

FTIR による樹脂系被覆肥料の分析 -肥料の鑑定方法(2020)に準拠した分析-

わが国では肥料の品質保全、公正な取引および安全な施用を確保するため、肥料取締法¹⁾において肥料の規格や施用基準が定められています。品質保全のために重要となる肥料の分析については、「肥料等試験法(2020)」および「肥料の鑑定方法(2020)」によって規定されています。「肥料の鑑定方法」は「肥料中の成分等を測定する分析方法とは異なり、形態の観察や使用原料の推定を行うものである²⁾」とされており、顕微鏡観察による同定、試薬や試験紙による肥料成分の検出、X線回折装置による同定などが記載されていました。「肥料の鑑定方法(2020)」では、新たにフーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)による同定が追加記載されました。FTIRを用いた赤外スペクトル測定による定性は複雑な前処理を必要とせず、短時間で行うことができます。

Application News No. A638 では化学的緩効性肥料として知られるイソブチルアルデヒド縮合尿素配合肥料の確認試験を紹介しました。今回は、樹脂系被覆肥料について被覆材と種肥料の分析を行い、原料の同定を行いました。

H. Iwamae

■肥料の鑑定方法(2020)に準拠した肥料の同定

肥料の鑑定方法(2020)に収録されたFTIRによる同定について、概要と測定条件の一例を表1に示します。

表1 FTIRによる肥料の同定方法

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応する。
測定条件	
測定方法	全反射法(ATR法)
波数範囲	4000 cm ⁻¹ ~ 650 cm ⁻¹
分解能	4.0 cm ⁻¹
積算時間	30秒~60秒程度
同定方法	①既知化合物の赤外吸収スペクトルとの比較 ②赤外吸収データベースによる検索

FTIRによる同定の対象となる肥料としては、尿素化合物をはじめとした有機化合物を原料とする肥料や、樹脂系被覆原料があります。

測定方法として挙げられている全反射法(ATR法)は赤外透過材料製のプリズムに試料を密着させて測定する手法で、試料の前処理がほとんど不要なため、非常に簡便な手法です。プリズムは試料や分析目的に応じて選択でき、650 cm⁻¹まで測定できるプリズムとしては、ダイヤモンドやZnSeなどが用いられます。ATR法の原理やプリズムの種類によるデータへの影響についてはApplication News No. A485をご参照ください。

同定方法は大きく分けて2つの方法があります。①「既知化合物の赤外吸収スペクトルとの比較」は、特定のピークが指定されている場合はその有無を、無い場合は全体のスペクトル形状の同一性について目視による確認を行うのが一般的です。標準品を測定してスペクトルの比較を行う場合は、ソフトウェアの機能を用いた一致度計算を使用することも可能です。②「赤外吸収データベースによる検索」では、市販のライブラリを用いた検索や、予め測定した標準試料のスペクトルをユーザー独自のプライベートライブラリに登録しておき検索する方法などがあります。今回は②「赤外吸収データベースによる検索」によって同定を行いました。

■被覆肥料

被覆肥料とは、肥料粒表面を水の浸透が遅い被膜で被覆(コーティング)することにより、成分の溶出をコントロールできる肥料です³⁾。緩効性肥料として知られるアセトアルデヒド縮合尿素やイソブチルアルデヒド縮合尿素が化学的緩効性肥料と呼ばれるのに対し、被覆肥料は物理的緩効性肥料と呼ばれます。被覆膜の厚さや性質を変えることで溶出期間・速度を調節しており、肥効の持続性と溶出コントロール性の高さが特徴です³⁾。被覆には硫黄、ポリオレフィン樹脂、アルキッド樹脂などが用いられます。このうち、樹脂系被覆については前述の通り、肥料の鑑定方法(2020)においてFTIRによる同定の対象となっています。「被覆原料の場合は、肥料成分を除いた固形物を試験試料としてもよい」とされており、「試験品を粉碎し、水を加えスターラーで攪拌後、自然乾燥して測定したスペクトルが測定例として掲載されています²⁾。

■使用装置

フーリエ変換赤外分光光度計IRSpirit™に、試料室一体型のATR測定装置QATR™-Sを付属したシステムを使用しました。図1に外観を示します。プリズムはダイヤモンドを使用しました。



図1 IRSpirit™+QATR™-Sの外観図

■ 樹脂系被覆肥料の分析

市販の被覆肥料 3 点 (A~C) について、肥料の鑑定方法 (2020) を基に分析を行いました。分析に用いた肥料の外観を図 2 に示します。上段は被覆肥料、下段は採取した被覆片です。被覆片は前処理として直径 3~4 mm ほどの粒状の肥料を軽く破砕し、一部を採取して純水で洗浄し、自然乾燥させました。



図 2 被覆肥料および被覆片の外観

被覆肥料 A~C の被覆片と内部の種肥料それぞれについて、ATR 法で測定を行いました。表 2 に測定条件を、図 3 に被覆片のスペクトルを、図 4 に種肥料のスペクトルを示します。

表 2 測定条件

装置	: IRSpirit-T (KRS-5 窓板) QATR-S (広帯域ダイヤモンドディスク)
分解能	: 4 cm ⁻¹
積算回数	: 45
アポタイズ関数	: Sqr Triangle
検出器	: DLATGS

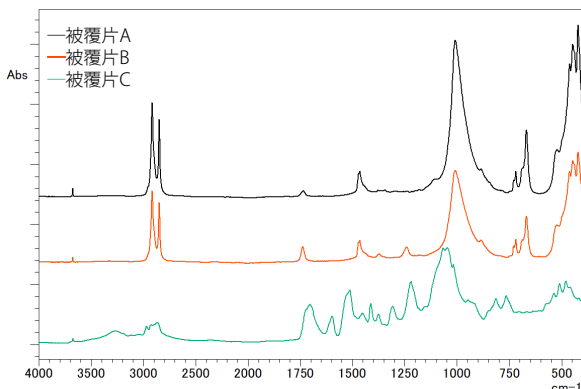


図 3 被覆片の ATR スペクトル

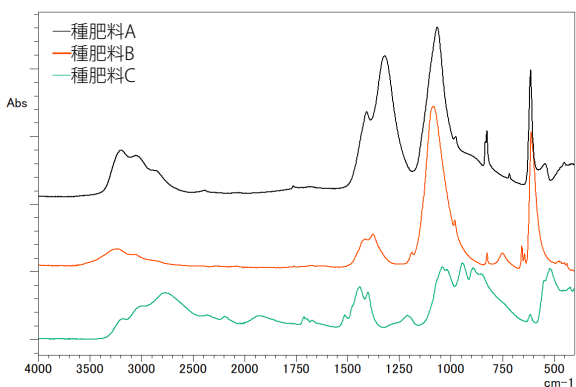


図 4 種肥料の ATR スペクトル

それぞれのスペクトルについてライブラリ検索を行い、材質の定性を行った結果を表 3 に示します。

被覆片 A はケイ酸マグネシウム (タルク) を含むポリエチレン (PE)、被覆片 B はタルクを含むエチレン酢酸ビニル (EVA)、被覆片 C はポリウレタンとそれぞれ同定されました。これら被覆材の定性は当社製 FTIR の制御ソフトウェア、LabSolutions™ IR に標準で備わっているライブラリとの照合で行いました。一例として、被覆片 A とライブラリスペクトルの重ね描きを図 5 に示します。ポリエチレンのスペクトルと一致するピークに加え、1000 cm⁻¹ 付近や 3700 cm⁻¹ 付近にタルク由来のピークが確認されました。

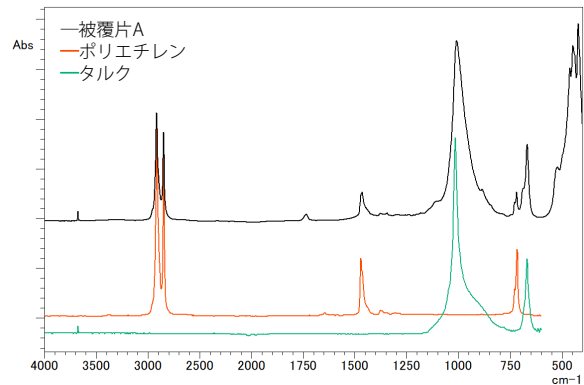


図 5 被覆片 A とライブラリスペクトルの重ね描き

また、被覆肥料の種肥料については FTIR による分析の適用対象ではありませんが、赤外スペクトルから無機塩の種類を推測することができます。種肥料のライブラリ検索にはワイリー社の KnowItAll ソフトウェアおよびスペクトルデータベースを用いました。表 3 に示したように、種肥料 A は硫酸アンモニウム塩と硝酸塩の混合物、種肥料 B については硫酸塩とアンモニウム塩の混合物、種肥料 C についてはリン酸アンモニウムと推定されました (種肥料の検索結果は割愛します)。いずれも化学肥料として一般的に使用されるものであり、肥料の鑑定方法 (2020) においては X 線回折装置による同定の対象となっています。種肥料についても同定する場合は、X 線回折装置の活用をおすすめします。

表 3 被覆肥料 A~C の定性結果

被覆肥料	被覆片	種肥料
A	PE+タルク	硫酸アンモニウム塩+硝酸塩
B	EVA+タルク	硫酸塩+アンモニウム塩
C	ポリウレタン	リン酸アンモニウム

■ まとめ

樹脂系被覆肥料の被覆材について、肥料の鑑定方法 (2020) に準拠した分析方法で原料の同定を行いました。測定した 3 種類の被覆片は、いずれも異なる材質の被覆であることがわかりました。

<参考文献>

- 1) 独立行政法人 農林水産消費安全技術センター「肥料取締法」
http://www.famic.go.jp/ffis/fert/hourei/sub1_torihou.htm
(2020 年 7 月 17 日参照)
- 2) 独立行政法人 農林水産消費安全技術センター「肥料の鑑定方法 (2020)」
http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/kanteiho_2020.pdf
(2020 年 7 月 17 日参照)
- 3) 農林水産省「緩効性肥料の利用技術 (肥効調節型肥料)」
https://www.maff.go.jp/j/seisan/kankyo/hozen_type/h_sehi_kizyun/pdf/ntuti30.pdf (2020 年 7 月 31 日参照)

IRSpirit、QATR、および LabSolutions は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2020 年 10 月

島津コールセンター ☎ 0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。