

## 5. 機器による同定等

### 5.1 X線回折装置による同定

#### (1) 概要

結晶構造を持つ物質を含む肥料に適用する。

#### (2) 装置 装置は、次のとおりとする。

a) **X線回折装置**: JIS K 0131 に規定する X 線回折装置。

#### (3) 測定 測定は、JIS K 0131 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する X 線回折装置の操作方法による。

a) **X線回折装置の測定条件**: X 線回折装置の測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

- 1) **対陰極**: Cu
- 2) **管電圧及び電流**: 40 kV 及び 30 mA 又はそれ以上
- 3) **走査範囲( $2\theta$ )**:  $2.0^\circ\sim 60.0^\circ$  又は  $3.0^\circ\sim 90.0^\circ$
- 4) **走査速度**:  $2^\circ/\text{min}\sim 4^\circ/\text{min}$
- 5) **サンプリング幅**:  $0.02^\circ$
- 6) **発散スリット**:  $0.5^\circ$  又は  $1^\circ$
- 7) **発散縦制限スリット**: 10 mm
- 8) **散乱スリット**:  $0.5^\circ\sim 1^\circ$
- 9) **受光スリット**: 0.15 mm $\sim$ 0.3 mm

#### b) 試料の測定

- 1) 試験試料<sup>(1)</sup>を試料ホルダーに入れ、表面を平たんに充てんする。
- 2) 1)の試料ホルダーを X 線回折装置のゴニオメータ所定の位置に置く。
- 3) 測定を開始し、X 線回折パターンを記録する。

**注(1)** 2.3 で得られた試験用試料(微粉碎物)又は微粉の試験品から採取した試験試料。

#### (4) 同定 同定は、次のとおり行う。

##### (4.1) マニュアルによる検索

- a) X 線回折データベースを用いて該当するデータを検索する。
- b) 標準物質のデータと未知物質の全回折 X 線について一致状況を照合する。

##### (4.2) コンピュータによる検索

- a) 検索プログラムを用いて該当するデータを検索し、信頼度の高い順に候補として選ぶ。
- b) 未知物質の全回折 X 線と検索したデータをモニタに表示し、目視による照合を行い、結晶相を同定する。

##### (4.3) 既知物質と比較する方法

- a) 試験試料の X 線回折パターンと予想される既知物質の X 線回折パターンを照合し、それらの一致度から同定する。

**備考 1.** (4)で同定された結晶相の定量は、JIS K 0131 の 10. 定量分析を参照する。

**備考 2.** (4)で同定された結晶相についてデータベースに必要な情報が与えられている場合は、RIR (Reference Intensity Ratio: 参照強度比) 法又は WPPF (Whole Powder Pattern Fitting: 全パターンフィッティング) 法を用いて結晶相の重量比を推定することができる。

**参考** 尿素及びりん酸アンモニウムの同定の例を次に示す。

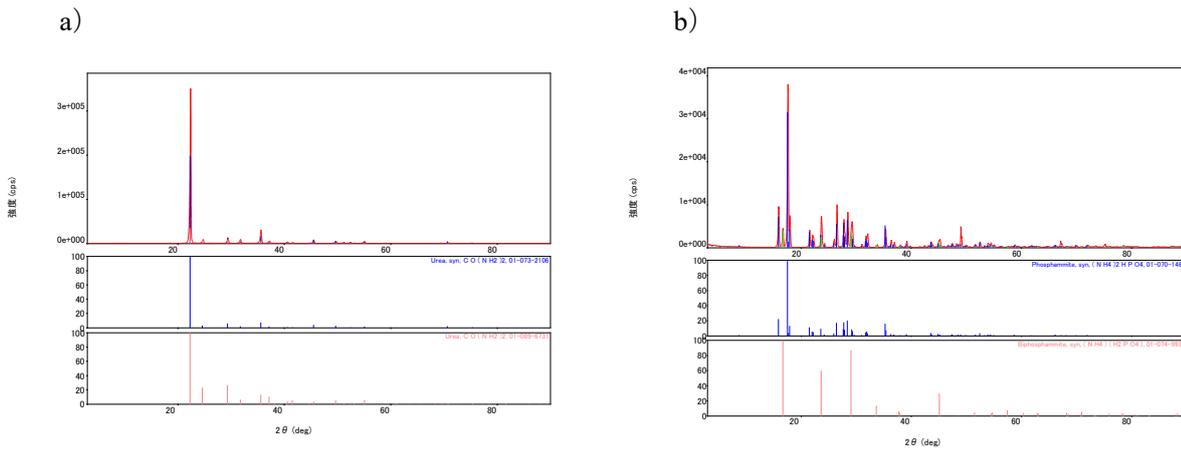


図 1 X 線回折による同定の例

a) 尿素

(上) 測定された X 線回折パターン

(下) X 線回折データベースより検索された  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

b) りん酸アンモニウム

(上) 測定された X 線回折パターン

(下) X 線回折データベースより検索された  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  及び  $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$

X 線回折装置の測定条件: (3) a) X 線回折装置の測定条件の例示のとおり

### 参考文献

- 1) JIS K 0131: X 線回折分析通則 (1996)

## 5.2 FT-IR(フーリエ変換形赤外分光光度計)による同定

### 5.2.1 FT-IR による同定

#### (1) 概要

有機化合物を原料とする肥料、あるいは被覆肥料の樹脂系被覆原料等に適用する。

#### (2) 装置 装置は、次のとおりとする。

- a) **FT-IR:** JIS K 0117 に規定するフーリエ変換形赤外分光光度計。
- b) **全反射(ATR)測定付属装置:** JIS K 0117 に規定する ATR 測定付属装置。

#### (3) 測定 測定は、JIS K 0117 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する FT-IR の操作方法による。

a) **FT-IR の測定条件:** 測定条件の一例を以下に示す。これを参考にして設定する。

- 1) **測定方法:** 全反射法(ATR 法)
- 2) **波数範囲:**  $4000\text{ cm}^{-1}$  ~  $650\text{ cm}^{-1}$
- 3) **分解能:**  $4.0\text{ cm}^{-1}$
- 4) **積算時間:** 30 秒~60 秒程度

#### b) 試料の測定

- 1) ATR プリズム上に何も置かない状態でバックグラウンド測定を行う。
- 2) 試験試料<sup>(1)</sup>を ATR プリズムに載せ、粉末上もしくは固形試料の裏面から圧力を加えて、プリズムに均一に密着させる。
- 3) 測定を開始し、赤外吸収スペクトルを記録する。

**注(1)** 被覆肥料の場合は、肥料成分を除いた被覆材を試験試料としてもよい。

#### (4) 同定 同定は、次のとおり行う。

##### (4.1) 赤外吸収スペクトルによる化合物の同定

###### (4.1.1) 既知化合物の赤外吸収スペクトルとの比較

- a) 確認しようとする既知化合物の赤外吸収スペクトルを測定する。
- b) 試験試料のスペクトルと a) で測定した既知化合物の赤外吸収スペクトルを比較して同定する<sup>(2)</sup>。

**注(2)** 同定の一例として、両者のスペクトルが同一波数のところに同様の強度の吸収をあたえるときに試験試料と既知化合物の同一性が確認できる。

###### (4.1.2) 赤外吸収データベースによる検索

- a) 赤外吸収データベースを用いて、試験試料の赤外吸収スペクトルと一致する化合物の候補を検索する。
- b) 試験試料と検索した候補化合物の赤外吸収スペクトルを比較して同定する。

**参考** アセトアルデヒド縮合尿素及び樹脂系被覆肥料の被覆材について測定例を次に示す。

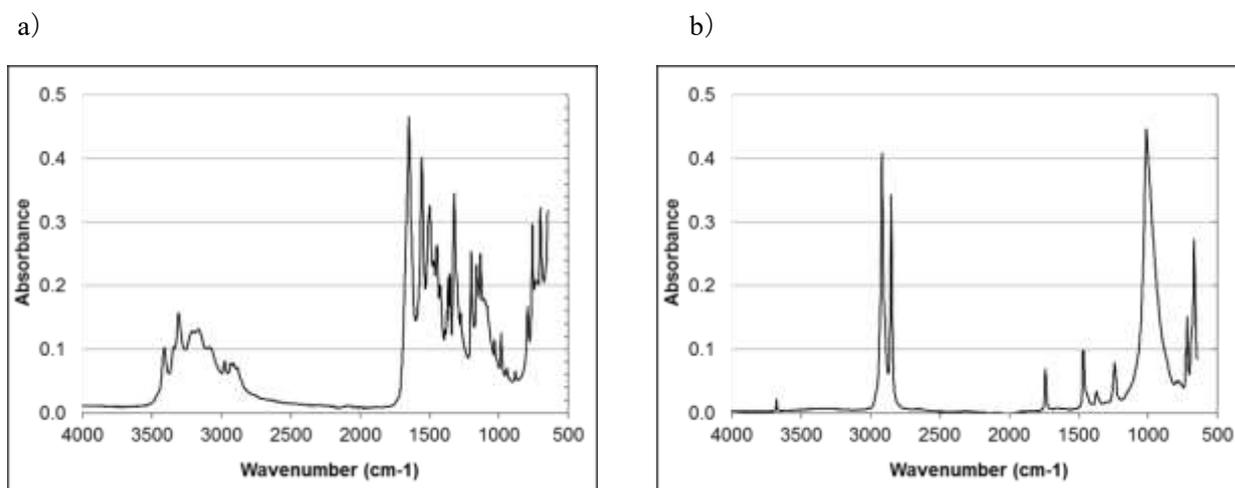


図1 FT-IRによる測定例

a) アセトアルデヒド縮合尿素

b) 被覆肥料の被覆材

抽出方法: 試験品を粉碎し、水を加えスターラーで攪拌後、自然乾燥

FT-IR の測定条件は以下のとおり。

**測定方法:** 全反射法(ATR法)

**波数範囲:**  $4000\text{ cm}^{-1}$  ~  $650\text{ cm}^{-1}$

**分解能:**  $4.0\text{ cm}^{-1}$

**積算時間(回数):** 15秒(10回)

**アポタイズ関数:** Happ-Genzel

### 参考文献

- 1) JIS K 0117: 赤外分光分析通則 (2017)
- 2) 厚生労働省: 「日本薬局方」ホームページ, 第十七改正日本薬局方(平成28年3月7日厚生労働省告示第64号), 2.25 赤外吸収スペクトル測定法  
<<https://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-11120000-Iyakushokuhinkyoku/JP17.pdf>>
- 3) 厚生労働省 消費者庁: 第9版食品添加物公定書 (2018), 21. 赤外吸収スペクトル測定法, p 33-34  
<<https://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-11130500-Shokuhinanzendu/0000192874.pdf>>

### 5.2.2 顕微 FT-IR による汚泥肥料と堆肥の鑑定

#### (1) 概要

この試験法は汚泥肥料及び堆肥に適用する。

試験品に混入するプラスチック等の情報から、原料としてのし尿汚泥及び下水汚泥の使用の可能性を鑑定する。試料中の有機物を酸分解し、その残留物から砂等の無機物を比重分離して除去した後、得られた試験試料の目視、実体顕微鏡による観察及び顕微 FT-IR での測定結果から判定する。

#### (2) 試薬等 試薬及び水は、次による。

- a) **水**: JIS K 0557 に規定する A3 の水。
- b) **過酸化水素**: JIS K 8230 に規定する特級試薬( $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % (質量分率))又は同等の品質の試薬。
- c) **0.5 mol/L 硫酸鉄(II)溶液<sup>(1)(2)</sup>**: JIS K 8978 に規定する硫酸鉄(II)七水和物 139 mg を、水 1 mL に溶かし、0.5 mol/L の溶液とした。
- d) **2 mol/L 塩酸<sup>(1)</sup>**: JIS K 8180 に規定する特級試薬又は同等の品質の塩酸 40 mL に水を加えて 200 mL とし、2 mol/L の溶液とした。
- e) **比重液<sup>(1)</sup>**: 特級試薬又は同等の品質のよう化ナトリウム 40 g に水 40 mL を加えて混合し、比重約 1.6 の溶液とした。

**注(1)** 調製例であり、必要に応じた量を調製する。

(2) 調製後時間が経過すると沈殿を生じるため、用事調製すること。

#### (3) 器具及び装置 器具及び装置は、次のとおりとする。

- a) **FT-IR**: JIS K 0117 に規定するフーリエ変換形赤外分光光度計。
- b) **顕微赤外測定附属装置**: JIS K 0117 に規定する顕微赤外測定附属装置。
- c) **全反射(ATR)測定附属装置**: JIS K 0117 に規定する ATR 測定附属装置。
- d) **実体顕微鏡**: JIS B 7139-1~4 に規定する双眼実体顕微鏡。
- e) **恒温水槽**: 200 mL~300 mL トールビーカーを、約 60 °C まで加温可能なもの。
- f) **フィルター用ホルダー**: 測定用親水性 PTFE 製メンブレンフィルターを張った状態でセット可能なもの。
- g) **減圧ろ過用装置一式**: 使用する親水性 PTFE 製メンブレンフィルターに合わせたもの。
- h) **網ふるい**: 目開き 500  $\mu\text{m}$  程度のもの。
- i) **親水性 PTFE 製メンブレンフィルター**: 孔径 10  $\mu\text{m}$  程度のもの。
- j) **乾燥器**: 約 60 °C まで加温可能なもの。

#### (4) 試験操作

##### (4.1) 酸分解 酸分解は、次のとおり行う。

- a) 試料約 1 g をはかりとり、200 mL~300 mL トールビーカーに入れる。
- b) 過酸化水素を約 20 mL 添加して試料が完全に浸るようにし、発泡が穏やかになるまで常温で静置する<sup>(3)</sup>。
- c) 発泡が穏やかになったら、発泡が完全になくなり分解が終了するまで 60 °C 以下<sup>(4)</sup>の恒温水槽で加熱し酸分解を行う<sup>(5)(6)</sup>。

**注(3)** 数分~数時間程度。

- (4) 60 °C 以上で加熱すると、混入するプラスチックが変形、破壊する可能性がある。
- (5) 1 日～1 週間程度。
- (6) 試料が粉碎される恐れがあるため、スターラーやガラス棒等を用いたかき混ぜは行わない。

**備考 1.** 試験品は乾燥及び粉碎を行わずに試験に用いる。

**備考 2.** b) の操作において、過酸化水素の添加後に反応が起きない場合は、(2) c) に示す 0.5 mol/L 硫酸鉄(II) 溶液を過酸化水素約 20 mL に対して約 200  $\mu$ L 添加するとフェントン反応により酸分解が促進される。

**備考 3.** 発泡がなくなっても分解が不十分(黒っぽく着色が残る等)であれば、更に過酸化水素を加えて分解する。

**(4.2) 比重分離** 比重分離は、次のとおり行う。

- a) 減圧ろ過器を用いて酸分解後の試料液をろ過し、親水性 PTFE 製のメンブレンフィルター(以下、メンブレンフィルター)に、分解後に残留した試料を捕集する<sup>(7)</sup>。
- b) 別のビーカーに比重液を入れ、メンブレンフィルターをピンセット等でつまみ、比重液内で振って洗うようにして、a) でメンブレンフィルター上に捕集した試料を比重液内に移す<sup>(8)</sup>。
- c) 試料を入れたビーカーを軽く手で振り混ぜ、試料が十分に分散して塊がないことを確認してから<sup>(8)</sup>、上澄みが澄むまで数時間～1 日程度静置し、比重分離を行う。
- d) 分離が完了したら、液上層の浮遊物を駒込ピペット等を用いて上澄み液ごと別のビーカーに採取<sup>(9)</sup>した後、水を加えて約 50 mL とする。

**注(7)** 0.5 mol/L 硫酸鉄(II) 溶液を添加した場合は鉄イオン由来の沈殿が生じ、観察や測定操作に影響を及ぼすため、減圧ろ過後に、減圧を解除した状態で 2 mol/L 塩酸をメンブレンフィルター上の試料が浸る程度添加し、5 分程度静置後に減圧ろ過する。さらに試料を水で洗浄することにより鉄イオン由来の沈殿を取り除くこと。

(8) b) で試料がメンブレンフィルターから剥がれにくい場合、また c) で試料同士が液中で分散しない場合は、ビーカーを超音波洗浄機に浸しながら振り混ぜることで試料が剥がれやすく、また分散しやすくなる。

(9) 試料は壁面に集まりやすいため、注意して操作を行う。

**(4.3) 観察** 観察は、次のとおり行う。

- a) 水で約 50 mL とした液を振り混ぜながら、駒込ピペット等で一定量分取<sup>(10)</sup>して目開き 500  $\mu$ m の網ふるいを通し、500  $\mu$ m 未満の試料のみメンブレンフィルター上に捕集する。
- b) メンブレンフィルターをフィルター用ホルダーに挟んでしわが生じないように設置して自然乾燥させる。
- c) 網ふるい上に残った 500  $\mu$ m 以上の試料は水でシャーレ等に移し、60 °C 以下の乾燥器で乾燥させる。
- d) メンブレンフィルター上の試料及びシャーレ等に移した試料を目視観察後、実体顕微鏡で観察する。

**注(10)** メンブレンフィルター上の試料の重なりが少なくなるように分取し、分取量を記録する。

**(4.4) 測定** 測定は、JIS K 0117 及び次のとおり行う。具体的な測定操作は、測定に使用する FT-IR の操

作方法による。

a) **FT-IR の測定条件**:測定条件の一例を以下に示す。これを参考に設定する。

- 1) **測定方法**: 透過法又は全反射(ATR)法
- 2) **波数範囲**:  $4000\text{ cm}^{-1} \sim 650\text{ cm}^{-1}$
- 3) **分解能**:  $4\text{ cm}^{-1} \sim 8\text{ cm}^{-1}$
- 4) **積算回数**: 16 回～ 64 回程度

b) **試料の測定**

- 1) メンブレンフィルター上に捕集されたプラスチックの個数を推定するため、フィルター上の試料の偏りの影響が少なくなるよう複数箇所を選定し、その箇所の試料を顕微 FT-IR で測定し、赤外吸収スペクトルを得る。測定試料は長辺がおよそ  $25\text{ }\mu\text{m}$  以上のものとする。
- 2) シャーレ等に乗せた  $500\text{ }\mu\text{m}$  以上の試料は、(4.3)d)で目視及び実体顕微鏡観察を行った結果プラスチックであることが疑われた場合は、拾い上げて顕微 FT-IR を用いて透過法又は全反射(ATR)法で測定する。

#### (4.5) 同定

- a) 赤外吸収データベース<sup>(11)</sup>を用い、試験試料の赤外吸収スペクトルと一致する化合物の候補を検索する<sup>(12)</sup>。
- b) 試験試料と検索した候補化合物の赤外吸収スペクトルを比較して同定する。

**注(11)** フィルター上試料は植物片を含む可能性が高く、それらの識別のため、植物サンプルの赤外吸収スペクトルデータを含むデータベースの利用を推奨する。

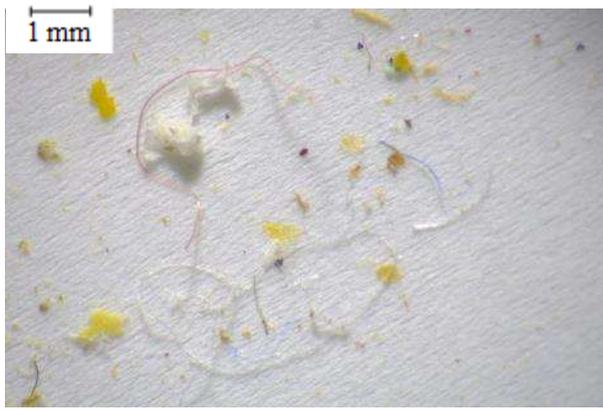
**(12)** 透過法でメンブレンフィルター上の試料の測定を行った場合は、メンブレンフィルター(PTFE)の赤外吸収( $1200\text{ cm}^{-1}$ 前後)があるため、その領域をブランク処理してから検索を行う。

#### (4.6) 判定

##### (4.6.1) 目視及び顕微鏡観察による判定

原料の異なる様々な肥料の観察結果(顕微鏡写真)の一例を以下に示し、それぞれの特徴を記載する。顕微鏡写真は、いずれも 25 倍で撮影した。

- a) 下水汚泥、し尿汚泥(家庭雑排水の処理により生じる汚泥)を原料として用いた肥料(図 1)
  - ・ 繊維状、塊状、フィルム状、球状等様々な形状の混入物が混在し、その色や大きさも様々である。



汚泥肥料 1 (し尿汚泥)



汚泥肥料 2 (し尿、工業汚泥)



汚泥肥料 3 (し尿汚泥)



汚泥肥料 4 (下水、工業、し尿汚泥)

図 1 下水汚泥、し尿汚泥を原料に使用した汚泥肥料の実体顕微鏡観察結果(倍率:25 倍)

b) 汚泥原料として工業汚泥(工場排水処理等で生じる汚泥)のみを原料として使用した汚泥肥料(図 2)

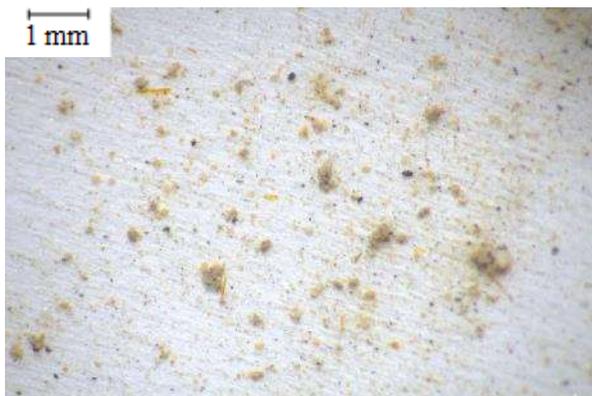
- ・ 混入物の色や形状はそれぞれの肥料で単一的である傾向がある。



汚泥肥料 5 (工業汚泥)



汚泥肥料 6 (工業汚泥)



汚泥肥料 7 (工業汚泥)



汚泥肥料 8 (工業汚泥)

図 2 汚泥原料として工業汚泥のみを原料として使用した汚泥肥料の実体顕微鏡観察結果(倍率:25 倍)

- c) 動物の排泄物を原料として用いた堆肥
- ・プラスチックに見える混入物は少ない。



堆肥 1 (牛ふん)



堆肥 2 (豚ふん)



堆肥 3 (鶏ふん)



堆肥 4 (馬ふん)

図 3 堆肥の実体顕微鏡観察結果(倍率:25 倍)

## (4.6.2) 顕微 FT-IR の測定結果による判定

(4.4)b) 試料の測定で得られた結果から、試料 1 g 中のプラスチック推定個数を算出し、表 1 に示す肥料と堆肥の特徴を参考に、肥料原料を推定する判断材料とする。

表 1 肥料の使用原料の判定基準

肥料の種類	混入プラスチックの見た目	混入個数	プラスチック種類数
下水汚泥, し尿汚泥を原料に使用した汚泥肥料	繊維状、断片状、フィルム状、球状など形状が様々なプラスチックが混在し、その色や大きさも様々である	1000個/g程度以上である可能性が高い	5種類以上程度
汚泥原料として工業汚泥のみを使用した汚泥肥料	混入が多い場合でも、単一的	原料により様々	5種類以下程度
堆肥	混入が少ない	300個/g程度以下である可能性が高い	5種類以下程度

**参考**

(4.4)b) 試料の測定、(4.5) 同定及び(4.6)b) 顕微 FT-IR の測定結果による判定の具体的方法を以下に例として示す。

**試料の測定**

- 1) メンブレンフィルター上に円形状に捕集した試料について、その円の縁付近 3 箇所、内側 3 箇所の計 6 箇所について各約 0.3 cm 四方の面積内の試料をマッピング(多点)測定し、赤外吸収スペクトルを得る。測定試料は長辺がおおよそ 25 μm 以上のものとし、測定者が選定する。
- 2) シャーレ等に乗せた 500 μm 以上の試料は、(4.3)d) で目視及び実体顕微鏡観察を行った結果プラスチックであることが疑われた場合は、拾い上げて顕微 FT-IR を用いて透過法又は全反射(ATR)法で測定する。

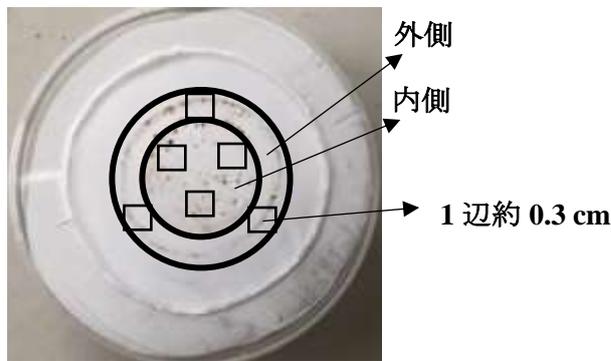


図 4 フィルター上測定箇所の例

**同定**

(4.5) 同定に従って測定した試料のうちのプラスチック個数を求める。

**顕微 FT-IR の測定結果による判定**

試料の測定及び同定で得られた結果を元に、以下に示す算出方法で試料 1 g 中のおよそのプラスチック個数を算出し、表 1 の判定基準に従い肥料原料を推定する判断材料とする。

試料 1 g 中のプラスチック個数(個/g)  

$$= \{ (S / 6S') \times N \times (50/V) \} + \{ N' \times (50/V) \}$$

- S :メンブレンフィルター上サンプル捕集部分全体の面積  
2.1 cm<sup>2</sup> (フィルターホルダーの有効ろ過面積)
- S' :一箇所の測定面積  
0.3 cm × 0.3 cm = 0.09 cm<sup>2</sup>
- 6S' :測定面積合計  
0.09 × 6 = 0.54 cm<sup>2</sup>
- N :測定箇所 6 箇所のプラスチック個数合計
- N' :500 μm 以上のプラスチック個数
- V :水で約 50 mL とした後の分取量

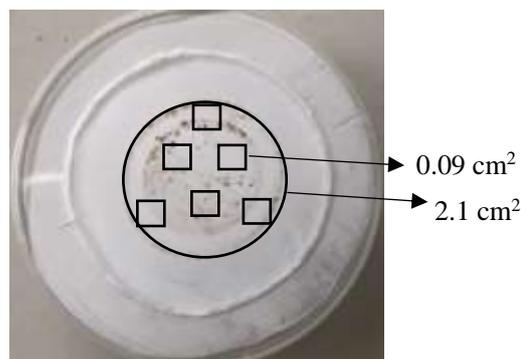


図 5 フィルター上測定面積の例

参考文献

- 1) 沼寄佳奈子, 橋本良美, 秋元里乃: 顕微 FT-IR を用いた汚泥肥料の鑑定方法の開発, 肥料研究報告, 16, 98~122 (2023)

(5) 顕微 FT-IR を用いた汚泥肥料と堆肥の鑑定方法のフローシート 顕微 FT-IR を用いた汚泥肥料と堆肥の鑑定方法のフローシートを次に示す。

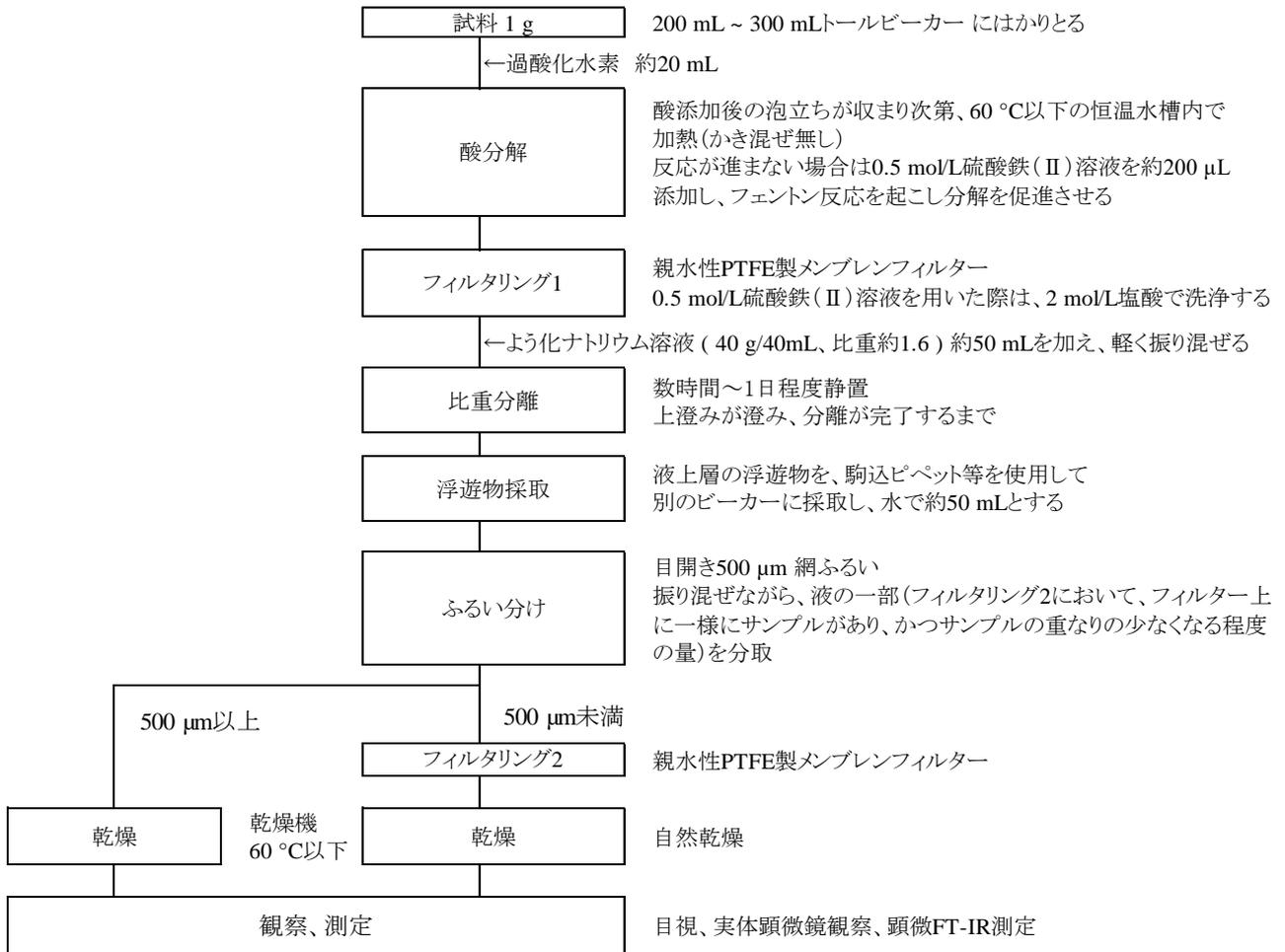


図 6 顕微 FT-IR を用いた汚泥肥料と堆肥の鑑定方法のフローシート