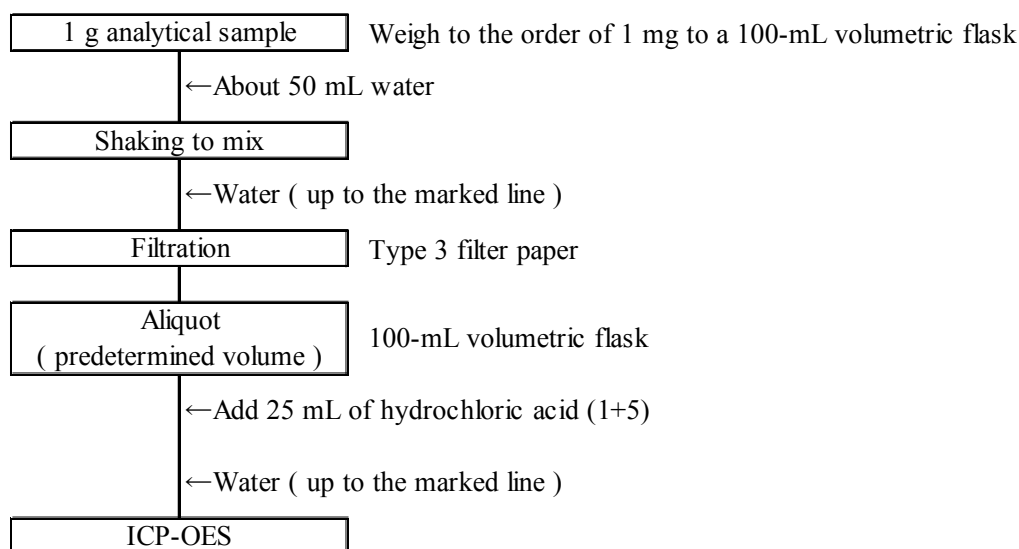
<sup>1</sup> 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター

### 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) 超純水製造装置: Millipore Elix UV5
- (3) マイクロピペット: Eppendorf
- (4) 全量フラスコ
- (5) 全量ピペット
- (6) ろ紙 3 種

### 4) 分析方法

試料 1 g を 1 mg の桁まではかりとり, 全量フラスコ 100 mL に入れ, 水約 50 mL を加えて振り混ぜた後水で定容し, ろ紙 3 種でろ過した. ろ液の一定量を別の全量フラスコ 100 mL にとり, 塩酸 (1+5) 25 mL を加えて水で定容したものを試料溶液とし, ICP-OES を用いて定量した. 分析フローシートは Scheme 1 のとおり.



Scheme 1 Method flow sheet of W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W-K<sub>2</sub>O, W-MgO, W-MnO and W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in liquid fertilizer

## 3. 結果及び考察

### 1) 分光干渉の確認

液状肥料は主要成分の元素である P, K, Mg, Mn 及び B の他に, 効果発現促進材として Fe, Cu, Zn, Mo 及び Ca が添加されることから, これらの元素の分光干渉を確認した. 各元素 100 µg/mL の標準液について, Table 1 に示した波長を用いて ICP-OES で分析した結果を Table 2 に示す. P, K, Mg 及び Mn については, 他の元素による干渉は確認できなかったが, B については 100 µg/mL の Fe 標準液から B として 1.2 µg/mL の相当量のプラスの干渉が認められた. そこで, 家庭園芸用複合肥料に Fe として質量分率 0.01 %~0.5 %相当量 (W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に対して約 0.8~40 倍相当量) の Fe 標準液を添加した試料を分析し, W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分析における Fe の分光干渉の影響を確認した. 結果は Table 3 のとおり, Fe の濃度が高いほど, W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の相対標準偏差 (RSD) は低くなり, 分析精度が向上したが, W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の分析値は同程度であったことから, Fe による分光干渉は無視で

きることがわかった。

したがって、ICP-OES の分析波長は Table 1 のとおりとした。

Table 1 Analysis wavelength

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

Table 2 Investigation of spectral interference

| Standard solution ( $\mu\text{g/mL}$ ) | Spectral interference ( $\mu\text{g/mL}$ ) |                 |                  |                  |                 |
|--|--|-----------------|------------------|------------------|-----------------|
|  | P <sup>a)</sup>                            | K <sup>a)</sup> | Mg <sup>a)</sup> | Mn <sup>a)</sup> | B <sup>a)</sup> |
| P (100)                                | —  | <0.2            | <0.02            | <0.002           | <0.04           |
| K (100)                                | <0.04                                      | —               | <0.02            | <0.002           | <0.04           |
| Mg (100)                               | <0.04                                      | <0.2            | —                | <0.002           | <0.04           |
| Mn (100)                               | <0.04                                      | <0.2            | <0.02            | —                | <0.04           |
| B (100)                                | <0.04                                      | <0.2            | <0.02            | <0.002           | —               |
| Fe (100)                               | <0.04                                      | <0.2            | <0.02            | <0.002           | 1.2             |
| Cu (100)                               | <0.04                                      | <0.2            | <0.02            | <0.002           | <0.04           |
| Zn (100)                               | <0.04                                      | <0.2            | <0.02            | <0.002           | <0.04           |
| Mo (100)                               | <0.04                                      | <0.2            | <0.02            | <0.002           | <0.04           |
| Ca (100)                               | <0.04                                      | <0.2            | <0.02            | <0.002           | <0.04           |

a)  $n=1$

Table 3 Investigation of spectral interference of Fe to analyze W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

| Sample            | Spiked level of Fe<br>(%) <sup>a)</sup> | Fe/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | W-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                       |
|-------------------|---|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------|
|                   |   |                                  | Mean (%) <sup>a)b)</sup>        | RSD (%) <sup>c)</sup> |
| Liquid fertilizer | 0                                       | 0                                | 0.013                           | 5.3                   |
|                   | 0.01                                    | 0.8                              | 0.013                           | 4.6                   |
|                   | 0.1                                     | 8                                | 0.012                           | 0.4                   |
|                   | 0.5                                     | 40                               | 0.013                           | 0.1                   |

a) Mass fraction

b)  $n=3$

c) Relative standard deviation

## 2) ほう素のメモリー効果の検証

ICP-OES 法の干渉について、ほう素のメモリー効果が報告されている<sup>3, 4)</sup>。そこで本検討で使用した ICP-OES について、メモリー効果の影響及び試料導入部の洗浄方法について確認した。

1  $\mu\text{g/mL}$ 、10  $\mu\text{g/mL}$  及び 100  $\mu\text{g/mL}$  の各 B 標準液を ICP-OES で分析した直後にブランク溶液を分析した。試料導入部の洗浄は、分析直後に水で 30 秒間、次に分析する試料溶液で 30 秒間洗浄するようにオートサンプル

ラーの設定を行った。結果、100 µg/mL の B 標準液を分析した直後に分析したブランク溶液からは 0.15 µg/mL の B が検出され、メモリー効果が認められた。しかし、1 µg/mL 及び 10 µg/mL の B 標準液を分析した直後のブランク溶液からほう素は検出されなかった。

よって、W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を分析する場合、ほう素濃度が 10 µg/mL 以下になるように標準液及び試料溶液を調製し、試料導入部の洗浄は、分析直後に水で 30 秒間、次の試料溶液で 30 秒間行うこととした。

### 3) 検量線の直線性

2.2) に従って調製した混合標準液を ICP-OES で分析し、絶対検量線法により検量線を作成した。P 及び K は 1 µg/mL ~ 200 µg/mL, Mg は 0.1 µg/mL ~ 20 µg/mL, Mn 及び B は 0.05 µg/mL ~ 10 µg/mL の範囲で直線性 (決定係数  $r^2 = 0.999$  以上) を示した。

### 4) 添加回収試験による真度の評価

液状肥料に W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W-K<sub>2</sub>O, W-MgO, W-MnO 及び W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として濃度が質量分率 1 % ~ 10 %, 0.4 % ~ 5 %, 0.15 % ~ 1 %, 0.005 % ~ 0.2 % 及び 0.01 % ~ 0.2 % 相当量の各元素標準液を添加した試料を用いて、本法に従って 3 点併行で添加回収試験を行った。結果は Table 4 のとおり、W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W-K<sub>2</sub>O, W-MgO, W-MnO 及び W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の回収率は 98 % ~ 102 %, 102 % ~ 104 %, 99 % ~ 103 %, 96 % ~ 107 % 及び 96 % ~ 99 % で、いずれも肥料等試験法<sup>1)</sup> に示されている添加濃度における真度 (回収率) の目標以内であり、満足な結果が得られた。

Table 4 Spiking and recovery tests

| Principal ingredients         | Sample       | Spike level (%) <sup>a)</sup> | Recovery <sup>b)</sup> (%) | RSD <sup>c)</sup> (%) | Criteria of the trueness <sup>d)</sup> (%) |
|-------------------------------|--------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------------|--|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Fertilizer-1 | 1                             | 102                        | 3.1                   | 96 ~ 104                                   |
|                               | Fertilizer-2 | 10                            | 98                         | 5.8                   | 97 ~ 103                                   |
| K <sub>2</sub> O              | Fertilizer-1 | 0.4                           | 104                        | 4.0                   | 94 ~ 106                                   |
|                               | Fertilizer-2 | 5                             | 102                        | 5.2                   | 96 ~ 104                                   |
| MgO                           | Fertilizer-1 | 0.2                           | 102                        | 4.7                   | 94 ~ 106                                   |
|                               | Fertilizer-2 | 1                             | 103                        | 3.4                   | 96 ~ 104                                   |
|                               | Fertilizer-3 | 1                             | 99                         | 2.1                   | 96 ~ 104                                   |
| MnO                           | Fertilizer-1 | 0.005                         | 107                        | 0.7                   | 90 ~ 110                                   |
|                               | Fertilizer-2 | 0.15                          | 96                         | 1.5                   | 94 ~ 106                                   |
|                               | Fertilizer-3 | 0.2                           | 96                         | 4.0                   | 94 ~ 106                                   |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fertilizer-1 | 0.01                          | 97                         | 1.8                   | 92 ~ 108                                   |
|                               | Fertilizer-2 | 0.15                          | 99                         | 3.4                   | 94 ~ 106                                   |
|                               | Fertilizer-3 | 0.2                           | 96                         | 1.8                   | 94 ~ 106                                   |

a) Mass fraction

b) Mean Value ( $n=3$ )

c) Relative standard deviation

d) Criteria of trueness (recovery) show in Testing Methods for Fertilizers

### 5) 方法間比較による真度の評価

試料 12 点を用いて、肥料等試験法と本法の分析値を比較した。肥料等試験法の分析法は、W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> はバナ

ドモリブデン酸アンモニウム吸光度法, W-K<sub>2</sub>O, W-MgO 及び W-MnO はフレイム原子吸光法, W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はアズメチン H 法により分析した。

結果は Fig 1 に示したとおり, いずれの成分においても相関係数は  $r = 0.999$  を示し, 肥料等試験法と本法の分析値に強い相関が認められた。

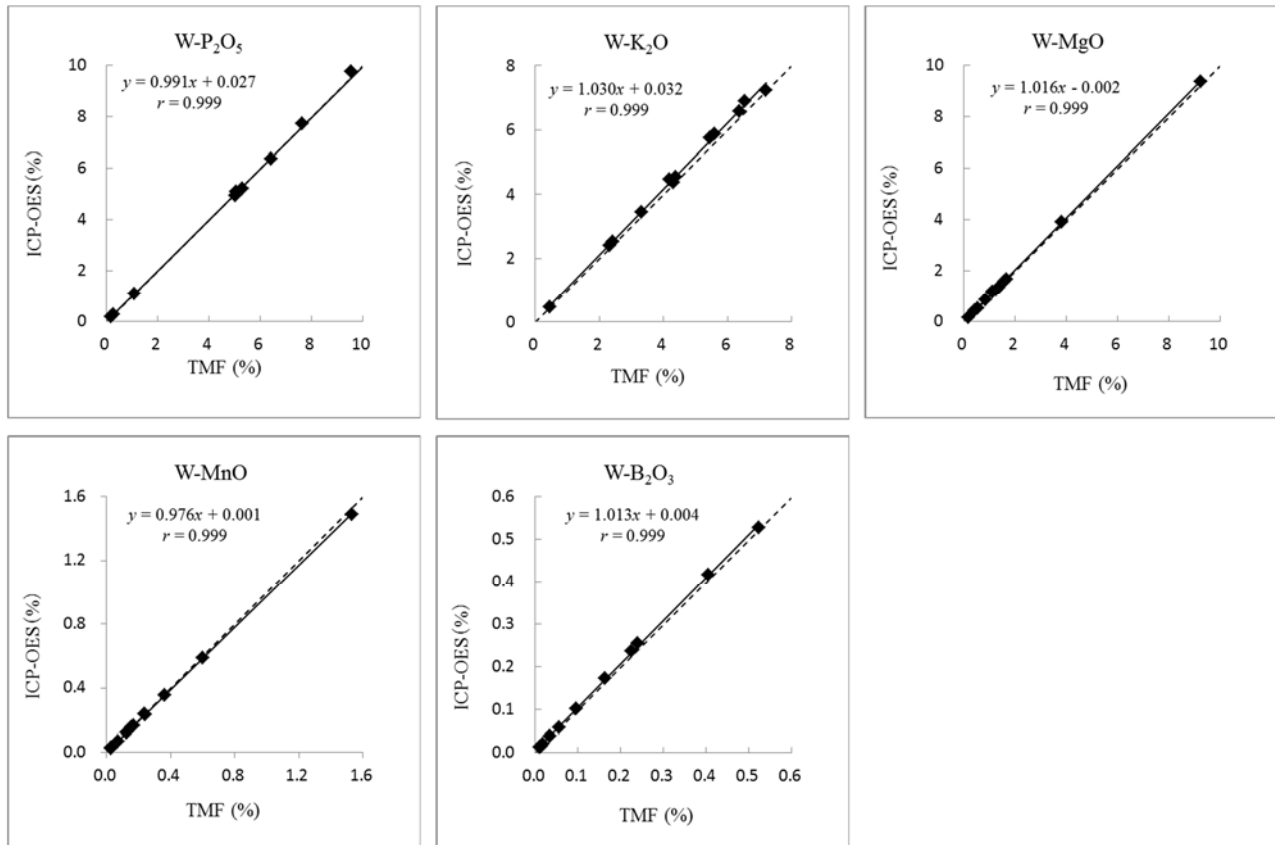


Fig 1 Comparison between ICP-OES method and Testing Methods for Fertilizers (TMF)  
(%) : Mass fraction

## 6) 併行精度及び中間精度の評価

併行精度及び中間精度を確認するため, 液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料について, W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W-K<sub>2</sub>O, W-MgO, W-MnO 及び W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 2 点併行で日を変えて 7 回試験を実施して得られた結果を Table 5 に示した。また, この結果から一元配置分散分析を行って得られた併行精度及び中間精度を Table 6 に示した。液状複合肥料の W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W-K<sub>2</sub>O, W-MgO, W-MnO 及び W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の平均値は質量分率 10.8 %, 5.69 %, 1.18 %, 0.155 % 及び 0.166 %, 併行相対標準偏差は 0.9 %, 0.4 %, 0.3 %, 0.5 % 及び 0.7 %, 中間相対標準偏差は 1.3 %, 1.1 %, 1.2 %, 1.0 % 及び 1.2 % であった。また, 家庭園芸用複合肥料の W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W-K<sub>2</sub>O, W-MgO, W-MnO 及び W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の平均値は質量分率 0.829 %, 2.29 %, 0.392 %, 0.0174 % 及び 0.0134 %, 併行相対標準偏差は 0.9 %, 0.8 %, 0.5 %, 0.6 % 及び 1.0 %, 中間相対標準偏差は 1.8 %, 1.6 %, 2.2 %, 1.5 % 及び 1.0 % であった。

この濃度におけるいずれの相対標準偏差も肥料等試験法<sup>1)</sup>に示されている併行精度(併行相対標準偏差)及び中間精度(中間相対標準偏差)の目安以内であったことから, 液状肥料の W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W-K<sub>2</sub>O, W-MgO, W-MnO 及び W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の保証成分量の評価をするのに十分な精度を有していることが確認された。

Table 5 Repeatability test results on different days (mass fraction(%))

| Sample       | Principal ingredients           | Test day (factor) |       |       |       |       |       |       |
|--------------|---------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|              |                                 | 1                 | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |
| Fertilizer-1 | W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0.817             | 0.833 | 0.826 | 0.827 | 0.804 | 0.858 | 0.831 |
|              |                                 | 0.836             | 0.825 | 0.838 | 0.826 | 0.806 | 0.845 | 0.839 |
|              | W-K <sub>2</sub> O              | 2.29              | 2.31  | 2.28  | 2.29  | 2.26  | 2.36  | 2.29  |
|              |                                 | 2.28              | 2.27  | 2.30  | 2.27  | 2.25  | 2.37  | 2.33  |
|              | W-MgO                           | 0.379             | 0.385 | 0.391 | 0.390 | 0.395 | 0.404 | 0.398 |
|              |                                 | 0.382             | 0.387 | 0.390 | 0.386 | 0.394 | 0.405 | 0.402 |
|              | W-MnO                           | 0.017             | 0.017 | 0.018 | 0.018 | 0.017 | 0.018 | 0.017 |
|              |                                 | 0.017             | 0.017 | 0.018 | 0.018 | 0.017 | 0.018 | 0.018 |
|              | W-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.013             | 0.013 | 0.013 | 0.013 | 0.013 | 0.014 | 0.013 |
|              |                                 | 0.013             | 0.013 | 0.013 | 0.013 | 0.013 | 0.013 | 0.013 |
| Fertilizer-2 | W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 10.7              | 10.8  | 11.0  | 10.8  | 10.6  | 10.8  | 10.8  |
|              |                                 | 10.8              | 10.8  | 10.9  | 11.0  | 10.6  | 11.1  | 10.8  |
|              | W-K <sub>2</sub> O              | 5.66              | 5.69  | 5.66  | 5.70  | 5.60  | 5.77  | 5.72  |
|              |                                 | 5.68              | 5.75  | 5.64  | 5.68  | 5.60  | 5.82  | 5.73  |
|              | W-MgO                           | 1.16              | 1.17  | 1.18  | 1.19  | 1.18  | 1.19  | 1.20  |
|              |                                 | 1.16              | 1.18  | 1.19  | 1.19  | 1.18  | 1.20  | 1.21  |
|              | W-MnO                           | 0.154             | 0.154 | 0.154 | 0.156 | 0.152 | 0.157 | 0.154 |
|              |                                 | 0.155             | 0.155 | 0.154 | 0.155 | 0.153 | 0.157 | 0.156 |
|              | W-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.166             | 0.164 | 0.169 | 0.167 | 0.165 | 0.166 | 0.166 |
|              |                                 | 0.167             | 0.165 | 0.167 | 0.167 | 0.163 | 0.169 | 0.166 |

Table 6 Repeatability and intermediate precision

| Sample       | Total mean <sup>a)</sup><br>(%) <sup>b)</sup> | Repeatability                            |                              |                               | Intermediate precision                        |                                   |                                    |     |
|--------------|---|--|------------------------------|-------------------------------|---|-----------------------------------|------------------------------------|-----|
|              |   | $s_r$ <sup>c)</sup><br>(%) <sup>b)</sup> | $RSD_r$ <sup>d)</sup><br>(%) | $CRSD_r$ <sup>e)</sup><br>(%) | $s_{I(T)}$ <sup>f)</sup><br>(%) <sup>b)</sup> | $RSD_{I(T)}$ <sup>g)</sup><br>(%) | $CRSD_{I(T)}$ <sup>h)</sup><br>(%) |     |
| Fertilizer-1 | W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>               | 0.829                                    | 0.008                        | 0.9                           | 3   | 0.015                             | 1.8                                | 4.5 |
|              | W-K <sub>2</sub> O                            | 2.29                                     | 0.02                         | 0.8                           | 2   | 0.04                              | 1.6                                | 3.5 |
|              | W-MgO   | 0.392                                    | 0.002                        | 0.5                           | 3   | 0.008                             | 2.2                                | 4.5 |
|              | W-MnO   | 0.0174                                   | 0.0001                       | 0.6                           | 4   | 0.0003                            | 1.5                                | 6.5 |
|              | W-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               | 0.0134                                   | 0.0001                       | 1.0                           | 4   | 0.0001                            | 1.0                                | 6.5 |
| Fertilizer-2 | W-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>               | 10.8                                     | 0.1                          | 0.9                           | 1.5   | 0.1                               | 1.3                                | 2.5 |
|              | W-K <sub>2</sub> O                            | 5.69                                     | 0.02                         | 0.4                           | 2   | 0.06                              | 1.1                                | 3.5 |
|              | W-MgO   | 1.18                                     | 0.004                        | 0.3                           | 2   | 0.015                             | 1.2                                | 3.5 |
|              | W-MnO   | 0.155                                    | 0.001                        | 0.5                           | 3   | 0.002                             | 1.0                                | 4.5 |
|              | W-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               | 0.166                                    | 0.001                        | 0.7                           | 3   | 0.002                             | 1.2                                | 3.5 |

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

b) Mass fraction

c) Repeatability standard deviation

d) Repeatability relative standard deviation

e) Criteria of repeatability relative standard deviation

f) Intermediate standard

g) Intermediate relative standard deviation

h) Criteria of intermediate relative standard deviation

### 7) 定量下限等の確認

ブランク試料を ICP-OES で 10 回分析し、得られた分析値の標準偏差を 10 倍して定量下限を推定し、また、標準偏差を  $2 \times t(n-1, 0.05)$  倍として検出下限を推定したところ<sup>1)</sup>、液状肥料の W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> で質量分率 0.02 % 及び 0.01 %, W-K<sub>2</sub>O で質量分率 0.05 % 及び 0.02 %, W-MgO で質量分率 0.002 % 及び 0.001 %, W-MnO で質量分率 0.0002 % 及び 0.0001 %, W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で質量分率 0.0005 % 及び 0.0002 % と推定された。

更に、推定された定量下限付近の濃度における回収率を確認するため、液状肥料に W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W-K<sub>2</sub>O, W-MgO, W-MnO 及び W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として濃度が質量分率 0.02 %, 0.05 %, 0.002 %, 0.0002 % 及び 0.0005 % 相当量の各元素標準液を添加した試料を用いて、本法に従って 3 点併行で添加回収試験を行った。なお、試料採取量は 10 g、ろ液の分取量は 50 mL とした。結果は Table 7 のとおり、W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W-K<sub>2</sub>O, W-MgO, W-MnO 及び W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の回収率は 93 %, 107 %, 91 %, 110 % 及び 114 % で、いずれも肥料等試験法<sup>1)</sup>に示されている添加濃度における真度(回収率)の目標以内であり、満足な結果が得られた。

Table 7 Spiking and recovery test (minimum limit of quantification)

| Principal ingredients         | Sample       | Spike level (%) <sup>a)</sup> | Recovery <sup>b)</sup> (%) | RSD <sub>r</sub> <sup>c)</sup> (%) | Criteria of the trueness <sup>d)</sup> (%) |
|-------------------------------|--------------|-------------------------------|----------------------------|------------------------------------|--|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Fertilizer-4 | 0.02                          | 93                         | 0.5                                | 92 ~ 108                                   |
| K <sub>2</sub> O              | Fertilizer-4 | 0.05                          | 107                        | 0.9                                | 92 ~ 108                                   |
| MgO                           | Fertilizer-5 | 0.002                         | 91                         | 0.9                                | 90 ~ 110                                   |
| MnO                           | Fertilizer-5 | 0.0002                        | 110                        | 0.3                                | 85 ~ 115                                   |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fertilizer-5 | 0.0005                        | 114                        | 2.4                                | 85 ~ 115                                   |

a) Mass fraction

b) Mean Value ( $n=3$ )

c) Repeatability relative standard deviation

d) Criteria of trueness (recovery) show in Testing Methods for Fertilizers

## 4. まとめ

ICP-OES 法による液状肥料中の水溶性主成分の測定について検討したところ、次のとおりの結果が得られた。

(1) P, K, Mg, Mn, B, Fe, Cu, Zn, Mo 及び Ca について、分光干渉の確認を行ったが、液状肥料中の水溶性主成分を分析する上では、分光干渉は無視できるレベルであった。

(2) ほう素濃度が 10 µg/mL 以下の試料溶液を ICP-OES で分析した後、ICP-OES の試料溶液導入部の洗浄を水で 30 秒間、次に分析する試料溶液で 30 秒間行った場合、ほう素のメモリー効果の影響は認められなかった。

(3) ICP-OES で分析し、絶対検量線法により検量線を作成したところ、P 及び K は 1 µg/mL ~ 200 µg/mL、Mg は 0.1 µg/mL ~ 20 µg/mL、Mn 及び B は 0.05 µg/mL ~ 10 µg/mL の範囲で直線性を示した。

(4) 液状肥料に W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W-K<sub>2</sub>O, W-MgO, W-MnO 及び W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として質量分率 1 % ~ 10 %, 0.4 % ~ 5 %, 0.15 % ~ 1 %, 0.005 % ~ 0.2 % 及び 0.01 % ~ 0.2 % 相当量の各元素標準液を添加した試料を用いて添加回収試験を行ったところ、回収率は 98 % ~ 102 %, 102 % ~ 104 %, 99 % ~ 103 %, 96 % ~ 107 % 及び 96 % ~ 99 % であり、いずれも肥料等試験法に示されている真度(回収率)の目標以内であった。

(5) 試料 12 点を用いて、本法と肥料等試験法の分析値を比較したところ、いずれの成分においても相関係

数は  $r = 0.999$  を示し、強い相関が認められた。

(6) 液状複合肥料及び家庭園芸用複合肥料について 2 点併行で日を変えて 7 回試験を実施した。液状複合肥料の W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W-K<sub>2</sub>O, W-MgO, W-MnO 及び W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の平均値は質量分率 10.8 %, 5.69 %, 1.18 %, 0.155 % 及び 0.166 %, 併行相対標準偏差は 0.9 %, 0.4 %, 0.3 %, 0.5 % 及び 0.7 %, 中間相対標準偏差は 1.3 %, 1.1 %, 1.2 %, 1.0 % 及び 1.2 % であった。また、家庭園芸用複合肥料の W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W-K<sub>2</sub>O, W-MgO, W-MnO 及び W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の平均値は質量分率 0.829 %, 2.29 %, 0.392 %, 0.0174 % 及び 0.0134 %, 併行相対標準偏差は 0.9 %, 0.8 %, 0.5 %, 0.6 % 及び 1.0 %, 中間相対標準偏差は 1.8 %, 1.6 %, 2.2 %, 1.5 % 及び 1.0 % であった。

(7) 本法における W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W-K<sub>2</sub>O, W-MgO, W-MnO 及び W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の定量下限は、質量分率 0.02 %, 0.05 %, 0.002 %, 0.0002 % 及び 0.0005 % 程度と推定された。

## 文 献

- 1) 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 (2014)  
<[http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho\\_2014.pdf](http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho_2014.pdf)>
- 2) 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)
- 3) 後藤逸男, 村本穰司, 蜷木翠: ICP 発光分光分析法による土壌の熱水可溶性ホウ素の定量, 日本土壤肥料学雑誌, **63**, 53~57 (1992)
- 4) 藤田久雄, 六車満由美, 谷本めぐみ: ICP 発光分析法による廃棄物最終処分場浸出水等のほう素定量に関する検討, 香川県環境保健研究センター所報, **2**, 157~163 (2003)



## **Simultaneous Determination of Water-Soluble Principal Ingredients (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W-K<sub>2</sub>O, W-MgO, W-MnO and W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in Liquid Fertilizer using Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)**

Keisuke AOYAMA<sup>1</sup>

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

A single-laboratory validation study was conducted for the simultaneous determination of water-soluble principal ingredients (W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W-K<sub>2</sub>O, W-MgO, W-MnO and W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in liquid fertilizer products by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES). Water-soluble principal ingredients were diluted with water. A part of the diluted solution was added hydrochloric acid, and analyzed by ICP-OES. As a result of 3 replicate analysis of 3 fertilizer samples spiked with W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W-K<sub>2</sub>O, W-MgO, W-MnO and W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1 %~10 % (mass fraction), 0.4 %~5 %, 0.15 %~1 %, 0.005 %~0.2 % and 0.01 %~0.2 %, the mean recoveries were 98 %~102 %, 102 %~104 %, 99 %~103 %, 96 %~107 % and 96 %~99 %, respectively. Repeatability of W-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, W-K<sub>2</sub>O, W-MgO, W-MnO and W-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were 0.9 %, 0.4 %~0.8 %, 0.3 %~0.5 %, 0.5 %~0.6 % and 0.7 %~1.0 % , intermediate precision of there were 1.3 %~1.8 %, 1.1 %~1.6 %, 1.2 %~2.2 %, 1.0 %~1.5 % and 1.0 %~1.2 %, respectively. Minimum limit of quantification of there were estimated 0.02 %, 0.05 %, 0.002 %, 0.0002 % and 0.0005 %, respectively. Those results indicated that the developed method was valid for the determination of these water-soluble principal ingredients.

*Key words* ICP-OES, liquid fertilizer, water-soluble principal ingredients

(Research Report of Fertilizer, **8**, 1~9, 2015)