

肥料分析法(1982年版)における主要改正点

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者名	越野,正義 二宮,啓輔 田中,房江 中島,秀治
発行元	日本土壌肥料学会
巻/号	54巻4号
掲載ページ	p. 363-370
発行年月	1983年8月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



肥料分析法（1982年版）における主要改正点

越野正義*・二宮啓輔*・田中房江*・中島秀治*

キーワード 公定分析法, 可給態リン, 可給態ケイ素, フレームレス原子吸光法, ICP 発光分光法

1. はじめに

肥料分析法がはじめてわが国で出版されたのは70年前、1913年（大正2年）¹⁾である。アメリカの公定分析書であるAOAC分析法の初版は1920年であることを考えてみても、わが国の肥料検査・分析における当時の諸先輩の熱意がうかがわれるのである。初版には古在由直農事試験場長が緒言を書かれているので引用してみよう。「肥料ニ関スル知識ノ進歩ト肥料検査法ノ励行トニ因リ本支場ニ於ケル肥料分析事務愈々繁劇ナルニ至リタルヲ以テ簡単ニシテ正確ナル分析法ヲ一定シタリ依テ之レヲ公ニシ当事者ノ参考ニ資セントス。」簡潔ななかにも当時の肥料状勢がうかがわれ、興味深い。

肥料分析法は1953年（昭和28年）以降、農業技術研究所からはほぼ5年ごとに改訂され、内容の充実がはかれてきた。新しい肥料の出現、環境問題についての知見の集積、分析化学の進歩がこのような改訂を必要としてきたものである。昨年末、1982年版²⁾が出版されたのも基本的にはこの過去の諸先輩の努力の延長線上にあるものである。

なお肥料分析法は1967年以降は英文も合わせて出版しており、今回も同様である³⁾。国際商品である肥料の国際間の流通に少しでも役立てばと考えている。また東南アジア諸国などでも最近では肥料の品質確保が重大となってきており、英文版がこれらの国における分析技術の向上の一助ともなれば幸いである。

今回の改訂について詳細な解説は別にある⁴⁾ので、ここでは、肥料分野以外にも役立つと思われる項目にしばしば新しい分析法について解説したい。

2. 統一分析法の考え方

肥料取締法に基づく普通肥料の公定規格の最後に、肥料の主成分、有害成分などは農業技術研究所法によって

定量することが明記されている⁵⁾ことから、肥料分析法が公定法として扱われている。この点、他の鉱工業品にはJISの分析法がある点と異なっている。肥料、農薬がJISの適用を受けず、所管が農林水産省にあることによるものである。

最近では肥料として廃棄物を利用することが多くなった。下水汚泥の利用も各方面で注目されている。この場合、肥料と他の分野との新しい接点を生ずることになり、たがいの分析法の違いが問題となることがある。両方の歩みよりにより新しい分析法が作られることもあり、最近出版された「下水汚泥分析方法」⁶⁾はこのよい例である。

分析法が違っていても分析結果は本来同一となるべきものである。違った結果となるのは、どちらか一方かあるいは両方の分析法が悪いのか、少なくとも正しい分析条件の設定が行われなかったからである。公定法といわれるものが、公定法であるという理由のみで常に正しい訳ではなく、また多数の実験室で合致した結果がいつも正しいとは限らない。分析法の選択には単なる統計的手法ばかりでなく正しいchemical judgementが必要という橋谷⁷⁾、多田・橋谷⁸⁾の解説がこの点の理解に参考になろう。分析法を統一することが、その後の分析化学の進歩や、他の方法の導入を拒否するものであってはならない。分析用標準試料の定量値の決定には、異なった複数の実験室における、原理の異なった複数の分析法を用いるのが通則となっており、公定法のみを使った場合はむしろ価値が低いのである。

肥料分析法が独自性を主張しうる最大の点は植物に対する可給性の評価を前提とした試料液の作り方にある。クエン酸アンモニウム溶液や2%クエン酸などに対する溶解性が肥料分析ではしばしば用いられるが、これらの操作には多くの約束事が規定されており、その変更は容易に行うことはできない。しかし、いったん試料溶液となった場合、そのなかの成分の定量法には本来かなりの自由度があるものとする。肥料分析法（JISも同様であるが）に記載してある定量法は普遍的に使用できることが前提となるために、吸光光度法、原子吸光法などが中心となっている。しかし、これが他のより高度な分析

* 農業技術研究所化学部（305 茨城県筑波郡谷田部町観音台 3-1-1）

昭和58年2月2日受理

日本土壤肥料学雑誌 第54巻 第4号 p.363~370 (1983)

法の適用を妨げるものと理解してはならない。現在採用されている定量法は、肥料の分析室が数多くの分析法のなかから一つを選ぶときの目安であり、分析法選択の一つの基準と考えるべきものであろう。

3. 主要な改正点

1) 硝酸態窒素含有肥料の窒素全量

窒素全量の定量にはいわゆるケルダール分解法が用いられるが、硝酸態窒素が含まれるときには、これをあらかじめ還元する操作が必要になる。旧法ではサリチル酸-硫酸法、還元鉄-硫酸法を用いていたのであるが、このうち前者は塩化物が多い試料では塩化ニトロシル生成による損失や、液状の試料では硝化反応の進行が不完全となるために誤差を生ずることが知られていた。

硝酸を還元するにはほかにもいくつかの方法があり、AOAC⁹⁾ ではラネーニッケル¹⁰⁾、あるいは粉末クロムを利用した方法を公定法としており、またドイツではデバルダ合金による方法¹¹⁾が発表されている。どの方法もよいのであるが、われわれの研究室で簡単に検討した結果¹²⁾は第1表のとおりであった。この実験は初心者研修の一環として行ったもので、若干回収率が低い場合もあったが、デバルダ合金法がもっとも安定し、回収率もよかった。

デバルダ合金法は今まで硝酸の定量に用いていたのであるが、そのときはアルカリ性溶液中でデバルダ合金で水素を発生させて還元を行い同時に蒸留を行っている。本法は塩酸性溶液中で還元反応を行い、次いで硫酸を加えて有機態窒素なども分解するものである。試料中の塩化物や、液状試料が許容できる点でサリチル酸-硫酸法にまさっている。そこで今回の改訂から本法に置き換えることにした。

2) クエン酸二アンモニウム液可溶性リン

過リン酸、リン酸アンモニウムをベースとした肥料の有効態リンはアンモニアアルカリ性クエン酸アンモニ

第1表 硝酸含有肥料中全窒素の定量値の比較 (N%)¹²⁾

肥料* (N-P ₂ O ₅ -K ₂ O)		デバルダ 合金法	ラネー ニッケル法	粉 末 クロム法
A (20-20-0)	n	5	4	4
	\bar{x}	19.46	18.67	19.20
	s	0.097	0.169	0.049
	CV (%)	0.50	0.91	0.26
B (20-20-0)	n	5	5	3
	\bar{x}	19.71	18.99	19.52
	s	0.122	0.186	
	CV (%)	0.62	0.98	

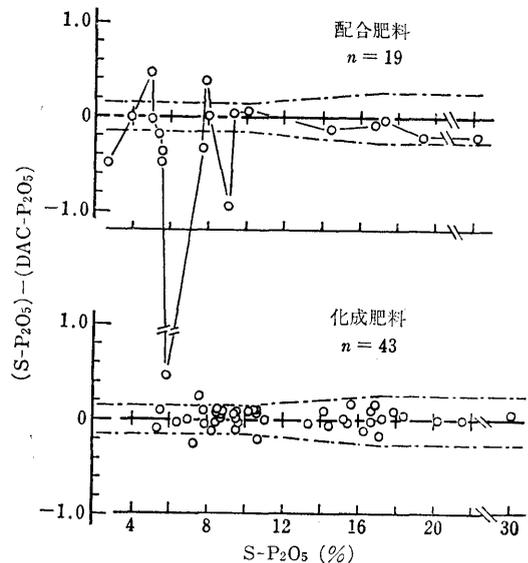
* タイで採取した化成肥料。

ウム液 (ペーテルマン液という) に対する溶解性をもとにして評価を行っている (可溶性リン)。この試料液を作るときには、水溶性成分の浸出ろ過、ペーテルマン液による浸出ろ過の2段階を経る必要があり、とくにろ過に長時間がかかる欠点がある。ペーテルマン液を作るのも規定どおりに行うとかなり面倒な操作が必要である。

リン酸肥料の評価はアメリカでは中性クエン酸塩可溶性、イギリスでは水溶性の成分を用いるなど、国によって異なっており、必ずしも絶対的なものではない。わが国でも可溶性以外に溶リンなどには2% クエン酸可溶性 (ク溶性という) が用いられている。

このような試料液の作り方を簡単にすることは肥料検査や品質管理の能率化のうえで重要である。名古屋肥飼料検査所が中心になって検討を進めた結果、2% クエン酸二アンモニウム液で浸出する方法が多くの試料について可溶性リンの値とよく一致した値となることが明らかになった。方法は安藤¹³⁾が用いた酸性クエン酸アンモニウム液 (pH 4.6) による方法に近いが、名肥検では pH 5.1 の二アンモニウム液を用い、65°C で浸出するとよいと結論している。

第1図は名肥検のデータの一部を図化したものである。化成肥料ではよい一致を示した。しかし配合肥料では大きな差を示すものがあつた。この誤差の大きい肥料は原料として魚かす粉末、骨粉類を用いたものであり、このような有機源由来のリンの評価には本法は適用困難であ



第1図 可溶性リン酸 (S-P₂O₅) とクエン酸二アンモニウム液可溶性リン酸 (DAC-P₂O₅) との定量値の差 (名古屋肥飼料検査所会議資料より作成) 図中の一点鎖線は分析許容誤差の範囲を示す。

る。むしろ可溶性リンを測定すること自体が無理なのかもしれない。このほか、第二種複合肥料（固形肥料）はよく一致し、リン酸アンモニウムも大部分よい一致を示していたが、過リン酸石灰では誤差が大きかった（図は省略）。

クエン酸二アンモニウム可溶性リンでは、このように可溶性リンと相似した値を多くの試料について得ることができる。原料などによって限界のある場合もあるが、検査や品質管理の一段階として利用できよう。もちろん、肥料取締法でいう有効成分ではないので、最終的評価にはあくまでペーテルマン液による可溶性リンを用いなければならないが、日常分析では本法の利用価値が高いものとする。

3) 酢酸緩衝液 (pH 4.0) 可溶性ケイ素

ケイ酸カルシウムを肥料として用いるときには 0.5 M 塩酸に対する溶解性 (30°C) を評価に用いていた。この方法は、ケイ灰石 (ウォラストナイト, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) やオケルマナイト ($2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) を主成分とする場合にはよいのであるが、アルミニウムを含むゲーレンナイト ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) やマンガンなどを含むケイ酸塩の場合には肥料の評価を高目に示しているという指摘がなされている¹⁴⁾。オケルマナイトとゲーレンナイトの固溶体であるメリライトを主成分とする製鉄スラグや、マンガンの多いシリコマンガンスラグなどで水稲に対する肥効が低いものがあることも判明している¹⁵⁾。

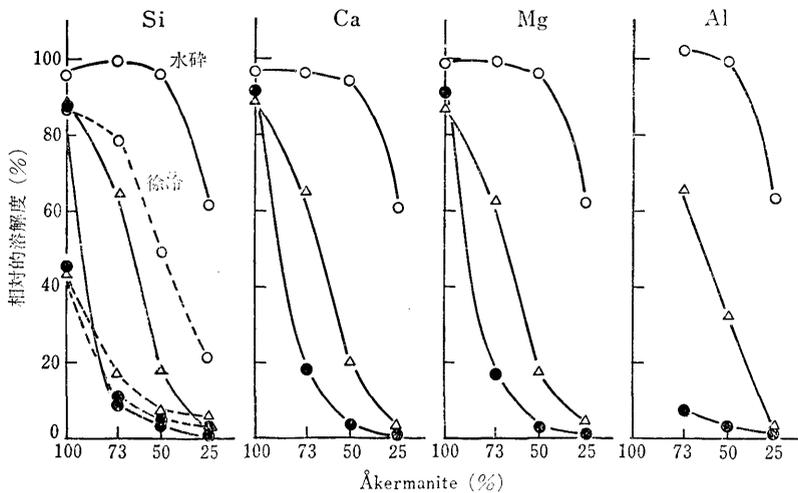
安藤ら¹⁴⁾が合成肥効試験も行った合成メリライトの各成分の溶解性を調べた結果は第2図に示した。分析は

後記の ICP 発光分光法によったものである¹⁶⁾。図に示したように 0.5 M 塩酸に対する溶解性は高く、メリライト中のオケルマナイトの比率が 50% の場合でも、各成分とも計算値に対して 90% 以上の溶解を示している（水砕試料の場合）。しかし肥効試験の結果¹⁴⁾ではオケルマナイト 73% 以下の試料では水稲による吸収はきわめて低かった。1 M 酢酸緩衝液 (pH 4.8) ではオケルマナイトはよく溶けるが、その比率の低下とともに溶解性は急激に悪くなった。クエン酸では中間的である。

第2表にはいくつかのスラグ類を使って異なった溶媒に対する溶解性を調べた結果を示した。ケイ酸の肥効が高いといわれる製リンスラグや、ホウ素、マンガン入り溶リンでは酢酸緩衝液 (pH 4.8) には 0.5 M 塩酸に近い溶解性を示しているが、表に示した他のスラグでは 0.5 M 塩酸には比較的よく溶けるが、pH 4.8 での溶解性は低い。クエン酸、0.5 M 酢酸は中間的であった。

ケイ酸カルシウム肥料の肥効と溶解性については現在さらに研究を続行している¹⁷⁾。それらの結果をも参考にして今回は酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 4.0) 可溶性ケイ素を一つの肥効評価の尺度として提案することとした。第2図や第2表の結果は酢酸アンモニウムの pH 4.8 の液を用いて得られたものであるが、アルミニウムを含有する試料などでの溶解性が低くなりすぎないかとの判断があり、方法の若干の手直しを行った。

今回の提案はまだ不完全なものである。たとえば第2図の場合でも、水砕品と徐冷品を比較すると前者の溶解性が高いのであるが、肥効は逆に徐冷品が高い¹⁴⁾。この



第2図 合成メリライト (Åkermanite-Gehlenite 固溶体) のケイ酸、カルシウム、マグネシウム、およびアルミニウムの溶解性 (計算値 100)¹⁵⁾
○, 0.5 M HCl; △, 2% クエン酸; ●, 1 M 酢酸緩衝液 (pH 4.8)。

第2表 異なった溶媒に対するケイ酸の溶解* (SiO₂, %) ¹⁰⁾

試料	0.5 M HCl		2% クエン酸	3% 酢酸	1 M 酢酸緩衝液 (pH)		
	30 min	60 min			4.8	7.0	8.6
製鉄スラグ	30.2	32.4	24.1	16.2	3.67	0.25	0.28
シリコマンガンスラグ	28.4	31.9	21.9	13.6	1.15	0.09	0.11
フェロニッケルスラグ	38.3	41.2	29.2	25.0	11.9	0.31	0.50
製リンスラグ	37.2	37.4	22.8	28.4	31.3	0.84	0.94
B-Mn 溶リン	23.8	24.0	27.2	25.0	24.7	2.93	2.00

* 0.1g 試料を 25ml の溶媒で 30分 (0.5 M HCl では 60分も) 振り混ぜ、ろ過、ICP 発光法で測定。

逆転現象は他のどの溶媒の場合でもみられており、うまい方法がない。(この点は土壤に添加後の形態変化をも合わせて考えなければ解決できないのではないかと考えている。)しかし、0.5 M 塩酸による可溶性ケイ素はあまりにも不十分であることから、現在の検討の方向を示すものとして本法を肥料分析法に参考として記載することにしたのである。

4) 亜鉛, 銅, カドミウムなどの試料液作製法

汚泥肥料などの廃棄物に由来する特殊肥料にはカドミウム, ヒ素, 水銀の規制値が設けられている⁵⁾。また最近では下水汚泥の銅, 亜鉛などの量を制限したい意向が環境庁でも明確に出されようとしている。

このような背景から特殊肥料のなかの重金属などの分析の機会が多くなっているのであるが、これらの多くは有機物が多く、前処理が必要である。その方法としては、灰化法, 硝酸-過塩素酸分解法が用いられていたのであるが、両方とも時間がかかるとか、後者の場合には爆発事故の発生などの危険があるなどの欠点があった。

日本土壤協会は建設省の委託を受けて肥料として使われる下水汚泥の品質管理の調査を行ってきたのであるが、その一環として簡易迅速な分析法の検討がなされた¹⁸⁾。その成果は「下水汚泥分析方法」¹⁹⁾として出版されるに至っている。肥料分析法においても今回の改訂で、できるだけこれらと歩調を合わせることにして作業を進めた。

下水汚泥中の重金属の定量には多くの場合原子吸光法が用いられている。この方法では多少の有機物が試料液に残っていても、また着色があっても影響はほとんどない。一方、汚泥のなかの重金属類は案外に溶けやすく、0.5~1 M 塩酸で振り混ぜ、または煮沸すると大部分が溶解する^{18,19)}。硝酸-塩酸(王水)で分解すると(乾固近くまで分解を繰り返すか、あるいは煮沸を 30 分くらいするだけでもよい)、有機物はかなり分解し、その後のろ過が楽になった。王水分解法を下水汚泥(凝集剤, 起源などを変えて 10 点)について行った結果、カルシウム, カドミウム, 銅, 鉄, マグネシウム, マンガン, ニッケル, 亜鉛については硝酸-過塩素酸法と大差がなか

った¹⁸⁾。ただし、クロムは王水での溶解性がやや低いものがあり、鉛では逆に過塩素酸を使うと低くなった(鉛については後記)。分析操作や所要時間の点では王水分解がはるかにすぐれている。

一方、もう一つ追加した分解法は、ポリ四フッ化エチレン (PTFE など, 商品名テフロン) 製容器をステンレス鋼製密閉容器に入れた器具を使う方法である。BERNAS²⁰⁾が創案したものであり、ユニシールの名で売られているが、最近では類似品が国産化されている。

この方法ははじめケイ酸塩の分解に用いられたが、有機物の分解にも便利である。外部からの汚染, 損失がない点や操作が容易で簡単という特徴がある。土壤協会の実験¹⁸⁾では、硝酸と、王水による分解法が比較されたが、両者ともあまり差はなかった。カドミウム, 銅, マンガン, ニッケル, 亜鉛などで他の方法とよい一致を示しているが、他の元素についてはまだ若干問題がありそうである。(なおこの方法はヒ素, 水銀などにも使える可能性が大きい。)第3表には名古屋肥飼料検査所で肥料に適用した例を示した。この表には PTFE 容器法については、王水と硝酸-過塩素酸による分解を示したが、このほかにも塩酸で同様に浸出してもよい結果となっている。

なお PTFE 容器を使って分解するときには、試料や酸の量を規定以上に増したり、反応ガスが多量に発生する分解法を使わない注意が必要である。われわれの実験室ではいろいろの条件を検討しているうちに、あの厚いステンレス鋼の容器が内圧のためにふくらんでしまい、PTFE 容器が破損してしまったことがある。金額的な損害は別としても、ゾッとしてしまった経験がある。

以上述べた王水分解, PTFE 容器による方法は下水汚泥以外の多くの試料にも適用できると考えているのであるが、肥料の種類は多いのですべてにそのまま適用できるとは考えられない。実際の分析に当っては、あらかじめ回収率の測定や他の試料液の場合と比較し、必要によって補正の手段をとることが肝要である。

なお、原子吸光で測定する場合の試料液と標準液の塩酸溶液の濃度を、0.1 M から 0.5 M に上げることとし

第3表 分解法の違いと微量元素定量値（名古屋肥検会議資料）

肥料	Cu (μg/g)			Zn (μg/g)			Cd (μg/g)		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
有機化成	7.33	7.28	8.00	43.1	42.8	43.3	1.31	1.13	1.40
尿素化成	9.10	9.26	9.22	43.0	46.5	45.6	1.82	2.07	2.07
Mg, Mn, B入り化成	3.60	3.70	4.16	33.0	34.0	33.4	2.32	2.22	2.30
ケイカル	5.94	5.86	5.93	25.2	25.3	25.8	0.08	0.08	0.05
貝化石(粒状)	7.11	6.88	6.95	24.9	24.5	24.4	0.48	0.25	0.52
ヒマシ油かす	21.7	23.1	22.3	67.9	68.4	69.4	0.10	0.17	0.19
鶏ふん焼成灰	302	297	286	1530	1540	1530	1.77	1.90	1.75

A, HNO₃-HClO₄ 分解（今までの公定法）；B, PTFE 容器, HCl-HNO₃ 分解；C, PTFE 容器, HNO₃-HClO₄ 分解。

た。これは分解後残留する酸が多くなっても、0.5 M とすると影響が小さくなることから改正したものである。

5) フレームレス原子吸光測光法によるカドミウム、クロム、鉄、アルミニウム、セレン、ヒ素などの定量

原子吸光法において、アセチレンフレームなどを使わず、加熱原子化装置を使う方法が最近急速に普及してきている。フレーム法に比較して感度が100~1000倍高くなり、分析に必要な試料液の量も10~50 μl程度と少ない利点がある。

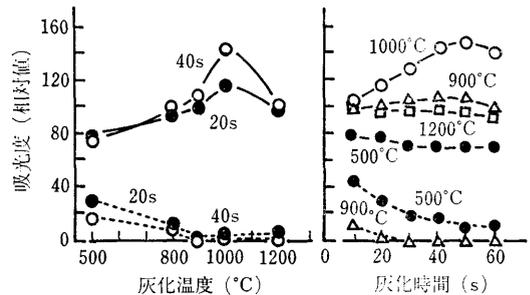
肥料については、われわれはすでにクロム²¹⁾、アルミニウム^{22,23)}、鉄²⁴⁾についてフレームレス法を検討した結果を発表しており、またカドミウム、ニッケル、鉛などもほとんど日常的に本法により分析している。ただし、亜鉛などでは感度が高すぎるためにコンタミネーションの影響が大きくなりすぎ、かえって使いにくい。

セレン²⁵⁾およびヒ素²⁶⁾では、いったん酸性溶液からビスムチオール II (3-フェニル-5-メルカプト-1,3,4-チオジアゾール-2-チオンのカリウム塩) 錯体をクロロホルムで抽出し、この有機相をフレームレス装置に入れて測定することができる。ただし、セレン、ヒ素の測定波長では有機物などのバックグラウンドの影響が強いことから、試薬の過剰は灰化のステップで分解除去する必要があり、かなりの高温をかける必要がある。一方、高温にすぎると測定元素の損失も考えられることから、灰化条件をあらかじめ吟味しておくことが必要である。この条件を検討した例を第3図に示した。

いずれにしてもフレームレス法の測定条件は、用いる測定装置により異なっており、加熱炉自体も黒鉛管以外に、これをパイロ化したもの、タンタルなどの金属製のポートやリボンなどを利用したものがあるなど、千差万別である。マニュアルをよく読み、あらかじめ測定値のチェックを十分に行うことが必要である。

6) 加熱気化法による水銀の定量法

特殊肥料について水銀の規制値が一部に設けられてい



第3図 セレンのビスムチオール II 抽出-フレームレス原子吸光測光法における灰化条件の影響

実線, Se 10 μg をクロロホルム 1 ml で抽出, 20 μl 注入；点線, 空試験値。

るが、汚泥類でしばしばこの値をオーバーするものがあることから、定量法についても関心が大きい。今までは還元気化法のみが記載されていたのであるが、今回、加熱気化法としてアマルガム法をも採用することにした。

水銀の加熱気化法にも、いくつかの種類があるが、最近では自動的に測定ステップを切り替え容易に水銀を定量することができる装置が市販されている。第4表は、これらの方法のうち、金アマルガム法、ゼーマン法を還元気化法と比較した結果を示したものである²⁷⁾。

これらの水銀定量装置を使うと水銀の測定値は簡単に得られる。しかし使用する試料の量は10~100 mgと少ないのでサンプリングが難しい。よく微粉碎し混合した分析試料とすることが必要であるが、有機物が多く不均質な肥料ではこの操作が案外に困難である。しかし測定自体は短時間にできるのであるから、分析を必要な精度が得られるまで反復し、また偏析を避けるようにするのがよい。

ゼーマン法の水銀分析装置は現在製造されていないので、今回はアマルガム法（金ばかりでなく銀を使う装置もある）を肥料分析法に入れた。ただし、金アマルガム法で、し尿汚泥の水銀を測定した場合に、還元気化法よ

第 4 表 異なった方法による下水汚泥中の水銀定量値 (Hg, $\mu\text{g/g}$)²⁷⁾

汚 泥	No.	金アマルガム法*			ゼーマン法*			還元気化法**		
		\bar{x}	s	CV (%)	\bar{x}	s	CV (%)	\bar{x}	s	CV (%)
都市下水	1	2.10	0.15	7.1	1.90	0.02	1.2	2.05	0.38	18.5
〃	2	2.97	0.15	5.1	2.68	0.14	5.2	2.74	0.50	18.2
工場排水	3	0.50	0.046	9.2	0.39	0.020	5.1	0.47	0.104	22.1
〃	4	0.17	0.010	6.0	0.13	0.013	10.2			
実験室排水	5	1.50	0.10	6.7	1.45	0.07	4.8	1.6		

* 同一実験室内 5 回の反復測定. ** 8~14 実験室による共同実験結果 (No.5 試料を除く).

りも低値が得られたことがある²⁷⁾. この原因はまだ十分明らかになっていないが、水銀の硫酸塩、硫化物などの気化温度がかなり高いこともあるので、試料中の存在形態に影響されているとも考えられる. いずれにしても、用いる装置によって十分に測定条件を吟味しておくことが必要である.

7) 水素化物-原子吸光測定法によるヒ素の定量

原子吸光法で最近流行の方法の一つに水素化物法がある. 土壤分析²⁸⁾や JIS K 0101 または K 0102 に使われている亜鉛粉末による方法もあるが、この亜鉛粉末ではコンタミネーションによる空試験値が大きくなりやすい. 最近よく使われているのは、テトラヒドロホウ酸ナトリウム (水素化ホウ素ナトリウムともいう) であり、これを錠剤として使うこともあるが、簡単なのは溶液としたうえで一定量を加える方法である. 空試験値は低い.

このテトラヒドロホウ酸塩溶液を使った水素化物発生装置が比較的安い価格で発売されている²⁹⁾. 発生した水

素化物ガスはアルゴン-水素フレームで原子化できるが、さらにこの水素化物ガスを約 1000°C に加熱できるセルに導き、そこで原子化する装置も利用できる. 水素化物法は、ヒ素以外にも水素化物ガスを生成する他の元素に応用できるのであるが、第 5 表は、汚泥中のヒ素、セレン、および水銀についての分析例を示したものである.

8) 下水汚泥中の鉛の定量法

下水汚泥中の鉛の定量値が合わないことは、土壤協会の調査¹⁹⁾で明らかになっていた. しかしその原因はよくわからなかったのであるが、最近、東・丸本³⁰⁾はこれが汚泥中に存在する硫黄が過塩素酸などで分解する際に硫酸となり、硫酸鉛の溶解度を越えてしまうために、鉛の値が低くなることによると報告した.

過塩素酸分解後の不溶解残留物を熱 1 M 酒石酸アンモニウム液 10 ml ずつで 5 回浸出すると、このなかの鉛をすべてろ液に移すことができる. 以下は常法に従って溶媒抽出するとよい結果が得られた (第 6 表)³⁰⁾.

第 5 表 水素化物-原子吸光法 (加熱セル)* によるヒ素、セレン、および水銀の定量値 (未発表データ)

下 水 汚 泥				As ($\mu\text{g/g}$)		Se ($\mu\text{g/g}$)		Hg ($\mu\text{g/g}$)			
				水素化物法		水素化物法		水素化物法		金アマルガム法	
凝 集 剤	No.	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s
無 機 系	1	3.63	0.21	1.53	0.17	2.10	0.10	2.10	0.15		
	2	4.13	0.39	1.45	0.08	1.42	0.13	1.06	0.10		
	3	10.6	1.07	1.77	0.05	1.65	0.05				
高 分 子	1	6.68	0.14	2.98	0.13	2.51	0.45	2.97	0.15		
	2	4.16	0.21	3.53	0.09	1.24	0.09				
	3	1.04	0.13	1.46	0.08	0.48	0.05	0.50	0.05		
PAC											
	1	16.7	0.93	1.37	0.08	0.77	0.12	0.73	0.02		
{ 無 機 } コンポスト化	1	16.7	0.93	1.37	0.08	0.77	0.12	0.73	0.02		
	2	3.06	0.30	0.93	0.02	0.08	0.02				

* HYD-1 および HYD-2 による.

第 6 表 下水汚泥の鉛および硫黄の分析例³⁰⁾

試 料	Pb ($\mu\text{g/g}$)					S (%)	
	1 M HCl 煮 沸	HNO ₃ -HClO ₄ 0.5 M HCl	H ₂ SO ₄ -HNO ₃ -HClO ₄			全 量	有機態
			0.5 M HCl 可溶性	酒石酸アンモ ニウム可溶性	合 計		
都市下水汚泥	159	92	57	106	163	2.1	0.9

第7表 過塩素酸重量法および ICP 発光法による可溶性ケイ酸の定量値の比較 (SiO₂, %) ¹⁶⁾

ケイ酸カルシウム	重 量 法				ICP 発 光 法			
	n	\bar{x}	s	CV (%)	n	\bar{x}	s	CV (%)
フェロニッケルスラグ	6	47.11	0.33	0.71	6	47.34	0.76	1.60
普通鋼スラグ*	6	26.72	0.076	0.28	12	26.75	0.23	0.85

* 分析用標準肥料, 保証分析値 26.6%.

9) 原子吸光測光法によるビウレットの定量法

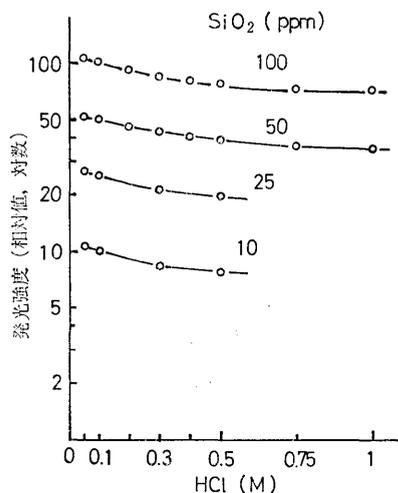
ビウレットと結合した銅はアルカリ性としても水酸化物の沈殿を作らないので、ろ過したのち、ろ液のなかの銅を原子吸光法で測定して間接的にビウレットを測定することができる³¹⁾。共同実験の結果もよい³²⁾ので、AOAC⁹⁾の公定法となっている。今回、AOAC法をそっくり記載することにした。

10) 誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光法

金属元素の測定には原子吸光法が広く用いられているが、歴史的には発光分光法のほうが古くから使われていた。発光分析法は多元素同時定量ができるなどの多くの利点があるが、一方では装置が高い、固体試料ではよいが液体試料には適用しにくい、マトリックス効果が大きいなどの欠点があり、原子吸光に追われて一時は影が薄かった。しかし最近では ICP を利用した優秀な光源の開発により、液体試料について簡単に発光分光できるようになったので、再び発光分光法が脚光をあびている。分光器の小型化、マイクロコンピュータを利用した測光技術の進歩もあって装置の価格も下がり、使用も簡単になっている。マルチチャンネルによる同時測定技術のほか、マイコン制御による波長変更を利用したシングルチャンネルの逐次測定技術の進歩にも著しいものがある³³⁾。

ICP 法では液体試料を定量に用いるので、肥料や土壌分析の場合の可溶性（または有効態）成分の測定にはきわめて有利である。多くの場合、常法で作った試料液をそのまま、あるいは適当に希釈するだけで測定が可能である。金属元素はもちろんリン、ホウ素³⁴⁾、ケイ素¹⁶⁾などの非金属元素の定量も容易であり、第7表に示したように精度もよい。今回はいちおう参考の章に採録したが、条件設定をうまくすれば公定法として十分に使用できる。

共存物質による妨害はあまり大きくはない。プラズマトーチの温度は 6000 K 以上であり、このような高温では化学的干渉は小さいといわれる。スペクトル干渉、バックグラウンドの影響は、装置にもよるが、波長の選択や補正装置の利用で回避できる。しかし、細いキャピラリーを通して試料液を吸入・噴霧するために、液の粘性などの物理性に影響する因子は同一にしておく必要がある。第4図はケイ素を測定したときの酸濃度の影響を調



第4図 ICP 発光法によるケイ素の定量に及ぼす試料液中塩酸濃度の影響¹⁶⁾

べた結果を示したものである。ケイ酸カルシウム肥料の場合には、塩酸濃度を 0.1 M とするだけで簡単に測定できた。前記の第2図の結果はこのようにして測定したものである¹⁶⁾。

11) イオンクロマトグラフィー

上記の ICP 発光法は応用範囲が広いが、ハロゲン、硫酸（真空紫外部で測定する装置が必要）や、硝酸などの窒素の形態別測定はできない。これらの陰イオンの測定で有力なのはイオンクロマトグラフィーである。SMALLら³⁵⁾の創案したこの方法は陰イオンばかりでなく、ナトリウム、アンモニウム、カリウムなどの陽イオンの測定も容易であり、最近の進歩も著しい。国産の装置も売り出されたこともあり、今回、肥料分析法にも参考として採用することにした。ただし陽イオンについては他によい方法も多いことから、今回はとりあえず陰イオンのみとした。測定条件や溶離液などは装置によって違っている。したがって肥料分析法中には、ごく簡単に操作を記載するにとどめた。

われわれの研究室では、塩化物、フッ化物、硫酸、硝酸、リン酸を日常的に本法で測定しており、分析精度は変動係数として 1~2% がふつうに得られている。

4. おわりに

肥料分析法の発送が終わったあと、大先輩の清水隆一さん(肥料科学研究所)から手紙をいただいた。「所々頁を開いてみて、リン酸、カリはまったく元の片鱗も見当たらないが、窒素は大体元のまま、尿素のウレアゼ法、ジシアンジアミドのグアニルウレア法は私がおそらく日本では最初にとり入れたものが残っているのを知り感無量です」とあった。

農業およびその研究はいま激動期にあり、肥料分析法についても将来とも同じ形で発刊を続けられるか予断はできない。しかし、よき先輩から受け継いだものは正しく生かすように、今後とも努力を続けたいものと願っている。

文 献

- 農商務省農事試験場：肥料分析法，p. 1~41 (1913)
- 農林水産省農業技術研究所：肥料分析法 (1982 年版)，p. 1~164 (1982)
- Natl. Inst. Agric. Sci.: Official Methods of Analysis of Fertilizers, 1982, p. 1~130 (1982)
- 越野正義・二宮啓輔・田中房江・中島秀治：肥料分析法 (1982 年版) の主要改正点，肥検回報，36 (1)，12~36 (1983)
- 農林水産省肥料機械課監修：ポケット肥料要覧，p. 204~238 (1983)
- 下水汚泥資源利用協議会：下水汚泥分析方法，p. 1~94 (1983)
- 橋谷 博：核燃料・原子炉材料分析，ぶんせき，1976，761~766 (1976)
- 多田格三・橋谷 博：異常値と信頼限界，同上，1982，138~146 (1982)
- AOAC: Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 13th ed., p. 7~30 (1980)
- BRABSON, J. A. and BURCH, W. G., Jr.: Reduction of Nitrates in Acid Medium with Raney Catalyst Powders. *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, 47, 1035~1040 (1964)
- NIEDERMAIER, T.: Universelles Verfahren zur Bestimmung von Gesamt-Stickstoff in Düngemitteln. *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 276, 75~76 (1975)
- 越野正義・田中房江・田辺和司：硝酸性窒素含有肥料中の全窒素の定量法の比較，農技研肥化科資料，第 219 号，p. 1~15 (1979)
- 安藤淳平：化学肥料の研究，p. 86~88，日新出版 (1976)
- 安藤淳平・竹村和夫・三幣正巳：製鉄高炉さいの構造・溶解性と肥効，土肥誌，52，523~529 (1981)
- 三幣正巳：珪カルの効果に関する研究，第 1~3 報，農技研肥化科資料，第 155 号，p. 1~52，53~87 (1971)；第 170 号，p. 1~16 (1973)
- 越野正義：誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析法の肥料分析への応用，第 1 報，ケイ酸カルシウム肥料の分析，同上，第 242 号，p. 1~16 (1982)
- 三幣正巳：成因を異にするけい酸質肥料の効果に関する研究，第 1~4 報，同上，第 227 号，p. 1~23 (1980)；第 233 号，p. 1~22，23~44 (1981)；第 244 号，p. 1~24 (1982)
- 日本土壤協会：昭和 55 年度下水汚泥の処理処分計画に関する報告書，p. 1~102 (1981)
- 栗原 淳・渡辺光昭・岩崎康夫：汚泥の分解・抽出法と重金属，土肥要旨集，25，173 (1979)
- BERNAS, B.: A New Method for Decomposition and Comprehensive Analysis of Silicates by Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chem.*, 40, 1682~1686 (1968)
- 越野正義・藤井国博・中島秀治：肥料中の微量有害元素の分布と土壤汚染における関与，第 3 報，フレームレス原子吸光測定法によるクロム定量及びリン酸製造時のクロムの収支，農技研肥化科資料，第 202 号，p. 1~27 (1977)
- 越野正義・中島秀治：黒鉛炉原子吸光測定法による肥料，土壤中のアルミニウムおよび鉄の定量，同上，第 230 号，p. 1~38 (1981)
- 中島秀治・越野正義：黒鉛炉原子吸光測定法による肥料中のアルミニウムの定量，土肥誌，52，543~544 (1981)
- 中島秀治・越野正義：フレーム原子吸光測定法による肥料などの鉄の分析，農技研肥化科資料，第 243 号，p. 1~16 (1982)
- 越野正義・中島秀治：肥料中の微量有害元素の分布と土壤汚染における関与，第 4 報，ビスムチオール II 溶媒抽出-フレームレス原子吸光測定法による肥料中のセレンの定量，同上，第 212 号，p. 1~26 (1978)
- 越野正義・中島秀治：肥料中の有害成分の分析法に関する研究，第 5 報，ビスムチオール II 溶媒抽出-黒鉛炉原子吸光測定法による肥料中のヒ素の定量，同上，第 220 号，p. 1~41 (1979)
- 中島秀治・越野正義：有機性汚泥中の微量元素の動態，第 2 報，汚泥，肥料，土壤，植物体中の水銀濃度と分布，同上，第 239 号，p. 14~55 (1982)
- 渋谷政夫・小山雄生・渡辺久男：重金属測定法，土壤汚染元素と定量法の解説，p. 240~259，博友社 (1978)
- 池田昌彦：原子吸光分析及び ICP 発光分析のための水素化物発生装置の開発，ぶんせき，1982，778~782 (1982)
- 東 俊雄・丸本卓哉：下水汚泥中の鉛の定量法について，土肥要旨集，28，174 (1982)
- WOODS, T. C., Jr., HUNTER, G. B. and JOHNSON, F. J.: An Indirect Determination of Biuret in Mixed Fertilizers and Urea by Atomic Absorption Spectrophotometry. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 59, 22~25 (1976)
- COROMINAS, L. F.: Comparison of Official AOAC Method and Indirect Atomic Absorption Spectroscopic Method for Determining Biuret in Fertilizers. Collaborative Study. *ibid.*, 60, 1214~1219 (1977)
- 不破敏一郎・原口紘彦編：ICP 発光分析，化学の領域，増刊 127 号 (1980)
- 越野正義・中島秀治：有機性汚泥中の微量元素の動態，第 1 報，誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析法による汚泥中ホウ素の定量法，農技研肥化科資料，第 239 号，p. 1~13 (1982)
- SMALL, H., STEVENS, T. S. and BAUMAN, W. C.: Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductimetric Detection. *Anal. Chem.*, 47, 1801~1809 (1975)