

7 ICP-OES を用いた肥料中のく溶性加里及び水溶性加里の分析法の改良

青山恵介¹

キーワード 菌体りん酸肥料, 汚泥肥料, く溶性加里, 水溶性加里, ICP-OES

1. はじめに

肥料等試験法¹⁾に収載されているく溶性加里(以下,「C-K₂O」という.)及び水溶性加里(以下,「W-K₂O」という.)の ICP 発光分光分析法(以下,「ICP-OES 法」という.)の改良の検討を行った.

既報²⁾にて, 菌体りん酸肥料を使用した肥料におけるアンモニア性窒素分析法のうち蒸留法, 硝酸性窒素分析法のうちフェノール硫酸法, 加里分析法のうち C-K₂O 及び W-K₂O のフレイム原子吸光法について単一試験室による妥当性確認(SLV:Single Laboratory Validation)を実施し, 別に報告している.

本課題では, 既報で妥当性が確認された方法として真度の確認に用いた ICP-OES 法の測定条件の追加として, 光の観測方向及び肥料等試験法に収載されていない内標準を用いた方法(以下,「内標準法」という.)について検討を行ったので報告する.

2. 材料及び方法

1) 分析用試料

汚泥肥料 4 点(Table 1-1)及び化成肥料 4 点(Table 1-2)を調製肥料の原料として使用した. なお, 原料として汚泥肥料を用いたのは, 肥料の品質の確保等に関する法律施行規則の一部改正(令和 5 年 10 月施行)³⁾により化成肥料と混合できるようになった菌体りん酸肥料を想定したもので, 検討時点で菌体りん酸肥料の流通量が少なく入手困難であったため, 原料や生産方法が同様である汚泥肥料を用いた.

汚泥肥料は, 乾燥器を用いて 40 °C で 70 時間以上又は 65 °C で 5 時間以上乾燥した. その後, 目開き 500 µm のふるいを通すまで遠心型粉碎機で粉碎した.

化成肥料は乾燥せずに汚泥肥料と同様に粉碎した.

粉碎した原料はポリエチレン製の袋又はポリプロピレン製の容器に密封して常温保管した. Table 2 のとおり汚泥肥料 4 点, 化成肥料 4 点及びこれらを混合した調製肥料 12 点の計 20 点を分析用試料とした.

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター神戸センター

Table 1-1 List of selected sludge fertilizers

Abbreviation	Types of the materials
SF-1	Ashes of burning of sewage sludge
SF-2	Sewerage sludge
SF-3	Sewerage sludge, Excrement sewage sludge, Industrial sewage sludge, Raw materials of vegetable or animal
SF-4	Sewerage sludge, Industrial sewage sludge, Raw materials of vegetable or animal

Table 1-2 List of selected complex fertilizers

Abbreviation	Materials
CF-1	Superphosphate, Ammonium phosphate, Urea, Potassium chloride
CF-2	Ammonium sulfate, Urea, Ammonium phosphate, Potassium chloride, Caustic calcined magnesite, Borate fertilizer, Fused microelement fertilizer
CF-3	Ammonia sulfate, Ammonium phosphate, Superphosphate, Potassium chloride, Humic acid
CF-4	Ammonium phosphate, Superphosphate, Potassium chloride

Table 2 Proportion of prepared fertilizers

Sample No.	Sludge fertilizer	Preparation ratio(%) ^{a)}	Complex fertilizer	Preparation ratio(%) ^{a)}
1	SF-1	0	CF-1	100
2	SF-1	25	CF-1	75
3	SF-1	50	CF-1	50
4	SF-1	75	CF-1	25
5	SF-1	100	CF-1	0
6	SF-2	0	CF-2	100
7	SF-2	25	CF-2	75
8	SF-2	50	CF-2	50
9	SF-2	75	CF-2	25
10	SF-2	100	CF-2	0
11	SF-3	0	CF-3	100
12	SF-3	25	CF-3	75
13	SF-3	50	CF-3	50
14	SF-3	75	CF-3	25
15	SF-3	100	CF-3	0
16	SF-4	0	CF-4	100
17	SF-4	25	CF-4	75
18	SF-4	50	CF-4	50
19	SF-4	75	CF-4	25
20	SF-4	100	CF-4	0

a) Mass fraction

2) 試薬

- (1) 水: JIS K 0557 に規定する A3 の水.
- (2) 塩酸: 精密分析用(富士フイルム和光純薬)
- (3) 塩酸(1+5): (2)の塩酸の体積 1 と水の体積 5 とを混合したもの
- (4) 塩酸(1+23): (2)の塩酸の体積 1 と水の体積 23 とを混合したもの
- (5) カリウム標準液(K 1000 µg/mL): JCSS(富士フイルム和光純薬)
- (6) 検量線用カリウム標準液(K:1 µg/mL~60 µg/mL): カリウム標準液(K:1000 µg/mL)を段階的に全量フラスコにとり, 標線まで塩酸(1+23)を加え, 1 mL に K として 1 µg~60 µg を含有する標準液を 6 濃度調製した. なお, 検量線用空試験液は塩酸(1+23)を用いた.
- (7) リチウム標準液(Li 1000 µg/mL): JCSS(富士フイルム和光純薬)
- (8) リチウム標準液(Li 50 µg/mL): リチウム標準液(Li 1000 µg/mL) 5 mL を 100 mL 全量フラスコにとり, 標線まで塩酸(1+23)を加えた.
- (9) くえん酸一水和物: 特級(関東化学)
- (10) くえん酸溶液(20 g/L): くえん酸一水和物 20 g を水に溶かして 1000 mL とした.
- (11) 炭酸カルシウム: 特級(関東化学)

3) 器具及び装置

- (1) ICP 発光分光分析装置(以下,「ICP-OES」という.): 島津製作所 ICPE-9820(縦横方向観測方式, マルチタイプ)
- (2) 遠心型粉碎機: Retsch ZM-200
- (3) 恒温上下転倒式回転振り混ぜ機: ADVANTEC THM062FB

4) 分析方法

Table 3 のとおり肥料等試験法に従った. 参考のため, 各分析法のフロー図(Scheme 1~Scheme 2)を示す. ICP-OES の測定条件は Table 4 のとおり.

ICP-OES 法について, 肥料等試験法の内標準を用いない方法に加え, 内標準法で測定を行った. 内標準法は, 検量線用標準液又は試料溶液とリチウム標準液(Li 50 µg/mL)を 9:1 の割合で ICP-OES に導入し, 横方向及び軸方向からカリウム(以下,「K」という.)及びリチウム(以下,「Li」という.)のそれぞれの波長における指示値を測定し, K 濃度と指示値の比(K/Li)による検量線を作成した. 検量線から得られた試料溶液中の K 濃度に換算係数(1.205)を乗じて分析試料中のく溶性加里(C-K₂O)を算出した. W-K₂O についても, C-K₂O と同様に測定を行い, 水溶性加里(W-K₂O)を算出した.

Table 3 Methods^{a)}

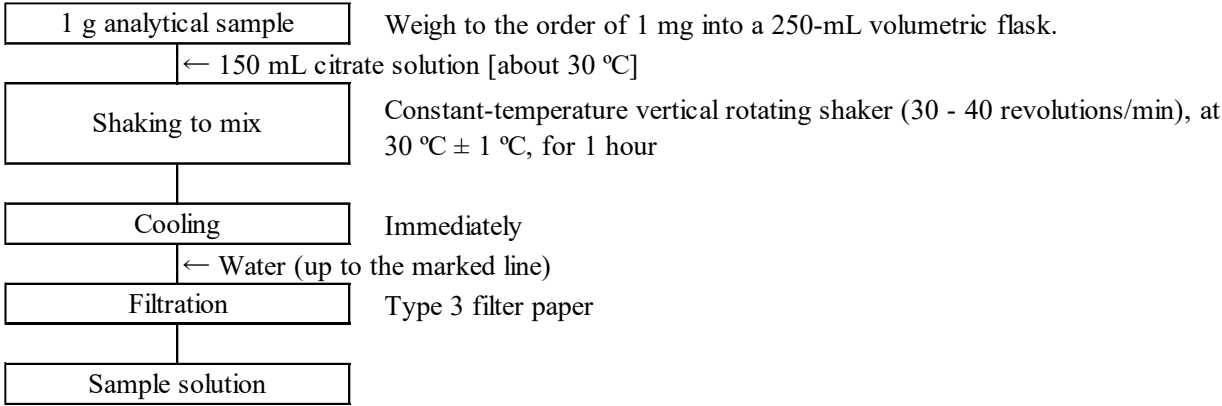
Component	Testing Methods	Extraction procedure	Measurement procedure
C-K ₂ O	4.3.2.d ICP Optical Emission Spectrometry	(4.1.1)	(4.2)
W-K ₂ O	4.3.3.d ICP Optical Emission Spectrometry	(4.1.2.1)	(4.2)

a) Testing Methods for Fertilizers (2025)

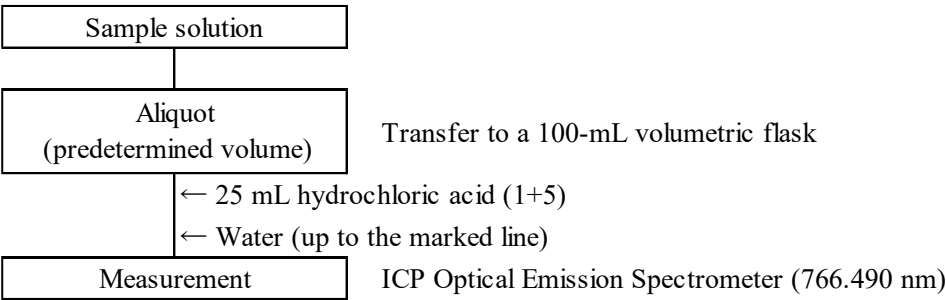
Table 4 Measuring condition of ICP-OES

Wavelength ^{a)} (nm)	K 766.490 (I) ^{a)} Li 670.784 (I) ^{a)}
High frequency output (kW)	1.2
Plasma gas (L/min)	14
Auxiliary gas (L/min)	1.2
Carrier gas (L/min)	0.7
Observation direction	Axial and Radial
Observation height	Low position

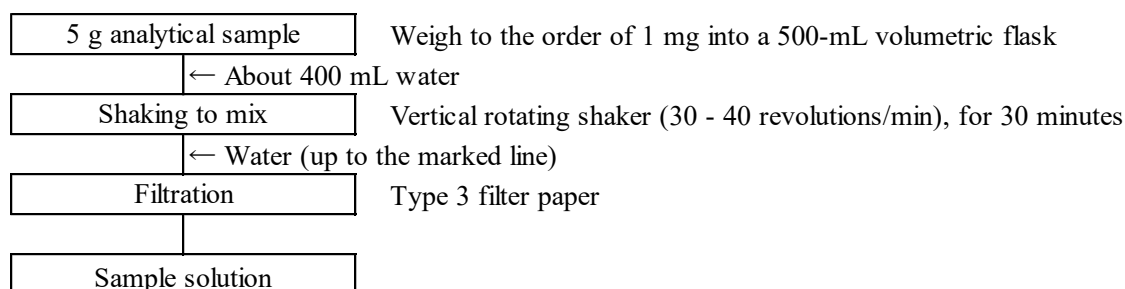
a) I : Atomic beam



Scheme 1-1 Flow sheet for citric acid-soluble potassium in fertilizers by 4.3.2.d
(Extract procedure (4.1.1))



Scheme 1-2 Flow sheet for citric acid-soluble potassium in fertilizers by 4.3.2.d and water-soluble potassium in fertilizers by 4.3.3.d
(Measurement procedure (4.2))



Scheme 2 Flow sheet for water-soluble potassium in fertilizers by 4.3.3.d
(Extraction procedure (4.1.2.1))

5) 検討方法

(1) 妥当性が確認された方法による真度評価

(a) 光の観測方向の検討

肥料等試験法において、加里全量(以下、「T-K₂O」という。)の ICP-OES 法⁴⁾については、プラズマから発生する光の観測方向は横方向及び軸方向のどちらの条件でも測定可能であるが、マトリックスによるイオン化干渉が大きいことから干渉抑制剤溶液として塩化セシウム溶液を使用している。一方で、C-K₂O 及び W-K₂O の ICP-OES 法^{5~7)}については干渉抑制剤溶液を用いていないことから T-K₂O よりも干渉が小さいと考えられるが、観測方向は横方向のみしか妥当性が確認されていない。そこで、軸方向についても干渉抑制剤溶液を用いなくても測定が可能か検討した。

肥料等試験法附属書 A⁸⁾ (3.4.2) の手順に従い真度を評価するため、Table 2 で示した試料 20 点を用いて、妥当性が確認されている C-K₂O の横方向測定の分析値と新たに検討した軸方向測定の分析値との相関図を作成して、回帰直線の傾き(*b*)、切片(*a*)及び相関係数(*r*)を算出し、更に信頼区間を求めた。なお、W-K₂O についても同様に検討した。

(b) ICP-OES 法の内標準法の検討

T-K₂O の ICP-OES 法は内標準として K (波長: 766.490 nm) と同じ原子線で波長が比較的近い Li (波長: 670.784 nm) を使用することが必須である。C-K₂O 及び W-K₂O については T-K₂O よりもマトリックスによる干渉は少ないと考えられるが、イオン化干渉等があった場合に Li を用いた内標準補正が有効と考えられることから、Li を用いた内標準法を検討した。

(1) (a) と同様に真度を評価するため、Table 2 で示した試料 20 点について、妥当性が確認されている C-K₂O の内標準を用いない横方向測定の分析値と Li を用いた内標準法で得られた分析値(横方向測定又は軸方向測定)との相関図を作成して、回帰直線の傾き(*b*)、切片(*a*)及び相関係数(*r*)を算出し、更に信頼区間を求めた。なお、W-K₂O についても同様に検討した。

3. 結果及び考察

1) 妥当性が確認された方法による真度評価

(1) 光の観測方向の検討

2. 5) (1) (a) に従い、C-K₂O 及び W-K₂O の ICP-OES 法の妥当性が確認されている横方向測定の分析値と軸方向測定の分析値との相関図及び回帰直線を Figure 1 に示した。

C-K₂O については、軸方向測定は横方向測定よりも高い分析値を示す傾向が認められたが、W-K₂O についてはそのような傾向は認められなかった。また、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 5 に示した。C-K₂O について傾きの 95 %信頼区間に 1 が含まれていないが、その他は肥料等試験法附属書 A に示す真度の評価の推奨条件を満たしていた。

なお、C-K₂O 及び W-K₂O の横方向測定及び軸方向測定のいずれの検量線も K 0 µg/mL～60 µg/mL の範囲で $r^2=0.999$ 以上であり、直線性を示した。

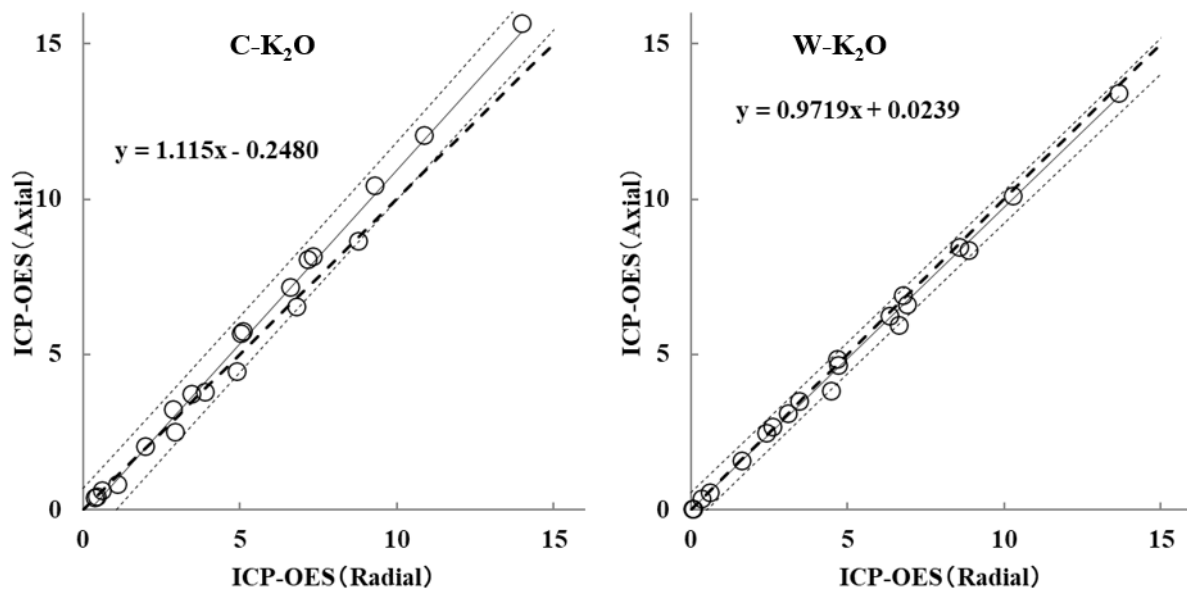


Figure 1 Comparison of analytical values by ICP-OES observation mode (radial and axial) (% (mass fraction))

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

Table 5 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line of Figure 1

Component	95 % confidence interval						Correlation coefficient(r)
	Inclination(b)			Intercept(a)			
C-K ₂ O	1.061	–	1.170	-0.591	–	0.095	0.995
W-K ₂ O	0.942	–	1.002	-0.156	–	0.204	0.998

(2) ICP-OES 法の内標準法の検討

2. 5) (1) (b)に従い、C-K₂O 及び W-K₂O の妥当性が確認されている内標準を用いない横方向測定の分析値と Li を用いた内標準法の横方向測定又は軸方向測定の分析値の相関図及び回帰直線を Figure 2 に示した。C-K₂O 及び W-K₂O について、内標準を用いない横方向測定の分析値と、Li を用いた内標準法の横方向測定及び軸方向測定の分析値は、いずれも強い相関が認められた。特に C-K₂O の軸方向については、Figure 1 で示した内標準を用いない場合よりも Figure 2 で示した内標準を用いた方がより強い相関を示しており、Li による内標準の補正の効果を確認することができた。

また、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。いずれも回帰直線の傾きの 95 %信頼区間については、W-K₂O の軸方向測定のみ 1 が含まれ、その他は肥料等試験法附属書 A の真度の評価の推奨条件を満たしていた。

なお, C-K₂O 及び W-K₂O の Li を用いた内標準法の横方向測定及び軸方向測定のいずれの検量線も K 0 µg/mL ~ 60 µg/mL の範囲で $r^2=0.999$ 以上であり, 直線性を示した.

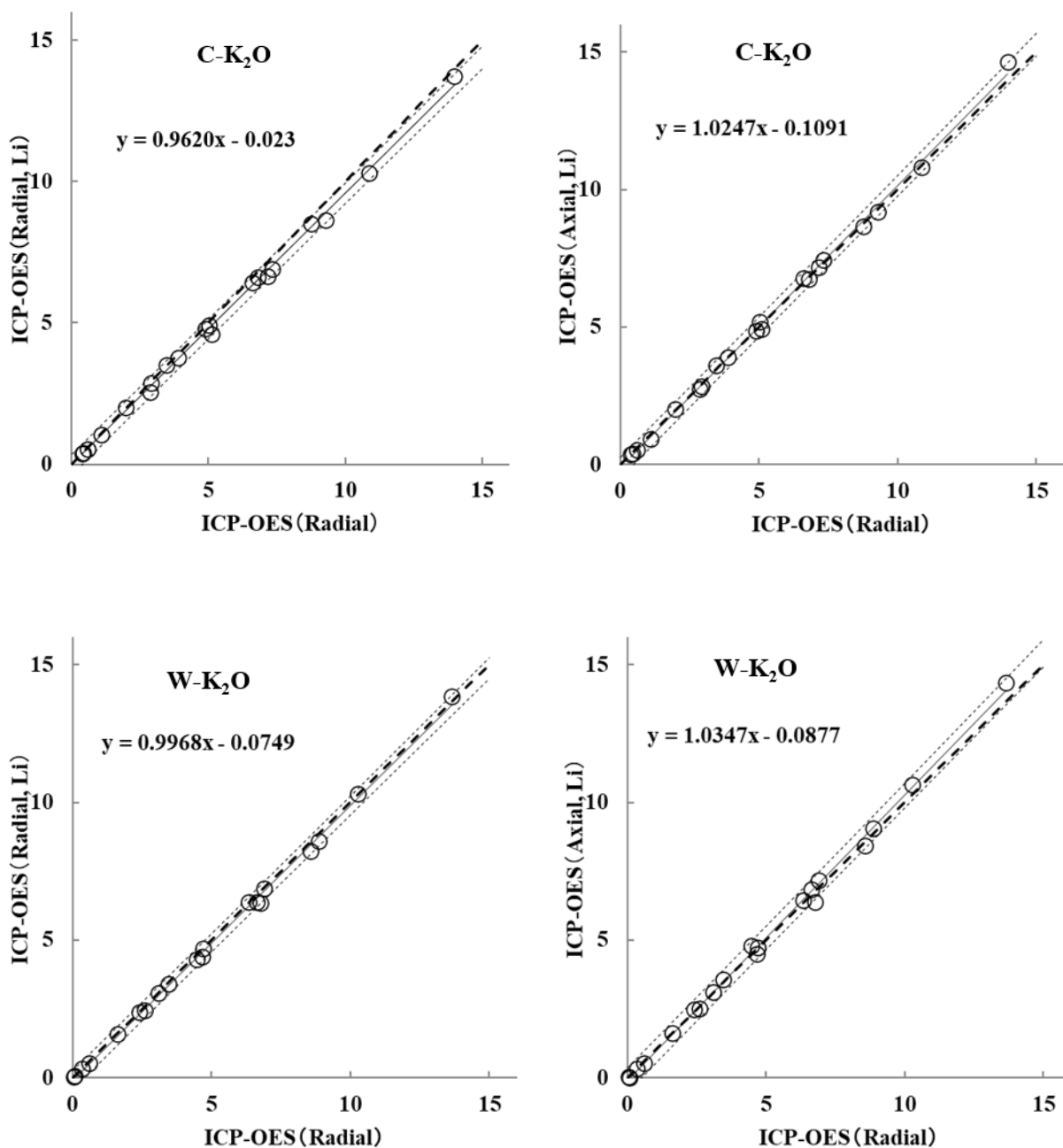


Figure 2 Investigation of internal standard for ICP-OES (% (mass fraction))

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

Table 6 95 % confidence interval and correlation coefficient of the regression line of Figure 2

Component	Observation direction	95 % confidence interval				Correlation coefficient(<i>r</i>)
		Inclination(<i>b</i>)		Intercept(<i>a</i>)		
C-K ₂ O	Radial	0.941	– 0.983	-0.158	– 0.112	0.999
	Axial	1.003	– 1.046	-0.246	– 0.027	0.999
W-K ₂ O	Radial	0.977	– 1.017	-0.195	– 0.045	0.999
	Axial	1.009	– 1.060	-0.241	– 0.065	0.999

4. まとめ

肥料等試験法に収載されている C-K₂O 及び W-K₂O の ICP-OES 法の測定条件の追加を目的に、菌体りん酸を想定した汚泥肥料、化成肥料及びそれらを混合した調製肥料を計 20 点用いて光の観測方向及び内標準法の検討を行ったところ、次の成果が得られた。

(1) 観測方向の検討を行った。妥当性が確認されている横方向測定と軸方向測定の分析値の相関図及び回帰式を作成したところ、C-K₂O の軸方向測定は、横方向測定よりも分析値が高くなる傾向が見られた。W-K₂O の軸方向測定は、肥料等試験法附属書 A に示された真度の評価の推奨基準を満たした。

(2) Li を用いた内標準法の検討を行った。C-K₂O について、妥当性が確認されている内標準を用いない横方向測定の分析値と内標準として Li を用いた分析値を比較したところ強い正の相関が認められ、肥料等試験法附属書 A に示された真度の評価の推奨基準を概ね満たした。軸方向測定について(1)の内標準を用いない方法よりも相関係数が向上したところから、内標準を用いることでマトリックスによる干渉を補正できることが確認された。W-K₂O についても同様に検討した結果、内標準を用いない横方向の分析値との間に強い正の相関が認められ、肥料等試験法附属書 A に示された真度の評価の推奨基準を概ね満たした。

以上のことから、当検討で用いた汚泥肥料、化成肥料及びこれらを混合した調製肥料に含まれる C-K₂O 及び W-K₂O の ICP-OES 法の測定条件追加の検討として C-K₂O については、軸方向測定で分析する場合は内標準法によって補正することが可能であることがわかった。W-K₂O については、軸方向測定及び内標準法の選択が可能であることがわかった。

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(2025)
<https://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho/shikhenho_2025.pdf>
- 2) 奥西茉楠, 義本将之, 八木寿治, 増井亮太, 相良麻由:アンモニア性窒素, 硝酸性窒素, く溶性加里及び水溶性加里の分析法の適用範囲確認(菌体りん酸肥料等), 肥料研究報告, **19**, 1~18 (2026)
- 3) 農林水産省令:肥料の品質の確保等に関する法律施行規則の一部を改正する省令, 令和 5 年 9 月 1 日, 農林水産省令第 43 号
- 4) 山西正将, 橋本良美, 平田絵里香, 白井裕治: 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, 肥料研究報告, **15**, 1~23 (2022)
- 5) 松尾信吾: ICP 発光分光分析(ICP-OES)法によるく溶性主成分の測定, 肥料研究報告, **11**, 14~28 (2018)
- 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, 1~9 (2015)

- 7) 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の開発，肥料研究報告，12，28~51 (2019)
- 8) 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(2025)附属書 A
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikhenho/shikhenho_2025_fuzokusho_A.pdf>